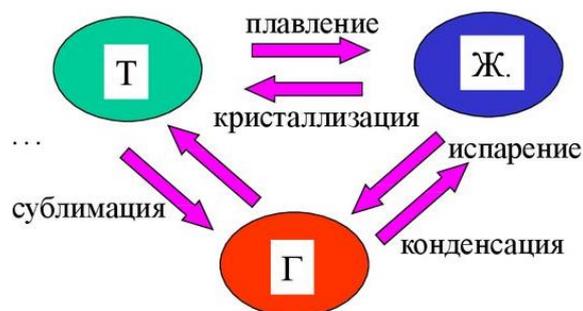


Гетерогенные равновесия в аналитической химии

Гетерогенные системы применяются в аналитической химии в операциях разделения, концентрирования и определения компонентов. Определяемые компоненты выделяются в различные фазы – твердую, жидкую и газообразную. Для разделения двух веществ используют их неодинаковое распределение между фазами двухфазных систем. Полное разделение двух веществ, как и полное осаждение, невозможно, поскольку значение константы распределения между двумя фазами конечно. Задача аналитика состоит в том, чтобы сдвинуть равновесие в нужную сторону.

В зависимости от того, какие две фазы используют, в аналитической химии выделяют следующие гетерогенные системы и процессы:

1. Ж + Т - осаждение, адсорбция
2. Ж + Ж - экстракция, абсорбция
3. Г + Т - сублимация, адсорбция
4. Г + Ж - дистилляция, абсорбция.



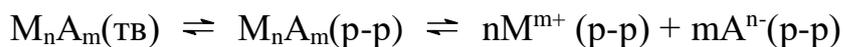
1. Равновесие в системе осадок – раствор. Основные понятия

Осаждение труднорастворимого соединения из раствора приводит к образованию гетерогенной системы раствор – осадок. Реакции осаждения с давних пор использовали в анализе для качественного обнаружения неорганических ионов. В количественном анализе реакции осаждения используются в гравиметрии и осадительном титровании. Рассмотрим теоретические основы равновесных процессов в системе осадок – раствор.

Произведение растворимости. Растворимость

Раствор, содержащий максимальное количество вещества, которое может раствориться в данном количестве растворителя при определенной температуре с образованием устойчивого раствора, называют *насыщенным*. В таком растворе твердая и жидкая фазы находятся в равновесии. Рассмотрим равновесие в системе раствор – осадок малорастворимого

электролита M_nA_m с его насыщенным раствором, в котором он диссоциирует нацело:



Очевидно, что в условиях равновесия, при постоянных температуре и давлении: $[M_nA_m](\text{р-р}) / [M_nA_m](\text{тв.}) = \text{const}$, т.е. так называемые «нерастворимые» вещества на самом деле не являются абсолютно нерастворимыми, а *малорастворимыми*. Любой осадок при данной температуре характеризуется вполне определенной, пусть и малой, величиной растворимости (количеством растворенного вещества в единице объема насыщенного раствора).

Величина $[M_nA_m](\text{р-р}) = S_0$ называется собственной растворимостью вещества M_nA_m . S – *молярная растворимость* (общая, аналитическая) – концентрация насыщенного раствора. $S = C_M = S_0 + [M^{m+}]$ – уравнение материального баланса по иону металла. Таким образом, растворимость складывается из концентрации всех форм, в которых данное вещество присутствует в растворе.

Количественно равновесие раствор – осадок может быть охарактеризовано константой диссоциации: $K^0 = a_M^n \cdot a_A^m / a_{M_nA_m}$. Активность твердого вещества постоянна, поэтому она может быть включена в константу:

$K_s^0 = a_M^n \cdot a_A^m$. Полученная таким образом константа равновесия называется *термодинамическим произведением растворимости*. Важно отметить, что произведение растворимости характеризует не просто насыщенный раствор, но и находящуюся в равновесии систему: насыщенный раствор \rightleftharpoons осадок. Учитывая связь активности ионов с их концентрацией уравнение можно переписать: $K_s^0 = [M]^n \cdot [A]^m \cdot \gamma_M^n \cdot \gamma_A^m = K_s \cdot \gamma_M^n \cdot \gamma_A^m$

Величину $K_s = [M]^n \cdot [A]^m$ называют *концентрационным (реальным) произведением растворимости*. Произведение растворимости – это особая форма константы равновесия, использование которой позволяет рассчитать растворимость данного соединения в воде при определенных условиях.

Произведение растворимости малорастворимого соединения M_nA_m связано с его растворимостью простым соотношением. В насыщенном растворе растворимость соединения M_nA_m составляет S моль/л и концентрация ионов в этом растворе будет равна: $[M^+] = nS$ и $[A^-] = mS$. Подставляем эти значения в выражение произведения растворимости $K_s = (nS)^n \cdot (mS)^m$.

Отсюда величина растворимости:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m \cdot n^n}}$$

Приведенные соотношения позволяют рассчитывать K_s по растворимости и, наоборот, рассчитывать растворимость, если известно K_s . Например, для $Ag_2C_2O_4$: $K_s = 3.5 \cdot 10^{-11}$ $S = \sqrt[3]{3.5 \cdot 10^{-11} / 4} = 2.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Осаждение считается практически полным, если концентрация осаждаемых ионов в растворе не превышает 10^{-6} моль/л. Осаждение тем более полное, чем менее растворимо осаждаемое соединение. Именно **растворимость – критерий полного осаждения**, а не K_s . Величина *растворимости* не всегда прямо пропорциональна K_s , поскольку также *зависит от стехиометрии осадка*. Так, для $AgCl$ значение K_s на два порядка выше, чем для Ag_2CrO_4 , а растворимость оказалась на порядок ниже.

$K_s (Ag_2CrO_4) = 2 \cdot 10^{-12}$, а $K_s (AgCl) = 1.8 \cdot 10^{-10}$.

$S (Ag_2CrO_4) = 6.52 \cdot 10^{-5}$, $[Ag^+] = 1.3 \cdot 10^{-4}$, а $S (AgCl) = [Ag^+] = 1.3 \cdot 10^{-5}$ моль/л

Влияние ионной силы на произведение растворимости и, следовательно, на растворимость малорастворимого соединения передается уравнением:

$$\lg K_s = \lg K_s^0 + \Delta v \cdot z_1^2 \cdot A (I^{1/2} / (1 + I^{1/2}) - 0,2 I), \quad \text{где } \Delta v \cdot z_1^2 = n z_M^2 + m z_A^2.$$

Величина $\Delta v \cdot z_1^2$ для процесса растворения ионных соединений всегда положительна, поэтому с увеличением ионной силы растворимость малорастворимого соединения и его K_s возрастают. Причем, чем выше заряд ионов, образующих малорастворимое соединение, тем больше возрастает K_s с увеличением ионной силы. Введение в раствор хорошо растворимых электролитов, не имеющих одноименных ионов с осадком, приводит к изменению растворимости осадка. Это явление называется **солевым**

эффектом или влиянием ионной силы. Оно связано с изменением коэффициентов активности ионов труднорастворимого электролита. При невысоких значениях ионной силы ($I < 0,1$) величины γ уменьшаются при увеличении I .

Рассчитаем в качестве примера K_s $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и его растворимость при $I = 0,6$:

$$\lg K_s = -10,46 + (2 \cdot 1^2 + 1 \cdot 2^2) 0,509 (0,6^{1/2} / (1 + 0,6^{1/2}) - 0,2 \cdot 0,6) = -9,49;$$

$K_s = 3,2 \cdot 10^{-10}$; $S = \sqrt[3]{3,2 \cdot 10^{-10} / 4} = 4,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Как видим, в растворе с ионной силой 0,6 произведение растворимости $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ увеличилось на порядок по сравнению с величиной при нулевой ионной силе ($K_s = 3,5 \cdot 10^{-11}$), а растворимость соли возросла более чем в 2 раза ($S = 2,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Степень осаждения. Полноту выпадения осадка характеризует *степень осаждения* - α – отношение количества вещества, выпавшего в осадок, к исходному его количеству в растворе. $\alpha = (c_0 V_0 - c' V') / c_0 V_0 = 1 - c' V' / c_0 V_0$, где

$c_0 V_0$ - исходное количество вещества в растворе;

$c' V'$ - количество вещества, оставшееся в растворе после осаждения.

Например, определим степень осаждения серебра из 0,1М раствора AgNO_3 после добавления к нему равного объема 0,1М раствора HCl . Концентрацию серебра, оставшегося в растворе, найдем из произведения растворимости. $c' = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5}$. Учитывая двукратное разбавление раствора в процессе осаждения, $\alpha = 1 - 1,33 \cdot 10^{-5} \cdot 2 / 0,1 = 0,9997$. Полнота осаждения серебра составляет 99,97%.

2. Влияние природы растворителя на растворимость.

Мы рассмотрели влияние ионной силы на положение равновесия в растворах малорастворимых соединений. На положение этого равновесия также может влиять природа растворителя и температура. Растворимость вещества при постоянных температуре и давлении определяется не только свойствами самого вещества, но также свойствами и природой растворителя. Некоторые вещества хорошо растворимы в воде, но нерастворимы в ряде органических растворителей, другие, наоборот, хорошо растворимы во

многих органических растворителях, но нерастворимы в воде, а третьи хорошо растворимы и в воде, и в некоторых органических растворителях. Неводные растворители очень существенно различаются по своим свойствам и растворяющей способности, поэтому вещества, хорошо растворимые, например, в спиртах или кетонах, оказываются нерастворимыми в бензоле или толуоле, и наоборот.

Предсказательная сила существующих теоретических представлений о влиянии природы растворителя на растворимость невелика, а известные эмпирические правила носят качественный характер и имеют массу исключений. Например, «подобное растворяется в подобном», т. е. растворяемое вещество и растворитель должны быть веществами близкой химической природы. Как правило, полярные вещества растворяются в полярных растворителях, а неполярные - в неполярных. Резкой границы, разумеется, не существует, так как не все вещества являются типично полярными или типично неполярными соединениями. Электростатическая теория растворов связывает растворимость вещества с диэлектрической проницаемостью растворителя.

Введение неводного растворителя в водный раствор обычно вызывает понижение растворимости неорганических соединений и часто используется в практической работе для количественного выделения соединений из раствора. Так выделяют, например, CaSO_4 , KClO_4 и другие соединения при введении спирта в исследуемый раствор. Однако растворимость некоторых тиоцианатов, иодидов и других солей (Hg_2Cl_2 , CdI_2 и др.) при этом увеличивается.

3. Влияние температуры на растворимость. Процесс растворения большинства малорастворимых соединений в воде эндотермичен ($\Delta H > 0$), поэтому с повышением температуры растворимость осадков, как правило, увеличивается. Большинство осадков, с которыми встречаются в аналитической химии, принадлежат к этому типу, т.е. их растворимость в горячих растворах больше, чем в холодных. Так, растворимость PbCl_2 при

температуре 25°C составляет 10.9 г/л, а при температуре 100°C – 33.4 г/л. Однако известны соединения, растворимость которых с ростом температуры уменьшается, как, например, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, однако число таких соединений невелико. Изменение температуры влияет не только на растворимость, но, нередко, и на состав осадков, особенно, если осадок является кристаллогидратом. Повышение температуры образования осадка обычно приводит к уменьшению числа молекул воды в кристаллогидрате. Так, например, при температурах до 60°C сульфат кальция существует в виде дигидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а выше этой температуры он превращается в $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. В целом, у большинства малорастворимых осадков растворимость от температуры зависит сравнительно мало.

4. Условие выпадения осадка. Влияние одноименного иона. Свойство насыщенного раствора сохранять постоянным произведение активностей (концентраций) ионов в соответствующих степенях называют **правилом произведения растворимости (ПР)**. По правилу произведения растворимости невозможно существование таких растворов, в которых произведение активностей (концентраций) ионов в соответствующих степенях превышало бы табличное значение K_s при данной температуре. Если произведение активностей (концентраций) ионов в соответствующих степенях превышает K_s , то должно произойти образование осадка и концентрация ионов в растворе должна уменьшиться до таких значений, которые удовлетворяли бы правилу произведения растворимости.

Таким образом, условием выпадения осадка является превышение ионного произведения в данном растворе табличного значения K_s .

Пользуясь правилом произведения растворимости, можно предвидеть, произойдет ли выпадение осадка при смешении растворов заданной концентрации. Например, при смешении одинаковых объемов 0,02 М растворов BaCl_2 и Na_2SO_4 . После смешения концентрация каждого иона за счет разбавления уменьшится в 2 раза и будет составлять $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0,01$ моль/л. Их произведение равно $1,0 \cdot 10^{-2} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2} = 1,0 \cdot 10^{-4}$. Это число

намного превышает табличное значение $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$, поэтому при смешении 0,02 М растворов BaCl_2 и Na_2SO_4 образуется осадок BaSO_4 .

В соответствии с правилом ПР, если концентрация (активность) одного из ионов, входящих в выражение ПР, увеличивается, то концентрация (активность) другого уменьшается и, наоборот. Поэтому в насыщенном растворе труднорастворимого электролита увеличение концентрации одного из ионов, входящих в состав этого соединения, вызывает выпадение осадка. Это действие одноименного иона лежит в основе многих методов количественного осаждения и разделения и широко используется в аналитической химии.

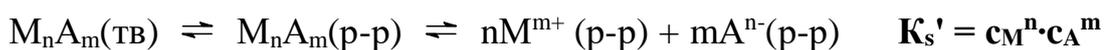
Если при осаждении иона металла в виде осадка M_nA_m в раствор добавить избыток осадителя, то равновесную концентрацию катиона металла рассчитываем по уравнению: $[M^{m+}] = nS = \sqrt[n]{\text{ПР} / [A^n]^m}$. При увеличении концентрации осадителя концентрация ионов металла уменьшается, следовательно, полнота осаждения увеличивается.

Рассчитаем, как изменится растворимость $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ под действием одноименного иона, когда концентрация оксалата натрия в растворе составит 0,2 моль/л. Ионная сила 0,2 М $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ равна 0,6. Величина $K_s(\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ при этой ионной силе составляет $3,2 \cdot 10^{-10}$. Вводим обозначения равновесных концентраций и подставляем их в выражение произведения растворимости: $[\text{Ag}^+] = x$; $[\text{C}_2\text{O}_4] = 0,2 + 1/2x$; $K_s = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{C}_2\text{O}_4] = x^2 (0,2 + 1/2x)$ $x \ll 0,2$, отсюда находим $[\text{Ag}^+] = \sqrt{3,2 \cdot 10^{-10} / 0,2} = 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Таким образом, растворимость $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в присутствии 0,2 М $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ уменьшилась в 10 раз по сравнению с растворимостью в отсутствие одноименного иона при той же ионной силе. Можно отметить, что одноименный ион оказывает значительно более существенное влияние на растворимость, чем ионная сила. Это верно лишь в отсутствие конкурирующих равновесий.

5. Условное произведение растворимости. Практическое применение правила произведения растворимости часто осложняется различными

реакциями, в которые вступают ионы малорастворимого соединения. Анионы слабых кислот и многие катионы могут вступать и реакции кислотно-основного взаимодействия, катионы могут образовывать координационные соединения с присутствующими анионами или другими лигандами в растворе, малорастворимое соединение в растворе может быть не полностью диссоциировано и т. д. Для расчета равновесий в таких системах можно воспользоваться условным произведением растворимости K_s' . **Условным произведением растворимости** называется произведение суммарной концентрации всех форм существования в растворе катиона малорастворимого соединения на суммарную концентрацию всех форм существования аниона этого соединения. Концентрации ионов при этом должны быть в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам ионов.



Условное K_s' связано с реальным и термодинамическим произведением растворимости соотношением:

$$K_s' = K_s / \alpha_M^n \cdot \alpha_A^m; \quad K_s' = K_s^0 / \alpha_M^n \cdot \alpha_A^m \cdot \gamma_M^n \cdot \gamma_A^m$$

Таким образом, условное произведение растворимости является функцией температуры, давления, природы растворителя, ионной силы, свойств образующихся в результате конкурирующих реакций соединений и является константой только при неизменности данных факторов.

Одним из достоинств условного произведения растворимости (K_s') является предельно простая форма связи его величины с растворимостью соединения при разных значениях рН. Обычно изменение растворимости осадков из-за конкурирующих реакций значительно больше, чем из-за электростатических взаимодействий ионов, поэтому без особых погрешностей γ принимают равными единице. Трудоемкие вычисления α -коэффициентов можно выполнить заранее для широкого интервала рН и их табулировать для последующего использования в различных расчетах.