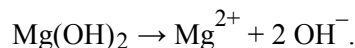


Произведение растворимости

Пример 1. Рассчитайте произведение растворимости свежеосажденного гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$, если в 100 мл его насыщенного раствора содержится $3,1 \cdot 10^{-3}$ г этого соединения.

Решение. Гидроксид магния – сильный малорастворимый электролит, растворимая часть которого полностью распадается на ионы



Запишем выражение для произведения растворимости через молярные концентрации ионов Mg^{2+} и OH^- , полагая, что коэффициенты активности ионов в насыщенном водном растворе равны единице:

$$\text{ПР}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2.$$

Обозначим концентрацию ионов $[\text{Mg}^{2+}]$ за x , а $[\text{OH}^-]$ за $2x$, поскольку при электролитической диссоциации гидроксида магния из одной частицы $\text{Mg}(\text{OH})_2$ образуется один катион Mg^{2+} и два аниона OH^- . Тогда

$$\text{ПР}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = x \cdot (2x)^2 = 4x^3.$$

Исходя из условия задания находим значение x растворимости (S) гидроксида магния

$$S = x = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{3,1 \cdot 10^{-3}}{58,32 \cdot 0,1} = 5,31155 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л},$$

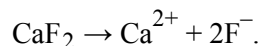
где 58,32 г/моль – молярная масса $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Следовательно,

$$\text{ПР}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 4x^3 = 4 \cdot (5,31155 \cdot 10^{-4})^3 = 6 \cdot 10^{-10}.$$

Пример 2. Произведение растворимости фторида кальция CaF_2 при 25 °С равно $3,9 \cdot 10^{-11}$. Вычислите молярную концентрацию катионов кальция Ca^{2+} и фторид-ионов F^- в насыщенном водном растворе CaF_2 . Какова растворимость данной соли (г/дм³) при указанной температуре?

Решение. Фторид кальция в водном растворе диссоциирует по схеме



Принимая коэффициенты активности ионов равными единице, запишем выражение для произведения растворимости фторида кальция

$$\text{ПР}(\text{CaF}_2) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2.$$

Обозначив концентрацию ионов $[\text{Ca}^{2+}]$ за x , а $[\text{F}^-]$ за $2x$, получим

$$\text{ПР}(\text{CaF}_2) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = x \cdot (2x)^2 = 4x^3 = 4s^3,$$

где S – растворимость, общая молярная концентрация соли.

$$S = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}(\text{CaF}_2)}{4}} = \sqrt[3]{\frac{3,9 \cdot 10^{-11}}{4}} = 2,136 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Тогда молярная концентрация катионов Ca^{2+} составит $2,136 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а анионов $\text{F}^- = 2x = 2 \cdot 2,136 \cdot 10^{-4} = 4,272 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

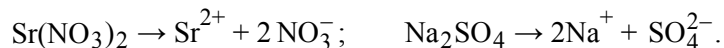
Рассчитаем массовую растворимость C_m данной соли в г/дм³ и мг/дм³:

$$C_m = S \cdot M = 2,136 \cdot 10^{-4} \cdot 78 = 1,666 \cdot 10^{-2} \text{ г/дм}^3 = 16,66 \text{ мг/дм}^3,$$

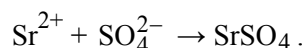
где 78 г/моль – молярная масса фторида кальция.

Пример 3. Образуется ли осадок сульфата стронция SrSO_4 при смешивании равных объемов нитрата стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и сульфата натрия Na_2SO_4 , если их исходные молярные концентрации составляют $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Произведение растворимости сульфата стронция равно $3,2 \cdot 10^{-7}$.

Решение. Сильные электролиты (в воде) нитрат стронция и сульфат натрия при электролитической диссоциации распадаются на ионы нацело:



При смешивании растворов равных объемов нитрата стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и сульфата натрия Na_2SO_4 может образоваться белый осадок малорастворимого сильного электролита – сульфата стронция:



Осадок сульфата стронция образуется в том случае, если ионное произведение $C(\text{Sr}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-})$ (ПИ) будет больше произведения растворимости (ПР) сульфата стронция:

$$\text{ПИ} (C(\text{Sr}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-})) > \text{ПР}(\text{SrSO}_4).$$

Согласно условию при смешивании растворов равных объемов происходит уменьшение молярной концентрации каждого электролита в два раза, следовательно, концентрации ионов Sr^{2+} и SO_4^{2-} будут равны

$$C(\text{Sr}^{2+}) = \frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{2} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}, \quad C(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{2} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Рассчитаем ионное произведение

$$\text{ПИ} (C(\text{Sr}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-})) = (1,25 \cdot 10^{-3})^2 = 1,5625 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}.$$

Так как ПИ больше величины $\text{ПР}(\text{SrSO}_4)$

$$1,5625 \cdot 10^{-6} > 3,2 \cdot 10^{-7},$$

в данных условиях осадок сульфата стронция образуется.

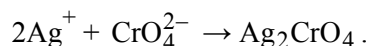
Пример 4. Выпадет ли осадок при смешивании 200 мл 0,001 М раствора нитрата серебра AgNO_3 и 800 мл $2 \cdot 10^{-4}$ М раствора хромата калия K_2CrO_4 . Произведение растворимости хромата серебра равно $1,2 \cdot 10^{-12}$.

Решение

В водных растворах нитрат серебра и хромат калия как сильные электролиты диссоциирует полностью:



При взаимодействии катионов Ag^+ с хромат-ионами CrO_4^{2-} может выделяться осадок хромата серебра Ag_2CrO_4 кирпично-красного цвета



Условие выпадения осадка:

$$\text{ПИ}(C(\text{Ag}^+)^2 \cdot C(\text{CrO}_4^{2-})) > \text{ПР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4).$$

При смешивании растворов разных объемов происходит уменьшение концентрации нитрата серебра в 5 раз, а концентрации хромата калия в 1,25 раза (общий объем после смешивания составляет 1 л), тогда концентрации ионов Ag^+ и CrO_4^{2-} будут равны:

$$C(\text{Ag}^+) = \frac{0,001}{5} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}, \quad C(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{2 \cdot 10^{-4}}{1,25} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Следовательно, ионное произведение

$$\text{ПИ}(C(\text{Ag}^+)^2 \cdot C(\text{CrO}_4^{2-})) = (2 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-4} = 6,4 \cdot 10^{-12}$$

больше произведения растворимости хромата серебра ($1,2 \cdot 10^{-12}$), поэтому в данных условиях осадок хромата серебра выпадет.

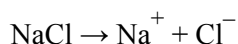
Пример 5. Как изменится растворимость оксалата бария при добавлении в его насыщенный раствор хлорида натрия до концентрации $C(\text{NaCl}) = 0,1$ моль/л? Произведение растворимости $\text{ПР}(\text{BaC}_2\text{O}_4) = 1,6 \cdot 10^{-7}$.

Решение. Рассчитаем вначале растворимость $S = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ оксалата бария в чистой воде, исходя из его произведения растворимости

$$\text{ПР}(\text{BaC}_2\text{O}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = S^2 = 1,6 \cdot 10^{-7},$$

$$S = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-7}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

При добавлении в раствор ионов Na^+ и Cl^- , образующихся вследствие диссоциации сильного электролита – хлорида натрия,



изменяется ионная сила раствора, поэтому коэффициенты активности ионов бария и оксалат-ионов не будут равны единице, поэтому произведение растворимости следует выразить через активности ионов

$$\text{ПР}(\text{BaC}_2\text{O}_4) = a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = f(\text{Ba}^{2+}) \cdot [\text{Ba}^{2+}] \cdot f(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}].$$

В соответствии с правилом ионной силы раствора коэффициенты активности ионов с одинаковым зарядовым числом равны $f(\text{Ba}^{2+}) = f(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, поэтому

$$\text{ПР}(\text{BaC}_2\text{O}_4) = f^2 \cdot [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}].$$

Концентрации катионов бария и оксалат-ионов также равны

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = S_1,$$

где S_1 – растворимость BaC_2O_4 в растворе NaCl .

Следовательно,

$$\text{ПР}(\text{BaC}_2\text{O}_4) = f^2 \cdot S_1^2, \quad S_1 = \sqrt{\frac{\text{ПР}(\text{BaC}_2\text{O}_4)}{f^2}}.$$

Для определения f рассчитаем ионную силу раствора, пренебрегая вкладом в нее ионов Ba^{2+} и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, образующихся при диссоциации оксалата бария, вследствие их незначительной концентрации по сравнению с концентрацией ионов Na^+ и Cl^- .

$$I = \frac{1}{2} \sum C \cdot z^2 = \frac{1}{2} (C_{\text{Na}^+} \cdot 1^2 + C_{\text{Cl}^-} \cdot 1^2) = \frac{1}{2} (0,1 + 0,1) = 0,1.$$

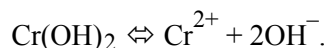
При этом значении ионной силы раствора справочная величина коэффициента активности для двухзарядных ионов составляет 0,44. Тогда

$$S_1 = \sqrt{\frac{\text{ПП}(\text{BaC}_2\text{O}_4)}{f^2}} = \sqrt{\frac{1,6 \cdot 10^{-7}}{0,44^2}} = 9,09 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, растворимость оксалата бария при добавлении в его насыщенный водный раствор индифферентного электролита – хлорида калия увеличивается в $\frac{S_1}{S} = \frac{9,09 \cdot 10^{-4}}{4 \cdot 10^{-4}} \approx 2,3$ раза.

Пример 6. Во сколько раз растворимость (г/л) $\text{Cr}(\text{OH})_2$ отличается от растворимости $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в чистой воде при 25 °C?

Решение. Вычислим молярную растворимость гидроксидов в чистой воде

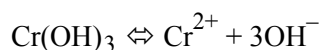


Молекула $\text{Cr}(\text{OH})_2$ диссоциирует на один ион Cr^{2+} и два иона OH^- , из x молей гидроксида хрома(II) получается x молей Cr^{2+} и $2x$ молей OH^- , на основании чего

$$\text{ПП}(\text{Cr}(\text{OH})_2) = [\text{Cr}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = x \cdot (2x)^2 = 4x^3,$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{\text{Cr}(\text{OH})_2}{4}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-17}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{10 \cdot 10^{-18}}{4}} = 1,357 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Аналогично для гидроксида хрома(III):



$$\text{ПП}(\text{Cr}(\text{OH})_3) = [\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = x \cdot (3x)^3 = 27x^4$$

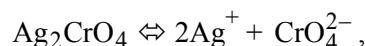
$$S = \sqrt[4]{\frac{\text{ПП}(\text{Cr}(\text{OH})_3)}{27}} = \sqrt[4]{\frac{1,1 \cdot 10^{-30}}{27}} = 1,42 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, растворимость $\text{Cr}(\text{OH})_2$ больше растворимости $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в чистой воде в

$$\frac{1,357 \cdot 10^{-6}}{1,42 \cdot 10^{-8}} \approx 96 \text{ раз.}$$

Пример 7. Во сколько раз растворимость хромата серебра в 0,1М растворе нитрата серебра меньше, чем в чистой воде?

Решение. Вычислим растворимость хромата серебра в чистой воде, для этого запишем уравнения диссоциации хромата серебра и выражения для его произведения растворимости



$$\text{ПП}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}].$$

Обозначим растворимость (S) Ag_2CrO_4 через x в молях на литр. При диссоциации Ag_2CrO_4 образуется $2x$ молей ионов Ag^+ и x молей ионов CrO_4^{2-} .

Подставляя эти значения в уравнение произведения растворимости, получим

$$\text{ПП}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (2x)^2 \cdot x = 4x^3,$$

откуда

$$S = x = \sqrt[3]{\frac{\text{ПП}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{4}} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Определим растворимость хромата серебра в 0,1М растворе нитрата серебра.

В этом случае концентрация ионов Ag^+ равна сумме концентрации ионов Ag^+ , получаемых при диссоциации хромата и нитрата серебра. Концентрация ионов серебра в 0,1М растворе нитрата серебра AgNO_3 равна молярной концентрации соли. Ионов серебра при диссоциации Ag_2CrO_4 образуется $2x = 6,5 \cdot 10^{-5} \cdot 2 = 1,3 \cdot 10^{-4}$. Тогда суммарная концентрация ионов серебра составит $[\text{Ag}^+] = 0,1 + 2x = 0,1 + 1,3 \cdot 10^{-4}$.

Так как концентрация ионов серебра, получаемых за счет диссоциации хромата серебра, мала, то ею можно пренебречь и принять общую концентрацию ионов Ag^+ равной 0,1 моль/л.

В данном растворе молярная растворимость (S) хромата серебра равна концентрации ионов CrO_4^{2-} . Выразив концентрацию CrO_4^{2-} из выражения произведения растворимости и подставляя численные значения, получим

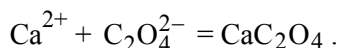
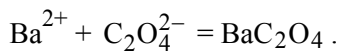
$$S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{\text{PP}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{0,1^2} = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Сравним, во сколько раз растворимость хромата серебра в 0,1М растворе нитрата серебра понизилась по сравнению с растворимостью в воде:

$$\frac{6,5 \cdot 10^{-5}}{1,1 \cdot 10^{-10}} = 5,9 \cdot 10^5 \text{ раз.}$$

Пример 8 (Дробное осаждение). В раствор, содержащий 0,1 моль/л ионов Ba^{2+} и 0,01 моль/л ионов Ca^{2+} , постепенно при перемешивании добавляют раствор оксалата аммония. Какой из катионов при этом будет осаждаться первым?

Решение. При добавлении оксалата аммония к раствору, содержащему ионы Ba^{2+} и Ca^{2+} , возможно протекание следующих реакций:



Значения концентраций $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, необходимые для осаждения оксалата бария и оксалат кальция, находим из величин их произведений растворимости:

$$\text{PP}(\text{BaC}_2\text{O}_4) = [\text{Ba}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{PP}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2,3 \cdot 10^{-9},$$

откуда $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$, необходимая для осаждения оксалата бария,

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{BaC}_2\text{O}_4} = \frac{\text{PP}(\text{BaC}_2\text{O}_4)}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{1,1 \cdot 10^{-7}}{0,1} = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

и для осаждения оксалата кальция

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = \frac{\text{PP}(\text{CaC}_2\text{O}_4)}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{2,3 \cdot 10^{-9}}{0,01} = 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, первыми будут осаждаться ионы Ca^{2+} , так как для достижения произведения растворимости оксалата кальция потребуется меньшая концентрация оксалат-ионов, чем для достижения произведения растворимости оксалата бария.