

Бондарь Д. А., Тюльков И. А., МГУ им. М. В. Ломоносова.

Трудная задача. Начнем по порядку.

В этой статье будут разобраны задачи на равновесие в гетерогенных системах: раствор – малорастворимый электролит. Несмотря на то, что эта тема практически не рассматривается в школьной программе, подобные задачи встречаются на вступительных экзаменах, и их надо уметь решать. В основе решения этих задач лежит умение количественно описывать состояние химического равновесия в системе, т. е. умение выводить константу равновесия для каждого определенного случая. Константа равновесия, описывающая гетерогенное равновесие: малорастворимый электролит – раствор, называется произведением растворимости.

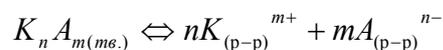
Давайте рассмотрим несколько различных по сложности задач на эту тему, предлагавшихся на вступительных экзаменах по химии в МГУ.

Задача 1. *Напишите выражение для произведения растворимости фосфата кальция.* (Биологический факультет, МГУ, 1994).

Решение.

В насыщенном растворе малорастворимого электролита произведение концентраций ионов, возведенных в степень стехиометрических коэффициентов, есть величина постоянная при данной температуре.

Если малорастворимый электролит диссоциирует по уравнению:



то выражение для константы равновесия, описывающей этот процесс (она называется произведением растворимости), примет следующий вид:

$$K_e = PP_{K_n A_m} = [K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m$$

Фосфат кальция диссоциирует в воде согласно уравнению реакции:



Следовательно, выражение $PP_{Ca_3(PO_4)_2}$ будет следующим:

$$PP_{Ca_3(PO_4)_2} = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2$$

Важно отметить, что достаточно часто размерность ПР не указывается, однако концентрации ионов, которые входят в выражении для ПР, должны быть молярными (моль/л).

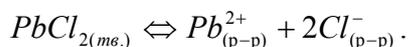
Задача 2. *Произведение растворимости $PbCl_2$ при $20^\circ C$ равно $2,0 \cdot 10^{-5}$. Вычислите молярную концентрацию $PbCl_2$ в насыщенном растворе при этой температуре.* (Еремин В. В., Кузьменко Н. Е., Попков В. А. Начала химии. Современный курс для поступающих в Вузы. Т. 1. М., 1997, (№285)).

Решение.

Раствор вещества, находящийся при данной температуре в динамическом равновесии с твердым растворимым веществом (с твердой фазой этого вещества), называется насыщенным.

Молярная концентрация вещества в насыщенном растворе называется растворимостью и обозначается s (моль/л).

Запишем уравнение процесса диссоциации хлорида свинца:



Пусть для получения насыщенного раствора перешло в раствор и продиссоциировало x моль/л хлорида свинца, тогда согласно уравнению реакции диссоциации хлорида свинца $[Pb^{2+}] = x$ моль/л, а $[Cl^{-}] = 2x$ моль/л.

$$ПП_{PbCl_2} = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^{-}]^2.$$

Подставим в выражение для произведения растворимости хлорида свинца равновесные концентрации ионов: $ПП_{PbCl_2} = x \cdot (2x)^2 = 4 \cdot x^3$ и найдем значение концентрации хлорида свинца в насыщенном растворе:

$$x = \sqrt[3]{\frac{ПП_{PbCl_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2,0 \cdot 10^{-5}}{4}} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}.$$

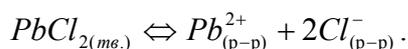
Ответ: $1,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Возможно, подобная задача может быть предложена в усложненном варианте:

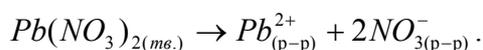
Задача 3. Как изменится молярная концентрация $PbCl_2$ в 2 М растворе $Pb(NO_3)_2$ по сравнению с молярной концентрацией $PbCl_2$ в чистой воде 20 °С? Подтвердите ответ расчетами. Произведение растворимости $PbCl_2$ при 20 °С равно $2,0 \cdot 10^{-5}$.

Решение.

Хлорид свинца диссоциирует в малой степени согласно химическому уравнению:



Нитрат свинца практически нацело диссоциирует:



Согласно принципу Ле Шателье присутствие одноименных ионов Pb^{2+} смещает равновесие реакции диссоциации хлорида свинца влево и растворимость хлорида свинца в растворе $Pb(NO_3)_2$ становится меньше, чем в чистой воде.

Теперь подтвердим это расчетами.

Пусть продиссоциировало u моль/л хлорида свинца, получилось u моль/л ионов свинца и $2u$ моль/л хлорид-ионов. Однако диссоциация хлорида свинца происходит в 2 М растворе нитрата свинца, в котором концентрация ионов свинца составляет 2 моль/л. Суммарная концентрация ионов свинца равна $(2 + u)$ моль/л.

Запишем выражение для произведения растворимости хлорида свинца

$$PP_{PbCl_2} = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2.$$

Подставим в это выражение значения концентраций ионов и получим

$$PP_{PbCl_2} = (2 + y) \cdot (2y)^2.$$

Если мы раскроем скобки, то придется решать уравнение третьей степени. Можно существенно упростить расчеты. В предыдущей задаче была рассчитана молярная концентрация хлорида свинца в чистой воде, она составила $1,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Это значение много меньше 2 моль/л ($Pb(NO_3)_2$). А молярная концентрация хлорида свинца в 2 М растворе нитрата свинца будет еще меньше, поэтому $y \ll 2$, следовательно $2 + y \approx 2$,

$$PP_{PbCl_2} \approx 2 \cdot (2y)^2 = 8y^2, \text{ откуда}$$

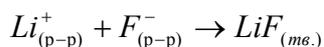
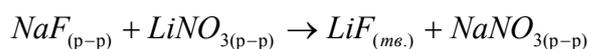
$$y \approx \sqrt{\frac{2,0 \cdot 10^{-5}}{8}} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

Ответ. Молярная концентрация хлорида свинца в 2 М растворе нитрата свинца ($1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л) меньше, чем молярная концентрация хлорида свинца в чистой воде ($1,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

Задача 4. Смешали по 250 мл растворов фторида натрия (концентрация 0,2 моль/л) и нитрата лития (концентрация 0,3 моль/л). Определите массу образовавшегося осадка. Произведение растворимости фторида лития $PP_{LiF} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}^2 / \text{л}^2$. (Высший колледж наук о материалах МГУ, 1997 г.)

Решение.

Запишем уравнение реакции в молекулярном и сокращенно-ионном виде:



Найдем концентрации ионов Li^+ и F^- . Общий объем раствора после смешивания составил 500 мл или 0,5 л. Следовательно,

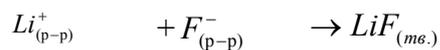
$$C_{Li^+} = \frac{0,3 \text{ моль/л} \cdot 0,25 \text{ л}}{0,5 \text{ л}} = 0,15 \text{ моль/л};$$

$$C_{F^-} = \frac{0,2 \text{ моль/л} \cdot 0,25 \text{ л}}{0,5 \text{ л}} = 0,1 \text{ моль/л}.$$

Пусть выпало x моль осадка LiF из 1 л раствора, для его образования потребовалось по x моль/л ионов Li^+ и F^- . Осадок начинает выпадать, когда произведение концентраций ионов в степени стехиометрических коэффициентов будет равно величине произведения растворимости, т. е.

$$[Li^+] \cdot [F^-] = PP_{LiF}.$$

Запишем в следующем виде:



Было в 1 л раствора (моль/л)	0,15	0,1	
Прореагировало (моль/л)	x	x	
Осталось на момент равновесия в 1 л раствора (моль/л)	0,15-x	0,1-x	x

Можно составить следующее уравнение:

$$(0,15 - x) \cdot (0,1 - x) = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ или}$$

$$x^2 - 0,25x + 0,0135 = 0,$$

решая которое получаем два корня:

$$x_1 = 1,7 \cdot 10^{-1} \text{ и } x_2 = 7,7 \cdot 10^{-2}.$$

Анализируя полученные значения x , следует сказать, что x_1 больше, чем исходные концентрации ионов, что противоречит здравому смыслу. Следовательно, из 1 л выпало $7,9 \cdot 10^{-2}$ моль осадка LiF.

По условию задачи объем полученного раствора составил 0,5 л. Если из 1 л раствора выпадает $7,9 \cdot 10^{-2}$, то из 0,5 л раствора выпадает $3,9 \cdot 10^{-2}$ моль осадка. Масса выпавшего фторида лития составит:

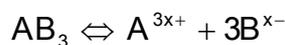
$$m(\text{LiF}) = M(\text{LiF}) \cdot n(\text{LiF}) = 26 \cdot 3,9 \cdot 10^{-2} = 1,0(\text{г}).$$

Ответ: 1,0 г LiF.

Задача 4. Произведение растворимости вещества AB_3 в 300 раз меньше произведения растворимости вещества CD . Можно ли утверждать, что первое вещество хуже растворимо в воде, чем второе? Ответ мотивируйте и укажите границы его применимости. (Задание заочного тура конкурса “Абитуриент МГУ – 94”, Москва, 1993.).

Решение:

Напишем уравнения диссоциации первого и второго веществ:



Выражения для произведений растворимости этих веществ будут следующими:

$$PP_{AB_3} = [A^{3x+}] \cdot [B^{x-}]^3$$

$$PP_{CD} = [C^{y+}] \cdot [D^{y-}]$$

Пусть растворимость вещества AB_3 в насыщенном растворе будет s_1 моль/л, а растворимость вещества CD : s_2 . При диссоциации s_1 моль/л вещества AB_3 образовалось s_1 ионов A^{3x+} моль/л и $3s_1$ моль/л ионов B^{x-} , а при диссоциации s_2 моль/л вещества CD образовалось по s_2

моль/л ионов C^{y+} и D^{y-} . Подставим соответствующие значения концентраций ионов в выражения для произведения растворимости:

$$PP_{AB_3} = s_1 \cdot (3s_1)^3 = 27 \cdot s_1^4$$

$$PP_{CD} = s_2 \cdot s_2 = s_2^2$$

По условию задачи:

$$\frac{PP_{CD}}{PP_{AB_3}} = 300,$$

следовательно, $PP_{CD} = 300 \cdot PP_{AB_3}$ (*).

Выразим s_1 и s_2 следующим образом:

$$s_1 = \sqrt[4]{\frac{PP_{AB_3}}{27}}, s_2 = \sqrt{PP_{CD}}.$$

С учетом выражения (*) можно сделать замену, и выражения для растворимостей будут следующими:

$$s_1 = \sqrt[4]{\frac{PP_{AB_3}}{27}}, s_2 = \sqrt{300 \cdot PP_{AB_3}}.$$

В задаче спрашивается, может ли первое вещество хуже растворяться в воде, чем второе, иными словами, может ли растворимость первого вещества быть меньше, чем растворимость второго.

Проверим, при каких условиях будет выполняться неравенство $s_1 < s_2$.

$$\sqrt[4]{\frac{PP_{AB_3}}{27}} < \sqrt{300 \cdot PP_{AB_3}}.$$

$$(300 \cdot PP_{AB_3})^2 > \frac{PP_{AB_3}}{27}$$

$$90000 \cdot PP_{AB_3}^2 > \frac{PP_{AB_3}}{27}$$

$$PP_{AB_3} > \frac{1}{27 \cdot 90000}$$

$$PP_{AB_3} > 4,1 \cdot 10^{-7}$$

$$PP_{AB_3} > 4,1 \cdot 10^{-7}$$

В итоге мы получили условие, при котором растворимость вещества AB_3 будет меньше, чем растворимость вещества CD .

Ответ: если $PP_{AB_3} > 4,1 \cdot 10^{-7}$, то можно утверждать, что первое вещество хуже растворимо в воде, чем второе.

Предлагаем вам самостоятельно решить две задачи для закрепления материала по этой теме.

Задача 1'. *Определите молярную концентрацию насыщенного раствора гидроксида железа (II) при 25 °С, если $PP_{\text{Fe(OH)}_2} = 1,0 \cdot 10^{-15}$ при этой температуре. (Высший колледж наук о материалах, МГУ, 1996)*

Задача 2'. *Смешали по 100 мл растворов хлорида кальция (концентрация 0,03 моль/л) и сульфата кальция (концентрация 0,04 моль/л). Определите массу образовавшегося осадка. Произведение растворимости сульфата кальция $PP_{\text{CaSO}_4} = 3,7 \cdot 10^{-5}$ моль²/л². (Высший колледж наук о материалах, МГУ, 1997)*