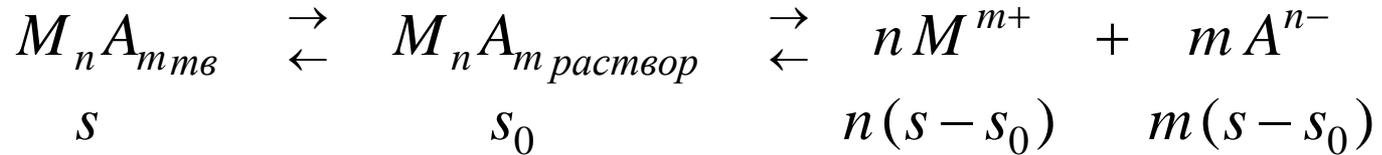


## ЛЕКЦИИ 3-5

### ОСАЖДЕНИЕ КАК МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ

- Расчет растворимости малорастворимых соединений в отсутствие конкурентных равновесий
- Влияние на растворимость посторонних электролитов
- Влияние одноименного иона (комплексообразование отсутствует)
- Расчет растворимости в присутствии конкурентных равновесий
- Влияние одноименного иона, участвующего в дальнейшем комплексообразовании
- Минимальная растворимость осадков

## Расчет растворимости в отсутствие конкурентных химических реакций



$$K_s = a_{M^{m+}}^n a_{A^{n-}}^m = \gamma_{c_{M^{m+}}}^n \gamma_{c_{A^{n-}}}^m [M^{m+}]^n [A^{n-}]^m ;$$

$$K_s = \gamma_{c_{M^{m+}}}^n \gamma_{c_{A^{n-}}}^m n^n m^m (s - s_0)^{n+m} ;$$

$$s = s_0 + \sqrt[n+m]{\frac{K_s}{\gamma_{c_{M^{m+}}}^n \gamma_{c_{A^{n-}}}^m n^n m^m}} ;$$

$$s_0 = [M_n A_m]_{\text{раствор}} = K_s \beta_{nm} .$$

Влияние на растворимость постороннего электролита (солевой эффект) – небольшое увеличение растворимости вследствие роста ионной силы раствора и уменьшения коэффициентов активности ионов, входящих в состав осадка

$$I = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\text{по всем} \\ \text{ионам в} \\ \text{растворе}}} [X^{z_i}] z_i^2$$

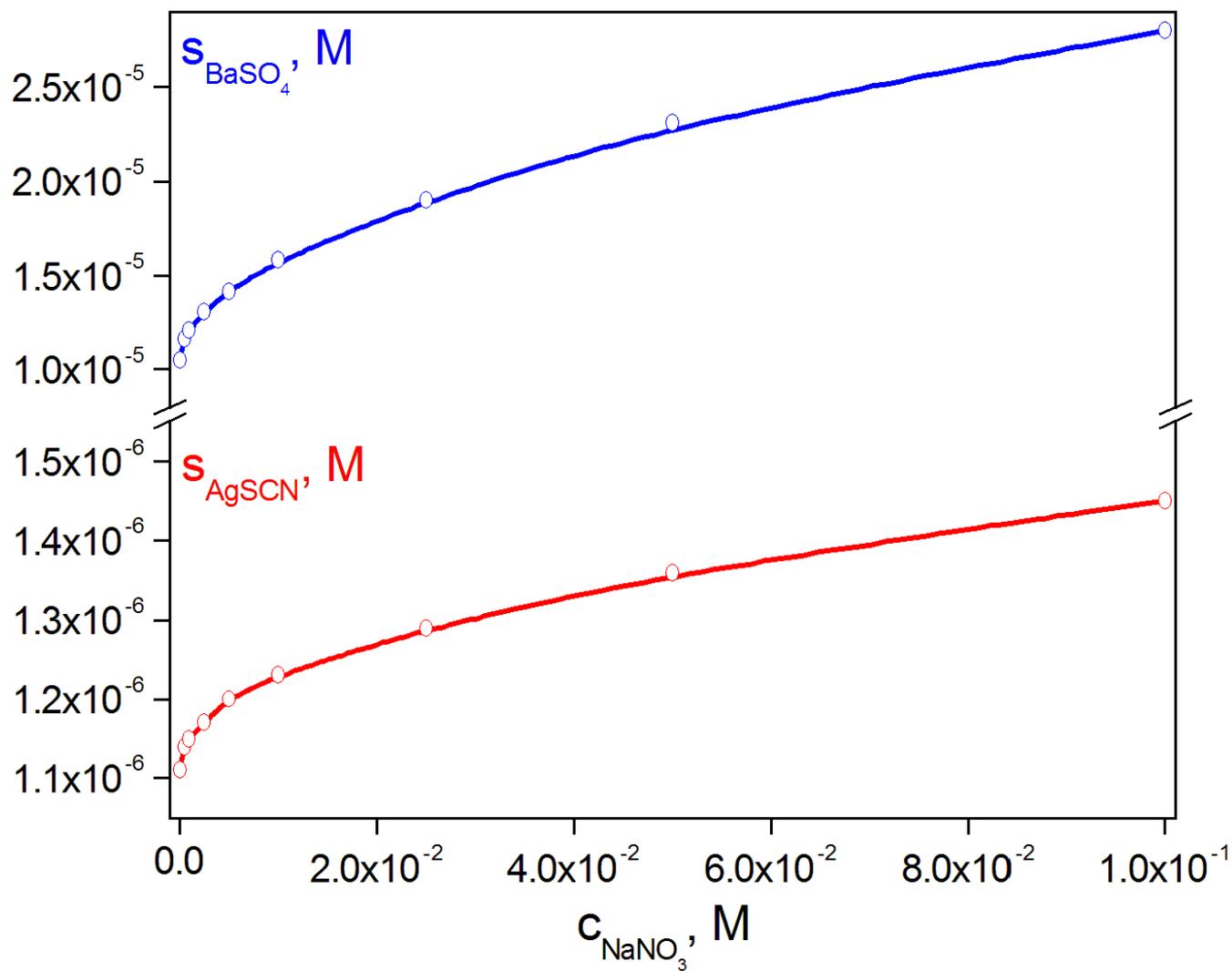
Для  $I \leq 0,010$  согласно предельному закону Дебая – Хюккеля:

$$\lg \gamma_{c_{X_i}} = -0,509 z_i^2 \sqrt{I} \quad (25^0 \text{ C, водный раствор});$$

Для  $0,010 < I \leq 0,10$  согласно расширенному закону Дебая – Хюккеля:

$$\lg \gamma_{c_{X_i}} \cong -0,509 z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (25^0 \text{ C, водный раствор}).$$

Рост растворимости сульфата бария и роданида серебра в их насыщенных растворах с увеличением концентрации нитрата бария



## Влияние на растворимость одноименного иона (комплексообразование отсутствует)



$$K_s = [n(s-s_0) + c]^n (s-s_0)^m \gamma_{c_{M^{m+}}}^n \gamma_{c_{A^{n-}}}^m ;$$

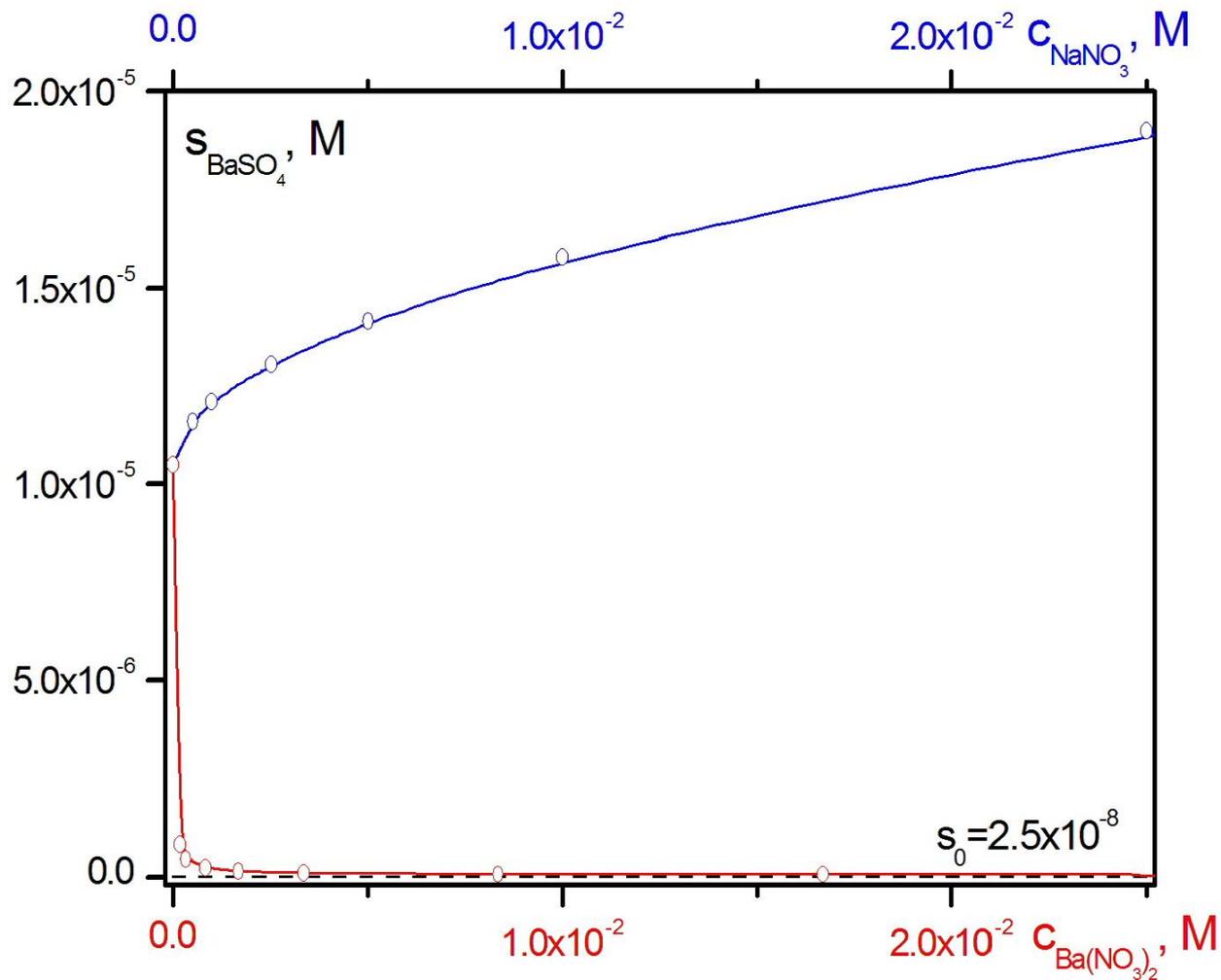
Если  $n(s-s_0) \ll c$ , то  $s = s_0 + m \sqrt{\frac{K_s}{\gamma_{c_{M^{m+}}}^n \gamma_{c_{A^{n-}}}^m m^m c^n}}$ .



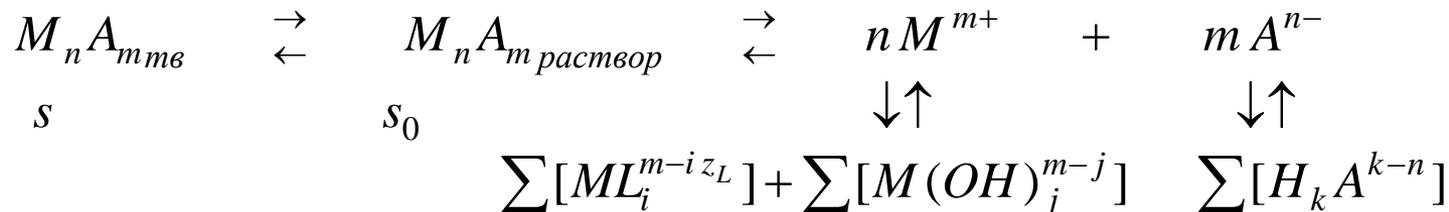
$$K_s = [n(s-s_0)]^n [m(s-s_0) + c]^m \gamma_{c_{M^{m+}}}^n \gamma_{c_{A^{n-}}}^m ;$$

Если  $m(s-s_0) \ll c$ , то  $s = s_0 + n \sqrt{\frac{K_s}{\gamma_{c_{M^{m+}}}^n \gamma_{c_{A^{n-}}}^m n^n c^m}}$ .

# Изменение растворимости сульфата бария с увеличением концентрации нитрата бария и нитрата натрия



# Расчет растворимости в присутствии конкурентных химических реакций



$$K_s \cong [M^{m+}]^n [A^{n-}]^m$$

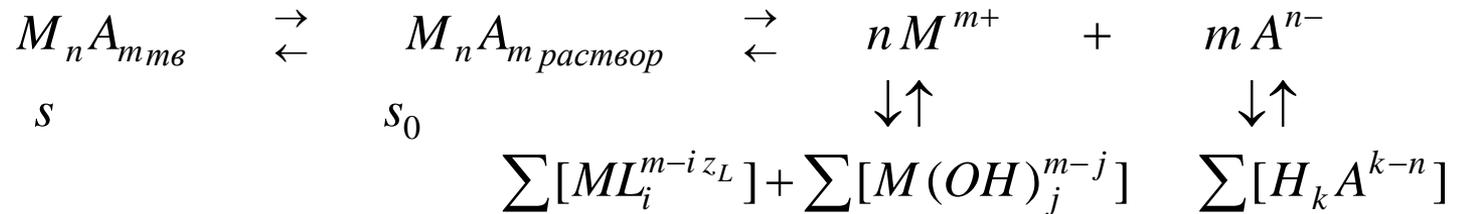
$$n(s - s_0) = [M^{n+}] + \sum [ML_i^{m-i z_L}] + \sum [M(OH)_j^{m-j}] = [M^{n+}] \Phi_{M^{m+}}$$

$$m(s - s_0) = [A^{n-}] + \sum [H_k A^{k-n}] = [A^{n-}] \Phi_{A^{n-}}$$

$$K_s = \frac{n^n m^m (s - s_0)^{n+m}}{\Phi_{M^{m+}}^n \Phi_{A^{n-}}^m};$$

$$s \approx s_0 + \sqrt[n+m]{\frac{K_s \Phi_{M^{m+}}^n \Phi_{A^{n-}}^m}{n^n m^m}}.$$

# Влияние избытка осадителя на растворимость осадков в присутствии конкурентных химических реакций



$$K_s \cong [M^{m+}]^n [A^{n-}]^m$$

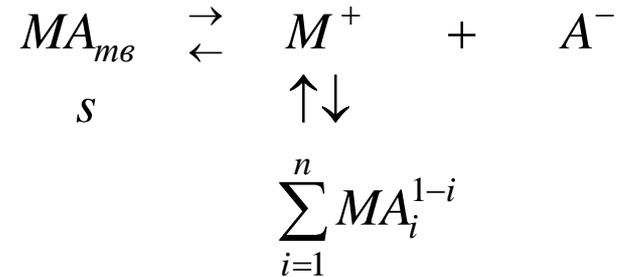
$$n(s - s_0) = [M^{n+}] + \sum [ML_i^{m-i z_L}] + \sum [M(OH)_j^{m-j}] = [M^{n+}] \Phi_{M^{m+}}$$

$$m(s - s_0) + c = [A^{n-}] + \sum [H_k A^{k-n}] = [A^{n-}] \Phi_{A^{n-}}$$

$$K_s \cong \frac{[n(s - s_0)]^n [m(s - s_0) + c]^m}{\Phi_{M^{m+}}^n \Phi_{A^{n-}}^m};$$

Если  $m(s - s_0) \ll c$ , то  $s \approx s_0 + \sqrt[n]{\frac{K_s \Phi_{M^{m+}}^n \Phi_{A^{n-}}^m}{n^n c^m}}$ .

Влияние на растворимость избытка осадителя, обладающего комплексообразующими свойствами

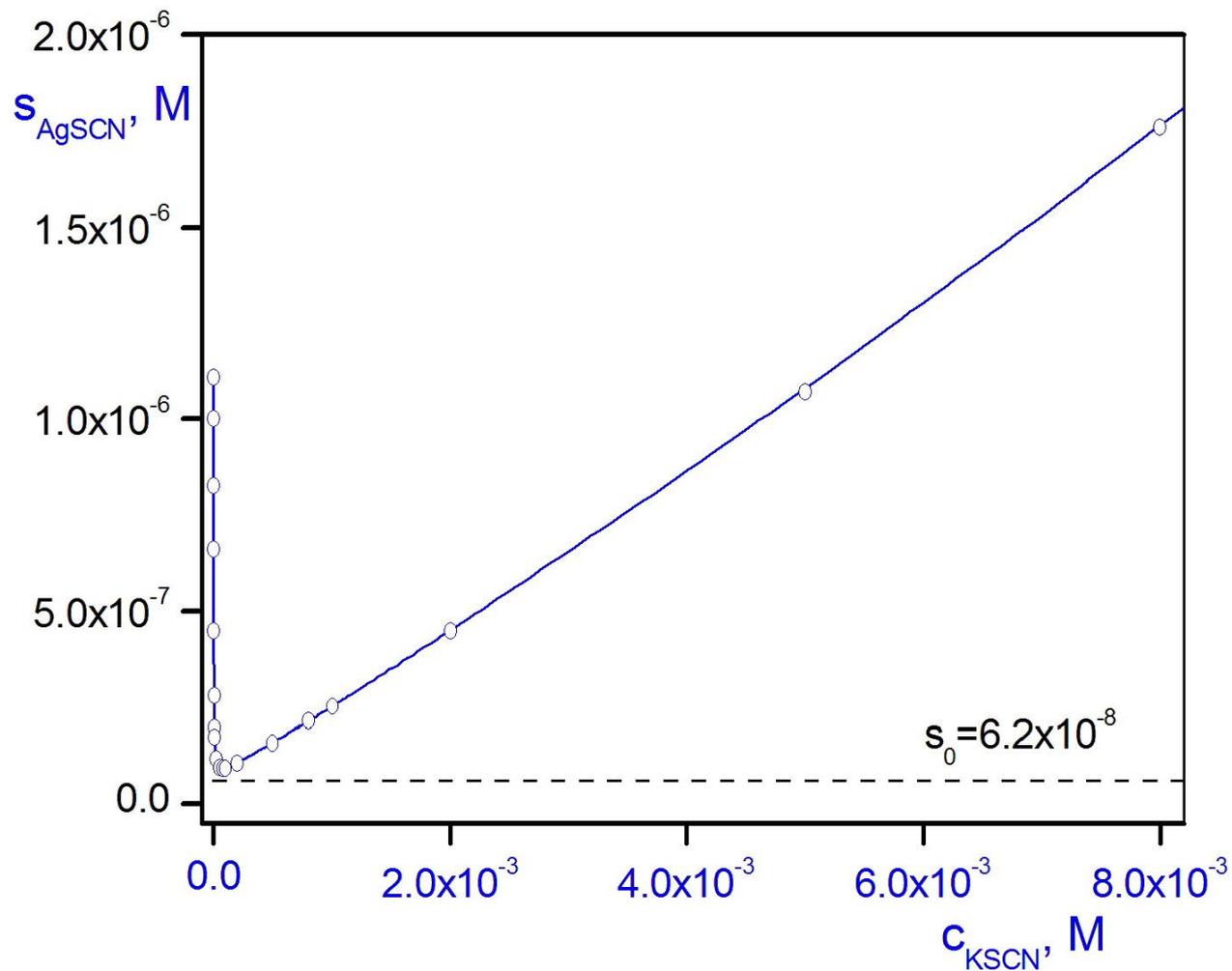


$$s = [M^+] + \sum_{i=1}^n [MA_i]^{1-i} = [M^+] \cdot \Phi_M$$

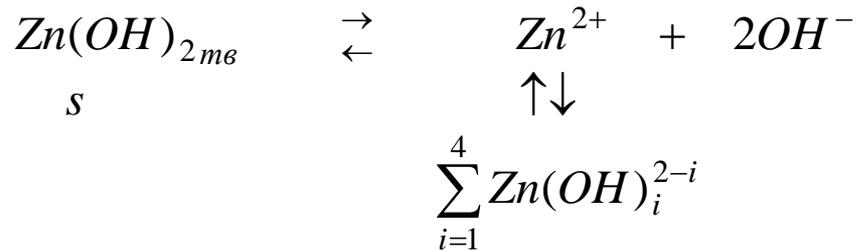
$$\Phi_M = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [A^-]^i; \quad K_s = \frac{s}{\Phi_M} [A^-];$$

$$s = \frac{K_s \Phi_M}{[A^-]}.$$

# Влияние на растворимость роданида серебра увеличения концентрации роданида калия



## Минимальная растворимость осадков



$$s = [\text{Zn}^{2+}] + \sum_{i=1}^4 [\text{ZnOH}_i]^{2-i} = [\text{Zn}^{2+}] \cdot \Phi_{\text{Zn}}$$

$$\Phi_{\text{Zn}} = 1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [\text{OH}^-]^i; \quad K_s = \frac{s}{\Phi_{\text{Zn}}} [\text{OH}^-]^2;$$

$$s = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2} + \frac{K_s \beta_1}{[\text{OH}^-]} + K_s \beta_2 + K_s \beta_3 [\text{OH}^-] + K_s \beta_4 [\text{OH}^-]^2;$$

$$[\text{OH}^-]_{s_{\min}} = \frac{ds}{d[\text{OH}^-]} = 0 \cong -\frac{K_s \beta_1}{[\text{OH}^-]^2} + K_s \beta_3;$$

$$[\text{OH}^-]_{s_{\min}} = \sqrt{\beta_1 / \beta_3}; \quad s_{\min} \approx s_0.$$

# Зависимость растворимости гидроксида цинка от $pH$

