

Федеральное государственное образовательное учреждение  
Высшего профессионального образования  
«Санкт-Петербургский государственный университет»  
Институт химии  
Кафедра аналитической химии

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ  
К РЕШЕНИЮ РАСЧЕТНЫХ ЗАДАЧ ПО ТЕМЕ  
«РАСЧЕТ ИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ В НАСЫЩЕННЫХ РАСТВОРАХ  
МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ»**

к курсу «Аналитическая химия 1»  
для студентов, осваивающих основную образовательную программу по направлениям  
«Химия» и «Химия, физика и механика материалов»

Утверждено Методической комиссией Института химии СПбГУ.

в качестве учебно-методического пособия

УДК 546

Рецензенты:

доцент кафедры неорганической химии СПбГУ к.х.н. М. Ю. Скрипкин

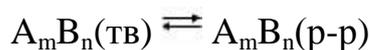
начальник отдела аналитических исследований центра коллективного пользования Санкт-Петербургского Горного университета, д.х.н. В.Г. Поваров

Методические указания к решению расчетных задач по теме «Расчет ионных равновесий в насыщенных растворах малорастворимых соединений» к курсу и практикуму «Аналитическая химия 1» для студентов института химии / А.Е. Зеймаль, В.В. Никоноров, И.Д. Кучумова., Якимова Н.М. СПб, 2017.

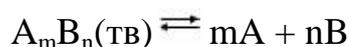
Методические указания по решению расчетных задач написаны преподавателями кафедры аналитической химии в соответствии с программой лекционного курса, семинарских и лабораторных занятий по аналитической химии для студентов 2 курса института химии СПбГУ. В указаниях представлены основные типы задач, которые студентам полезно решить при изучении этой темы, приведены теоретические предпосылки и примеры решения подобных задач, предложены задачи для самостоятельной работы.

## **Равновесия в насыщенных растворах малорастворимых соединений.**

Общую схему равновесия между осадком  $A_mB_n$  и раствором можно представить следующим образом:



Если кристаллическая решетка  $A_mB_n$  состоит из ионов, то при растворении ионы решётки переходят в раствор, минуя стадию недиссоциированных молекул.



Далее мы будем рассматривать именно такую ионную растворимость.

Для любого равновесного процесса справедливо

$$-\frac{\Delta G^0}{RT} = \ln K = \ln \frac{a_A^m a_B^n}{a(A_mB_n)(\text{ТВ})}$$

где  $a_{A_mB_n}(\text{ТВ})=1$  при  $T, P = \text{const}$ .

Для любого равновесного процесса произведение активностей малорастворимого соединения, возведенных в степени равные стехиометрическим коэффициентам, в растворе, находящемся в равновесии с данным осадком постоянного состава, есть величина постоянная, называемая **термодинамическим произведением растворимости**

$$K_s^0 = a_A^m a_B^n.$$

$K_s^0$  зависит от температуры, давления и природы растворителя.

**$K_s^k$**  – константа равновесия, выраженная через равновесные концентрации – **реальное произведение растворимости**. Зависит от температуры, давления, природы растворителя и ионной силы раствора.

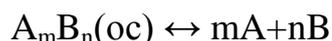
$$K_s = [A]^m [B]^n = \frac{a_A^m a_B^n}{\gamma_A^m \gamma_B^n} = \frac{K_s^0}{\gamma_A^m \gamma_B^n}$$

Если ионы осадка вступают в конкурирующие реакции, то равновесие характеризуется  $K'_s$  — **условное произведение растворимости**.

$$K'_s = c_A^m c_B^n = \frac{[A]^m [B]^n}{\alpha_A^m \alpha_B^n} = \frac{K_s}{\alpha_A^m \alpha_B^n}$$

$$K'_s = \frac{K_s^\circ}{a_A^m a_B^n \gamma_A^m \gamma_B^n}$$

**Растворимость** — молярная концентрация вещества в насыщенном растворе.



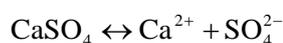
При растворении  $S$  моль в 1 литре раствора получится  $mS$  моль и  $nS$  моль ионов  $A$  и  $B$ , соответственно, в 1 литре. В общем случае равновесная концентрация катиона соли равна  $[A] = mS$ , а аниона —  $[B] = nS$ , где  $S$  — растворимость соли, т. е. ее молярная концентрация в насыщенном растворе, моль/л. После подстановки в выражение для  $K_s$  получаем:

$$K_s = (mS)^m (nS)^n,$$

откуда

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

**Пример 1.** Какая масса сульфата кальция содержится в 200 мл насыщенного раствора? Известно, что  $K_s = 2,5 \cdot 10^{-5}$ .



$$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}].$$

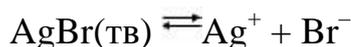
Пусть  $S$  — растворимость соли (моль/л), тогда

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = S; K_s = S^2.$$

Следовательно,  $S = \sqrt{K_s} = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Молярная масса сульфата кальция 136,14. Поэтому в 200 мл насыщенного раствора содержится  $5 \cdot 10^{-3} \cdot 136,14 \cdot 0,2 = 0,136$  г.

**Пример 2.** Рассчитать растворимость бромида серебра в насыщенном растворе.  $K_s(\text{AgBr}) = 5,3 \cdot 10^{-13}$ .



$$K_s(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]; [\text{Ag}^+] = S; [\text{Br}^-] = S$$

$$S = \sqrt{K_s(\text{AgBr})} = 5,3 \cdot 10^{-13} = 7,3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

**Пример 3.** Рассчитать растворимость фторида кальция в насыщенном растворе.  $K_s(\text{CaF}_2) = 4,0 \cdot 10^{-11}$ .

$$K_s(\text{CaF}_2) = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]; [\text{Ca}^{2+}] = S; [\text{F}^-] = 2S;$$

$$K_s(\text{CaF}_2) = S(2S)^2 = 4S^3; S = \sqrt[3]{K_s(\text{CaF}_2)/4} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

**Пример 4:** Рассчитать растворимость йодата бария при 25°C.  $K_s^0(\text{Ba}(\text{IO}_3)_2) = 1,57 \cdot 10^{-9}$ .

Записываем уравнение реакции:  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(\text{тв}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{IO}_3^-$

$$K_s(\text{Ba}(\text{IO}_3)_2) = [\text{Ba}^{2+}] [\text{IO}_3^-]^2 \quad (1)$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = S \quad (2)$$

$$[\text{IO}_3^-] = 2S \quad (3)$$

Подставив выражение для равновесных концентраций ионов бария и йодат ионов из уравнений (2) и (3) в уравнение (1), получим

$$K_s(\text{Ba}(\text{IO}_3)_2) = S (2S)^2$$

$$\text{откуда } S = \sqrt[3]{\frac{K_s(\text{Ba}(\text{IO}_3)_2)}{4}} = 7,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

### Задачи для решения

1. Рассчитайте, какая масса хромата кальция содержится в 200 мл его насыщенного раствора?
2. Рассчитайте, какая масса иодида свинца содержится в 100 мл насыщенного раствора?
3. Рассчитайте, какая масса оксалата бария содержится в 500 мл насыщенного раствора?
4. Рассчитайте  $K_s(\text{PbI}_2)$ , если известно, что в 100 мл насыщенного раствора содержится 0,0299 г иодида свинца.
5. Рассчитайте  $K_s(\text{CaSO}_4)$ , если известно, что в 100 мл насыщенного раствора содержится 0,0680 г сульфата кальция.
6. Рассчитайте  $K_s(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2)$ , если известно, что в 100 мл насыщенного раствора содержится  $5,35 \cdot 10^{-8}$  г фосфата бария.
7. Рассчитайте  $K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ , если известно, что в 100 мл насыщенного раствора содержится  $2,15 \cdot 10^{-3}$  г хромата серебра.

## ***Влияние ионной силы раствора на растворимость.***

Рассмотрим систему – насыщенный раствор, находящийся в равновесии с осадком. В растворе могут присутствовать другие электролиты, не участвующие в осадкообразовании. Растворимость осадка в этом случае несколько увеличивается из-за электростатического притяжения между ионами осадка и противоположно заряженными посторонними ионами.

Интегральным параметром, характеризующим влияние электростатических ион-ионных взаимодействий является ионная сила –  $I$  (моль·л<sup>-1</sup>):

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2$$

где  $z_i$  - заряд иона  $i$ -того типа,  $n$  - число ионов различных типов,  $c_i$  - их концентрация в растворе.

**Пример 5.** Какова ионная сила раствора, содержащего 0,05 М KNO<sub>3</sub> и 0,1М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>?

$$I = \frac{1}{2}(0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,35$$

**Активность** – эффективная концентрация с учетом электростатического взаимодействия между ионами в растворе.

$$a_A = [A]\gamma_A$$

**Коэффициент активности  $\gamma$**  - мера участия иона в химическом равновесии. В очень разбавленных (идеальных) растворах  $\gamma$  стремится к 1, так как ионная сила минимальна и постоянна. Чем больше заряд, тем больше  $\gamma$  отличается от 1.

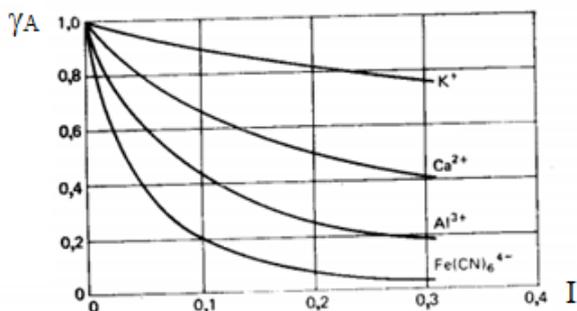


Рис. 1. Влияние ионной силы на коэффициент активности.

Влияние ионной силы раствора на коэффициент активности присутствующих в нем ионов позволяет учесть теория растворов электролитов Дебая-Хюккеля:

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I} \approx -0,509z_i^2 \sqrt{I}$$

где  $\gamma_i$  - коэффициент активности  $i$ -того иона,  $A$  - константа.

Это уравнение справедливо при  $I \leq 0,01$  моль·л<sup>-1</sup>.

При высоких концентрациях характер зависимости коэффициентов активности от ионной силы раствора существенно усложняется. В диапазоне концентраций, соответствующих  $0,01 < I < 0,1$  М:

$$\lg \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}$$

где в дополнение к  $A$  вводится константа  $B$ , также зависящая от температуры и диэлектрической проницаемости растворителя. Для воды при 25°C  $A \approx 0,5$ ,  $B \approx 0,33 \cdot 10^8$ .

Величина эмпирической константы "а" зависит от размеров ионов и характеризует среднее расстояние сближения сольватированных ионов при допущении, что они являются жесткими сферами. В среднем для водных растворов "а" равно  $(3 \div 4) \cdot 10^{-8}$  см, а соответственно произведение  $aB$  в этом случае близко к единице. Отсюда для водных растворов:

$$\lg \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} = \frac{0,509z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

При больших значениях ионной силы раствора ( $0,1 \leq I \leq 0,5$ ) коэффициенты активности ионов вычисляются по уравнению Дэвиса:

$$\lg \gamma_i = -0,509z_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right)$$

Значения коэффициентов активности при разной ионной силе растворов представлены в табл. 1 (приложения).

**Пример 6.** Рассчитайте растворимость  $(\text{Ba}(\text{IO}_3)_2)$  в 0,033 М растворе  $\text{MgCl}_2$ . Термодинамическое произведение растворимости  $K_s(\text{Ba}(\text{IO}_3)_2) = 1,57 \cdot 10^{-9}$ .

Решение.  $S = \sqrt[3]{\frac{K_s(\text{Ba}(\text{IO}_3)_2)}{4\gamma_{\text{Ba}}(\gamma_{\text{IO}_3})^2}}$ .

Ионная сила раствора определяется электролитом хлоридом магния, так как концентрации ионов бария и йодат-ионов много меньше, чем хлорида магния, и равна

$$I = 1/2(0,033 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,033 \cdot 1^2) = 0,099 \sim 0,1 \text{ моль/л.}$$

Рассчитываем по уравнению Дебая-Хюккеля или находим из справочных таблиц значения коэффициентов активности ионов, образующих осадок :  
 $\gamma_{\text{Ba}^{2+}} = 0,38$ ;  $\gamma_{\text{IO}_3^-} = 0,78$ .

Подставим значения коэффициентов активности в формулу для расчета растворимости и получим

$$S = 1,19 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Из приведенного примера можно сделать вывод о том, что в присутствии постороннего электролита растворимость увеличивается.

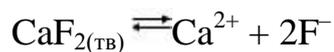
### Задачи для решения.

1. Рассчитать растворимость нитрита серебра  $\text{AgNO}_2$  а) в воде и б) в  $10^{-2}$  М растворе нитрата калия.
2. Рассчитайте растворимость хромата серебра ( $K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,29 \cdot 10^{-12}$ ): а) в воде, при ионной силе, равно нулю; б) в 0,1 М растворе нитрата натрия;
3. Рассчитайте растворимость гидроксида магния ( $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 6 \cdot 10^{-10}$ ): а) при ионной силе, равной нулю; б) в 0,05 М растворе хлорида калия;
4. Рассчитайте растворимость  $\text{AgI}$ : а) в насыщенном растворе; б) в 1 М растворе  $\text{NaNO}_3$ ;
5. Рассчитайте растворимость  $\text{PbI}_2$ : а) в насыщенном растворе; б) в 1 М растворе  $\text{NaNO}_3$ .
6. Сравните растворимость фосфата бария в дистиллированной воде и в растворе 0,01М  $\text{NaCl}$ .

### ***Расчет растворимости малорастворимых соединений в присутствии веществ, содержащих одноименный ион с осадком***

Рассмотрим случай, когда в насыщенном растворе один из ионов осадка находится в избытке. Растворимость рассчитывают как молярную концентрацию соли в растворе, то есть через равновесную концентрацию иона, находящегося в недостатке.

**Пример 7.** Рассмотрим на конкретном примере расчета растворимости фторида кальция в 0,1М растворе фторида натрия, если  $K_{S \text{ CaF}_2} = 4,0 \cdot 10^{-11}$ .



Пусть  $S$  — растворимость  $\text{CaF}_2$  в данных условиях, тогда  $S = [\text{Ca}^{2+}]$ . Однако концентрация фторид-ионов в растворе  $[\text{F}^{-}] = 2S + 0,1$ . Первое слагаемое показывает, какую концентрацию ионов создает фторид кальция, а второе — фторид натрия. Если  $S \ll 0,1$ , то  $[\text{F}^{-}] = 0,1$  моль/л, тогда

$$K_s = 0,1^2 \cdot S = 4 \cdot 10^{-11}; \quad S = 4 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Полученное значение растворимости подтверждает справедливость исходного приближения:  $S \sim 0,1$ . Сравним полученный результат с примером 3. Как видно, в присутствии одноименного иона растворимость понижается.

### Задачи для решения.

1. Рассчитайте растворимость  $\text{AgI}$  в 0,01 М растворе  $\text{KI}$ .
2. Рассчитайте растворимость  $\text{PbI}_2$  в 0,01 М растворе  $\text{KI}$ .
3. Рассчитать растворимость соли  $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  ( $K_s = 2 \cdot 10^{-8}$ ) в 0,2 М растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
4. К 100 мл насыщенного раствора  $\text{CaCO}_3$  добавили 1,75 мг  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Рассчитайте концентрацию ионов кальция в растворе.
5. Сколько молей фторида кальция растворяется в 100 мл раствора хлорида кальция концентрации 0,05 моль/л?
6. Сколько граммов бария содержится в растворе, если к 200 мл насыщенного раствора сульфата бария в воде прибавить 5 мл раствора сульфата натрия концентрации 0,50 моль/л?

### ***Расчет растворимости малорастворимых соединений при наличии конкурирующих процессов***

Растворимость осадков увеличивается в присутствии ионов или молекул, образующих с ионами осадка малодиссоциирующие соединения. Равновесные концентрации ионов в растворе над осадком уменьшаются и это приводит к растворению осадка в соответствии с константой равновесия  $K_s$ .

Влияние конкурирующих равновесий можно учесть, рассчитав доли форм ионов, входящих в состав осадка.

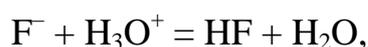
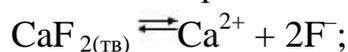
В общем случае растворимость осадка состава  $A_mB_n$  можно представить следующим образом:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_S}{m^m n^n (\alpha_A \gamma_A)^m (\alpha_B \gamma_B)^n}}$$

### **Влияние изменения кислотности среды на растворимость малорастворимого соединения**

**Пример 8.** Какая масса фторида кальция может раствориться в 100мл 0,1 М раствора соляной кислоты? Известно, что  $K_{a(\text{HF})} = 6,2 \cdot 10^{-4}$ .

На основании уравнений химических реакций



запишем  $[\text{Ca}^{2+}] = S$ , где  $S$  — растворимость соли в данных условиях, моль/л. Фторид-ион переходит в раствор (концентрация  $2S$ ) и образует кислотную форму HF. Поэтому  $2S = [\text{F}^-] + [\text{HF}] = C_{\text{F}}$ .

Концентрацию ионов водорода в растворе примем равной концентрации соляной кислоты, т. е. 0,1 моль/л. Равновесная концентрация фторид-ионов может быть представлена в  $K_S$  как  $C_{\text{F}} \times \alpha_{\text{F}}$ .

$$\alpha_{\text{F}} = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a} = 6,6 \cdot 10^{-3}$$

Таким образом, растворимость  $\text{CaF}_2$ :

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4(\alpha_{\text{F}})^2}} = 6,123 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

100 мл раствора содержат

$$S \times V \times M m(\text{CaF}_2) = 6,123 \cdot 10^{-3} \times 0,1 \times 78,0 = 0,0478 \text{ г.}$$

После сравнения с растворимостью фторида кальция в насыщенном растворе (пример 3) можно сделать вывод о том, что повышение кислотности раствора приводит к увеличению растворимости.

**Пример 9.** Рассчитать растворимость сульфита кальция в воде и в формиатном буферном растворе с рН 3,7.  $K_S = 3,2 \cdot 10^{-8}$ , для сернистой кислоты  $K_{a,1} = 1,58 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_{a,2} = 6,3 \cdot 10^{-8}$ .

В водном растворе:  $S = \sqrt{K_S} = 1,79 \cdot 10^{-4}$ .

В формиатном буферном растворе сульфит-ионы в значительной степени будут находиться в протонированных формах. Рассчитаем долю сульфит-иона в растворе над осадком при pH 3,7 ( $[H^+] = 2 \cdot 10^{-4}$ ).

$$\alpha_{SO_3^{2-}} = \frac{K_1 K_2}{[H]^2 + K_1 [H] + K_1 K_2} = 3,11 \cdot 10^{-4}.$$

$$S = \sqrt{\frac{K_s}{\alpha_{SO_3^{2-}}}} = 1,014 \cdot 10^{-2}.$$

Поскольку состав буферного раствора нам не был задан, мы можем учесть только изменение ионной силы получившегося раствора:

$$C_{Ca} = 10^{-2}, C_{HSO_3} = 1 \cdot 10^{-2}, C_{CO_3} = 1 \cdot 10^{-2}.$$

Отсюда ионная сила раствора  $I = 3 \cdot 10^{-2}$ , коэффициенты активности двухзарядных ионов  $\gamma_{Ca} = \gamma_{SO_3} = 0,52$ .

$$S = \sqrt{\frac{K_s}{\alpha_{SO_3^{2-}} \gamma_{Ca} \gamma_{SO_3^{2-}}}} = 2 \cdot 10^{-2}.$$

**Пример 10.** Рассчитайте pH количественного осаждения ионов бария в форме карбоната бария 0,5 М раствором карбоната аммония. (Осаждение ионов считается количественным, когда их концентрация в растворе составляет  $10^{-6}$  моль/л).  $K_s$  для карбоната бария  $4 \cdot 10^{-9}$ , константы диссоциации угольной кислоты:  $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$ .

Нам известно, что конечная концентрация ионов бария должна быть меньше  $10^{-6}$  моль/л и известна общая концентрация карбонат-ионов в растворе. (Фактором гидролиза карбоната аммония в данном случае пренебрегаем.)

Запишем ионное произведение  $[Ba] [CO_3] = [10^{-6}] [0,5 \alpha_{CO_3^{2-}}] = 4 \cdot 10^{-9}$ .

Отсюда вычисляем необходимое  $\alpha_{CO_3^{2-}}$ , которое зависит от кислотности раствора:

$$\alpha_{CO_3^{2-}} = 8 \cdot 10^{-3} = \frac{K_1 K_2}{[H]^2 + K_1 [H] + K_1 K_2}.$$

Решив квадратное уравнение, находим  $[H^+] = 0,575 \cdot 10^{-8}$ .

Для количественного осаждения бария pH должно быть больше 8,24.

### Задачи для решения.

1. Какова будет концентрация ионов  $Ca^{2+}$  в растворе по окончании осаждения действием  $(NH_4)_2C_2O_4$ , если конечная концентрация осадителя равна 0,01 М и осаждение ведется при следующих условиях: а) pH в

- конце осаждения равен 4; б) рН в конце осаждения равен 1. Для щавелевой кислоты  $K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$ .
2. Рассчитайте растворимость гидроксида магния ( $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 6 \cdot 10^{-10}$ ):
- при ионной силе, равной нулю;
  - в 0,05 М растворе хлорида калия;
  - рН количественного осаждения.
3. Рассчитайте рН полного (количественного) осаждения оксалата кальция 0,1 М раствором оксалата аммония. Для щавелевой кислоты  $K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$ .
4. Рассчитайте рН начала и полного (количественного) осаждения  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  из 0,01 М раствора  $\text{FeCl}_3$  (без учета конкурирующих равновесий комплексообразования).
5. При какой концентрации ионов магния начнёт выпадать осадок гидроксида магния из раствора, содержащего хлорид аммония концентрации 0,01 моль/л и аммиак концентрации 0,10 моль/л? Для  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$   $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .
6. Выпадет ли осадок фторида кальция из раствора, содержащего хлорид кальция концентрации 0,01 моль/л и фторид натрия концентрации 0,10 моль/л при рН 3?  $K_a(\text{HF}) = 6,6 \cdot 10^{-4}$ .
7. Какая масса карбоната бария растворится в 100 мл раствора, имеющего рН 7? Для угольной кислоты:  $K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$ .
8. Какова растворимость  $\text{CuS}$  в  $10^{-2}$  М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ? Константы диссоциации сероводородной кислоты  $K_1 = 6 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_2 = 1 \cdot 10^{-14}$ .
9. Выпадет ли осадок (если да, то насколько полное осаждение) при смешении 20 мл 0,01 М  $\text{CaCl}_2$  и 10 мл (0,03 М  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и 0,1 М  $\text{HCl}$ )? Константы диссоциации щавелевой кислоты  $K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$ .
10. Найти растворимость  $\text{BaCrO}_4$  в 5% уксусной кислоте.  
 $K_s(\text{BaCrO}_4) = 1,2 \cdot 10^{-10}$ . Для  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  ( $K_{a1} = 0,16$ ;  $K_{a2} = 3,2 \cdot 10^{-7}$ ). Для  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$ .
11. Произойдет ли количественное осаждение ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в виде  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  при смешении 20 мл 0,1 М  $\text{CaCl}_2$  при рН=3, и 20 мл 0,07 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ? Для фосфорной кислоты константы диссоциации  $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_3 = 1,26 \cdot 10^{-12}$ .

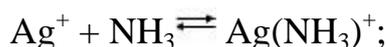
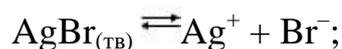
12. Рассчитать растворимость  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  в 0,1 М НСl.  $K_s(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 2,0 \cdot 10^{-29}$ ; для  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $K_{a1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_{a2} = 6,3 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_{a3} = 1,26 \cdot 10^{-13}$ .  
Для фосфорной кислоты константы диссоциации  $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_3 = 1,26 \cdot 10^{-12}$ .
13. Рассчитать растворимость соли  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  ( $K_s = 2,5 \cdot 10^{-13}$ ) в 0,1 М растворе хлористого аммония с учетом гидролиза  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и общей ионной силы раствора.  $\text{NH}_4\text{OH}$ :  $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ , константы диссоциации фосфорной кислоты:  $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_3 = 1,26 \cdot 10^{-12}$ .
14. Рассчитать растворимость соли  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  ( $K_s = 2,5 \cdot 10^{-13}$ ) в аммиачном буферном растворе состава 1М  $\text{NH}_4\text{OH}$  + 1М  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
15. Построить зависимость растворимости  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  от рН (в диапазоне рН от 0 до 14 через 0,5 единиц рН).  $K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$ ; для  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $K_{a1} = 5,6 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_{a2} = 5,4 \cdot 10^{-5}$ .
16. Построить зависимость растворимости  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$  от рН в диапазоне рН от 2 до 10 с интервалом 1.

### ***Влияние комплексообразования на растворимость малорастворимых соединений***

Следующий случай влияния конкурирующих равновесий — это образование одним из ионов осадка комплексных соединений.

**Пример 11.** Рассчитать растворимость бромида серебра в растворе аммиака концентрации 1 моль/л. Известно, что  $K_{s\text{AgBr}} = 5,3 \cdot 10^{-13}$ , для аммиачных комплексов серебра  $\beta_1 = 2,1 \cdot 10^3$ ,  $\beta_2 = 1,7 \cdot 10^7$ .

Запишем уравнения химических реакций, протекающих в системе:



Пусть  $S$  — растворимость бромида серебра в данных условиях в моль/л. Очевидно, что  $[\text{Br}^-] = S$ , а для серебра уравнение материального баланса выглядит следующим образом:

$$[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = S.$$

В свою очередь

$$[Ag^+] = S\alpha_0 = \frac{S}{1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2}.$$

После подстановок и простейших преобразований находим:

$$K_S = S^2\alpha_0 = \frac{S^2}{1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2}; \text{ откуда}$$

$$S = \sqrt{K_S(1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2)}.$$

Или в общем виде:  $S = \sqrt{\frac{K_S}{\alpha_{Ag^+}}}$

При расчетах примем, что равновесная концентрация аммиака совпадает с исходной 1 моль/л (справедливо, если принять, что растворимость соли мала). После вычислений получим, что

$$S = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Сравним полученный результат с растворимостью бромида серебра в насыщенном растворе (пример 2), как видно, при комплексообразовании растворимость увеличивается.

**Пример 12.** Растворится ли 0,143 г хлорида серебра в 10 мл 0,5 М раствора аммиака.  $K_S$  (Ag Cl)  $9,3 \cdot 10^{-10}$ , общие константы устойчивости аммиачных комплексов серебра  $\beta_1 = 2,1 \cdot 10^3$ ,  $\beta_2 = 1,7 \cdot 10^7$ .

Рассчитаем молекулярную массу хлорида серебра : 143. Допустим, осадок растворился; тогда общие концентрации ионов можно рассчитать  $C = \frac{m}{M \cdot m \times V}$ ,  $C_{Ag} = 0,1 \text{ М}$ ,  $C_{Cl} = 0,1 \text{ М}$ .  $C_{NH_3} = 0,5 \text{ М}$ . Вероятнее всего, преобладающей формой аммиачного комплекса в избытке лиганда будет комплекс  $MeL_2$ .

Из уравнения материального баланса по аммиаку следует:

$$[NH_3] = C_{NH_3} - 2C_{Ag} = 0,3 \text{ М.}$$

Рассчитаем долю не связанного в комплекс серебра:

$$\alpha_{Ag^+} = \frac{1}{1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2} = 6,53 \cdot 10^{-7},$$

Составим ионное произведение и сравним его с  $K_S$

$$(C_{Ag^+} \times \alpha_{Ag^+})[Cl^-] = 6,53 \times 10^{-9} \gg K_S.$$

Предположение правильное, осадок растворится.

### Задачи для решения.

1. Рассчитайте растворимость соли  $\text{PbI}_2$  в  $10^{-2}$  М растворе  $\text{NaOH}$ .  
Константы устойчивости гидроксокомплексов свинца:  $\beta_1 = 3,3 \cdot 10^7$ ,  $\beta_2 = 3,5 \cdot 10^9$ ,  $\beta_3 = 8,9 \cdot 10^{13}$ .
2. Рассчитать растворимость соли  $\text{PbF}_2$  ( $K_S = 2,7 \cdot 10^{-8}$ ) в ацетатном буферном растворе состава 0,08 М уксусной кислоты + 0,12 М ацетата натрия. Константы устойчивости ацетатных комплексов свинца  $\beta_1 = 4,8 \cdot 10^2$ ,  $\beta_2 = 1,2 \cdot 10^4$ ,  $\beta_3 = 3,0 \cdot 10^6$ ,  $\beta_4 = 3,8 \cdot 10^8$ . Константа диссоциации плавиковой кислоты  $6,6 \cdot 10^{-4}$ .
3. Рассчитайте растворимость  $\text{Cu(OH)}_2$  ( $K_S = 2,2 \cdot 10^{-20}$ ) в 0,1 М растворе аммиака. Константы устойчивости аммиачных комплексов меди:  $\beta_1 = 1,0 \cdot 10^4$ ,  $\beta_2 = 2,14 \cdot 10^7$ ,  $\beta_3 = 1,15 \cdot 10^{10}$ ,  $\beta_4 = 1,0 \cdot 10^{12}$ .
4. Рассчитайте растворимость фосфата алюминия в 0,5 М растворе  $\text{NaOH}$ . Константы устойчивости гидроксидных комплексов алюминия:  $\beta_1 = 1,0 \cdot 10^9$ ,  $\beta_2 = 7,24 \cdot 10^{17}$ ,  $\beta_3 = 1,0 \cdot 10^{27}$ ,  $\beta_4 = 3,2 \cdot 10^{32}$ , константы диссоциации фосфорной кислоты  $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_3 = 1,26 \cdot 10^{-12}$ .
5. Рассчитать растворимость фосфата цинка в сантимольярном растворе гидроксида калия. Константы устойчивости гидроксокомплексов цинка:  $\beta_1 = 2,0 \cdot 10^6$ ,  $\beta_2 = 1,55 \cdot 10^{11}$ ,  $\beta_3 = 2,0 \cdot 10^{14}$ ,  $\beta_4 = 5,0 \cdot 10^{17}$ , константы диссоциации фосфорной кислоты  $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_3 = 1,26 \cdot 10^{-12}$ .
6. Рассчитать растворимость фосфата железа в 0,1 М растворе фторида натрия. Константы устойчивости фторидных комплексов железа:  $\beta_1 = 1,0 \cdot 10^6$ ,  $\beta_2 = 5,5 \cdot 10^{10}$ ,  $\beta_3 = 5,5 \cdot 10^{13}$ ,  $\beta_4 = 5,5 \cdot 10^{15}$ ,  $\beta_5 = 1,26 \cdot 10^{16}$ . Константа диссоциации плавиковой кислоты  $6,6 \cdot 10^{-4}$ , константы диссоциации фосфорной кислоты  $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_3 = 1,26 \cdot 10^{-12}$ .
7. Рассчитать растворимость сульфида цинка в ацетатном буферном растворе состава 0,1 М ацетат натрия + 0,1 М уксусная кислота.

- $K_a=1,75 \cdot 10^{-5}$ . Константы устойчивости ацетатных комплексов цинка  $\beta_1=3,72 \cdot 10^1$ ,  $\beta_2=2,40 \cdot 10^2$ , константы диссоциации сероводорода  $K_1=6 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_2=1 \cdot 10^{-14}$ .
8. Рассчитать растворимость сульфида цинка в аммиачном буферном растворе состава 0,2 М  $\text{NH}_4\text{OH}$  + 0,05 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . . Константы устойчивости аммиачных комплексов цинка:  $\beta_1=1,5 \cdot 10^2$ ,  $\beta_2=2,7 \cdot 10^4$ ,  $\beta_3=5,5 \cdot 10^6$ ,  $\beta_4=5,0 \cdot 10^8$ , константа диссоциации аммиака  $1,8 \cdot 10^{-5}$ , константы диссоциации сероводорода  $K_1=6 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_2=1 \cdot 10^{-14}$ .
9. Растворится ли 0,1 г сульфида цинка в 10 мл 0,5 М раствора  $\text{NaOH}$ ? Константы устойчивости гидроксокомплексов цинка:  $\beta_1=2,0 \cdot 10^6$ ,  $\beta_2=1,55 \cdot 10^{11}$ ,  $\beta_3=2,0 \cdot 10^{14}$ ,  $\beta_4=5,0 \cdot 10^{17}$ , константы диссоциации сероводорода  $K_1=6 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_2=1 \cdot 10^{-14}$ .
10. Выпадет ли осадок фосфата меди, если к 1 мл раствора состава 0,2 М  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  + 4М  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  + 2М  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  добавить равный объем 0,2 М раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ? Константы устойчивости аммиачных комплексов меди:  $\beta_1=1,0 \cdot 10^4$ ,  $\beta_2=2,14 \cdot 10^7$ ,  $\beta_3=1,15 \cdot 10^{10}$ ,  $\beta_4=1,0 \cdot 10^{12}$ , константы диссоциации фосфорной кислоты:  $K_1=7,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2=6,3 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_3=1,26 \cdot 10^{-12}$ .
11. Рассчитайте растворимость  $\text{AgI}$  ( $K_s(\text{AgI}) = 9,98 \cdot 10^{-17}$ ): а) в 1 М растворе  $\text{NaNO}_3$ ; б) в 0,01 М растворе  $\text{KI}$ ; в) в 1М растворе аммиака.
12. Какой должна быть концентрация аммиака, чтобы при добавлении к 50 мл раствора нитрата серебра концентрации 0,02 моль/л равного объёма хлорида калия концентрации 0,02 моль/л осадок не выпал?
13. Рассчитайте растворимость  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_3$  в 0,1 М растворе Трилона Б (рН = 11,0).  $K_s(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2) = 6,03 \cdot 10^{-39}$ ;  $\beta(\text{BaY}) = 10^{7,78}$ ; для  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $K_{a1} = 7,6 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_{a3} = 4,4 \cdot 10^{-13}$ .
14. Построить зависимость растворимости оксалата кальция в 0,1 М растворе Трилона Б от рН среды (рН = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14).  $K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$ ; для  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $K_{a1} = 5,6 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_{a2} = 5,4 \cdot 10^{-5}$ ; для  $\text{H}_4\text{Y}$  ( $K_{a1} = 0,01$ ;  $K_{a2} = 0,0021$ ;  $K_{a3} = 6,9 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_{a4} = 5,5 \cdot 10^{-11}$ ).

**Приложение.**

**Таблица 1. Значения коэффициентов активности при разной ионной силе раствора**

<b>I</b>	<b>Значение <math>\gamma</math> при различных абсолютных зарядах ионов <math>z</math></b>			
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
0,0005	0,975	0,903	0,802	0,678
0,001	0,964	0,867	0,738	0,588
0,0025	0,945	0,803	0,632	0,455
0,005	0,924	0,74	0,54	0,35
0,01	0,898	0,66	0,445	0,255
0,025	0,85	0,545	0,325	0,155
0,05	0,84	0,5	0,21	0,062
0,1	0,81	0,44	0,16	0,037
0,2	0,8	0,41	0,14	0,028
0,3	0,81	0,42	0,14	0,032
0,4	0,82	0,45	0,17	0,042
0,5	0,84	0,5	0,21	0,062
0,6	0,87	0,56	0,27	0,098
0,7	0,89	0,63	0,36	0,16
0,8	0,92	0,72	0,48	0,27
0,9	0,96	0,83	0,66	0,48
1	0,99	0,96	0,91	0,85

Таблица 2. Произведения растворимости малорастворимых соединений

Элемент	Соединение	$K_s$	$-\lg K_s$
Ag	AgBr	$5,3 \cdot 10^{-14}$	13,28
	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$1,2 \cdot 10^{-12}$	11,09
	Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$3,5 \cdot 10^{-11}$	10,46
	AgCl	$9,33 \cdot 10^{-10}$	9,75
	AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	16,08
	AgNO <sub>2</sub>	$6,0 \cdot 10^{-4}$	3,22
	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$1,3 \cdot 10^{-20}$	19,89
	Ag <sub>2</sub> S	$2,0 \cdot 10^{-50}$	49,7
	Ag <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	$1,5 \cdot 10^{-14}$	13,82
	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,80
Al	Al(OH) <sub>3</sub> (Al <sup>3+</sup> , 3OH)*	$1 \cdot 10^{-33}$	33,0
	AlPO <sub>4</sub>	$5,75 \cdot 10^{-21}$	20,10
Ba	BaCO <sub>3</sub>	$4,0 \cdot 10^{-9}$	8,40
	BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-5}$	4,96
	BaF <sub>2</sub>	$1,1 \cdot 10^{-6}$	5,98
	Ba(OH) <sub>2</sub>	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,3
	Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$6 \cdot 10^{-30}$	29,22
	BaSO <sub>3</sub>	$8 \cdot 10^{-10}$	9,1
	BaSO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,97
Be	Be(OH) <sub>2</sub> (Be <sup>2+</sup> , 2OH)*	$6,3 \cdot 10^{-22}$	21,2
Ca	CaCO <sub>3</sub>	$3,8 \cdot 10^{-9}$	8,42
	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2,3 \cdot 10^{-9}$	8,64
	CaF <sub>2</sub>	$4,0 \cdot 10^{-11}$	10,40
	Ca(OH) <sub>2</sub> (Ca <sup>2+</sup> , 2OH)*	$5,5 \cdot 10^{-6}$	5,26
	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$2,0 \cdot 10^{-29}$	28,70
	CaSO <sub>3</sub>	$3,2 \cdot 10^{-8}$	7,5
	CaSO <sub>4</sub>	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,6
Cd	CdCO <sub>3</sub>	$1,0 \cdot 10^{-13}$	13,0
	CdC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$1,5 \cdot 10^{-8}$	7,8
	Cd(OH) <sub>2</sub> (Cd <sup>2+</sup> , 2OH)*	$2,2 \cdot 10^{-14}$	13,66
	Cd <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$2,51 \cdot 10^{-33}$	32,6
	CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	27,8
Co	CoCO <sub>3</sub>	$1,05 \cdot 10^{-10}$	9,98

	$\text{CoC}_2\text{O}_4$	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,2
	$\text{Co}(\text{OH})_2$ (голубая)	$6,3 \cdot 10^{-15}$	14,20
	$\text{Co}(\text{OH})_3$	$4 \cdot 10^{-45}$	44,4
	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,04 \cdot 10^{-31}$	30,69
	$\text{CoS } \alpha$	$4,0 \cdot 10^{-23}$	22,40
Cr	$\text{Cr}(\text{OH})_2$	$1,0 \cdot 10^{-20}$	20,0
	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ ( $\text{Cr}^{3+}$ , $3\text{OH}^-$ )*	$6,3 \cdot 10^{-31}$	30,20
	$\text{CrPO}_4$ (фиолетовый)	$1,0 \cdot 10^{-17}$	17,00
	$\text{CrPO}_4$ (зеленый)	$2,4 \cdot 10^{-23}$	22,62
Cu	$\text{CuBr}$	$5,25 \cdot 10^{-8}$	7,28
	$\text{CuCO}_3$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,6
	$\text{CuC}_2\text{O}_4$	$3 \cdot 10^{-8}$	7,5
	$\text{CuCl}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	6,92
	$\text{CuI}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,96
	$\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$	$7,4 \cdot 10^{-8}$	7,13
	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ ( $\text{Cu}^{2+}$ , $2\text{OH}^-$ )*	$2,2 \cdot 10^{-20}$	19,66
	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (малахит)	$1,7 \cdot 10^{-43}$	42,76
	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	$4,46 \cdot 10^{-37}$	36,35
	$\text{CuS}$	$6,3 \cdot 10^{-35}$	34,20
	$\text{Cu}_2\text{S}$	$2,5 \cdot 10^{-49}$	48,60
Fe	$\text{FeCO}_3$	$3,5 \cdot 10^{-11}$	10,46
	$\text{FeC}_2\text{O}_4$	$2 \cdot 10^{-7}$	6,7
	$\text{Fe}(\text{OH})_2$ ( $\text{Fe}^{2+}$ , $2\text{OH}^-$ )*	$8 \cdot 10^{-16}$	15,1
	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ ( $\text{Fe}^{3+}$ , $3\text{OH}^-$ )*	$6,3 \cdot 10^{-38}$	37,2
	$\text{FePO}_4$	$1,3 \cdot 10^{-30}$	29,89
	$\text{FeS}$	$5 \cdot 10^{-18}$	17,3
	$\text{FeS}_2$ ( $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{S}_2^{2+}$ )	$6,3 \cdot 10^{-31}$	30,2
Hg	$\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ( $\text{Hg}_2^{2+}$ , $2\text{Br}^-$ )	$5,8 \cdot 10^{-23}$	22,24
	$\text{Hg}_2\text{CO}_3$ ( $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ )	$8,9 \cdot 10^{-17}$	16,05
	$\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ( $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ )	$1 \cdot 10^{-13}$	13
	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ( $\text{Hg}_2^{2+}$ , $2\text{Cl}^-$ )	$1,3 \cdot 10^{-18}$	17,88
	$\text{Hg}_2\text{I}_2$ ( $\text{Hg}_2^{2+}$ , $2\text{I}^-$ )	$4,5 \cdot 10^{-29}$	28,35
	$\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$	$5,1 \cdot 10^{-41}$	40,29
	$\text{HgS}$	$4,0 \cdot 10^{-53}$	52,40
	$\text{Hg}_2\text{S}$ ( $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{S}^{2-}$ )	$1 \cdot 10^{-47}$	47

	Hg <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	1·10 <sup>-27</sup>	27
	Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	6,8·10 <sup>-7</sup>	6,17
Li	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4,0·10 <sup>-3</sup>	2,40
	LiF	1,7·10 <sup>-3</sup>	2,77
	LiOH	4·10 <sup>-2</sup>	1,4
	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3,2·10 <sup>-10</sup>	9,5
Mg	MgCO <sub>3</sub>	2,1·10 <sup>-5</sup>	4,67
	MgC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,5·10 <sup>-5</sup>	4,07
	MgF <sub>2</sub>	6,5·10 <sup>-9</sup>	8,19
	Mg(OH) <sub>2</sub>	6,0·10 <sup>-10</sup>	9,22
	Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1·10 <sup>-24</sup>	24,0
	MgSO <sub>3</sub>	3·10 <sup>-6</sup>	5,5
Mn	MnCO <sub>3</sub>	1,8·10 <sup>-11</sup>	10,74
	MnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5·10 <sup>-8</sup>	7,3
	Mn(OH) <sub>2</sub> (Mn <sup>2+</sup> , 2OH <sup>-</sup> )*	1,9·10 <sup>-13</sup>	12,72
	Mn(OH) <sub>3</sub>	1·10 <sup>-36</sup>	36
	Mn(OH) <sub>4</sub>	1·10 <sup>-56</sup>	56
	MnS (телесного цвета)	2,5·10 <sup>-10</sup>	9,60
Ni	NiCO <sub>3</sub>	1,3·10 <sup>-7</sup>	6,87
	NiC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4·10 <sup>-10</sup>	9,4
	Ni(OH) <sub>2</sub>	2,0·10 <sup>-15</sup>	14,89
	Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5,01·10 <sup>-31</sup>	30,3
	NiS	2,0·10 <sup>-28</sup>	27,70
Pb	PbBr <sub>2</sub>	9,1·10 <sup>-6</sup>	5,04
	PbCO <sub>3</sub>	7,5·10 <sup>-14</sup>	13,13
	PbC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4,8·10 <sup>-10</sup>	9,32
	PbCl <sub>2</sub>	1,6·10 <sup>-5</sup>	4,79
	PbF <sub>2</sub>	2,7·10 <sup>-8</sup>	7,57
	PbI <sub>2</sub>	1,1·10 <sup>-9</sup>	8,98
	Pb(OH) <sub>2</sub> (Pb <sup>2+</sup> , 2OH <sup>-</sup> ) *	5·10 <sup>-16</sup>	15,3
Pb	Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	7,9·10 <sup>-45</sup>	44,10
	PbS	2,5·10 <sup>-28</sup>	27,60
	PbSO <sub>4</sub>	1,6·10 <sup>-8</sup>	7,80
<i>Продолжение Таблицы</i>			
Sc	Sc(OH) <sub>3</sub>	2·10 <sup>-30</sup>	29,7

Sn	$\text{SnI}_2$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	5,08
	$\text{Sn(OH)}_2 (\text{Sn}^{2+}, 2\text{OH})^*$	$6,3 \cdot 10^{-27}$	26,20
	$\text{Sn(OH)}_4$	$1 \cdot 10^{-57}$	57
	$\text{SnS}$	$2,5 \cdot 10^{-27}$	26,6
Sr	$\text{SrCO}_3$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,96
	$\text{SrC}_2\text{O}_4$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	6,80
	$\text{SrF}_2$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	8,61
	$\text{Sr(OH)}_2$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	3,50
	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	$1 \cdot 10^{-31}$	31
	$\text{SrSO}_3$	$4 \cdot 10^{-10}$	9,4
	$\text{SrSO}_4$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,49
Zn	$\text{ZnCO}_3$	$1,45 \cdot 10^{-11}$	10,84
	$\text{ZnC}_2\text{O}_4$	$2,75 \cdot 10^{-8}$	7,56
	$\text{Zn(OH)}_2 (\text{Zn}^{2+}, 2\text{OH})^*$	$1,2 \cdot 10^{-17}$	16,92
	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	$9,1 \cdot 10^{-36}$	35,04
	$\text{ZnS}$	$1,6 \cdot 10^{-26}$	25,80

\*При полной диссоциации

**Ответы.****Задачи на стр. 5:**

1. Масса 0,83 г.
2. Масса  $3 \cdot 10^{-2}$  г.
3. Масса 0,374 г.
4.  $1,1 \cdot 10^{-9}$ .
5.  $K_s = 2,5 \cdot 10^{-5}$ .
6. Растворимость  $5,61 \cdot 10^{-7}$  моль/л, масса  $3,38 \cdot 10^{-5}$ .
7.  $K_S = 2^2 S^3 = 1,09 \cdot 10^{-12}$ .

**Задачи на стр.8:**

1. а)  $2,45 \cdot 10^{-2}$  моль/л, б)  $2,88 \cdot 10^{-2}$  моль/л.
2. а)  $6,86 \cdot 10^{-5}$  моль/л, б)  $1,04 \cdot 10^{-4}$  моль/л.
3. а)  $5,3 \cdot 10^{-4}$  моль/л, б)  $7,52 \cdot 10^{-4}$  моль/л.
4. а)  $9,1 \cdot 10^{-9}$  моль/л, б)  $9,2 \cdot 10^{-9}$  моль/л.
5. а)  $6,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л, б)  $9,2 \cdot 10^{-4}$  моль/л.
6.  $5,61 \cdot 10^{-7}$  моль/л и  $9,95 \cdot 10^{-7}$  моль/л.

**Задачи на стр. 9:**

1.  $1,03 \cdot 10^{-14}$  моль/л.
2.  $2,64 \cdot 10^{-4}$  моль/л (с учетом ионной силы раствора).
3.  $4,78 \cdot 10^{-3}$  моль/л.
4.  $2,05 \cdot 10^{-5}$  моль/л.
5.  $2,7 \cdot 10^{-6}$  моля.
6. Масса бария  $0,914 \cdot 10^{-6}$  г.

**Задачи на стр. 11 - 12:**

1. а)  $[Ca^{2+}] = 6,57 \cdot 10^{-7}$  моль/л, б)  $[Ca^{2+}] = 1,19 \cdot 10^{-3}$  моль/л.
2. а)  $5,3 \cdot 10^{-4}$  моль/л, б)  $7,52 \cdot 10^{-4}$  моль/л, в) рН = 12,39.
3. рН  $\geq 2,66$ .
4. рН начала осаждения 2,19; полного осаждения 3,60.
5.  $[OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-4}$ ,  $[Mg^{2+}] \geq 1,85 \cdot 10^{-2}$ .
6. Ионное произведение  $0,158 \cdot 10^{-4}$ , осадок выпадет.
7. Растворимость  $3,23 \cdot 10^{-3}$  моль/л, масса 0,0637 г.
8. Доля формы сульфид-иона  $1,5 \cdot 10^{-18}$ , растворимость  $6,48 \cdot 10^{-9}$  моль/л.

9. Ионное произведение  $2,2 \cdot 10^{-7}$ , осадок выпадет;  $[Ca^{2+}] = 7 \cdot 10^{-5}$  моль/л – осадение не будет полным.
10. Растворимость  $1,21 \cdot 10^{-3}$  моль/л.
11. Доля фосфат-иона  $7 \cdot 10^{-14}$ , ионное произведение  $7,4 \cdot 10^{-34}$ , осадок не выпадет.
12. Доля фосфат-иона  $3,4 \cdot 10^{-19}$ . Растворимость более 10 моль/л, то есть не ограничена химическими равновесиями.
13. Растворимость  $1,76 \cdot 10^{-1}$  моль/л; с учетом изменения ионной силы раствора за счет растворения осадка ( $I = 0,4 \text{ М}$ )  $S = 1,76 \cdot 10^{-1}$  моль/л.
14.  $S = 5,38 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

### Задачи на стр. 14 – 16.

1. Растворимость 0,294 моль/л.
2. Растворимость  $8,38 \cdot 10^{-2}$  моль/л.
3. Доля ионов меди  $8,4 \cdot 10^{-9}$ , растворимость  $1,47 \cdot 10^{-6}$  моль/л.
4. В этих условиях растворимость соли не ограничена химическими равновесиями.
5.  $S = 2,6 \cdot 10^{-2}$  моль/л.
6. Доля фосфат-иона  $1,375 \cdot 10^{-5}$ , доля ионов железа  $1,38 \cdot 10^{-12}$ ; растворимость  $2,62 \cdot 10^{-7}$  моль/л; с учетом ионной силы раствора (0,1 М) растворимость  $1,637 \cdot 10^{-6}$  моль/л.
7.  $S = 4,73 \cdot 10^{-7}$  моль/л, с учетом ионной силы раствора  $S = 1,074 \cdot 10^{-6}$  моль/л.
8.  $S = 2,78 \cdot 10^{-8}$  моль/л.
9. Доля ионов  $Zn^{2+}$   $2 \cdot 10^{-14}$ , ионное произведение  $1,8 \cdot 10^{-17}$ , осадок не растворится.
10. Ионное произведение  $5,7 \cdot 10^{-50}$ , осадок не выпадет.

**Ответы.****Задачи на стр. 5:**

1. Масса 0,83 г.
2. Масса  $3 \cdot 10^{-2}$  г.
3. Масса 0,374 г.
4.  $1,1 \cdot 10^{-9}$ .
5.  $K_s = 2,5 \cdot 10^{-5}$ .
6. Растворимость  $5,61 \cdot 10^{-7}$  моль/л, масса  $3,38 \cdot 10^{-5}$ .
7.  $K_s = 2^2 S^3 = 1,09 \cdot 10^{-12}$ .

**Задачи на стр.8:**

1. а)  $2,45 \cdot 10^{-2}$  моль/л, б)  $2,88 \cdot 10^{-2}$  моль/л.
2. а)  $6,86 \cdot 10^{-5}$  моль/л, б)  $1,04 \cdot 10^{-4}$  моль/л.
3. а)  $5,3 \cdot 10^{-4}$  моль/л, б)  $7,52 \cdot 10^{-4}$  моль/л.
4. а)  $9,1 \cdot 10^{-9}$  моль/л, б)  $9,2 \cdot 10^{-9}$  моль/л.
5. а)  $6,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л, б)  $9,2 \cdot 10^{-4}$  моль/л.
6.  $5,61 \cdot 10^{-7}$  моль/л и  $9,95 \cdot 10^{-7}$  моль/л.

**Задачи на стр. 9:**

1.  $1,03 \cdot 10^{-14}$  моль/л.
2.  $2,64 \cdot 10^{-4}$  моль/л (с учетом ионной силы раствора).
3.  $4,78 \cdot 10^{-3}$  моль/л.
4.  $2,05 \cdot 10^{-5}$  моль/л.
5.  $2,7 \cdot 10^{-6}$  моля.
6. Масса бария  $0,914 \cdot 10^{-6}$  г.

**Задачи на стр. 11 - 12:**

1. а)  $[Ca^{2+}] = 6,57 \cdot 10^{-7}$  моль/л, б)  $[Ca^{2+}] = 1,19 \cdot 10^{-3}$  моль/л.
2. а)  $5,3 \cdot 10^{-4}$  моль/л, б)  $7,52 \cdot 10^{-4}$  моль/л, в) pH = 12,39.
3.  $pH \geq 2,66$ .
4. pH начала осаждения 2,19; полного осаждения 3,60.
5.  $[OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-4}$ ,  $[Mg^{2+}] \geq 1,85 \cdot 10^{-2}$ .
6. Ионное произведение  $0,158 \cdot 10^{-4}$ , осадок выпадет.
7. Растворимость  $3,23 \cdot 10^{-3}$  моль/л, масса 0,0637 г.
8. Доля формы сульфид-иона  $1,5 \cdot 10^{-18}$ , растворимость  $6,48 \cdot 10^{-9}$  моль/л.

9. Ионное произведение  $2,2 \cdot 10^{-7}$ , осадок выпадет;  $[Ca^{2+}] = 7 \cdot 10^{-5}$  моль/л – осаждение не будет полным.
10. Растворимость  $1,21 \cdot 10^{-3}$  моль/л.
11. Доля фосфат-иона  $7 \cdot 10^{-14}$ , ионное произведение  $7,4 \cdot 10^{-34}$ , осадок не выпадет.
12. Доля фосфат-иона  $3,4 \cdot 10^{-19}$ . Растворимость более 10 моль/л, то есть не ограничена химическими равновесиями.
13. Растворимость  $1,76 \cdot 10^{-1}$  моль/л; с учетом изменения ионной силы раствора за счет растворения осадка ( $I = 0,4$  М)  $S = 1,76 \cdot 10^{-1}$  моль/л.
14.  $S = 5,38 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

### Задачи на стр. 15 – 16.

1. Растворимость  $0,294$  моль/л.
2. Растворимость  $8,38 \cdot 10^{-2}$  моль/л.
3. Доля ионов меди  $8,4 \cdot 10^{-9}$ , растворимость  $1,47 \cdot 10^{-6}$  моль/л.
4. В этих условиях растворимость соли не ограничена химическими равновесиями.
5.  $S = 2,6 \cdot 10^{-2}$  моль/л.
6. Доля фосфат-иона  $1,375 \cdot 10^{-5}$ , доля ионов железа  $1,38 \cdot 10^{-12}$ ; растворимость  $2,62 \cdot 10^{-7}$  моль/л; с учетом ионной силы раствора ( $0,1$  М) растворимость  $1,637 \cdot 10^{-6}$  моль/л.
7.  $S = 4,73 \cdot 10^{-7}$  моль/л, с учетом ионной силы раствора  $S = 1,074 \cdot 10^{-6}$  моль/л.
8.  $S = 2,78 \cdot 10^{-8}$  моль/л.
9. Доля ионов  $Zn^{2+}$   $2 \cdot 10^{-14}$ , ионное произведение  $1,8 \cdot 10^{-17}$ , осадок не растворится.
10. Ионное произведение  $5,7 \cdot 10^{-50}$ , осадок не выпадет.
11. б)  $1,1 \cdot 10^{-8}$  моль/л; в)  $4 \cdot 10^{-5}$  моль/л.
12.  $0,2$  моль/л
13.  $7,35 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

## Оглавление

Равновесия в насыщенных растворах малорастворимых соединений.....	3
Задачи для решения.....	5
Влияние ионной силы раствора на растворимость.....	6
Задачи для решения.....	8
Расчет растворимости малорастворимых соединений в присутствии веществ, содержащих одноименный ион с осадком.....	8
Задачи для решения.....	9
Расчет растворимости малорастворимых соединений при наличии конкурирующих процессов.....	9
Влияние изменения кислотности среды на растворимость малорастворимого соединения.....	10
Задачи для решения.....	11
Влияние комплексообразования на растворимость малорастворимых соединений.....	13
Задачи для решения.....	15
Приложение.....	17
Таблица 1. Значения коэффициентов активности при разной ионной силе раствора.....	17
Таблица 2. Произведения растворимости малорастворимых соединений.....	18
Ответы.....	24