

УДК 541.8:548.48

## РЕШЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ ТЕОРИИ РАСТВОРИМОСТИ В ОБЩЕМ ВИДЕ

ЖУКОВА Л. А., РАЧИНСКИЙ В. В.

(Кафедра прикладной атомной физики и радиохимии)

Несмотря на большой интерес химиков к изучению растворимости [1—15], решение некоторых важных для практики задач в общем виде в ряде случаев отсутствует, что отражается на смежных науках. Например, в общей, неорганической и аналитической химии некоторые задачи из-за отсутствия общих математических формул решаются арифметическим путем [1, 5, 9, 11].

В практических и дидактических целях целесообразно перевести все физико-химические расчеты на общие физические формулы. Частично это осуществляется в данной работе.

### Общая формула для расчета ионной силы раствора электролита с заданной молярной концентрацией

Пусть приготовлен раствор сильного электролита  $A_{z_2/s}B_{z_1/s}$  с заданной молярной концентрацией  $c$ . Ионная сила этого раствора в исходном виде выражается формулой

$$I = \frac{1}{2}(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2), \quad (1)$$

где  $c_1$  и  $c_2$  — молярные концентрации ионов  $A^{z_1+}$  и  $B^{z_2-}$ ;  $z_1$  и  $z_2$  — заряды ионов;  $s$  — общий наибольший делитель для  $z_1$  и  $z_2$ .

Так как

$$c_1 = \frac{z_2}{s} c, \quad c_2 = \frac{z_1}{s} c, \quad (2)$$

то, подставляя (2) в (1), получим искомую формулу, связывающую ионную силу раствора с молярной концентрацией электролита

$$I = \frac{1}{2s}(z_1 + z_2) z_1 z_2 c. \quad (3)$$

### Общий вид зависимости растворимости электролита от произведения активностей

Между произведением активности и растворимостью электролита имеется функциональная связь. Впервые она была рассмотрена, к сожалению, в недостаточно строгой форме в работах Н. А. Тананаева [14, 15] и Е. Познера [3].

В качестве исходного берем следующее уравнение для произведения активностей соли типа  $A_{z_2/s}B_{z_1/s}$

$$L_a = f_{\pm}^{(z_1+z_2)/s} c_1^{z_2/s} c_2^{z_1/s}, \quad (4)$$

где  $c_1$  и  $c_2$  — равновесные ионные (молярные) концентрации катиона и аниона в насыщенном растворе данного электролита — ионные раст-

воримости;  $f_{\pm}$  — средний молярный коэффициент активности электролита.

Связь  $c_1$  и  $c_2$  с  $c$  выражается соотношениями (2). Подставляя (2) в (4), получим формулу, выражающую зависимость молярной растворимости электролита от произведения активностей:

$$c = sL_a^{s/(z_1+z_2)} / f_{\pm} z_1^{z_1/(z_1+z_2)} z_2^{z_2/(z_1+z_2)}. \quad (5)$$

Используя (2), можно получить также зависимости ионных растворимостей от произведения активностей:

$$c_1 = L_a^{s/(z_1+z_2)} / f_{\pm} \left( \frac{z_1}{z_2} \right)^{z_1/(z_1+z_2)}. \quad (6)$$

$$c_2 = L_a^{s/(z_1+z_2)} / f_{\pm} \left( \frac{z_2}{z_1} \right)^{z_2/(z_1+z_2)}. \quad (7)$$

Для труднорастворимых электролитов, удовлетворяющих условию  $f_{\pm} \approx 1$  и  $L_a \approx L_p$  (произведение растворимости), получаем более простые формулы

$$c = sL_p^{s/(z_1+z_2)} / z_1^{z_1/(z_1+z_2)} z_2^{z_2/(z_1+z_2)}, \quad (8)$$

$$c_1 = \left( \frac{z_2}{z_1} \right)^{z_1/(z_1+z_2)} L_p^{s/(z_1+z_2)}, \quad (9)$$

$$c_2 = \left( \frac{z_1}{z_2} \right)^{z_2/(z_1+z_2)} L_p^{s/(z_1+z_2)}. \quad (10)$$

Формулы (9) и (10) были приведены в работах Н. А. Тананаева [14, 15]. Они являются частным случаем общих формул (6) и (7).

### Зависимость ионной силы насыщенного раствора электролита от произведения активностей

Для получения данной зависимости подставим (5) в (3). Тогда

$$I_{нас} = \frac{1}{2f_{\pm}} (z_1 + z_2) z_1^{z_2/(z_1+z_2)} z_2^{z_1/(z_1+z_2)} L_a^{s/(z_1+z_2)}. \quad (11)$$

### Критерий для условия $L_a \approx L_p$

Поставим задачу найти критериальные значения ионной силы, молярной растворимости и произведения активностей, при которых  $L_a \approx L_p$ .

Так как  $L_a \approx L_p$  для сильно разбавленных растворов, то для оценки коэффициента активности можно использовать предельную формулу Дебая — Гюккеля, полагая  $\gamma_{\pm} = f_{\pm}$ :

$$\lg f_{\pm} = -0,5z_1z_2 \sqrt{I}. \quad (12)$$

Эта формула справедлива при  $I < 0,01$ . Необходимо условиться о критериальном  $f_{\pm,кр}$ , при котором  $f_{\pm}$  в (4) можно принять за единицу и  $L_a \approx L_p$ . Возьмем  $f_{\pm,кр} = 0,99$ . Из (12) имеем

$$I_{кр} = \frac{4(\lg f_{\pm,кр})^2}{z_1^2 z_2^2} = \frac{8 \cdot 10^{-5}}{z_1^2 z_2^2} \quad (13)$$

Из (3) получим

$$c_{кр} = \frac{2I_{кр}s}{(z_1 + z_2) z_1 z_2}, \quad (14)$$

из (11) — соответственно

$$L_{p,кр} = \left[ \frac{2I_{кр}}{(z_1 + z_2) z_1^{z_2/(z_1+z_2)} / z_2^{z_1/(z_1+z_2)}} \right]^{(z_1+z_2)/s}. \quad (15)$$

В таблице приведены приближенные (по порядку величины) значения  $I_{кр}$ ,  $c_{кр}$  и  $L_{р,кр}$  для разных стехиометрических формул состава электролитов. Значения  $I_{кр}$ ,  $c_{кр}$  и  $L_{р,кр}$  дают приближенную верхнюю границу значений этих величин, при которых  $L_a \approx L_p$ . Это условие соблюдается только для труднорастворимых электролитов. Обычно к последним относят соединения, у которых растворимость менее 0,01 М.

Критериальные значения (верхние границы) ионной силы, растворимости и произведения растворимости, при которых соблюдается приближенное равенство  $L_a \approx L_p$ .

Формула соединения	$z_1$	$z_2$	$s$	$\frac{z_1 + z_2}{s}$	$I_{кр}$	$c_{кр}, M$	$L_{р,кр}$
AB	1	1	1	2	$10^{-4}$	$10^{-4}$	$10^{-14}$
AB	2	2	2	2	$5 \cdot 10^{-6}$	$10^{-6}$	$10^{-12}$
AB	3	3	3	2	$10^{-6}$	$10^{-7}$	$10^{-15}$
AB <sub>2</sub>	2	1	1	3	$2 \cdot 10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-15}$
A <sub>2</sub> B	1	2	1	3	$2 \cdot 10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-15}$
AB <sub>3</sub>	3	1	1	4	$10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$10^{-22}$
A <sub>3</sub> B	1	3	1	4	$10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$10^{-22}$
A <sub>2</sub> B <sub>3</sub>	3	2	1	5	$2 \cdot 10^{-6}$	$10^{-7}$	$10^{-33}$
A <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	2	3	1	5	$2 \cdot 10^{-6}$	$10^{-7}$	$10^{-33}$

Можно было бы классифицировать растворимость электролитов по рассматриваемому признаку  $L_a \approx L_p$  и соответственно выделить такую их группу, для которой с достаточным для практики приближением можно использовать в физико-химических расчетах произведение растворимости  $L_p$ . Как правило (это видно из таблицы), коэффициентом активности пренебрегать нельзя даже для сильно разбавленных растворов с ионной силой более  $10^{-4} \div 10^{-6}$  с концентрациями более  $10^{-4} \div 10^{-7}$  М и для насыщенных растворов электролитов с произведением растворимости более  $10^{-14} \div 10^{-33}$  (в зависимости от формулы соединения).

### Расчет совместной растворимости электролитов

Пусть имеется насыщенный раствор двух 1,1-электролитов, находящийся в равновесии с двумя электролитами в твердой фазе. Предположим, что оба электролита имеют общий анион. Необходимо найти ионные растворимости двух катионов и общего аниона.

Составим систему уравнений:

$$L_{a,1} = f_{\pm,1}^2 c_{1,1} c_2, \quad (16)$$

$$L_{a,2} = f_{\pm,2}^2 c_{1,2} c_2, \quad (17)$$

$$c_{1,1} + c_{1,2} = c_2, \quad (18)$$

где  $c_{1,1}$  и  $c_{1,2}$  — ионные растворимости катионов;  $c_2$  — ионная растворимость общего аниона.

Получено следующее решение этой системы:

$$c_2 = \left[ (L_{a,1} / f_{\pm,1}^2) + (L_{a,2} / f_{\pm,2}^2) \right]^{1/2}, \quad (19)$$

$$c_{1,1} = L_{a,1} / f_{\pm,1}^2 \left[ (L_{a,1} / f_{\pm,1}^2) + (L_{a,2} / f_{\pm,2}^2) \right]^{-1/2}, \quad (20)$$

$$c_{1,2} = L_{a,2} / f_{\pm,2}^2 \left[ (L_{a,1} / f_{\pm,1}^2) + (L_{a,2} / f_{\pm,2}^2) \right]^{-1/2}. \quad (21)$$

Сравним это решение с решением для одного растворенного электролита, образованного одновалентными ионами. Из (4) получим

$$c_1 = c_2 = (L_{a,1} / f_{\pm}^2)^{1/2}. \quad (22)$$

Сравнение (19) и (22) показывает, что в присутствии второго электролита увеличивается концентрация аниона в насыщенном растворе на величину

$$\Delta c_2 = [(L_{a, 1/f_{\pm, 1}^2}) + (L_{a, 2/f_{\pm, 2}^2})]^{1/2} - (L_{a, 1/f_{\pm, 1}^2})^{1/2}. \quad (23)$$

Концентрации же катионов уменьшаются по сравнению с таковыми при раздельном растворении каждого из электролитов, например,

$$\Delta c_{1,1} = L_{a, 1/f_{\pm, 1}^2} [(L_{a, 1/f_{\pm, 1}^2}) + (L_{a, 2/f_{\pm, 2}^2})]^{1/2} - (L_{a, 1/f_{\pm, 1}^2})^{1/2}. \quad (24)$$

Решение (19) — (21) обобщается на любое число растворенных электролитов:

$$c_2 = \left[ \sum_{i=1}^i (L_{a, i/f_{\pm, i}^2}) \right]^{1/2}, \quad (25)$$

$$c_{1, i} = L_{a, i/f_{\pm, i}^2} \left[ \sum_{i=1}^i (L_{a, i/f_{\pm, i}^2}) \right]^{1/2}. \quad (26)$$

Случай образования растворов равновалентными ионами сводится через общий наибольший делитель  $s$  к случаю для одновалентных ионов. Математический анализ случаев совместного растворения электролитов с равновалентными ионами представляет большие трудности, так как при этом необходимо решать уравнения более высоких степеней. В принципе может быть получено в общем виде решение любой задачи растворения смесей не реагирующих электролитов.

Полученные результаты рекомендуется использовать в физико-химических расчетах, в учебной и справочной литературе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеевский В. Н. Курс аналитической химии. М., Госхимиздат, 1958. — 2. Аносов В. Я. О соотношении между изотермами растворимости в тройных невязимых системах при разных способах выражения концентраций. «Журн. общ. хим.», 1969, т. 39, № 8, с. 1657—1664. — 3. Ахумов Е. И., Спиро Н. С. О закономерностях изменения растворимости. «Журн. общ. хим.», 1950, т. 20, с. 201—207; 1951, т. 21, с. 46—57. — 4. Бабко А. К. Растворимость осадков в присутствии общих и посторонних ионов. «Журн. аналит. хим.», 1952, т. 7, № 1, с. 3—13. — 5. Батлер Дж. Н. Ионные равновесия. Математическое описание. Л. «Химия», 1973. — 6. Здановский А. Б. Галургия. Л., «Химия», 1972. — 7. Капустинский А. Ф. Производство растворимости и его значение в общей и аналитической химии. «Журн. прикл. хим.», 1973, т. 16, № 1—2, с. 50—56. — 8. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов. Л., «Химия», 1973. — 9. Крешков А. П. Основы аналитической химии. т. I—III. М., «Химия», 1970. — 10. Михайлов А. С. Аналитическое исследование областей существования мало-

растворимых твердых фаз по уравнениям произведений растворимости. В сб.: Физич. хим. растворов. М., «Химия», 1972, с. 59—64. — 11. Надеинский Б. П. Теорет. обоснования и расчеты в аналит. хим. М., «Высшая школа», 1959. — 12. Поддымов В. П. О расчете констант устойчивости по данным растворимости. «Журн. физ. хим.», 1973, т. 47, № 7, с. 1883—1884. — 13. Познер Е. Вычисление концентраций насыщенного раствора двух малорастворимых солей, имеющих общий ион. «Журн. физ. хим.», 1936, т. 6, № 8, с. 1101—1107; 1946, т. 20, № 2, с. 213—220; 1947, т. 21, № 3, с. 377—395; 1947, т. 21, № 7, с. 863—870; 1947, т. 21, № 12, с. 1471—1486. — 14. Тананаев Н. А. К теории произведения растворимости. «Журн. прикл. хим.», 1935, т. 8, № 2, с. 346—351; 1935, т. 8, № 8, с. 1076—1078; 1936, т. 9, № 11, с. 2055—2057; 1937, т. 10, № 2, с. 340—359; 1937, т. 10, № 6, с. 1102—1111; 1939, т. 12, № 8, с. 1229—1240. — 15. Тананаев Н. А. Правило рядов (к проблеме твердых фаз в аналитической химии). «Успехи химии», 1941, т. 10, № 5, с. 621—632.

Статья поступила 10 марта 1977 г.

#### SUMMARY

The deduction of physicochemical calculating formulae for the theory of electrolyte solubility is presented; the general formula for calculating the ion force by the given molar concentration of the electrolyte solution; the formula of dependence of electrolyte solubility on activities product; the formula of dependence of the ion force of the saturated electrolyte solution on activities product; criteria for  $L_a \approx L_p$  condition of the formula for calculating simultaneous solubility of the electrolytes.