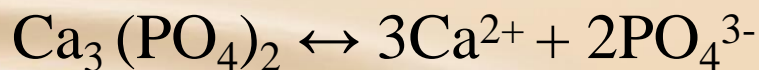


## № 12 Дәріс

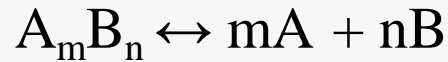
**Гетерогенді тепе-теңдік. Ерігіштік  
көбейтіндісі. Тұнбаның ерігіштігі.  
Ерігіштікке әртүрлі факторлардың  
әсері.**

## Гетерогенді жүйелердегі константа - ерігіштік көбейтіндісі

Аналитикалық химияда гетерогенді жүйелердің ролі зор. Гетерогенді жүйе тепе-теңдіктегі аз еритін қосылыстар (тұнба) мен оның қаныққан ерітіндісінен тұрады, яғни жүйе - әртекті. Гетерогенді жүйелер сапалық талдауда, бір затты екінші заттан бөлуде, гравиметрлік сандық талдауда, тұндырып титрлеуде және т.б процестерде қолданылады. Мынадай гетерогенді жүйені қарастырайық:



Сонда тұрақты температурада қаныққан ерітіндінің активті концентрацияларының көбейтіндісі термодинамикалық ерігіштік көбейтіндісін (ерігіштік көбейтіндісі ЕК) береді:




$$EK^T = K_S^0 = \frac{a_A^m \cdot a_B^n}{a_{A_m B_n}}$$

бұл жердегі, тұнба үшін  $a_{A_m B_n} = 1$


$$K_S^0 = a_A^m \cdot a_B^n$$

Ерігіштік көбейтінді ұғымын 1889ж В. Нернст ұсынған, IUPAC ережесі бойынша әдебиеттерде ерігіштік көбейтіндісі түрлі белгіленеді, мысалы: қазақ тіліндегі әдебиеттерде ЕК, орыс тіліндегі әдебиеттерде ПР, ағылшын тіліндегі әдебиеттерде  $K_S$ , неміс тіліндегі әдебиеттерде  $K_L$  т.б. Көптеген аз еритін қосылыстардың термадинамикалық  $K_S^0$  тұрақты шама және анықтамаларда беріледі.



Реальды жағдайда ( $I \neq 0$ ) гетерогенді жүйе концентрациялық ерігіштік көбейтіндісі арқылы өрнектеледі:

$$K_S = [A]^m \cdot [B]^n$$



Егер тұнба түзілу барысында бөгде (протолиттік, комплекс түзілу..) реакциялар орындалса шартты ерігіштік көбейтіндісі қолданылады:

$$K_S' = C_A^m \cdot C_B^n$$

## Константалар арасындағы байланыс

Концентрациялық ерігіштік көбейтіндісі	Шартты ерігіштік көбейтіндісі
$K_S = \frac{K_S^0}{f_A^m \cdot f_B^n}$	$K_S' = \frac{K_S}{a_A^m \cdot a_B^n}$

Егер  $f=1$  болса,  $K_S = K_S^0$ ; неғұрлым  $f \ll 1$  кіші болса,  $K_S$  мәні артады.

# Тұнба түзілу жағдайы

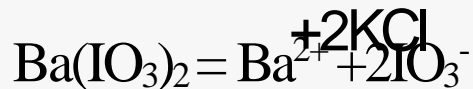
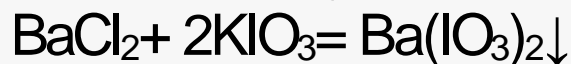
Егер реакция барысында қосылыстардың құрамындағы иондар концентрациясын ескере отырып иондық көбейтіндіні (ИК) анықтауға болады. Ерігіштік көбейтіндісі мен иондық көбейтіндіні салыстыра отырып жүйеде тұнба түзілу, түзілмеу шартын біле аламыз. Тұнбаның түзілу ионның концентрациясына, ортаның қышқылдылығына да байланысты.

Егер	$ИК < K_s^0$	Тұнба түзілмейді
	$ИК > K_s^0$	Аса қанық тұнба түзіледі
	$ИК = K_s^0$	Тепе-теңдік жағдайдағы тұнба түзіледі

Бер:  $K_S^0 (\text{Ba}(\text{IO}_3)_2) = 1,5 \cdot 10^{-9}$   
10,0 мл  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{BaCl}_2$   
+ 10,0 мл  $2,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{KIO}_3$

т/к: ↓ түзіле ме - ?

Шешуі:



І берілмеген, сондықтан  $K_S^0 \approx K_S$

$$K_S (\text{Ba}(\text{IO}_3)_2) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{IO}_3^-]^2 = 1,5 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{ИК} = C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C^2(\text{IO}_3^-)$$

$$C(\text{Ba}^{2+}) = \frac{10,0 \cdot 1,0 \cdot 10^{-3}}{20} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$C(\text{IO}_3^-) = \frac{10,0 \cdot 2,0 \cdot 10^{-3}}{20} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$


$$\text{ИК} = C(\text{Ba}^{2+}) \cdot C^2(\text{IO}_3^-) = (5 \cdot 10^{-4}) \cdot (1 \cdot 10^{-3})^2 = 5 \cdot 10^{-10}$$

ИК	$K_S^0$
$5 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$


$$\text{ИК} < K_S^0$$

↓ түзілмейді.





○ Егер ерітіндіде бірнеше ион тұнбаға түсетін болса, олардың тұнбаға түсу реттілігі ерігіштік көбейтіндісіне байланысты болады. Бұл құбылыс бөлшектік (фракционды) тұндыру деп аталады. Мысалы, құрамында концентрациялары бірдей  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  иондарына  $Na_2SO_4$  реактивімен әрекеттестіргенде, алдымен  $BaSO_4(K_s^0 = 1,1 \cdot 10^{-10})$ , сосын  $CaSO_4(K_s^0 = 2,5 \cdot 10^{-5})$ , яғни ерігіштік көбейтіндісі төмен қосылыс алдымен тұнбаға түседі.



○ Егер қосылыстың концентрациясы берілмесе, жүйедеге **ион концентрациясы  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л** тең жағдайда тұнба толық түзілді деп есептеледі.



○ Тұнбаның түзілуіне себепші фактордың бірі - **ортаның қышқылдылығы**

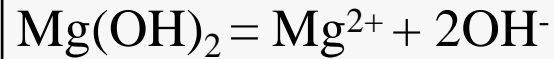




Бер:  $K_S^0 (\text{Mg}(\text{OH})_2) = 6 \cdot 10^{-10}$

т/к: pH - ?

Шешуі:



$$K_S = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

$$\text{OH}^- = \sqrt{\frac{K_S}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{6 \cdot 10^{-10}}{10^{-6}}} = 2,4 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{pOH} = 1,6 \quad \text{pH} = 12,4$$

Бер:  $K_S^0 (\text{Mg}(\text{OH})_2) = 6 \cdot 10^{-10}$

$C(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 0,01\text{M}$

т/к: pH - ?

Шешуі:



$$K_S = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

$$\text{OH}^- = \sqrt{\frac{K_S}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{6 \cdot 10^{-10}}{10^{-2}}} = 2,4 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{pOH} = 3,6 \quad \text{pH} = 10,4$$

## Ерігіштік

○ Тұнбаның түзілуіне кері процесс, яғни тұнбаның еруі - *ерігіштік* арқылы түсіндіріледі, оның белгіленуі  $S$  әрпімен сипатталады. Өлшем бірлігі моль/л немесе г/л бола алады. Ерігіштік дегеніміз қанық ерітіндідегі қосылыстың жалпы концентрациясы.



# Бинарлы жүйе үшін



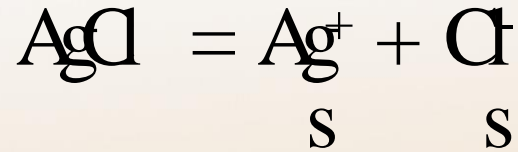
- $K_s = [A]^s \cdot [B]^s = s \cdot s = s^2$

$$S = \sqrt{K_s}$$

- Беп.  $K_s(AgCl) = 1,78 \cdot 10^{10}$

$$T/K. S_{\text{МОЛЬ/Л}} - ?$$

$$S_{\text{Г/Л}} - ?$$



$$K_s = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = s \cdot s = s^2$$

$$S = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{10}} = 1,33 \cdot 10^5 \text{ МОЛЬ/Л}$$

$$S_{\text{Г/Л}} = S_{\text{МОЛЬ/Л}} \cdot M(AgCl) = 1,33 \cdot 10^5 \cdot 143,3 = 1,91 \cdot 10^8$$

- Ерігіштікті есептеу барысында барлық ион концентрациялары ескерілуі қажет.


<p>Бер: <math>K^0</math>  <math>(MgNH_4PO_4)_s = 2,5 \cdot 10^{-13}</math></p>	<p>Шығ  <math>MgNH_4PO_4 = Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-}</math></p>
<p>Т/К: <math>S_{\text{моль/л}} - ?</math>  <math>S_{\text{г/л}} - ?</math></p>	<p><math>K_s = [Mg^{2+}] \cdot [NH_4^+] \cdot [PO_4^{3-}] = S</math></p> <p><math>S = \sqrt[3]{K_s} = \sqrt[3]{2,5 \cdot 10^{-13}} = \sqrt[3]{0,25 \cdot 10^{-12}} = 0,63 \cdot 10^{-4}</math></p> <p>моль</p> <p><math>S_{\text{г/л}} = S_{\text{моль/л}} \cdot M(MgNH_4PO_4) =</math></p>



# Көпкөмге ең піжүйөтөрдөріштің анықтау

## ЖОҒЫ

$A_n B_m$	=	$m A$	+	$n B$
		$(mS)^m$		$(nS)^n$



$$K_S = [m A]^m [n B]^n = (mS)^m \cdot (nS)^n = m^n n^m S^{m+n}$$

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

○ Мысалы:


<p>Бер: <math>K_s</math>  <math>(\text{Ba}(\text{IO}_3)_2) = 1,5 \cdot 10^{-9}</math></p>	<p>Шығ  <math>\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \downarrow = \text{Ba}^{2+} + 2\text{IO}_3^-</math></p>
<p>Т/К: <math>S_{\text{МОЛЬ/Л}} - ?</math>  <math>S_{\text{Г/Л}} - ?</math></p>	<p><math>K_s (\text{Ba}(\text{IO}_3)_2) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{IO}_3^-]^2 = (s) \cdot (2s)^2 = 4s^3</math></p> <p><math>s = \sqrt[m+n]{K_s \cdot 10^{-9}} = \sqrt[3]{K_s \cdot 10^{-9}}</math>  <math>0,375 \cdot 10^{-3}</math></p> <p><math>0,72 \cdot 10^{-3} \text{ МОЛЬ/Л}</math></p> <p><math>S_{\text{Г/Л}} = S_{\text{МОЛЬ/Л}} \cdot M(\text{Ba}(\text{IO}_3)_2) =</math></p>

## Ерігіштікке әртүрлі факторлардың әсері

Қосылыстардың ерігіштігі еріген зат пен еріткіштің табиғатына, температураға, иондық күшке, аттас ионның артық мөлшеріне, бөгде реакциялардың және т.б факторлардың болуына байланысты өзгеріске ұшырап отырады.

Ерігіштікке еріген зат пен еріткіштің табиғат әсерін түсіндіруде белгілі бір заңдылық жоқ. Тәуелділік қосылыстың еріткіште еруі - «ұқсас ұқсаста ериді» деген сияқты сипатқа ие, яғни қосылыстың сольваттануы, еріткіштің құрылымын өзгерту, тұнбаның модификациясы, тұнба бөлшегінің өлшемі себеп болады. Мысалы, суда кейбір неорганикалық қышқылдар жақсы ериді, негіздер (сілтілерден басқасы) аса емес. Күшті қышқылдан түзілген тұздар ( $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  сульфаттарынан,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{+}$ ,  $Ag^{+}$  галогенидтерінен басқа) да жақсы ериді, керісінше әлсіз қышқыл тұздары суда нашар ериді. Органикалық еріткіштер де әртүрлі қызмет атқарады, мысалы, сулы ерітінділерге этанол қосылса ерігіштік төмендейді. Кей жағдайда керісінше ( $Hg_2Cl_2$ ) ерігіштікті арттырады.





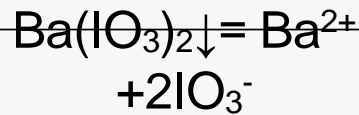
Ерігіштікке температураның әсері де әртүрлі. Негізінен *температура артқан сайын ерігіштік артады*, ол түскен артық энергия нәтижесінде тұнбаның кристалдық торының бұзылуымен түсіндіріледі. Кейде ауытқушылық та болады, мысалы кальций, магний, литийдің аз еритін қосылыстары сольватталған қабаттың бұзылуына байланысты температура артқан сайын ерігіштігі төмендейді.



*Иондық күштің артуы әсерінен ерігіштік артады*, мұндай құбылыс *тұздық эффект* деп аталады.

Бер:  $K_S^0(\text{Ba}(\text{IO}_3)_2) = 1,5 \cdot 10^{-9}$   
 $I = 0,005$

Т/к:  $S_1 - ?$   
 $S_2 - ?$



$$K_S(\text{Ba}(\text{IO}_3)_2) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{IO}_3^-]^2 = (s) \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

$$S_1 = \sqrt[3]{\frac{K_S^0}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,5 \cdot 10^{-9}}{4}} = \sqrt[3]{0,375 \cdot 10^{-9}} = \mathbf{0,72 \cdot 10^{-3} \text{ МОЛЬ/Л}}$$

$$I = 0,005$$

$$\lg f_{\text{Ba}^{2+}} = -0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,005} = -0,1414$$

$$f_{\text{Ba}^{2+}} = 10^{-0,1414} = 0,72$$

$$\lg f_{\text{IO}_3^-} = -0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,005} = -0,0354$$

$$f_{\text{IO}_3^-} = 10^{-0,0354} = 0,92$$

$$K_S = \frac{K_S^0}{f_{\text{Ba}^{2+}} \cdot (\text{IO}_3^-)^2} = \frac{1,5 \cdot 10^{-9}}{0,72 \cdot (0,92)^2} = 2,5 \cdot 10^{-9}$$

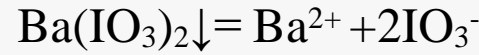
$$S_2 = \sqrt[3]{\frac{K_S^0}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2,5 \cdot 10^{-9}}{4}} = \sqrt[3]{0,575 \cdot 10^{-9}} = \mathbf{1,36 \cdot 10^{-3} \text{ МОЛЬ/Л}}$$

$$\frac{S_2}{S_1} = \frac{1,36 \cdot 10^{-3}}{0,72 \cdot 10^{-3}} \approx 1,8 \text{ есе ерігіштік артады}$$



Бер:  $K_s^0(\text{Ba}(\text{IO}_3)_2) = 1,5 \cdot 10^{-9}$

$I = 0,3$



$$K_s(\text{Ba}(\text{IO}_3)_2) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{IO}_3^-]^2 = (s) \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

$$S_1 = \sqrt[3]{\frac{1,5 \cdot 10^{-9}}{4}} = \sqrt[3]{0,375 \cdot 10^{-9}} = \mathbf{0,72 \cdot 10^{-3} \text{ МОЛЬ/Л}}$$

$I = 0,3$

т/к:  $S_1 - ?$

$S_2 - ?$

$$\lg f_{\text{Ba}^{2+}} = -0,5 \cdot 2^2 \cdot \left( \frac{\sqrt{0,3}}{1 + \sqrt{0,3}} - 0,3 \cdot 0,2 \right) = -0,59$$

$$f_{\text{Ba}^{2+}} = 10^{-0,59} = 0,26$$

$$\lg f_{\text{IO}_3^-} = -0,5 \cdot 1^2 \cdot \left( \frac{\sqrt{0,3}}{1 + \sqrt{0,3}} - 0,3 \cdot 0,2 \right) = -0,145$$

$$f_{\text{IO}_3^-} = 10^{-0,145} = 0,72$$

$$K_s = \frac{K_s^0}{f_{\text{Ba}^{2+}} \cdot (f_{\text{IO}_3^-})^2} = \frac{1,5 \cdot 10^{-9}}{(0,26) \cdot (0,72)^2} = 11,13 \cdot 10^{-9}$$

$$S_2 = \sqrt[3]{\frac{K_s^0}{4}} = \sqrt[3]{\frac{11,13 \cdot 10^{-9}}{4}} = \sqrt[3]{2 \cdot 10^{-9}} = \mathbf{1,4 \cdot 10^{-3} \text{ МОЛЬ/Л}}$$

$$\frac{S_2}{S_1} = \frac{1,4 \cdot 10^{-3}}{0,72 \cdot 10^{-3}} = 2 \text{ есе ерігіштік артады}$$



Аттас ион әсері.

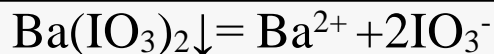
Ерігіштік көбейтіндісі теңдеуі бойынша тұнба құрамында бір ионның концентрациясы артса, екінші ион концентрациясы төмендейді. Егер тұнбаға құрамындағы ионы бар қандай да бір электролит қосылатын болса ерігіштік төмендейді. Бұл құбылыс жалпы (аттас) ион эффектісі деп аталады.

Аталған әсер аналитикалық химияда (әсіресе гравиметрия әдісінде) кеңінен қолданылады және тұздық эффектіге қарағанда жалпы ион әсері басымырақ, себебі тұндырғышқа *аттас ион әсерінен ерігіштік төмендейді.*

$$\text{Бер: } K_s^0(\text{Ba}(\text{IO}_3)_2) = 1,5 \cdot 10^{-9}$$

$$C(\text{NaIO}_3) = 5 \cdot 10^{-2}$$

$$I = 0,005$$



$$K_s(\text{Ba}(\text{IO}_3)_2) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{IO}_3^-]^2 = (s) \cdot (2s)^2 = 4s^3$$

$$S_1 = \sqrt[3]{\frac{K_s^0}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,5 \cdot 10^{-9}}{4}} = \sqrt[3]{0,375 \cdot 10^{-9}} = \mathbf{0,72 \cdot 10^{-3} \text{ МОЛЬ/Л}}$$

a)  $I = 0,005$

$$\lg f_{\text{Ba}^{2+}} = -0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,005} = -0,1414$$

$$f_{\text{Ba}^{2+}} = 10^{-0,1414} = 0,72$$

$$\lg f_{\text{IO}_3^-} = -0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,005} = -0,0354$$

$$f_{\text{IO}_3^-} = 10^{-0,0354} = 0,92$$

$$K_s = \frac{K_s^0}{f_{\text{Ba}^{2+}} \cdot (\text{IO}_3^-)^2} = \frac{1,5 \cdot 10^{-9}}{0,72 \cdot (0,92)^2} = 2,5 \cdot 10^{-9}$$

б)  $C(\text{NaIO}_3) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

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

$$S_2 = \frac{K_s}{(\text{IO}_3^-)^2} = \frac{2,5 \cdot 10^{-9}}{(5 \cdot 10^{-2})^2} = \mathbf{0,1 \cdot 10^{-6} \text{ МОЛЬ/Л}}$$

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{0,72 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-7}} \approx 7200 \text{ есе төмендейді}$$

## Ұсынылатын әдебиеттер:

1. 1 Бадавамова Г.Л., Минажева Г.С. Аналитикалық химия. Оқулық. Алматы, Экономика. 2011.- 474 б.
2. 2 Исмаилова А.Г., Злобина Е.В., Долгова Н.Д. Аналитикалық химия пәні бойынша зертханалық жұмыстардың әдістемелік нұсқаулары және тапсырмалары. Алматы: Қазақ университеті, 2012. - 102б.
3. 3 Мендалиева Д.К. Аналитикалық химиядан есептер мен жаттығулар жинағы. Алматы, 2003, 217 б.
4. 4 Аргимбаева А.М. Талдаудың физика-химиялық әдістері. Алматы: Қазақ университеті, 2018. – 208б
5. 5 Исмаилова А.Г. Қоршаған орта объектілерін талдаудағы химиялық және аспаптық әдістер. Алматы: Қазақ университеті, 2018. - 156б
6. 6 Под редакцией академика Ю. А. Золотова. Основы аналитической химии. М.: Академия. 2014. - 400б