

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

лекция 5

План лекции

**I. Общие механизмы установления
и смещения ГЕТЕРОГЕННЫХ
равновесий.**

**II. ГЕТЕРОГЕННЫЕ равновесия в
процессах жизнедеятельности.**

Гетерогенные равновесия – это равновесия, которые устанавливаются в гетерогенных системах, т.е. в системах, которые состоят из нескольких фаз.

Примеры: газ-жидкость, твердое тело-жидкость, твердое тело-газ.

Фаза - это часть системы с одинаковыми химическими и физическими свойствами на всём её протяжении.

Гетерогенная система состоит из **малорастворимого осадка сильного электролита CaCO_3** и насыщенного раствора над ним, между которыми устанавливается динамическое химическое равновесие.

Процессы:

- 1) растворение — полярные молекулы воды «переводят» часть ионов из кристаллической решетки CaCO_3 в жидкую фазу;
- 2) осаждение — под влиянием электростатического поля кристаллической решетки CaCO_3 и гравитации часть ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} переходят из жидкой фазы в твердую, достраивая кристаллическую решетку соли.

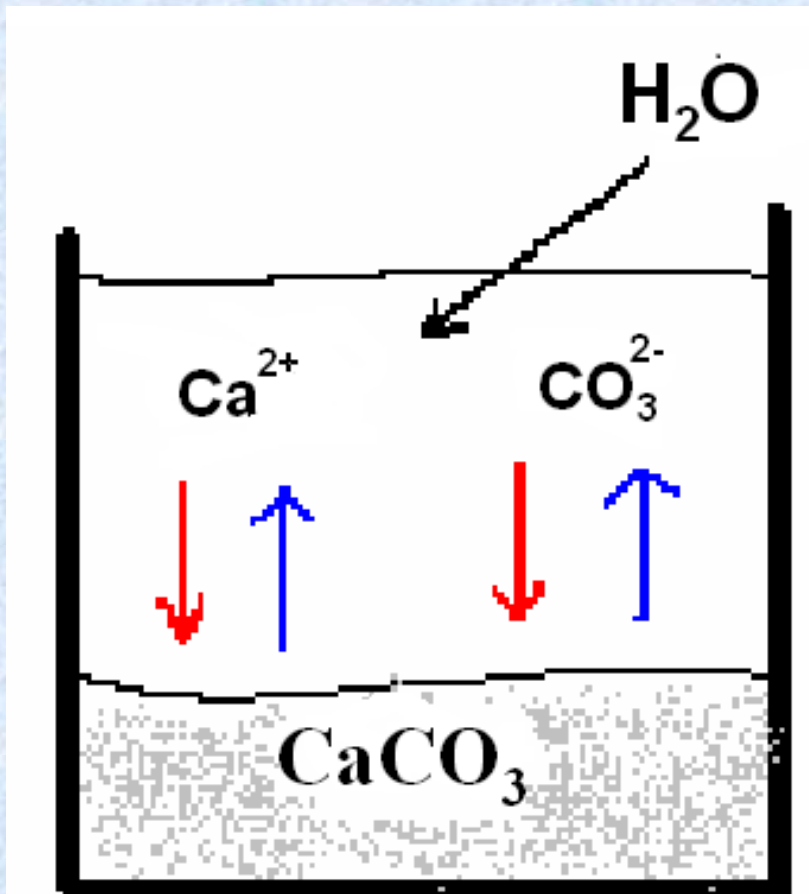
растворение



осаждение

твёрдая фаза

жидкая фаза



При равновесии:

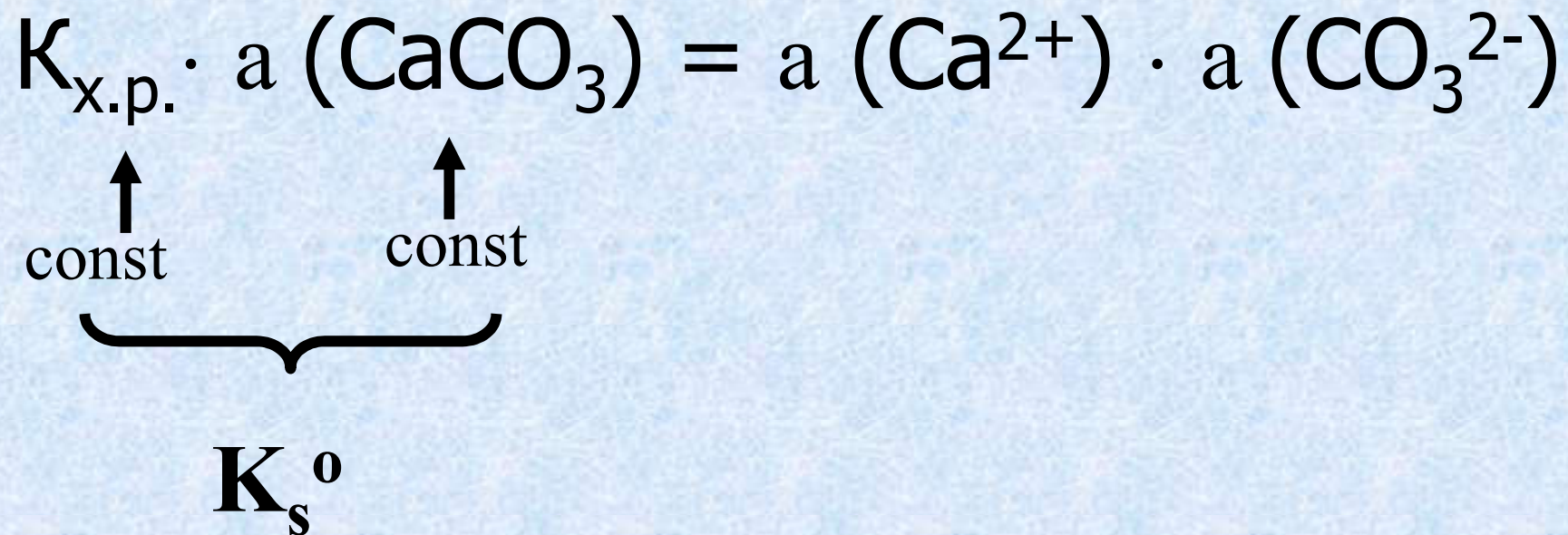
$$V_{\text{раств.}} = V_{\text{осажд.}}$$

Раствор, находящийся в равновесии с твердой фазой, CaCO_3 , называется **насыщенным** относительно CaCO_3 . Такой раствор представляет собой равновесную гетерогенную систему.

$$K_{\text{х.р.}} = \frac{a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-})}{a(\text{CaCO}_3)}$$

где $a = f_a \cdot C$

В химии активность твердой фазы принято считать равной единице. Произведение двух констант дает новую постоянную величину, которую называют термодинамической константой растворимости и обозначают K_s^0



K_s^0 - термодинамическая константа
растворимости

$$K_s^0 = a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-})$$

$$K_s^0 = \text{ПР (произведение растворимости)}$$

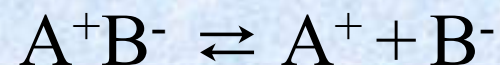
Раствор, находящийся в равновесии с осадком малорастворимой соли, – насыщенный, но сильно разбавленный $f_a \rightarrow 1$ и $a \rightarrow C$. В таком случае активности ионов можно заменить их молярными концентрациями и термодинамическая константа растворимости K_s^0 станет концентрационной константой растворимости K_s

$$K_s = C(\text{Ca}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-}) \text{ или}$$

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \longrightarrow \boxed{C = \text{моль/л}}$$

$$K_s \approx K_s^0 \text{ (из хим. справочников)}$$

Мы записали выражения расчета K_s и K_s^0 для бинарных малорастворимых сильных электролитов.

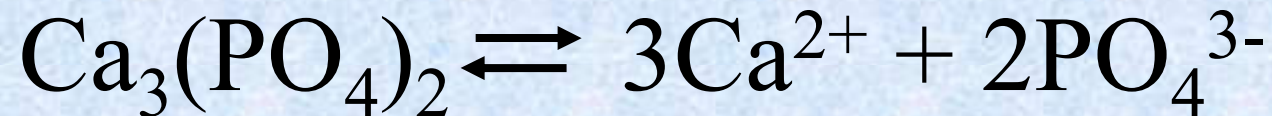


Если малорастворимый сильный электролит образует при диссоциации несколько ионов, то в выражения K_s и K_s^0 входят активности (концентрации) ионов в соответствующих степенях.



$$\mathbf{K}_s^0 = a(\text{Pb}^{2+}) \cdot a^2(\text{Cl}^-)$$

$$\mathbf{K}_s = C(\text{Pb}^{2+}) \cdot C^2(\text{Cl}^-)$$



$$\mathbf{K}_s^0 = a^3(\text{Ca}^{2+}) \cdot a^2(\text{PO}_4^{3-})$$

$$\mathbf{K}_s = C^3(\text{Ca}^{2+}) \cdot C^2(\text{PO}_4^{3-})$$



$$K_s^0 = a^m (A^{n+}) \cdot a^n (B^{m-})$$

$$K_s = C^m (A^{n+}) \cdot C^n (B^{m-}) \quad [C] - [\text{моль/л}]$$

В насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита произведение равновесных активностей (концентраций) ионов, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная при данной температуре и называется термодинамической (концентрационной) константой растворимости.

Растворимость данного вещества (S):

- ❖ равна его молярной концентрации *в насыщенном* растворе: S моль/л;
- ❖ или равна массе в граммах растворенного вещества на 100 г растворителя (или 1000 г р-ля).

Растворимость твердого вещества зависит от:

- ✓ природы вещества;
- ✓ природы растворителя;
- ✓ температуры

ТАБЛИЦА РАСТВОРИМОСТИ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ

	H ⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺
OH ⁻		Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	Н	Н
F ⁻	Р	М	Р	Р	Р	М	Н	Н	М	Р	Н	Н	Р	Р	Н	Н
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	Н	Н	-
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	-	-	-	Н	-	Н	Н	Н	Н
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	-	-	Н	-	М	Н	Н	-
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Р
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
NO ₂ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р
PO ₄ ³⁻	Р	Н	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	-	-	Н	-	Н	Н	Н	-
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р	-	Р	Р	Р	Р
SiO ₃ ²⁻	Н	-	Р	Р	-	Н	Н	Н	-	-	Н	-	Н	-	Н	Н

Р – растворяется (> 1 г в 100 г H₂O)

М – мало растворяется (от 0,1 г до 1 г в 100 г H₂O)

- – разлагается водой или не существует

Н – не растворяется (< 0,1 г в 100 г H₂O)

Данные приведены для средних солей при 20 °С

а) Двухионный (бинарный) электролит:



Растворимость AgCl в насыщенном растворе S моль/л

$$C(\text{Ag}^+) = S \text{ моль/л};$$

$$C(\text{Cl}^-) = S \text{ моль/л}$$

$$K_s = C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{Cl}^-) = S \cdot S = S^2 \Rightarrow$$

$$S = \sqrt{K_s}$$

$$K_s (\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

(из хим. справочника)

$$S = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л}$$

$$C (\text{Ag}^+) = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

$$C (\text{Cl}^-) = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

б) Трехионный электролит:



$$C(\text{Pb}^{2+}) = S \text{ моль/л};$$

$$C(\text{Cl}^-) = 2S \text{ моль/л}.$$

$$K_s = C(\text{Pb}^{2+}) \cdot C^2(\text{Cl}^-) = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

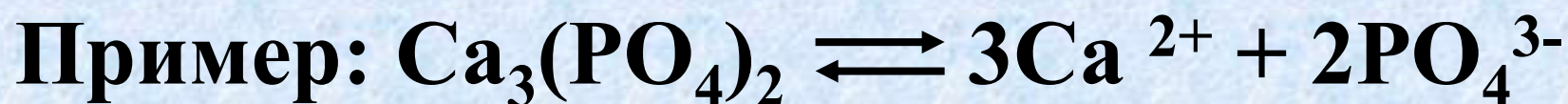
$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

в) растворимость для электролита

типа $A_m B_n$

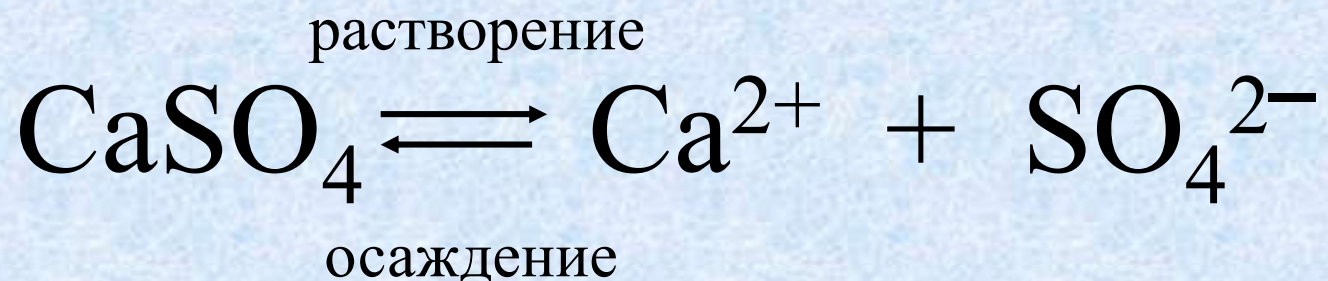


$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m \cdot n^n}}$$



$$S = \sqrt[3+2]{\frac{K_s}{3^3 \cdot 2^2}} = \sqrt[5]{\frac{K_s}{108}}$$

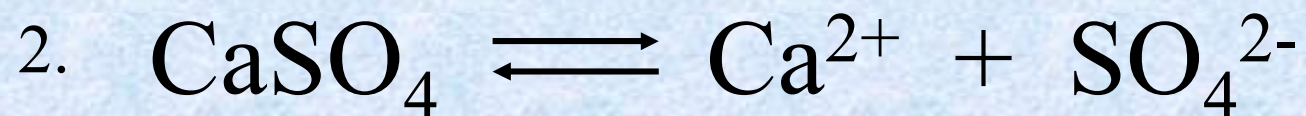
Условия образования и растворения осадков



1) В равновесии $V_{\text{раств.}} = V_{\text{осажд}}$

$$\boxed{C(\text{Ca}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) = K_s}$$

Если при данных условиях раствор насыщенный,
из него осадок не выпадает.



Если концентрация $[C]$ ионов меньше, чем в насыщенном растворе, то равновесие \longrightarrow вправо, т.е. осадок растворяется.

$$\mathbf{C (\text{Ca}^{2+}) \cdot C (\text{SO}_4^{2-}) < K_s}$$

3. Если концентрация ионов больше, чем в насыщенном растворе, то гетерогенное равновесие смещается влево (принцип Ле-Шателье), т.е. выпадает осадок.

$$\mathbf{C (\text{Ca}^{2+}) \cdot C (\text{SO}_4^{2-}) > K_s}$$

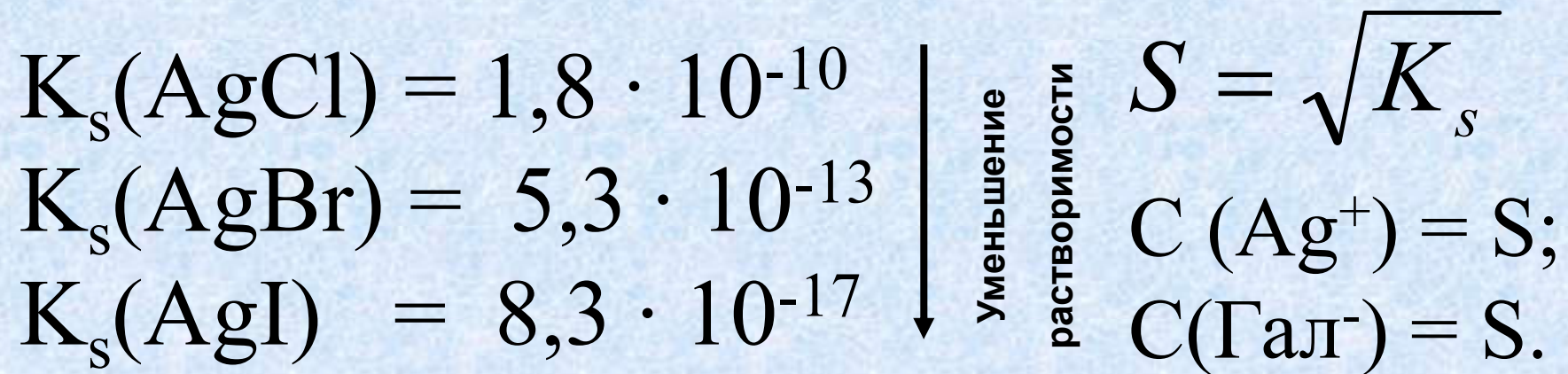
Процесс образования осадка — это трехстадийный последовательный процесс:

- а) возникновение зародышей кристаллизации;
- б) рост кристаллов из зародышей;
- в) агрегация кристаллов с образованием поликристаллического осадка.

Эти стадии протекают *с разной скоростью*. Вот почему при $C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{Cl}^-) > K_s$ не всегда сразу же образуется осадок AgCl . Последняя стадия может продолжаться несколько часов или даже суток.

По константе растворимости можно не только определить, выпадет ли осадок при сливании растворов, содержащих ионы, способные образовать малорастворимый электролит, но и выяснить, какая соль выпадет первой при наличии нескольких вариантов.

Из условия образования осадка очевидно, что чем меньше растворимость вещества, т.е. чем меньше концентрации ионов, при которых достигается насыщенный раствор, тем быстрее выпадает в осадок данный сильный электролит.



Если мы будем по каплям добавлять раствор AgNO_3 в пробирку, в которой находится смесь растворов хлорида, бромида и йодида калия, то в первую очередь выпадет осадок AgI , затем AgBr , и при ещё более высокой концентрации ионов серебра – AgCl .

$$K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

$$K_s(\text{SrSO}_4) = 3,2 \cdot 10^{-7}$$

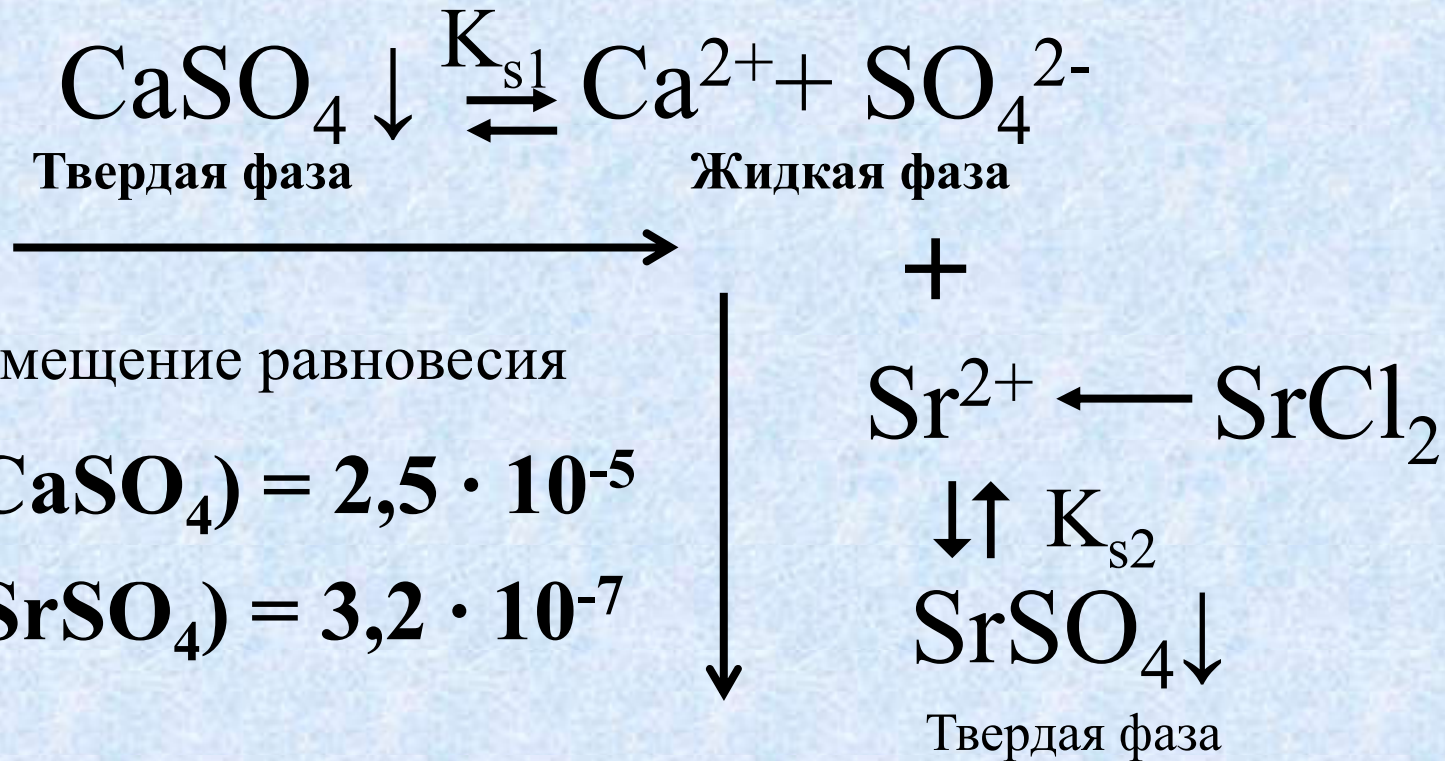
$$K_s(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

При добавлении сульфата натрия к смеси хлоридов бария, стронция и кальция BaSO_4 выпадает в осадок первым, т.к. менее растворим, т.е. чем $< K_s$, тем $< S$.

Следовательно, для любых **однотипных** электролитов в первую очередь образуется осадок менее растворимого электролита.

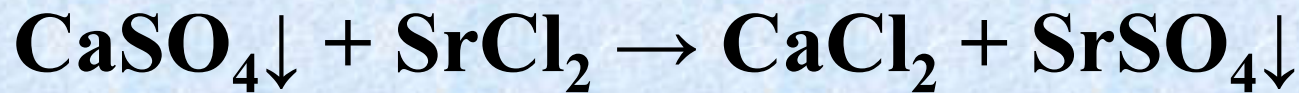
Конкурирующие гетерогенные равновесия

I) Однотипные конкурирующие равновесия:



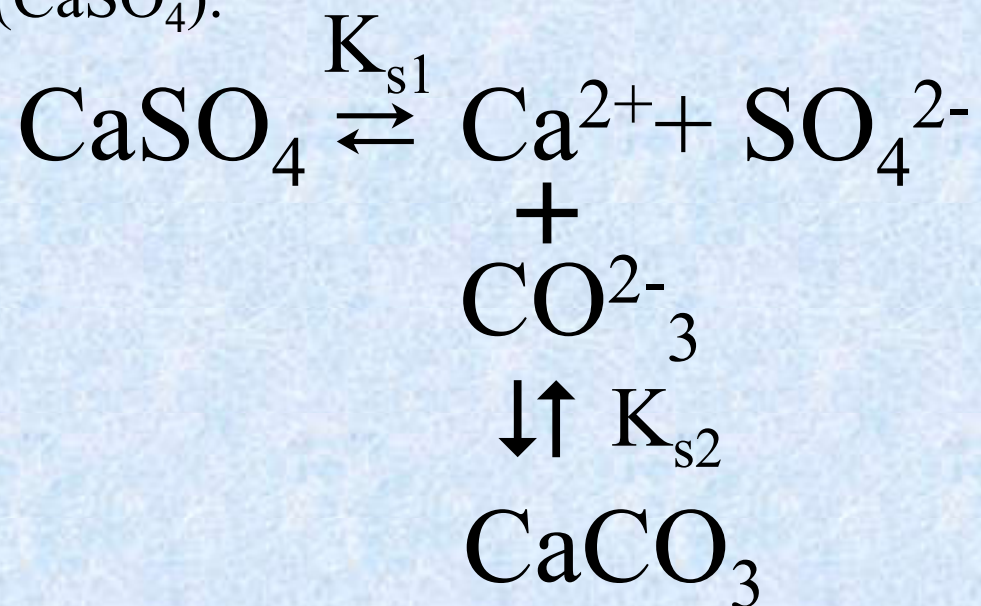
$$K_s (\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

$$K_s (\text{SrSO}_4) = 3,2 \cdot 10^{-7}$$



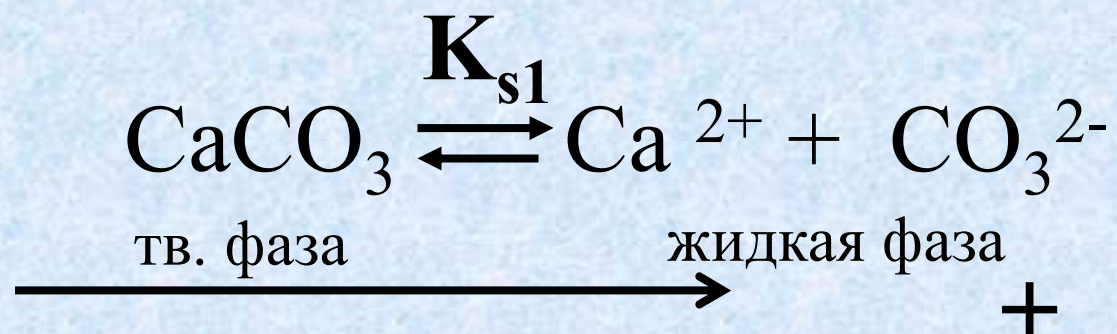
При $K_s(\text{CaSO}_4) > K_s(\text{SrSO}_4)$ и сопоставимых концентрациях анионов происходит преимущественно образование SrSO_4 . Конкуренцию за общий ион SO_4^{2-} «выигрывает» тот малорастворимый электролит, который имеет меньшее значение K_s .

Если в растворе в равных концентрациях присутствуют SO_4^{2-} - ионы и CO_3^{2-} - ионы, то при введении в раствор ионов кальция Ca^{2+} в осадок в первую очередь переходит CaCO_3 , т.к. $K_s(\text{CaCO}_3) < K_s(\text{CaSO}_4)$.

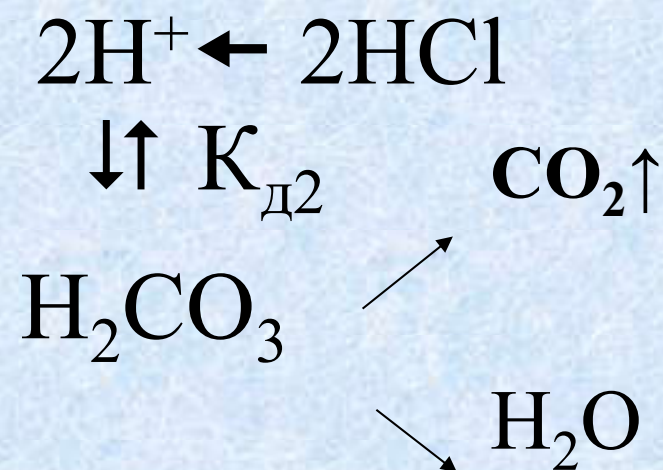


II. Разнотипные конкурирующие равновесия (одно – гетерогенное, другое -гомогенное)

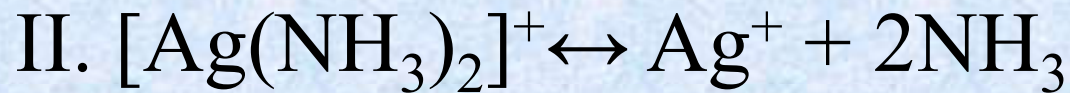
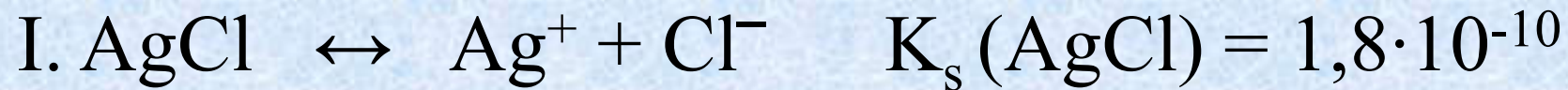
а) влияние кислотно-основного равновесия на гетерогенное равновесие



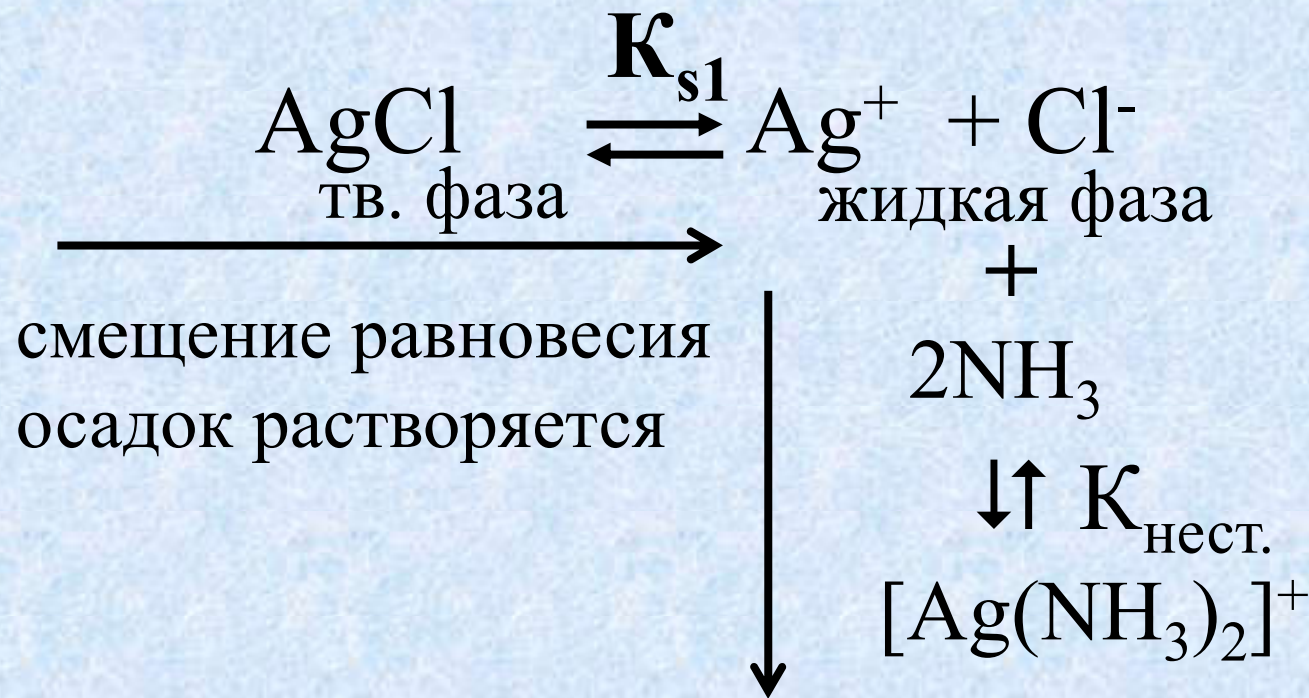
Смещение равновесия
осадок растворяется



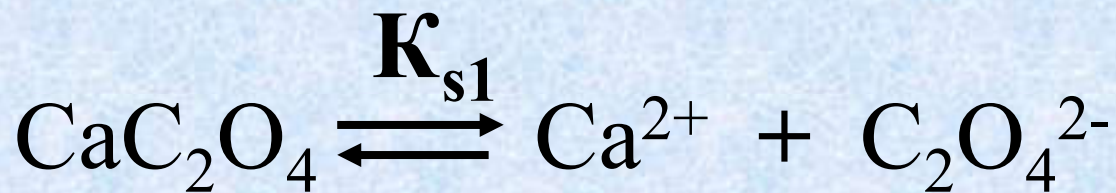
б) Влияние равновесия с образованием комплексного соединения на гетерогенное равновесие



$$K_{\text{нест.}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

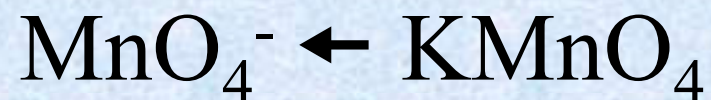


в) Влияние окислительно-восстановительного равновесия на гетерогенное равновесие



→
смещение равновесия
осадок растворяется

+



Растворение осадка может происходить в результате изменения степени окисления какого-либо элемента, входящего в состав твердой фазы, т.е. при протекании ОВ-процессов.

Для осадка со свойствами восстановителя надо подобрать достаточно сильный окислитель, а для осадка со свойствами окислителя – сильный восстановитель.

Например: $E^0\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4|2\text{CO}_2 = - 0,49\text{В}$ – сильный восстановитель

$E^0\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+} = + 1,51\text{В}$ – сильный окислитель

$E^0\text{I}_2|2\text{I} = + 0,5\text{В}$ – слабый окислитель

Таким образом, чтобы растворить осадок, надо уменьшить концентрацию одного из ионов, находящихся в растворе над ним, путем:

- 1) связывания иона в другой менее растворимый осадок;
- 2) связывания аниона в слабую кислоту;
- 3) связывания иона металла в комплекс;
- 4) окислением или восстановлением одного из ионов.

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ - гидроксипатит

рН крови (7,4)

HPO_4^{2-} (30 %)

H_2PO_4^- (70%)

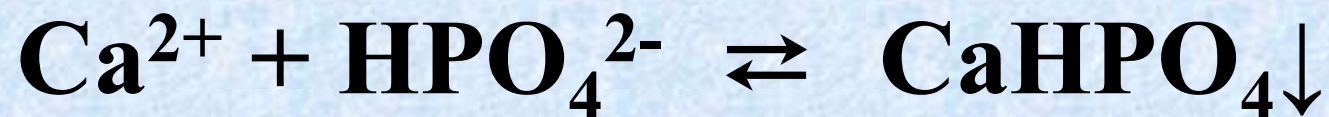
5 ммоль Ca^{2+}

$K_s (\text{CaHPO}_4) = 2,7 \cdot 10^{-7}$

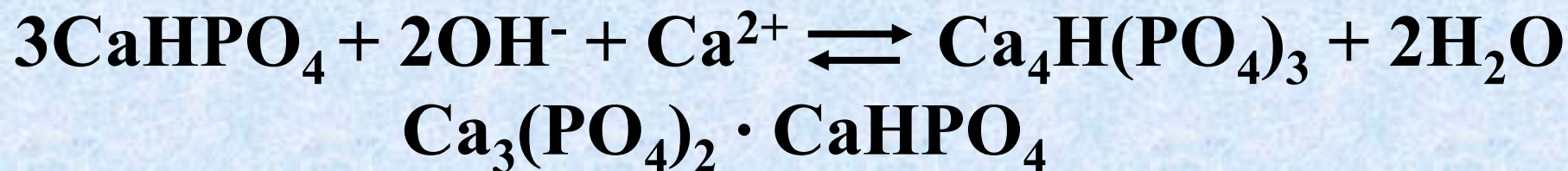
$K_s \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = 1,0 \cdot 10^{-3}$

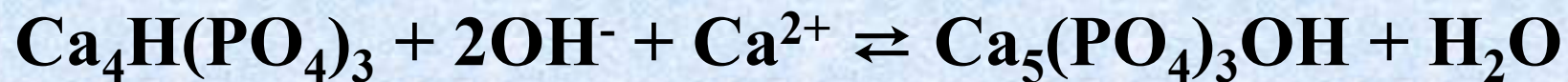
**ионы PO_4^{3-} практически
отсутствуют**

При сопоставлении констант растворимости CaHPO_4 и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ следует, что в первую очередь в присутствии ионов Ca^{2+} образуется осадок CaHPO_4 :



Затем образующееся соединение претерпевает следующие изменения:





гидроксидфосфат
кальция

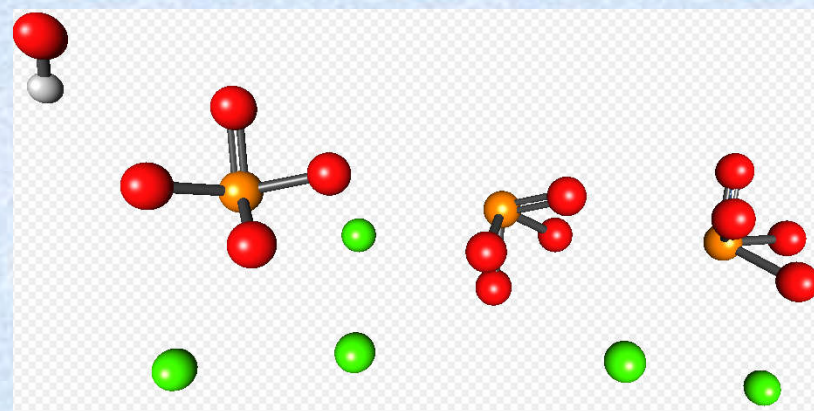
Растворимость в ряду (гидроксиапатит)



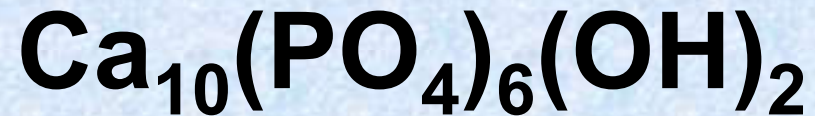
постоянно понижается, что и способствует
образованию последнего соединения:

$$K_s \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 2,0 \cdot 10^{-29}$$

$$K_s \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} = 1,6 \cdot 10^{-58}$$

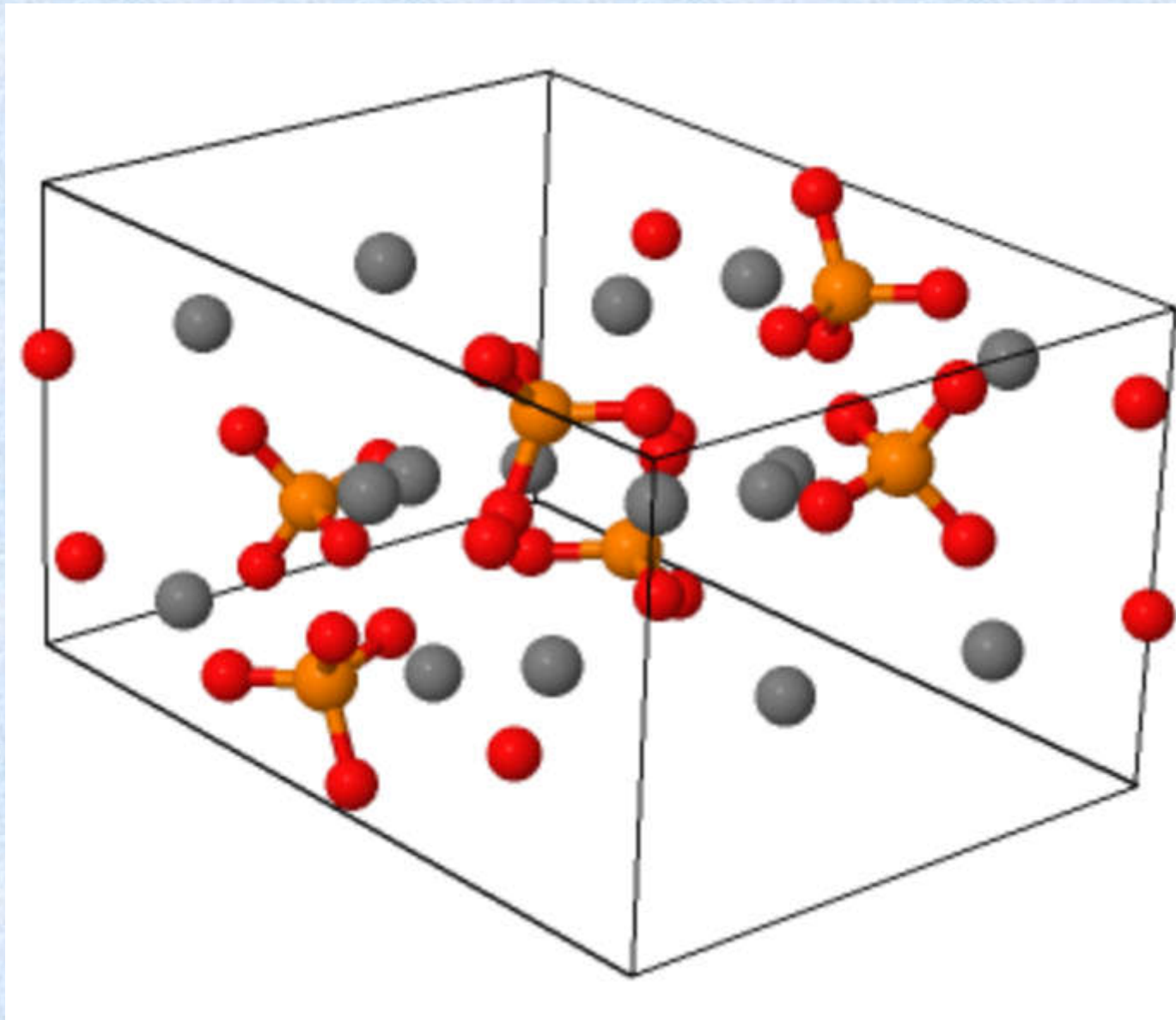


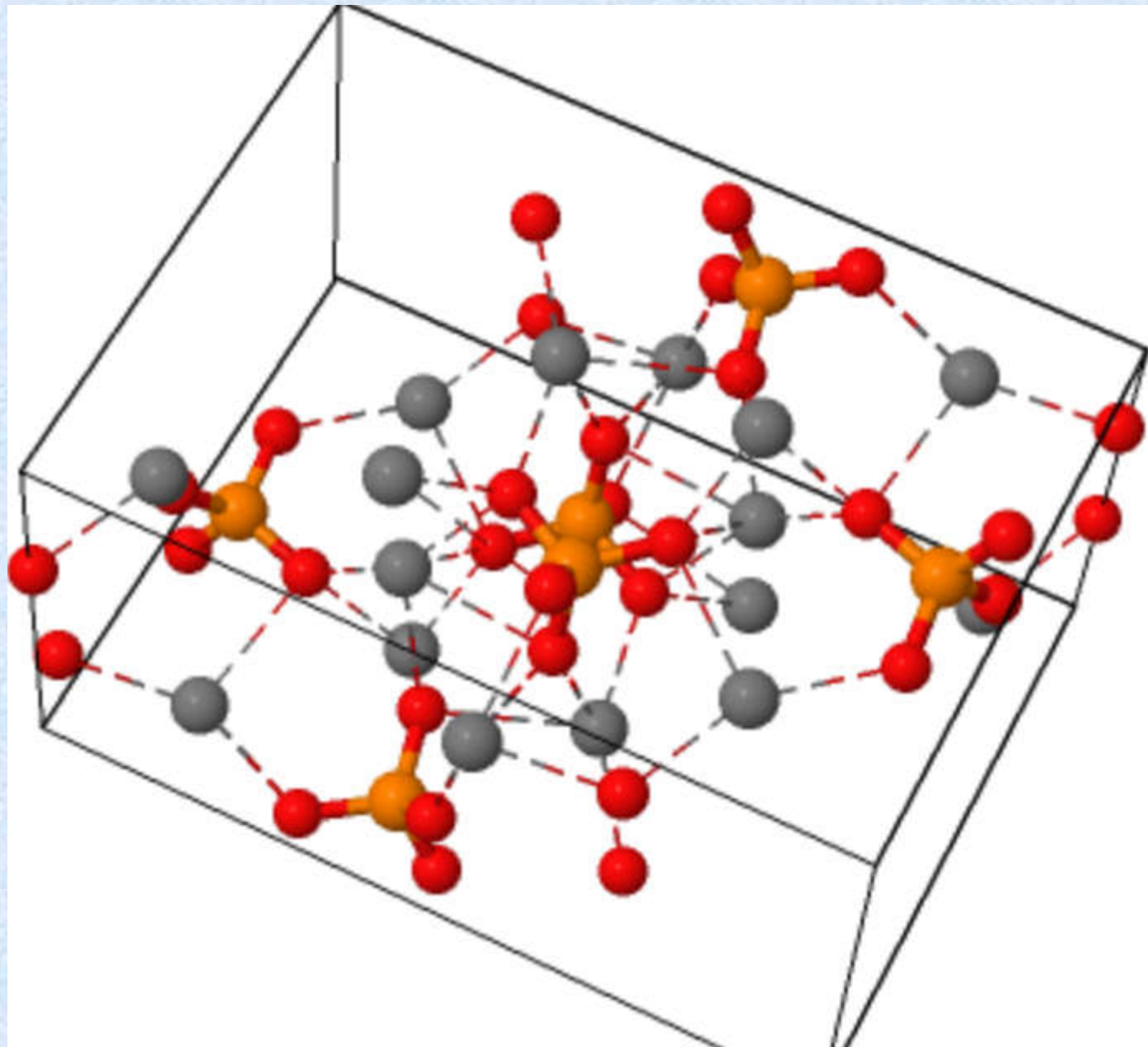
**Вместо $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ принято
писать:**

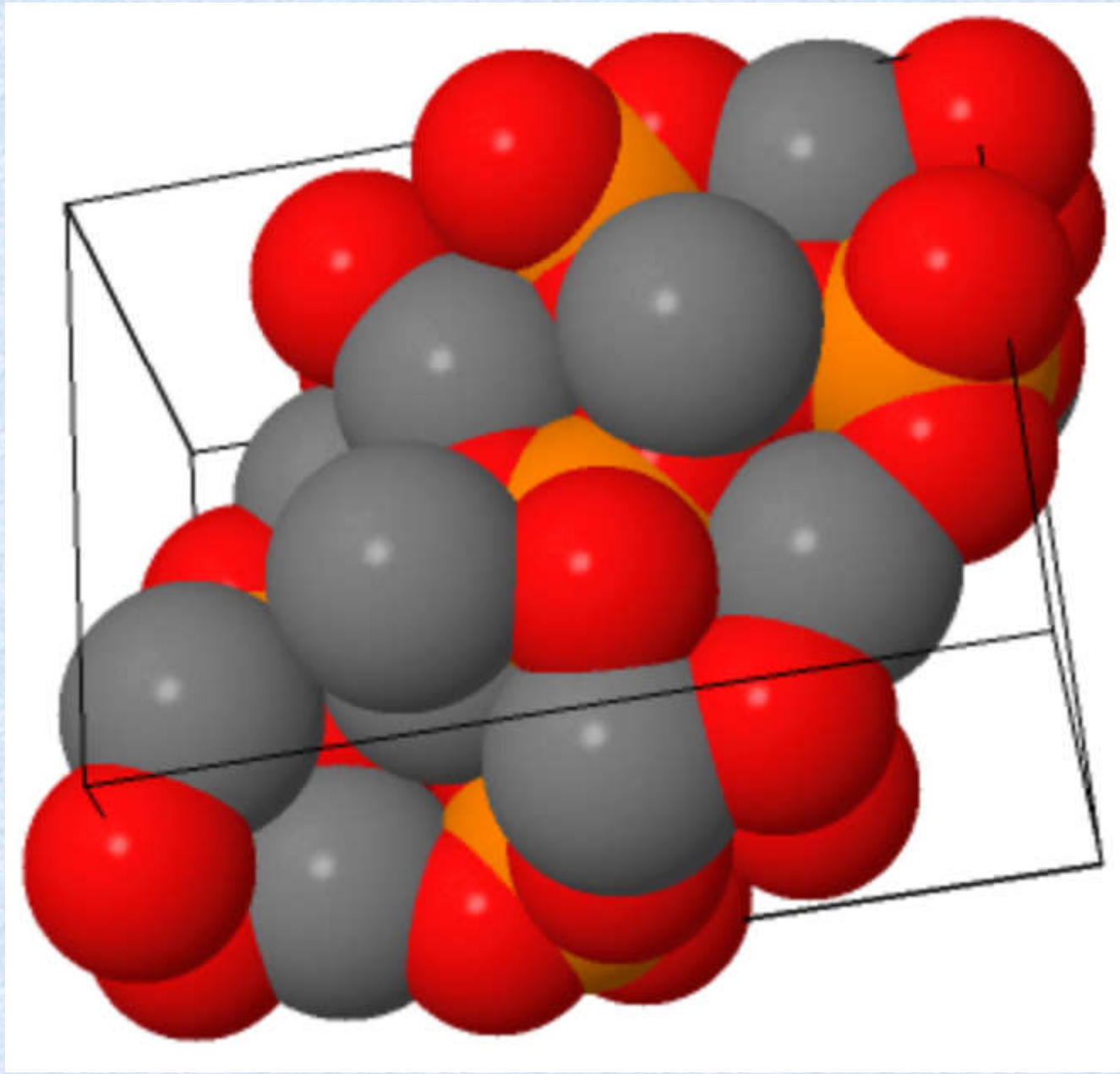


**Эта формула может быть
представлена как:**

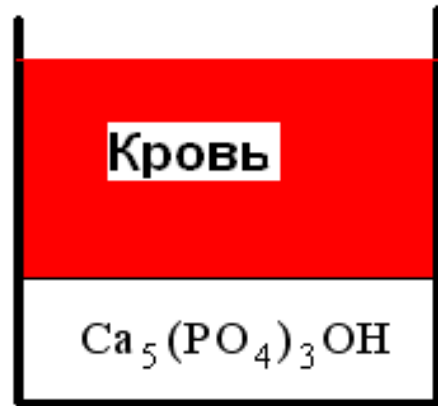








В организме тв.фаза – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$



Жидкая фаза – кровь
 Ca^{2+} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , OH^-

- при $\uparrow \text{Ca}^{2+}$ в плазме крови - сдвиг равновесия, приводящий к отложению кальция в костной ткани.
- при $\downarrow \text{Ca}^{2+}$ также сдвиг равновесия, но с растворением минеральных компонентов костной ткани (при рахите).

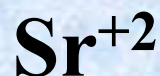
Патология *костной* ткани



бериллиевый рахит
(бериллоз),
размягчение костей



КОСТНЫЙ МОЗГ
- лейкоз



стронциевый
рахит (ломкость
костей)

Патологическая минерализация (образуются осадки в различных биологических жидкостях)

- в моче (**почечно-каменная болезнь**): $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; CaC_2O_4 ; CaCO_3 , ураты, камни смешанного состава
- в желчи (**печеночно-каменная болезнь**): CaCO_3 ; холестериновые, билирубиновые камни
- во внутрисуставных сумках (**подагра**): ураты

Лечение – комплексообразующие препараты
(**хелатотерапия**)

Камни из желчного пузыря



Спасибо за внимание!