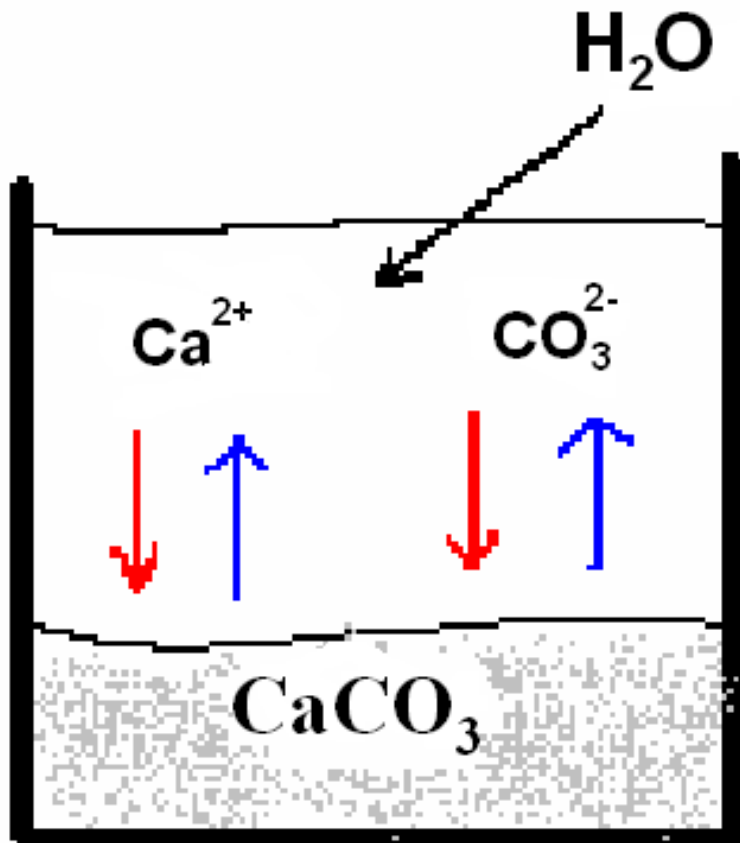
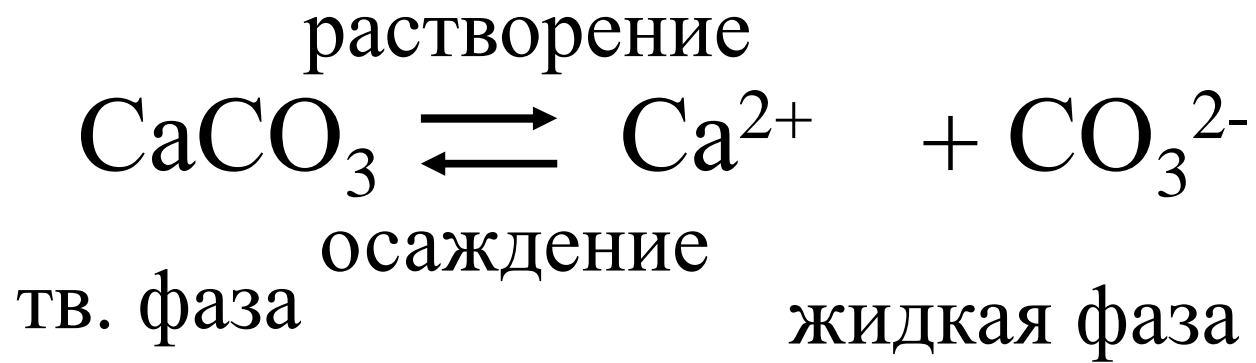


ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

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

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

**I.1. Термодинамическая (K_s^0) и
концентрационная (K_s) константы
растворимости малорастворимого
электролита**



При равновесии:

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

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

где $a = f_a \cdot C$

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

↑
const

↑
const

при данных условиях для твердого вещества

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)

$$f_a \rightarrow 1 \text{ и } a \rightarrow C$$

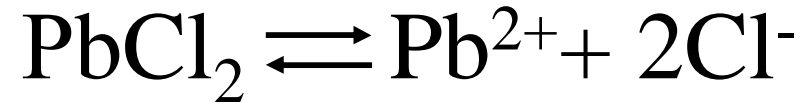
K_s – концентрационная константа
растворимости

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

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$C_M = \text{моль/дм}^3$$

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



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

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



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

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

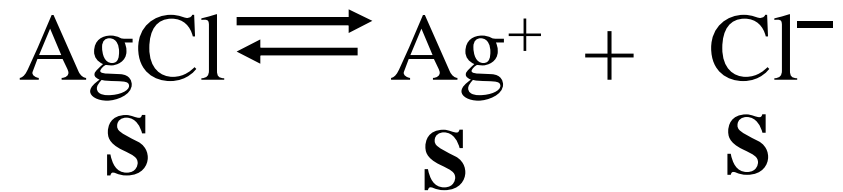


$$K_s^0 = a^m (A^{n+}) \cdot a^n (B^{m-})$$

$$K_s = C^m (A^{n+}) \cdot C^n (B^{m-}) \quad [C] - [\text{МОЛЬ/ДМ}^3]$$

**I.2. Взаимосвязь между
растворимостью (S) и константой
растворимости малорастворимого
сильного электролита (K_s^0)**

а) Двухионный (бинарный) электролит:



$$C(\text{Ag}^+) = S \text{ моль/дм}^3;$$

$$C(\text{Cl}^-) = S \text{ моль/дм}^3$$

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

$$S = \sqrt{K_s}$$

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

(из хим. справочника)

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

$$C (\text{Ag}^+) = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3,$$

$$C (\text{Cl}^-) = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$$

б) Трехионный электролит:



$$C(\text{Pb}^{2+}) = S \text{ моль/дм}^3;$$

$$C(\text{Cl}^-) = 2S \text{ моль/дм}^3.$$

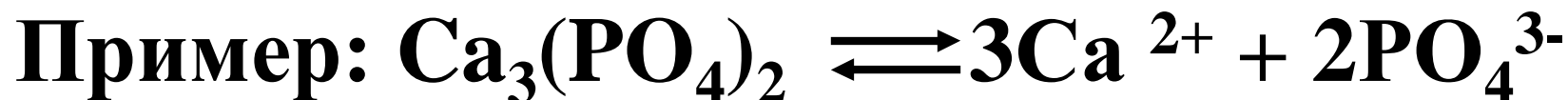
$$K_s = C(\text{Pb}^{2+}) \cdot C^2(\text{Cl}^-) = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

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

в) ОБЩИЙ ВИД ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТА ТИПА

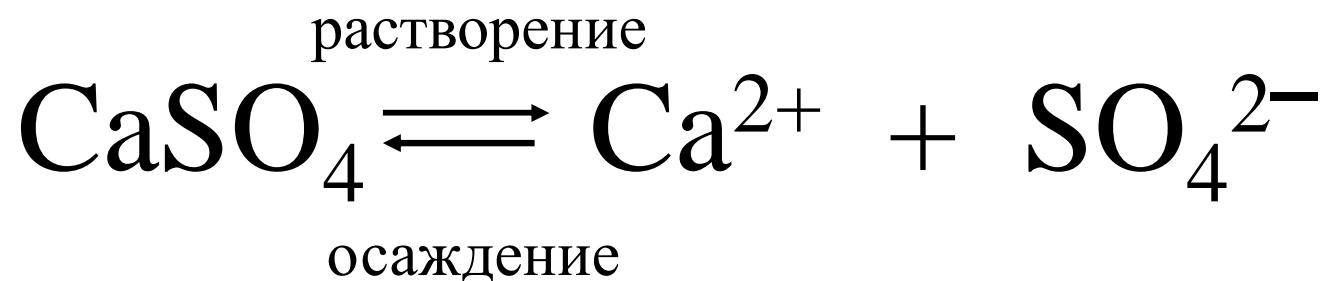


$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m \cdot n^n}}$$



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

1.3. Условия образования и растворения осадков



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

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



2) Увеличение [С] ионов => равновесие ←
т.е. выпадает осадок.

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

- условие образования осадка ↓

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

- условие растворения осадка

Решим задачу:

Выпадает ли осадок AgCl при сливании равных объемов $0,001 \text{ M}$ раствора AgNO_3 и $0,002 \text{ M}$ раствора NaCl ? $K_s (\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$



1. $C(\text{Ag}^+) = C(\text{AgNO}_3)/2 = 0,001/2 = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³,

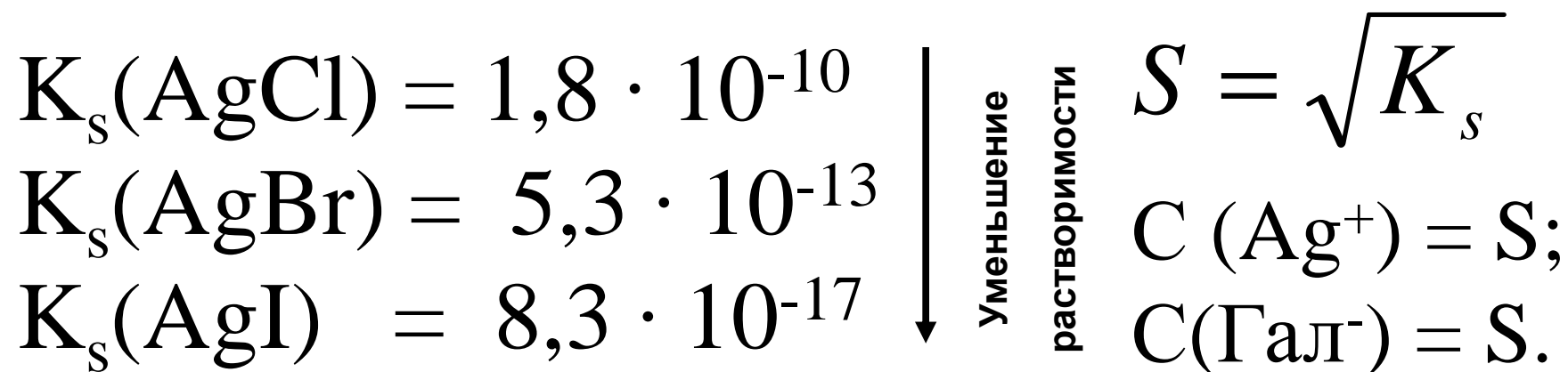
2. $C(\text{Cl}^-) = C(\text{NaCl}) / 2 = 0,002 / 2 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³

3. $C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{Cl}^-) = 5 \cdot 10^{-4} \times 1 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-7}$

4. $5 \cdot 10^{-7} > 1,8 \cdot 10^{-10} \Rightarrow \text{AgCl} \downarrow$ выпадает.

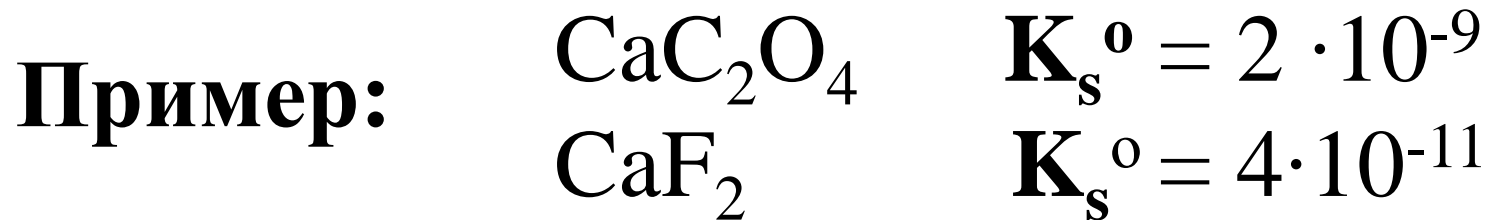
а) Для **однотипных** электролитов

Пример 1: AgCl, AgBr, AgI



1. AgI 2. AgBr 3. AgCl

б) Для разнотипных электролитов



$$K_s (\text{CaC}_2\text{O}_4) = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = S \cdot S = S^2$$

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = S = \sqrt{K_s} = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$$



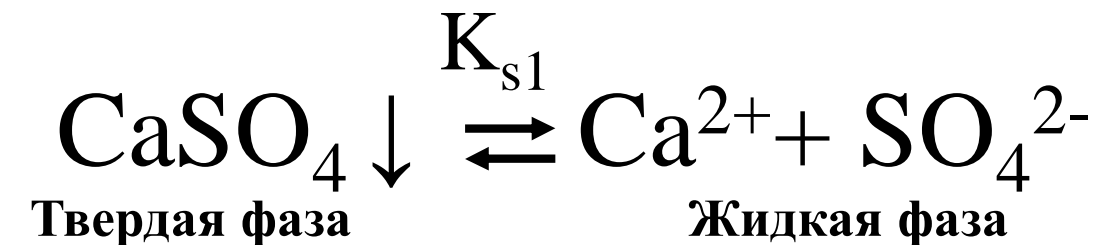
$$K_s (\text{CaF}_2) = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{F}^-}^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 0,84 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

I.4. Конкурирующие гетерогенные равновесия

I) Однотипные конкурирующие равновесия:

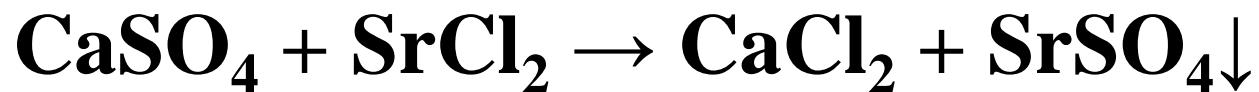
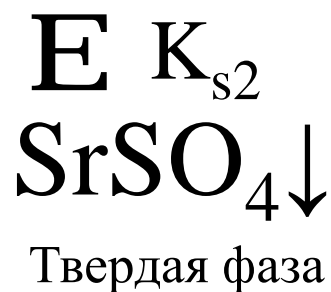
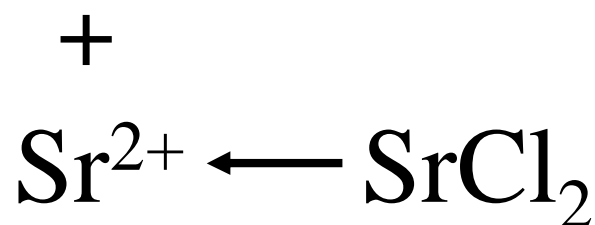
(оба – гетерогенные)



Смещение равновесия

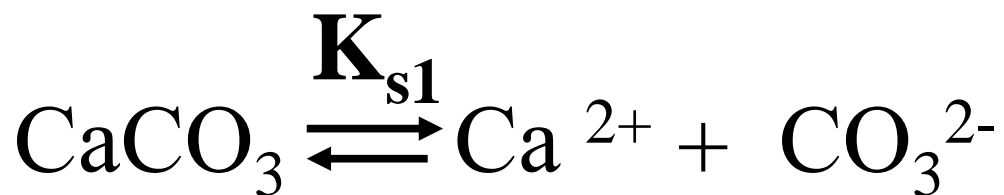
$$K_s (\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

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



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

а) влияние кислотно-основного равновесия на гетерогенное равновесие

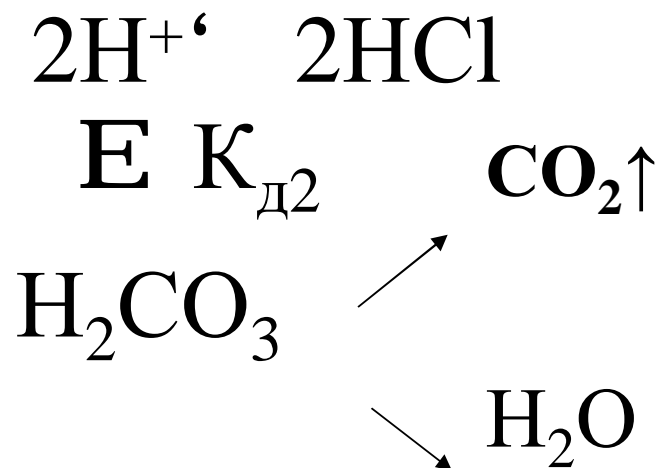


тв. фаза

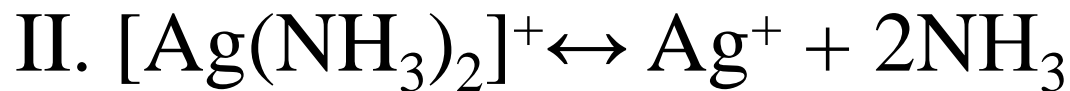
жидкая фаза

+

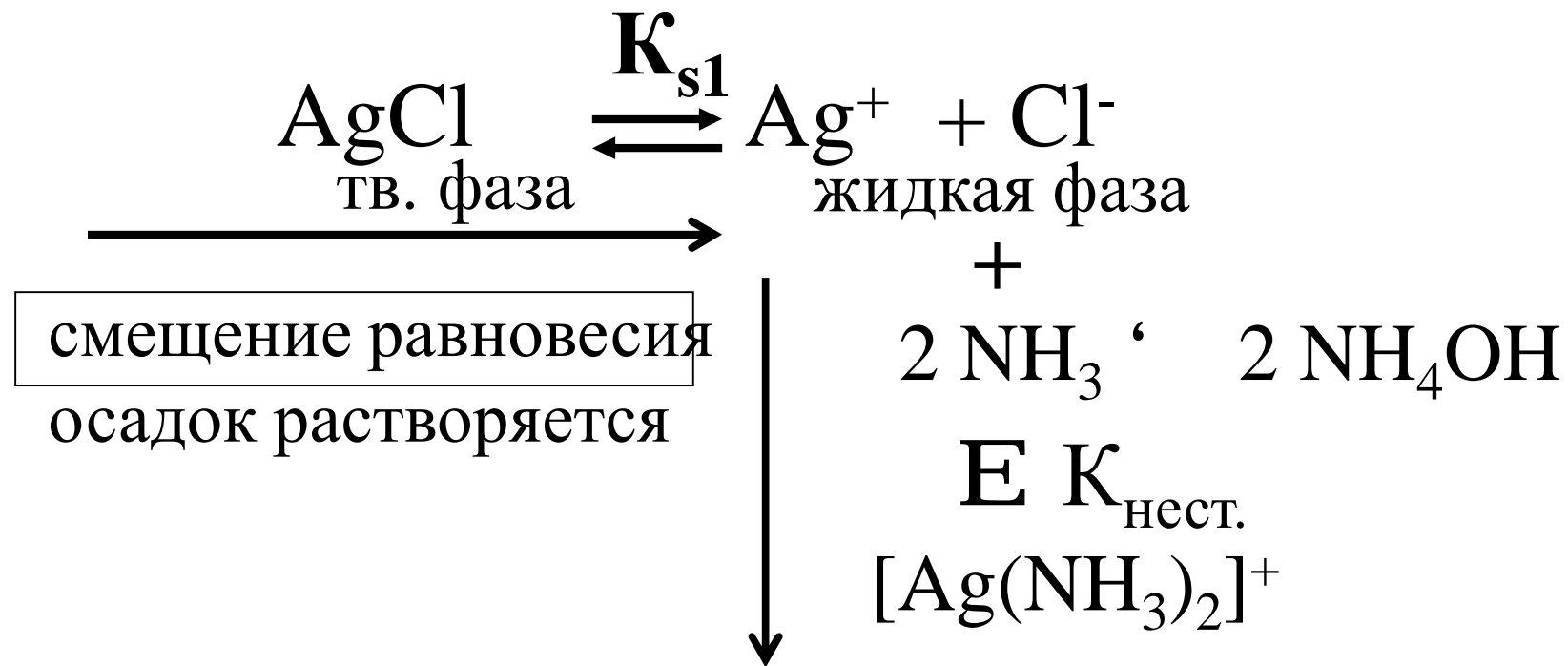
Смещение равновесия
осадок растворяется



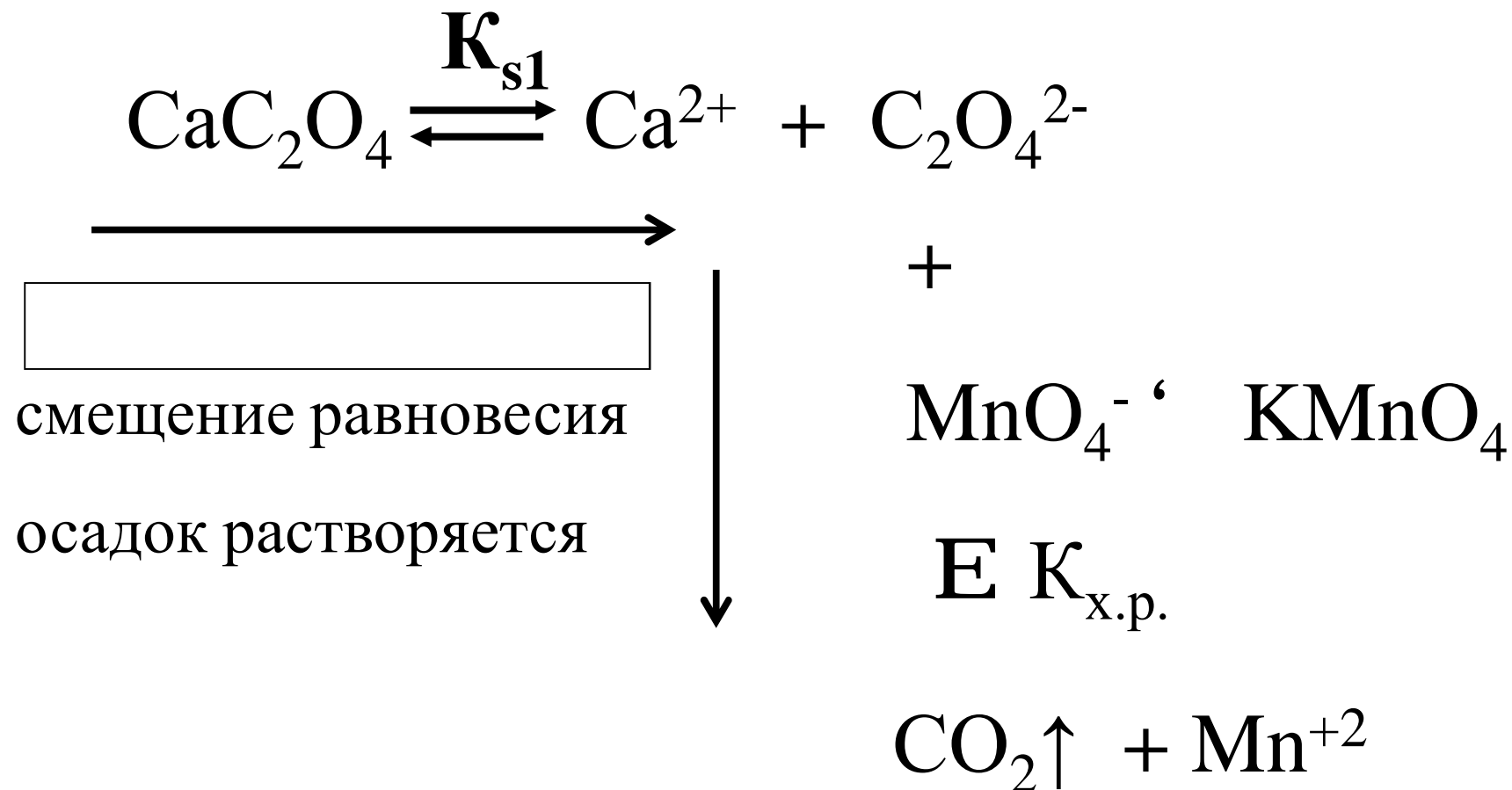
б) Влияние равновесия с образованием комплексного соединения на гетерогенное равновесие



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



в) Влияние окислительно-восстановительного равновесия на гетерогенное равновесие



II. Гетерогенные равновесия в процессах жизнедеятельности

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

рН крови (7,4)

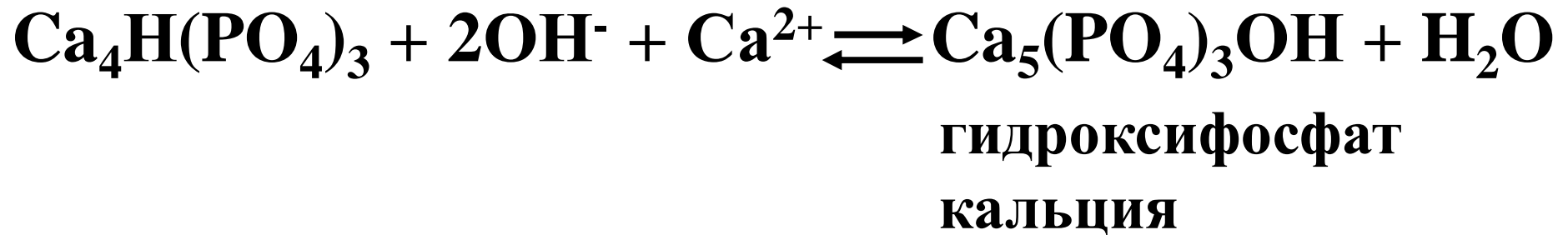
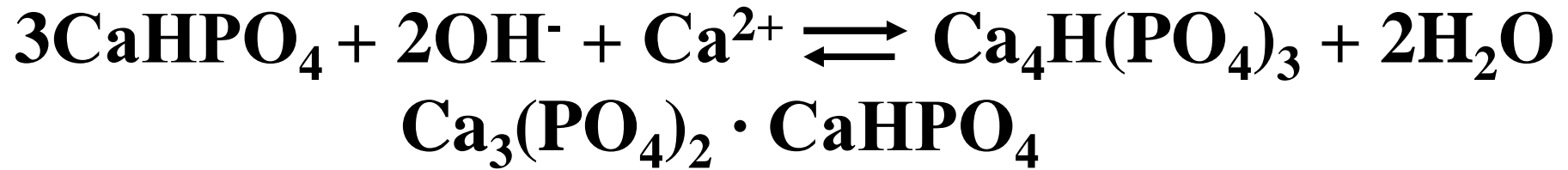
HPO_4^{2-} (30 %)

H_2PO_4^- (70%)

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

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

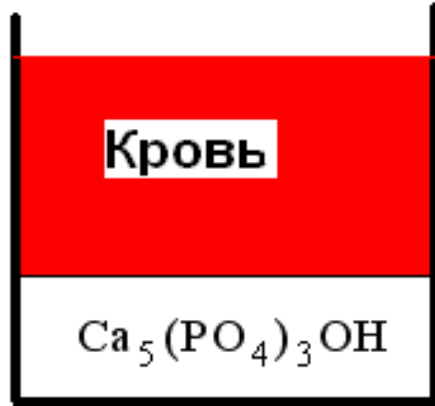
$\text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CaHPO}_4 \downarrow$



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

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

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^-

Патология *костной* ткани



**бериллиевый рахит
(бериллоз),
размягчение костей**



**КОСТНЫЙ МОЗГ
- лейкоз**



**стронциевый
рахит (ломкость
костей)**