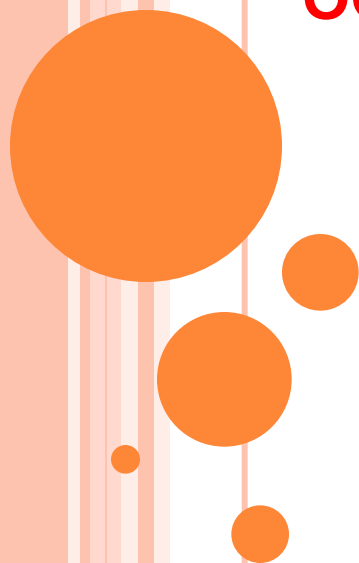


Волгоградский Государственный Медицинский Университет
Кафедра химии

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ОСАДОК-НАСЫЩЕННЫЙ РАСТВОР.

Гетерогенное равновесие. Насыщенный раствор.
Константа растворимости. Условия образования и
растворения осадков.



ПОНЯТИЕ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАКЦИИ

Системы



Гомогенная-

ЭТО система, состоящая только из одной фазы (жидкой, твердой или газообразной).

Гетерогенная-

это система, состоящая из нескольких фаз (например, из двух несмешивающихся жидких фаз, из твердой и жидкой фаз и т. д.).

Закон действующих масс применим как к гомогенным равновесиям (например, к равновесиям в жидких растворах), так и к гетерогенным равновесиям, т. е. к равновесиям в гетерогенных системах.

- **Гетерогенные процессы** – это процессы на границе раздела фаз.
- **Гетерогенное равновесие** — это равновесие, устанавливающееся на границе раздела фаз.
- **Фазы** – отдельные однородные (гомогенные) части гетерогенной системы, отграниченные друг от друга поверхностью раздела.

Растворимость – свойство вещества растворяться в воде или другом растворителе.

Выражается **константой растворимости (K_s)**, который показывает, какая масса вещества может раствориться в 100 г растворителя при данной температуре. Мерой **растворимости (S)** вещества при данных условиях является его содержание в насыщенном растворе.

Вещества

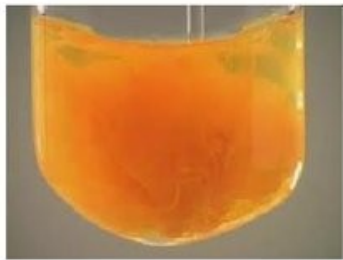
Хорошо растворимые
в воде (P)

$K_s > 10\text{г}/100\text{г}$ воды



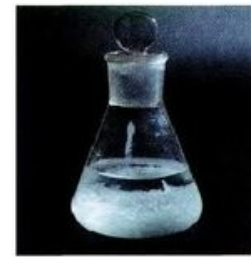
Малорастворимые
в воде (M)

$K_s < 1\text{г}/100\text{г}$ воды

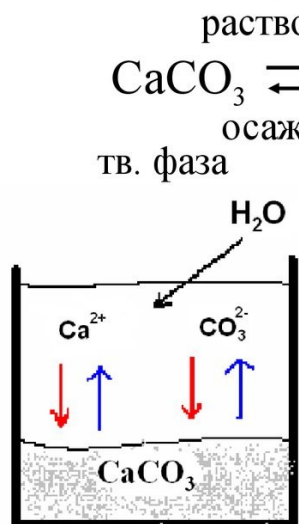


Практически
нерастворимые
в воде (H)

$K_s < 0,01\text{г}/100\text{г}$ воды



Константа растворимости (K_s)



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 $a = f_a \cdot C$

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

\uparrow const \uparrow const

при данных условиях для твердого вещества

K_e

K_s - константа растворимости

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

K_s или ПР (произведение растворимости), справочные величины

для разбавленных растворов

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

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

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

КОНСТАНТА РАСТВОРИМОСТИ (K_s)

- это произведение равновесных молярных концентраций ионов соли, взятых в степенях соответствующих стехиометрических коэффициентов

Правило произведения растворимости

Правило произведения растворимости (ПР) сформулировал В. Нернст (1889), применив закон действующих масс к выпадению осадка электролита из его насыщенного раствора.

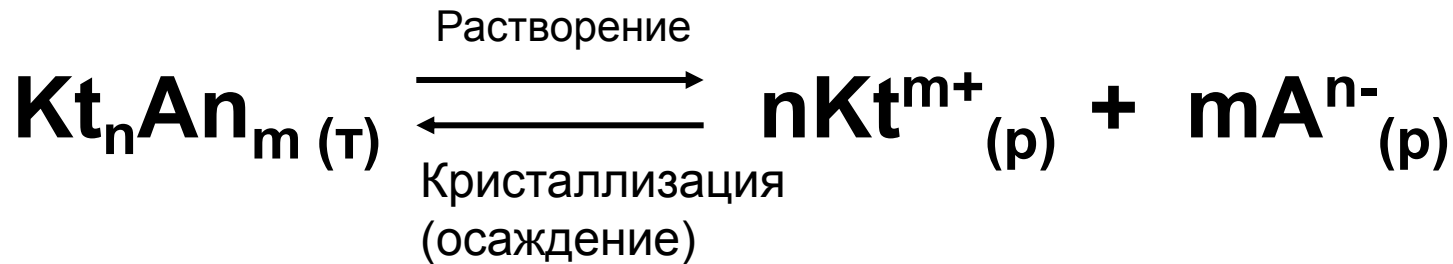
Правило ПР гласит, *что произведение концентраций (активностей) ионов малорастворимой соли в ее насыщенном растворе есть величина постоянная при постоянной температуре.*

Произведение растворимости равно константе равновесия реакции, равно произведению молярных концентраций ионов участвующих в равновесии каждая из которых введена в степень, равную стехиометрическому коэффициенту при соответствующем ионе в уравнении равновесия.

ПРОЦЕСС РАСТВОРЕНИЯ ТРУДНОРАСТВОРИМОГО ЭЛЕКТРОЛИТА (В ОБЩЕМ ВИДЕ)



Для соли состава $K_t A_n$



$$K_p = \frac{[K_t^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m}{[K_t A_n]} = \text{const при данной } t^\circ$$

K_p зависит только от t°

$$K_p \times [K_t A_n] = \underbrace{[K_t^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m}_{\text{Константа растворимости } K_s} = \text{const при данной } t^\circ$$

K_s - константа растворимости:

- безразмерная величина
- применимо к сильным электролитам
- справочная величина

Произведения растворимости некоторых веществ при 25 °С

Соединение	Произведение растворимости	Соединение	Произведение растворимости
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	CuS	$6 \cdot 10^{-36}$
AgI	$1 \cdot 10^{-16}$	Cu ₂ S	$1 \cdot 10^{-48}$
Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
Zn(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-17}$	HgS	10^{-52}
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-16}$
CaSO ₄	$1,3 \cdot 10^{-4}$	ZnS	10^{-23}

По K_s можно судить о растворимости: чем меньше K_s , тем меньше растворимость (справедливо для соединений, имеющих одинаковую стехиометрию)

Так, в ряду галогенидов серебра

K_s

AgCl $1,8 \cdot 10^{-10}$

AgBr $5,3 \cdot 10^{-13}$

AgI $8,3 \cdot 10^{-17}$

Растворимость уменьшается в ряду:

AgCl > AgBr > AgI

•Сравнивать растворимость соединений по значениям K_s можно только в том случае, если электролиты дают при ионизации одинаковое число ионов. Например, нельзя, сравнивать AgCl и Ag₂SO₄, Ag₃PO₄.

•Сравнивать разнотипные электролиты можно только по их равновесной концентрации в насыщенном растворе, которую часто называют молярной растворимостью (S).

РАСТВОРИМОСТЬ

- Растворимость вещества – максимальная масса вещества, которая может раствориться в 100г растворителя.

$$S = \frac{\sqrt[n+m]{K_S (Kt_n A n_m)}}{n^n \cdot m^m}$$

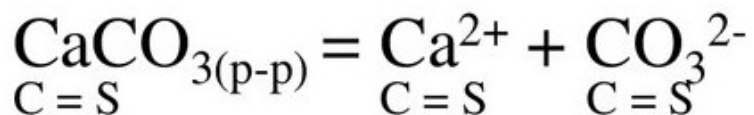
- n и m – стехиометрические коэффициенты;
- S – молярная концентрация электролита в его насыщенном растворе.

Способы выражения растворимости

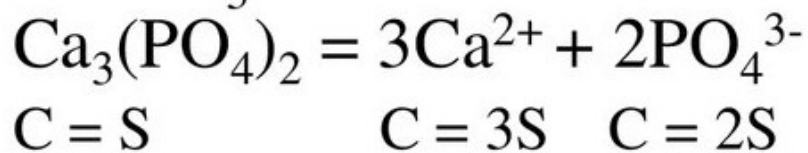
- г/ на 100 г H_2O ; г/л раствора; моль/л раствора
- По величине растворимости вещества делят:
 1. Хорошо растворимые $S > 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л (много) $NaCl$, KNO_3 , $CuSO_4$ и др.
 2. Малорастворимые $S: 5 \cdot 10^{-2} - 10^{-3}$ моль/л (мало) $PbCl_2$, $AgCH_3COO$, $SrCrO_4$, BaF_2 , MgC_2O_4 , $CaSO_4$.
 3. Практически нерастворимые $S < 10^{-3}$ моль/л $AgCl$, $Fe(OH)_3$, ...
- Абсолютно нерастворимых солей в природе нет.

Взаимосвязь между S и K_s^0

Если растворимость S выражена в моль/л, то она означает концентрацию малорастворимого электролита в насыщенном растворе, а так же концентрацию его единичного иона с учетом стехиометрических коэффициентов.



$$K_s^0 \text{CaCO}_3 = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = S_{\text{CaCO}_3} \cdot S_{\text{CaCO}_3} = S^2_{\text{CaCO}_3}$$

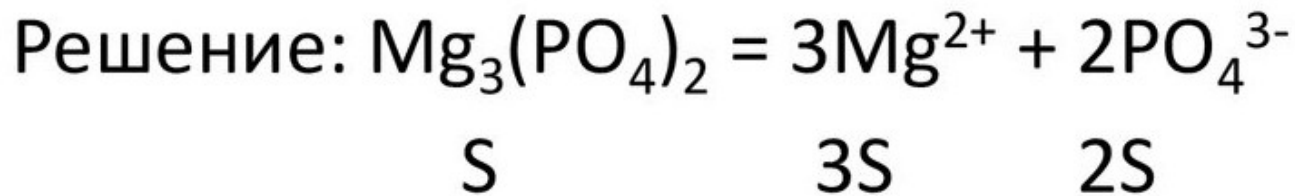


$$K_s^0 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3S)^3 \cdot (2S)^2 = 3^3 \cdot 2^2 \cdot S^5 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$$

В общем виде:

$$K_s^k K_{mA_n} = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n} \quad K_s^r K_{mA_n} = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n} \cdot f_{(K^{n+})}^m \cdot f_{(A^{m-})}^n$$

Напишите выражение K_s° малорастворимого электролита $Mg_3(PO_4)_2$ через равновесные концентрации и через растворимость. Рассчитайте K_s° $Mg_3(PO_4)_2$, если его растворимость $9,85 \cdot 10^{-4}$ моль/л.



$$K_s^\circ = [Mg^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 = (3S)^3 \cdot (2S)^2 = 108 \cdot S^5 = 108 \cdot (9,85 \cdot 10^{-4})^5 = 1,00 \cdot 10^{-13}$$

Расчет растворимости с использованием K_s^o при $I = 0$ и $I > 0$

1. $I = 0$ («чистый» водный раствор малорастворимого электролита)

$$f = 1, a = C, K_s^k = K_s^t \quad S_{KmA_n}^{в\ чист.} = \sqrt[m+n]{\frac{K_s^o}{m^m \cdot n^n}}$$

2. $I > 0$ («грязный» водный раствор, т.е. содержит другие электролиты) $f < 1, a < C$ в присутствии посторонних ионов

$$S_{KmA_n}^{I>0}^{в\ пр.\ пост.\ ионов} = \sqrt[m+n]{\frac{K_s^o}{m^m \cdot n^n \cdot f_{(K^{n+})}^m \cdot f_{(A^{m-})}^n}}$$

< 1

$$S_{I>0}^{в\ пр.\ пост.\ ионов} > S_{I=0}^{в\ воде}$$

Увеличение растворимости малорастворимых электролитов в присутствии посторонних ионов называется **солевым эффектом**

Рассчитайте растворимость PbBr_2 в чистом водном растворе в моль/л и в г/л.
 $M(\text{PbBr}_2) = 367 \text{ г/моль}$.

Решение: $\text{PbBr}_2 = \text{Pb}^{2+} + 2\text{Br}^-$

$S \qquad S \qquad 2S$

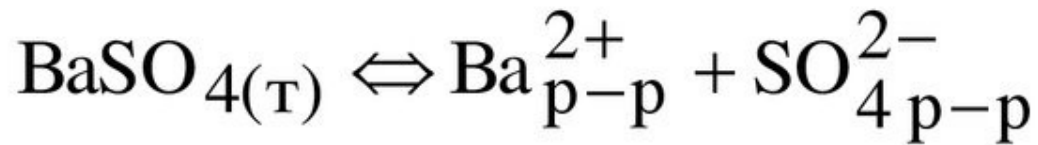
$$K_s^0 = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Br}^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

$$\text{Откуда } S = \sqrt[3]{\frac{K_s^0}{4}} = \sqrt[3]{\frac{9,1 \cdot 10^{-6}}{4}} = 1,315 \cdot 10^{-2}$$

моль/л

$$S, \text{ г/л} = S \cdot M = 1,315 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} \cdot 367 \text{ г/моль} = 4,83 \text{ г/л}.$$

I > 0 в присутствии одноименных ИОНОВ



$$S_{I>0} < S_{I=0}$$

в присут. одноим. ионов *в чист. в одном p-p*

При введении в систему **одноименных** ионов растворимость малорастворимых электролитов **уменьшается.**

$$S_{I>0} > S_{I=0} > S_{I>0}$$

в присут. пост. ионов *в чист. в одном p-p* *в присут. одноименных ионов*

Ионное произведение (ИП) и критерии установления возможности образования и выделения в осадок малорастворимых электролитов с учетом реальных концентраций

- ИП – это произведение исходных концентраций (с учетом разбавления) ионов в соответствующих степенях, которые могут образовать малорастворимый электролит, до их химического взаимодействия.
- $\text{ИП} < K_s^{\circ}$: система представляет собой ненасыщенный раствор, малорастворимый электролит не образуется и не выделяется в осадок.
- $\text{ИП} = K_s^{\circ}$: насыщенный раствор, малорастворимый электролит образуется, но не выделяется в осадок.
- $\text{ИП} > K_s^{\circ}$: раствор пересыщен, малорастворимый электролит образуется и выделяется в осадок;
- $\text{ИП} \gg K_s^{\circ}$: раствор пересыщен, малорастворимый электролит образуется и выделяется в осадок.

Выпадет ли осадок при смешении 20 мл 0,005 М раствора хлорида кальция с 30 мл 0,002 М раствора серной кислоты?

Решение: Концентрации с учетом разбавления при смешивании растворов будут равны:

$$C(\text{CaCl}_2) = 0,005 \cdot 20 / 50 = 0,002 \text{ М} = C(\text{Ca}^{2+}),$$

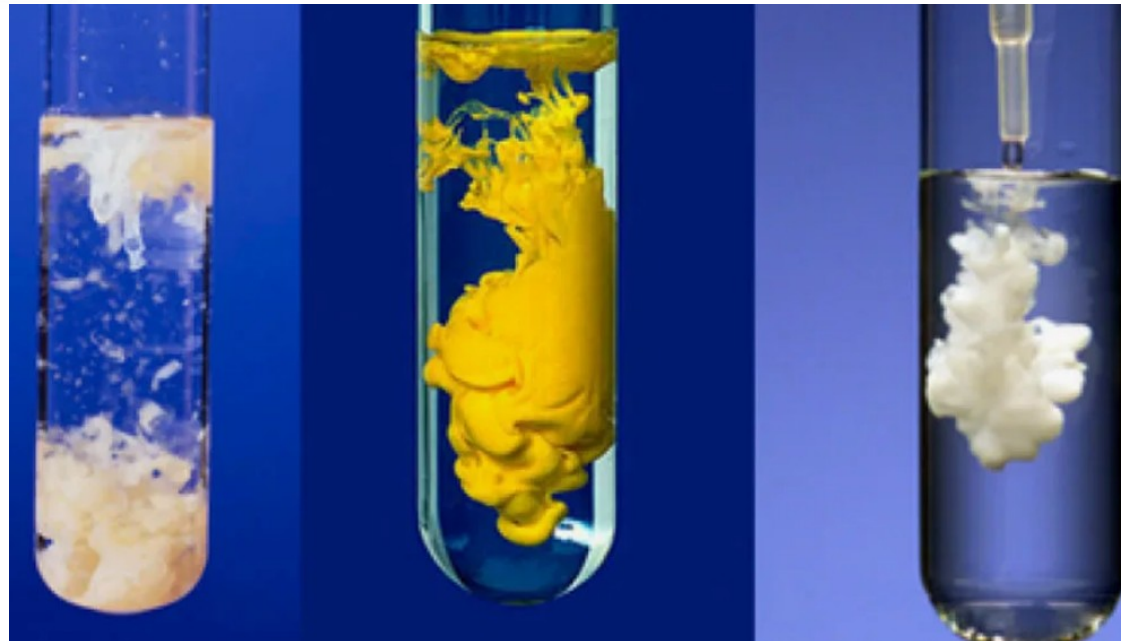
$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,002 \cdot 30 / 50 = 0,0012 \text{ М} = C(\text{SO}_4^{2-}).$$

Тогда $\text{ИП} = C(\text{Ca}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) = 0,002 \cdot 0,0012 = 2,4 \cdot 10^{-6}$, сравнивая с $K_s^\circ = 2,5 \cdot 10^{-5}$ видим, что

$\text{ИП} < K_s^\circ$, поэтому осадок не выпадет.

Факторы, влияющие на полноту осаднения

- Концентрация осадителя
- Температура (t)
- Природа растворителя
- Сила осадителя как электролита
- Солевой эффект



Влияние концентрации осадителя

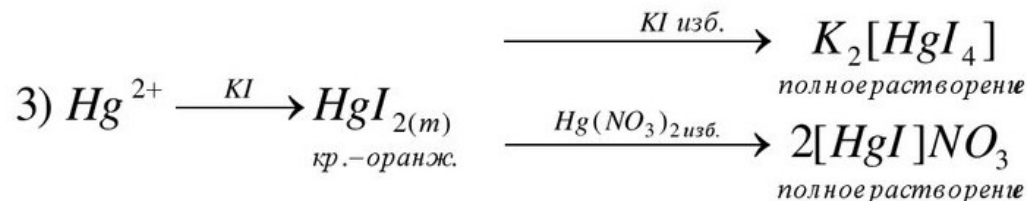
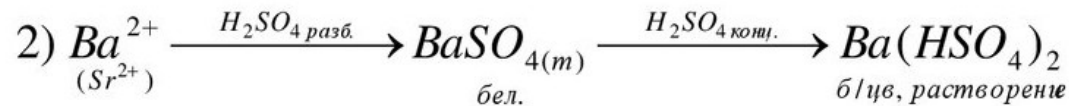
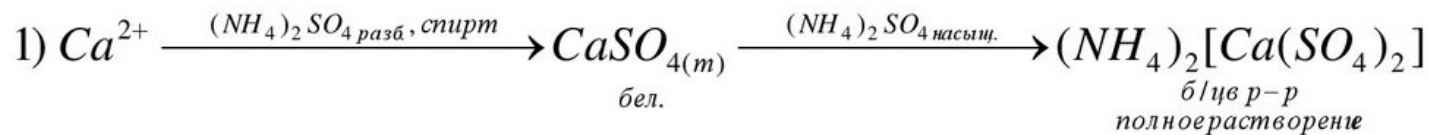
- Избыточная концентрация осадителя увеличивает полноту осаждения и является **положительным** фактором только в том случае, если осадитель в избытке не вступает в химическую реакцию с осадком.

Например:



- Избыточная концентрация осадителя является **отрицательным** фактором, если избыток осадителя вступает в химическую реакцию с осадком и осадок частично или полностью растворяется с образованием кислых или комплексных солей.

Например:

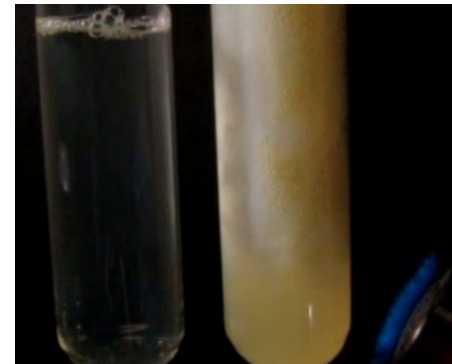


Влияние температуры (t)

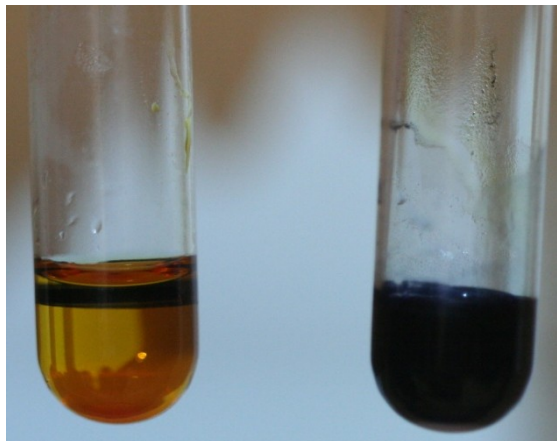
- При увеличении t увеличивается активность химического взаимодействия, но в то же время увеличивается растворимость (S) малорастворимого электролита (осадка).

Например: $S(\text{PbCl}_2)$ при $70^\circ > S(\text{PbCl}_2)$ при 20° .

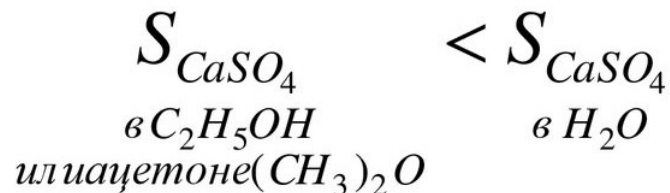
- Уменьшение t не способствует активному протеканию взаимодействия, но приводит к уменьшению растворимости осадка (S), поэтому вначале систему нагревают, а затем охлаждают или выдерживают при комнатной температуре 15-20 минут.



Влияние природы растворителя

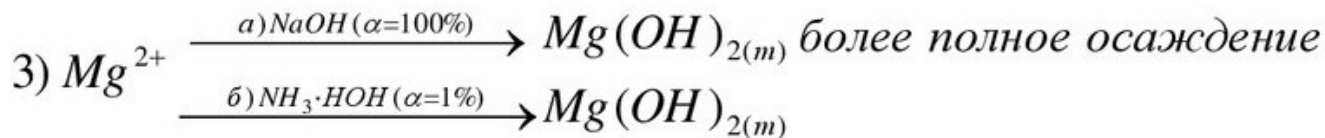
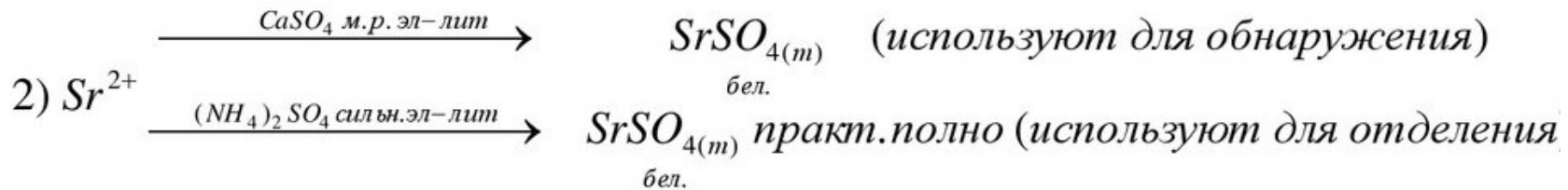
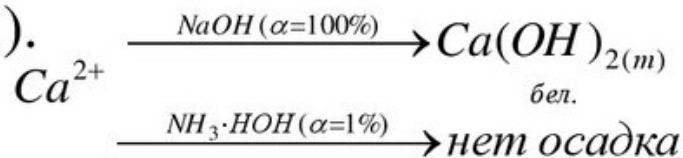


- Растворимость (S) малорастворимых электролитов уменьшается в присутствии органических растворителей, хорошо смешивающихся с водой.



Влияние силы осадителя как электролита

- При использовании осадителя входящего в состав более сильного электролита достигается более полное осаждение. 1).



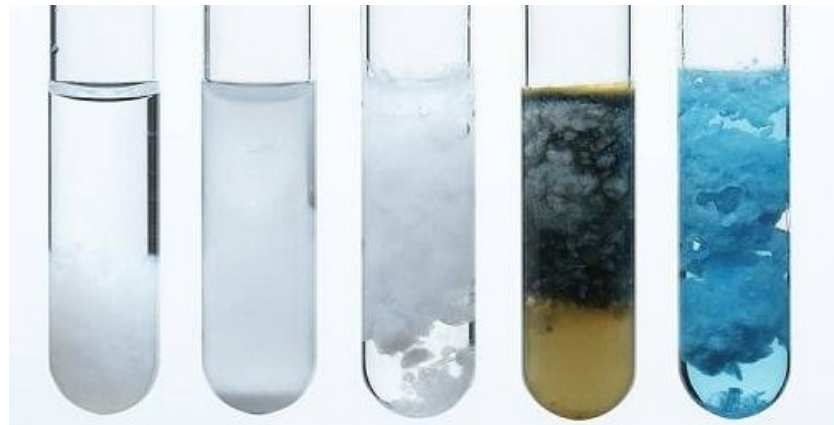
Практически полное осаждение достигается в большей степени при добавлении сильного электролита по сравнению со слабым электролитом

Солевой эффект

- Солевой эффект – это увеличение растворимости малорастворимого электролита при $I > 0$ в присутствии посторонних ионов. Для подавления солевого эффекта, т.е. для подавления действия большой ионной силы, вводят большую концентрацию одноименных ионов в составе сильного электролита.

Важнейшие осадители

- Кислоты: HCl , H_2SO_4 , H_2S , коричневая кислота.
- Основания: NaOH , KOH , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 8-оксихинолин
- Соли: Na_2CO_3 (K_2CO_3), Na_2HPO_4 (K_2HPO_4), KI , AgNO_3 , BaCl_2 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.



Дробное осаждение

- Это определенная последовательность в образовании и выделении в осадок малорастворимых электролитов из одного и того же раствора при действии одним и тем же осадителем.

Два правила дробного осаждения

1. При *одинаковой концентрации* осаждаемых ионов образование и выделение в осадок малорастворимых электролитов наблюдается по мере увеличения их растворимости (S), т.е. *первым* образуется и выделяется в осадок тот малорастворимый электролит, *растворимость которого наименьшая*.

Пример правила 1

Дан р-р: Cl^- , Br^- $S_{\text{AgCl}} = \sqrt{K_s^o \text{AgCl}} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}$ моль / л

$\text{C}(\text{Cl}^-) = \text{C}(\text{Br}^-)$ $S_{\text{AgBr}} = \sqrt{K_s^o \text{AgBr}} = \sqrt{10^{-12}} = 10^{-6}$ моль / л

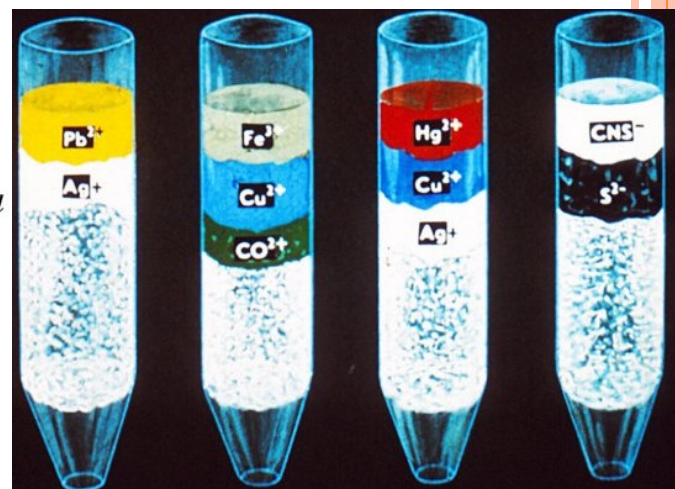
+ AgNO_3 10^{-6} моль/л < 10^{-5} моль/л

↓

$S_{\text{AgBr}} < S_{\text{AgCl}}$

ос-к: AgCl , AgBr первым выделится AgBr

бел. бл.ж.



Дробное осаждение

- Это определенная последовательность в образовании и выделении в осадок малорастворимых электролитов из одного и того же раствора при действии одним и тем же осадителем.
2. При *разных концентрациях* осаждаемых ионов образование и выделение в осадок малорастворимых электролитов наблюдается по мере увеличения концентрации осадителя, необходимой для начала осаждения каждого иона, т.е. *первым* выделяется в осадок тот малорастворимый электролит, для *начала осаждения* которого потребуется *меньшая концентрация осадителя*.

Пример правила 2

Дан р-р: Cl^- , Br^- и $C(\text{Cl}^-) \neq C(\text{Br}^-)$

$C(\text{Cl}^-) = 1$ моль/л; $C(\text{Br}^-) = 10^{-3}$ моль/л

+ AgNO_3

↓

ос-к: AgCl , AgBr

$$[\text{Ag}^+]_{\text{для начала ос-я Cl}^-} = \frac{K_s^{\circ} \text{AgCl}}{[\text{Cl}^-]_{\text{исх.}}} = \frac{10^{-10}}{1} = 10^{-10} \text{ моль/л}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{для начала ос-я Br}^-} = \frac{K_s^{\circ} \text{AgBr}}{[\text{Br}^-]_{\text{исх.}}} = \frac{10^{-12}}{10^{-3}} = 10^{-9} \text{ моль/л}$$

Т.к. $10^{-10} < 10^{-9}$, то первым выделяется AgCl

Совместное осаждение

- Это одновременное осаждение ионов одним и тем же осадителем из одного и того же раствора.
- Совместное осаждение возникает, если растворимость (S) малорастворимых электролитов одинаковая или одинаковая концентрация осадителя для начала осаждения разных ионов.
- Совместное осаждение может быть *полным и частичным*.
- Чтобы выяснить наличие совместного осаждения (полного или частичного), необходимо произвести расчеты концентрации осадителя для начала и практически полного осаждения и представить их графиками.



Расчеты для построения графиков осаждения

1. Расчет S (осадителя) для начала и практически полного осаждения каждого иона.
2. Нанесение полученных значений на график и соединение их прямой линией.
3. Определение области совместного осаждения.

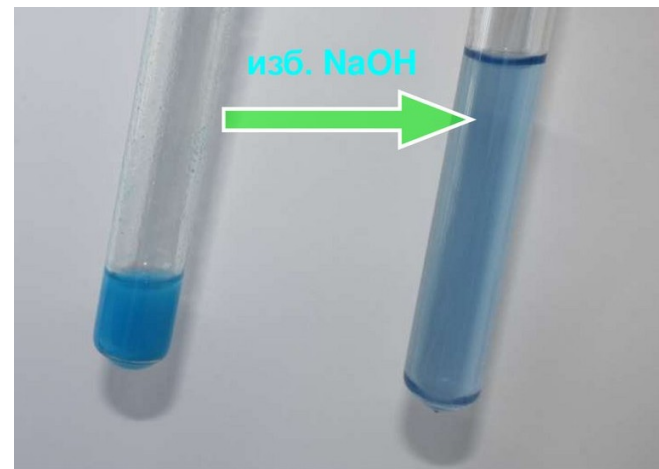
Растворение осадков

Критерий полноты растворения осадков:

$$10^{-2} \text{ моль/л.}$$

$$S_{\text{м.р. эл-та, содержащего осаждаемый ион}} \geq 10^{-2} \text{ М}$$

$$\text{или } (\geq 2 \cdot 10^{-2}, \geq 5 \cdot 10^{-2})$$

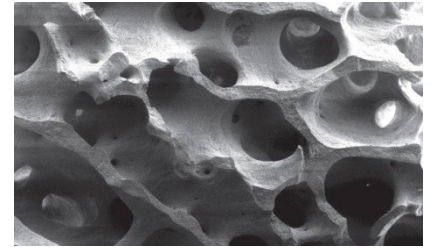


Растворение осадка происходит при $IP < K_s^o$

Уменьшение концентрации ионов осадка возможно при:

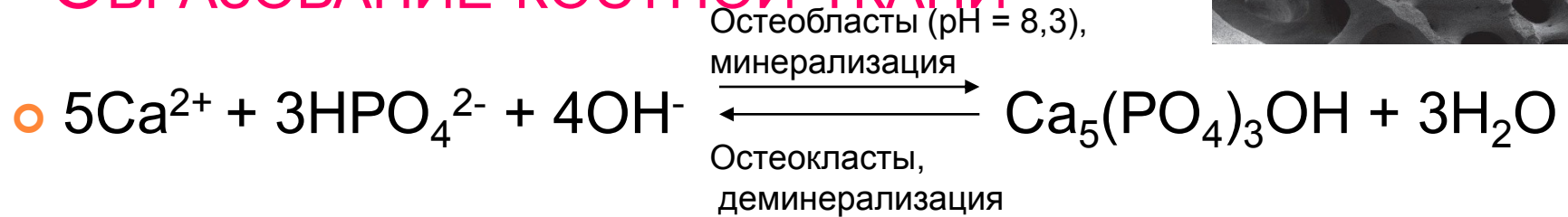
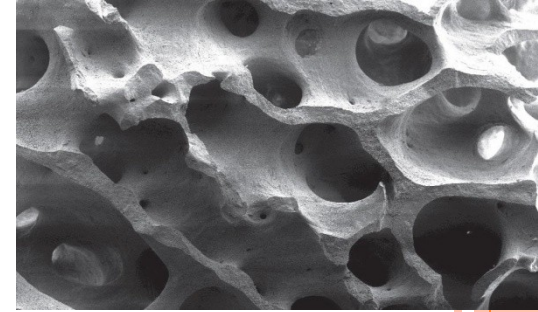
1. сильном разбавлении;
2. связывании ионов осадка в малодиссоциированный (слабый) электролит;
3. образовании из ионов осадка газообразного соединения;
4. связывание ионов осадка в комплексное соединение;
5. окисление или восстановление ионов осадка.

ОБРАЗОВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА КОСТНОЙ ТКАНИ



- В костях, хрящах и зубах необходимо, чтобы фосфаты кальция задерживались, так как их ионы идут на **минерализацию** твердой ткани.
- **Минерализация** – это конечный этап образования костной ткани (происходит в клетках костной ткани остеобластах)
- Основным минералом здесь является гидроксиапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$.
 $K_s(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH})=1,6 \cdot 10^{-58}$ (это очень низкий порог растворимости, который легко преодолеть и образовать осадок)

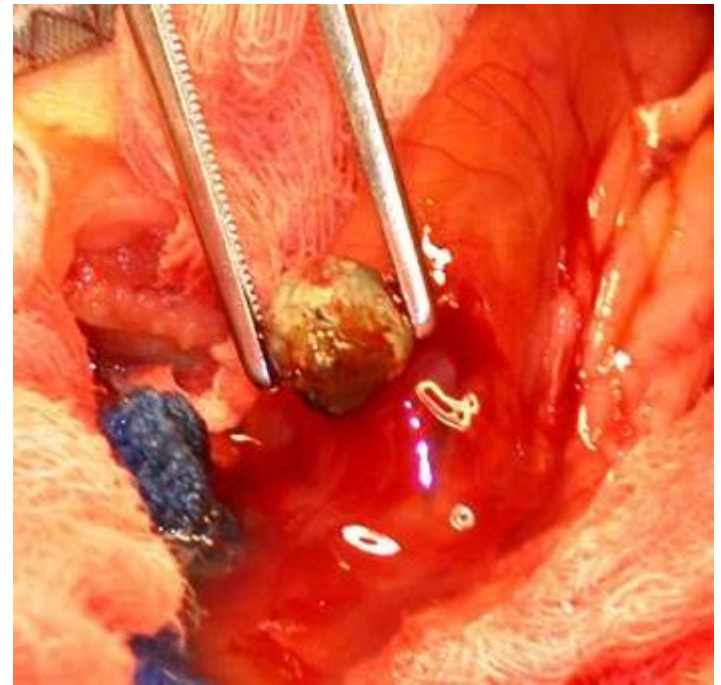
ОБРАЗОВАНИЕ КОСТНОЙ ТКАНИ



- Щелочность среды (pH = 8,3) и повышенная концентрация фосфат – ионов в остеобластах способствуют формированию гидроксифосфата кальция.
- Кристаллизация $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ происходит на белке коллагене
- Хондроитинсульфаты в комплексе с коллагеном связывают катионы кальция и фосфат – анионы.
- При увеличении концентрации ионов Ca^{2+} в плазме крови происходит отложение кальция в костной ткани, при уменьшении концентрации ионов Ca^{2+} в плазме наблюдается растворение минеральных компонентов костной ткани (костную ткань можно рассматривать как кальциевый буфер).

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА КАМНЕОБРАЗОВАНИЯ

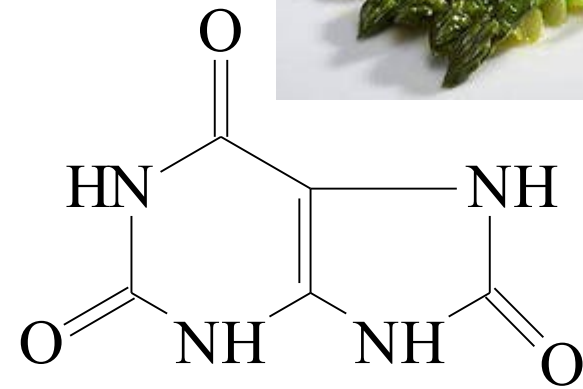
В организме человека ионы Ca^{2+} могут образовывать разные малорастворимые соединения, которые называют камнями.



Мочекаменная болезнь
связана с образованием в
мочевых органах камней
различного состава
вследствие нарушения
обмена веществ.

ОБРАЗОВАНИЕ УРАТНЫХ КАМНЕЙ

- При ↑ концентрации мочевой кислоты в моче образуются ее соли – ураты (рН мочи < 5)
- **Диета** направлена на ощелачивание мочи (молочно-растительная)
- Для растворения камней назначают цитраты калия или натрия
- **Мочевая кислота** и ее соли – ураты плохо растворимы в воде, поэтому при нарушении обмена веществ возможно ее отложение в суставах (подагра)



МОЧЕВАЯ КИСЛОТА

ОБРАЗОВАНИЕ ОКСАЛАТНЫХ КАМНЕЙ

- Малорастворимые оксалаты кальция образуются как в кислой, так и в щелочной моче.

Вевеллит $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Веделлит $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- Для растворения камней используют Трилон Б щелочные минеральные воды.

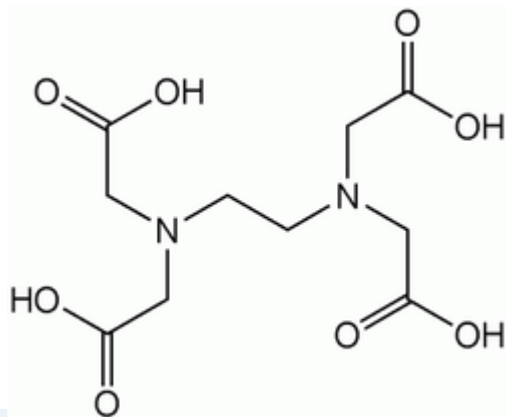


СМЕДРИ

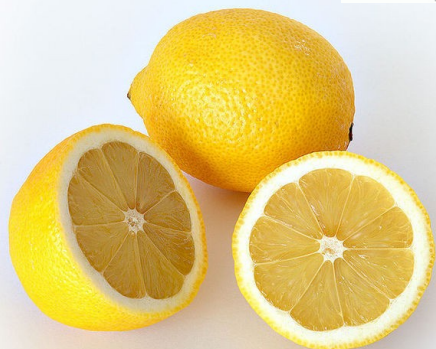
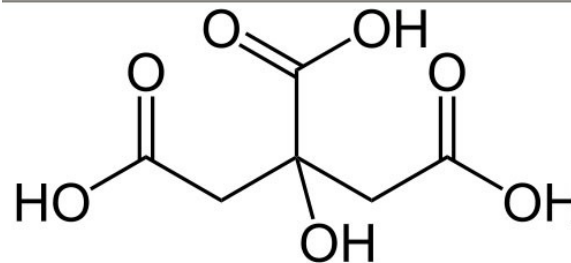
ЛЕЧЕНИЕ ПОЧЕЧНОКАМЕННОЙ БОЛЕЗНИ

- Принцип лечения – растворение камней за счет извлечения из них ионов кальция комплексообразователями: ЭДТА и ее солью (Трилон Б), лимонной кислотой и ее солями.

$C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$
Трилон Б



Лимонная кислота



В народной медицине для уменьшения отложения солей используют лимоны.

