**Лекция : ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ**

Термодинамическую систему, все свойства которой во всех точках одинаковы, либо плавно изменяются от точки к точке, называют **гомогенной**.

Гомогенная система может состоять из нескольких веществ, называемых **компонентами**. Гомогенными системами являются, например, водные растворы хорошо растворимых солей (NaCl, KCl, Ca(NO3)2) и органических соединений (этилового спирта, уксусной кислоты).

Термодинамическую систему, свойства которой от точки к точке изменяются скачкообразно, называют **гетерогенной**. Такая система состоит из нескольких гомогенных частей. Гомогенную часть гетерогенной системы называют **фазой**. Каждая фаза характеризуется массой, геометрическими размерами, и, главное, наличием **границы раздела**, отделяющей ее от других фаз.

Гетерогенными системами являются, например, жидкость-пар, твердый осадок-насыщенный раствор, твердое тело-газ.

Следует отметить, что фазовый состав гетерогенной системы вовсе не предполагает различного агрегатного состояния составных частей системы. Так, например, гетерогенной является система вода-бензол. Обе фазы являются жидкими, но при этом в системе имеется граница раздела фаз, так как жидкости не смешиваются друг с другом.

Равновесия, которые устанавливаются на границе раздела фаз, называют **гетерогенными равновесиями**.

Гетерогенные равновесия играют существенную роль в жизне-деятельности организмов. Наиболее распространены гетерогенные равновесия, связанные с образованием твердой фазы малораст-воримых соединений, контактирующих с раствором. Формирование костной ткани, неорганическую основу которой составляет гидрокси-апатит, − наиболее типичный пример гетерогенного равновесия в живом организме.

В организме человека гетерогенные равновесия могут играть и негативную роль − под воздействием некоторых неблагоприятных факторов в реальных средах организма может начаться образование твердой фазы, свидетельствующее о патологии. Наиболее распро-страненными случаями являются, например, образование желчных камней, камней в мочевом пузыре, отложение уратов (солей мочевой кислоты) при подагре.

Исследование количественных изменений в организме, связан-ных с протеканием подобных процессов, может стать значительно эффективнее с привлечением теории гетерогенных равновесий в системе «осадок − насыщенный раствор» и правила произведения растворимости. Это позволит обоснованно принимать комплекс мер, предохраняющих от неблагоприятных внешних воздействий, а в случае патологии − корректировать процессы минерального обмена.

**Произведение растворимости (ПР)**

Рассмотрим процессы, возникающие при взаимодействии твердого вещества KtnAnm ионного типа с водой. Под действием растворителя ионы Ktm+ и Аnn− будут переходить в жидкую фазу и одновременно, за счет электростатического притяжения, часть перешедших в раствор ионов вновь будет осаждаться на твердой фазе. Спустя некоторое время в системе установится равновесие, кинетическим условием которого является равенство скоростей процессов растворения и осаждения, а термодинамическим − постоянство свободной энергии Гиббса (ΔG=0).

Раствор, находящийся в равновесии с твердой фазой, называют **насыщенным**. Иными словами, насыщенный раствор − это раствор, в котором при данной температуре содержится максимально возможное количество растворенного вещества. Если количество растворенного вещества меньше максимально возможного, раствор называется **ненасыщенным**, если больше − **пересыщенным**.

Мерой растворимости вещества при данных условиях служит концентрация его насыщенного раствора. Поэтому численно растворимость может быть выражена тем же способом, что и концентрация: например, в процентном содержании растворенного вещества в насыщенном растворе или количеством растворенного вещества, содержащимся в 1л насыщенного раствора.

Нередко используют понятие **коэффициент растворимости**, который выражается массой вещества, способной раствориться в 100 г растворителя при данной температуре.

Для малорастворимых соединений чаще всего используют молярную концентрацию насыщенного раствора, которую называют **растворимостью вещества Р.**

Растворимость твердых веществ зависит от природы растворенного вещества и растворителя, а также от состава раствора и температуры. Растворимость газов зависит, главным образом, от состава раствора и парциального давления.

Влияние природы компонентов раствора выражается простым правилом: *подобное растворяется в подобном*, т.е. растворенные вещества с ионными или сильно полярными ковалентными связями лучше растворяются в полярных растворителях (например, воде), а вещества с малополярными или неполярными связями − в неполяр-ных растворителях (например, гексане).

Растворимость твердых тел, как правило, увеличивается с повышением температуры и мало зависит от давления. Для газов характерна противоположная зависимость: с ростом температуры их растворимость уменьшается, а при повышении давления − увеличивается.

В водных растворах растворенная часть вещества-электролита, в большинстве случаев, полностью диссоциирует на ионы. Поэтому в системе твердое вещество – насыщенный раствор устанавливается равновесие между осадком и ионами, образовавшимися при диссоциации растворенной части вещества:

KtnAnm(тв.) ⇄ nKtm+ + mAnn−

насыщенный

раствор

осадок

Применив к этому равновесию закон действующих масс, получим выражение для константы равновесия:

.

При постоянной температуре количество осадка в системе с течением времени не изменяется, и при данных условиях концен-трация твердой фазы является величиной постоянной. Соответст-венно, произведение константы равновесия на концентрацию твердой фазы также будет величиной постоянной:



Следовательно:



Таким образом:

*В насыщенном растворе малорастворимого сильного электро-лита при данной температуре произведение молярных концентраций его ионов, возведенных в степени их стехиометрических коэффици-ентов, есть величина постоянная и называется* ***произведением растворимости.***

Произведение растворимости **ПР** (или ) количественно харак-теризует растворимость данного вещества при данной температуре.

|  |  |
| --- | --- |
| . | (1) |

В этой формуле m и n – число анионов и катионов в формуле вещества.

Величина ПР зависит от природы электролита, растворителя и температуры. С ростом температуры ПР обычно увеличивается, так как при нагревании раствора для большинства твердых веществ характерно увеличение растворимости. В медицинской практике наибольший интерес вызывают водные растворы электролитов, поэтому в рамках данной темы другие растворители использоваться не будут.

**Пример 1.**Написать выражения для ПP следующих солей: AgCl, BaSO4, PbCl2, Ca3(PO4)2.

Решение.

|  |  |
| --- | --- |
| AgCl ⇄ Ag+ + Cl− |  |
| BaSO4 ⇄ Ba2+ + SO42− |  |
| PbCl2 ⇄ Pb2+ + 2Cl− |  |
| Ca3(PO4)2 ⇄ 3Ca2+ + 2PO43− |  |

Приведенные уравнения, написанные на основе классической теории электролитической диссоциации, не вполне точны, так как в них не учтено влияние на растворимость электролита электростати-ческих сил, действующих между ионами. Если учесть это влияние, т. е. вместо концентраций Ktm+ и Аnn− в уравнение (1) подставить их активности в насыщенном растворе, то величина произведения растворимости несколько уменьшится.

Однако, в большинстве случаев, насыщенные растворы малорастворимых электролитов являются очень разбавленными и их ионная сила близка к нулю (так, ионная сила насыщенного раствора BaSO4 имеет порядок 10−5). В таких случаях различия между концентрацией и активностью ионов можно не принимать во внимание.

К хорошо растворимым электролитам правило произведения растворимости неприменимо. Величину ПР можно использовать только в отношении электролитов, растворимость которых в воде не превышает 0,01 моль/л. Численные значения произведения растворимости различных малорастворимых электролитов указаны в таблице 1.

Поскольку растворенная часть сильного электролита полностью распадается на ионы по уравнению

KtnAnm  nKtm+ + mAnn−,

то при растворимости вещества Р концентрация катионов составит nР, а концентрация анионов − mР.

Тогда:



Следовательно:

|  |  |
| --- | --- |
| **,** | (2) |

где *n, m* − стехиометрические коэффициенты т.е. число катионов и анионов).

Полученное выражение позволяет рассчитывать концентрацию насыщенного раствора вещества (растворимость) Р (в моль/л) по величине его произведения растворимости ПР.

В некоторых случаях растворимость выражают в г/л. Пересчет можно выполнить при помощи соотношения:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

где M − молярная масса электролита.

**Пример 2.**Написать выражения, связывающие Р (моль/л) и ПP малорастворимых электролитов: AgI, CaF2, Al(OH)3 Mg3(PO4)2.

Решение.

;

;

;

.

**Пример 3.**Определить, какая из солей является болеерастворимой: CaSO4 или BaCO3, если , .

Решение.

Растворимость данных солей связана с ПР по одному и тому же уравнению: . В этом смысле соли являются *однотипными* и для сравнения их растворимости достаточно сопоставить величины их ПР. Очевидно, что  > , следовательно, сульфат кальция более растворим.

**Пример 4.**Сравнить растворимостьсолей: AgCl и Ag2CrO4, если , .

Решение.

В данном случае сравнение величин ПР недопустимо, так как соли неоднотипны. Действительно:





Таким образом, более растворимой солью является хромат серебра, тогда как сравнение величин ПР приводит к обратному заключению.

Таблица 1. Произведения растворимости некоторых малорастворимых солей и гидроксидов в водных растворах

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Вещество | ПР | Вещество | ПР |
| AgCl | 1,8⋅10–10 | CuCN | 3,2⋅10–20 |
| AgBr | 6,0⋅10–13 | Cu(OH)2 | 2,2⋅10–20 |
| AgI | 1,1⋅10–16 | CuSO3 | 2,5⋅10–10 |  |
| AgCN | 6,2⋅10–10 | CuS | 6,0⋅10–36 |
| AgOCN | 2,3⋅10–7 | FeCO3 | 2,5⋅10–11 |
| AgNO2 | 7,2⋅10–12 | FePO4 | 1,3⋅10–22 |
| AgIO3 | 3,0⋅10–8 | FeS | 5,0⋅10–18 |
| Ag2S | 6,0⋅10–50 | Hg2Cl2 | 1,3⋅10–18 |
| Ag2CO3 | 8,2⋅10–12 | HgS | 4,0⋅10–53 |
| Ag2SO4 | 2,0⋅10–5 | Li2CO3 | 2,0⋅10–3 |
| Ag2CrO4 | 4,0⋅10–12 | LiF | 3,8⋅10–3 |
| Ag2Cr2O7 | 2,0⋅10–7 | Mg(OH)2 | 6,0⋅10–10 |
| Ag3PO4 | 1,0⋅10–20 | MgCO3 | 2,0⋅10–5 |
| Ag3AsO3 | 1,0⋅10–22 | MgC2O4 | 8,6⋅10–5 |
| Al(OH)3 | 1,0⋅10–32 | Mg3(PO4)2 | 1,0⋅10–23 |
| AlPO4 | 5,7⋅10–19 | Mn(OH)2 | 2,0⋅10–13 |
| BaCO3 | 5,1⋅10–9 | MnCO3 | 1,0⋅10–11 |
| BaC2O4 | 1,1⋅10–7 | MnS | 2,5⋅10–10 |
| BaCrO4 | 1,6⋅10–10 | Ni(OH)2 | 2,0⋅10–15 |
| BaF2 | 1,7⋅10–6 | Pb(OH)2 | 1,1⋅10–20 |
| Ba3(PO4)2 | 6,0⋅10–39 | PbF2 | 3,2⋅10–8 |
| BaSO3 | 8,0⋅10–7 | PbCl2 | 2,0⋅10–5 |
| BaSO4 | 1,1⋅10–10 | PbBr2 | 9,1⋅10–6 |  |
| Ba(OH)2 | 5,0⋅10–3 | PbI2 | 8,0⋅10–9 |
| Ca(OH)2 | 5,5⋅10–6 | PbCO3 | 7,5⋅10–14 |
| CaCO3 | 5,0⋅10–9 | PbCrO4 | 1,8⋅10–14 |
| CaC2O4 | 2,0⋅10–9 | PbS | 1,0⋅10–27 |
| CaSO4 | 2,5⋅10–5 | PbSO4 | 1,6⋅10–8 |
| CaF2 | 4,0⋅10–11 | SrSO4 | 3,2⋅10–7 |
| CaHPO4 | 5,0⋅10–6 | SrCO3 | 1,1⋅10–10 |
| Ca(H2PO4)2 | 1,0⋅10–3 | SrCrO4 | 3,5⋅10–5 |
| Ca3(PO4)2 | 1,0⋅10–29 | SrC2O4 | 5,5⋅10–8 |
| CaC4H4O6 | 7,7⋅10–7 | Sr3(PO4)2 | 1,0⋅10–31 |
| Cd(OH)2 | 2,2⋅10–14 | Zn(OH)2 | 7,1⋅10–18 |
| CdS | 3,6⋅10–29 | ZnCO3 | 1,4⋅10–11 |
| Co(OH)2 | 2,0⋅10–15 | ZnC2O4 | 1,5⋅10–9 |

**Условия образования и растворения осадка**

1. Термодинамика процесса образования осадка.

При любом произвольном соотношении компонентов «твердый осадок − раствор» система будет стремится к состоянию равновесия:

KtnAnm(тв.) ⇄ nKtm+ + mAnn−.

Насыщенный р-р

раствор

осадок

Этот процесс можно описать при помощи изотермы Вант-Гоффа:



В насыщенном растворе:



и ΔG = 0.

В ненасыщенном или пересыщенном растворе величина  называется **произведение концентраций ионов** и обозначается .

Из уравнения изотермы Вант-Гоффа видно, что если  (пересыщенный раствор), то ΔG > 0 и, следовательно, процесс самопроизвольно протекает в обратном направлении, т.е. в сторону образования твердой фазы.

В другом случае, если  (ненасыщенный раствор), то ΔG < 0 и процесс самопроизвольно протекает в прямом направлении, т.е. в сторону растворения осадка.

Таким образом, зная концентрации ионов в растворе, можно прогнозировать направление смещения гетерогенного равновесия:

1) Условие выпадения осадка:

*Если произведение концентраций ионов, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов, превышает произведение растворимости, то происходит образование твердой фазы (осадка):*

.

2) Условие растворения осадка:

*Если произведение концентраций ионов, возведенных в степени стехиометрических коэффициентов, не превышает произведение растворимости, то осадок не образуется,* *а при наличии в системе твердой фазы (осадка) происходит ее растворение:*

.

Следует отметить, что для растворения осадка достаточно уменьшить концентрацию одного из ионов. Этого можно достичь, например, добавляя реагент, связывающий ион малорастворимого электролита в растворимое малодиссоциирующее соединение или газообразное вещество.

2. Кинетика процесса образования осадка.

Процесс образования твердой фазы (осадка) можно рассмат-ривать как двухстадийный:

1 стадия ‑ химическое взаимодействие, т. е. обменная реакция между ионами;

2 стадия ‑кристаллизация, т. е. образование зародышей кристаллизации и их рост.

Первая стадия протекает с довольно высокой скоростью, вторая − значительно медленнее.

Это обстоятельство объясняет тот факт, что при достижении условия выпадения осадка последний не всегда образуется момен-тально. Он может появиться через несколько часов, а то и суток.

В целом, кинетика процесса образования осадка довольно сложна и в рамках данного пособия подробно не рассматривается.

**Смещение гетерогенного равновесия**

1. Влияние одноименного иона.

Из постоянства величины ПР не следует постоянство концен-траций отдельных ионов и концентрацию каждого из них можно варьировать в определенных пределах. Так, можно увеличить концен-трацию иона Аnn−(или Ktm+), добавив, например, вещество с одно-именным ионом – это немедленно отразится на состоянии равно-весия: оно сдвинется в направлении образования осадка, т. к. избы-точное, по сравнению с равновесным количеством, содержание ионов Аnn− (или Ktm+) приведет к увеличению скорости реакции осаждения (nKtm+ + mАnn− KtnAnm).

При добавлении одноименного иона, например Аnn−, в системе установится равновесие, которое будет по-прежнему описываться уравнением (1) и количественно характеризоваться той же величиной , но другими равновесными концентрациями ионов Ktm+ и Аnn−. Концентрация ионов Ktm+ во вновь установившемся равновесии уменьшится по сравнению с предыдущим равновесным состоянием (до добавления избыточного количества иона Аnn−) за счет того, что часть ионов Ktm+ вступит в реакцию осаждения с избыточным количеством ионов Аnn−. Концентрация ионов Аnn−, наоборот, будет больше, чем в предыдущем равновесии.

2. Влияние посторонних ионов.

Введение в насыщенный раствор электролита, не содержащего одноименных ионов с осадком, напротив, повышает растворимость соединения (*солевой эффект).* Причиной солевого эффекта является усиление межионных взаимодействий, способствующих переходу ионов вещества из кристаллической решетки (твердой фазы) в раствор.

Так, растворимость сульфата бария в растворе хлорида натрия − сильного электролита, не образующего одноименных ионов с осадком − выше, чем в чистой воде.

3. Влияние кислотности среды.

В некоторых случаях малорастворимые соли слабых кислот растворяются в более сильных кислотах. Добавление сильной кислоты повышает концентрацию ионов H+, которые с анионами соли образуют малодиссоциированную слабую кислоту. При этом концентрация аниона понижается, и гетерогенное равновесие смещается в сторону растворения осадка.

Так, малорастворимый в воде карбонат бария легко растворяется при добавлении соляной кислоты, поскольку из-за протекания реакции:

2H+ + CO32− ⇄ H2CO3 ⇄ СО2 + H2O

в растворе снижается концентрация ионов СО32− и равновесие:

BaCO3 ⇄ Ba2+ + CO32−

Насыщенный р-р

раствор

осадок

смещается в сторону растворения осадка.

|  |
| --- |
|  |

Соли, имеющие низкие значения ПР (например, сульфиды), не растворимы даже в сильных кислотах. Не растворимы в сильных кислотах и соли, образованные анионами сильных кислот (например, AgCl), так как при этом не образуются малодиссоцииро-ванные соединения.

Большинство веществ, представляющих твердую фазу в биосистемах в норме и при патологии, являются кальциевыми солями слабых кислот и их растворимость будет увеличиваться с повышением кислотности среды. При этом легче будут растворяться соли, образованные более слабыми кислотами.

3. Влияние процесса образования комплексного соединения.

Присутствие веществ, способных образовывать с ионами, входящими в состав осадка, прочные комплексные соединения, также способствует растворению осадка. При этом в реакцию комплексообразования вступают ионы, входящие в состав осадка, и понижение их концентрации смещает гетерогенное равновесие в сторону растворения осадка.

Так, малорастворимый в воде и сильных кислотах хлорид серебра AgCl легко растворяется в водном растворе аммиака за счет образования малодиссоциированного комплексного катиона [Ag(NH3)2]+:

Ag+ + 2(NH3⋅H2O)  [Ag(NH3)2]+ + 2H2O.

Понижение концентрации катионов Ag+ смещает равновесие AgCl ⇄ Ag+ + Cl− вправо, т.е. в сторону растворения осадка.

Оба процесса (осаждения и комплексоообразования) характеризуются величинами ΔG0, которые рассчитываются по уравнениям:

|  |  |
| --- | --- |
| ; | (6) |
| , | (7) |

где  и  − константы равновесия процессов комплексообразования и диссоциации комплекса, соответственно (подробнее см. тему «Комплексные соединения»).

Из уравнений (6) и (7) видно, что чем меньше величина ПР или , тем больше убыль энергии Гиббса при образовании, соответственно, осадка или комплекса.

Если выполняется соотношение:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (8) |

то вследствие выигрыша энергии произойдет растворение осадка.

Таким образом:

*Чем прочнее образующееся комплексное соединение (чем больше*  *или меньше* *), тем больше смещено равновесие в сторону образования комплекса, т. е. растворения осадка.*

4. Влияние окислительно-восстановительных процессов.

Если в состав малорастворимого электролита входит ион, способный проявлять окислительные (восстановительные) свойства, то добавление соответствующего восстановителя (окислителя) к насыщенному раствору этого вещества может способствовать увеличению его растворимости.

Так, практически не растворимый в воде и в сильных кислотах осадок CuS растворяется в азотной кислоте HNO3 за счет окисления ионов S2−:

NO3− + 4H+ + 3ē  NO + 2H2O

S2− + 4H2O − 8ē  SO42− + 8H+

В результате ионов S2− становится меньше, и гетерогенное рав-новесие CuS ⇄ Cu2+ + S2− смещается в сторону растворения осадка.

5. Влияние конкурирующих гетерогенных равновесий.

Присутствие в биожидкостях большого числа ионов приводит к тому, что одновременно могут образовываться несколько малораст-воримых электролитов. Последовательность выпадения осадков, в большинстве случаев, определяется уравнением (6) и для однотипных электролитов справедливо правило:

*Чем меньше ПР осадка, тем раньше или при меньшей концен-трации ионов Ktm+ или Аnn−, начнет выпадать осадок.*

В случае конкурирующих гетерогенных равновесий разнотипных электролитов для установления последовательности выпадения осадков следует сравнивать не значения ПР, а величины растворимостей, расчет которых проводится по формуле (2). Очевидно, что в первую очередь будет выпадать осадок, который имеет наименьшую растворимость. Зная величины ПР, можно выделять из смеси катионов или анионов отдельный компонент в виде осадка. Такой подход лежит в основе фракционного разделения катионов или анионов.

**Биологическая роль гетерогенных равновесий**

Рассмотренная теория гетерогенного равновесия и факторы, влияющие на него, позволяют медикам со знанием дела использовать препараты, применяемые для коррекции гетерогенных равновесий в организме.

Важную роль в организме играют гетерогенные равновесия между ионами Са2+, РО43−, ОН− и костной тканью, основу которой составляет гидроксиапатит Са10(РО4)6(ОН)2. Для нормального функционирования организма вреден как недостаток кальция, так и его избыток. В первом случае для смещения гетерогенного равновесия в сторону образования гидроксиапатита внутрь прини-мают растворимые соли кальция.

При избытке ионов Са2+ в организме самопроизвольно происходит смещение гетерогенного равновесия в сторону образования осадка, что может сопровождаться окостенением скелета, артритом и другими физиологическими отклонениями. В этом случае применяют динатриевую соль этилендиаминтетрауксус-ной кислоты (ЭДТА), которую также называют трилон Б (H2Tr2−). При этом ионы Са2+ сыворотки крови связываются в прочный комплекс:

Са2+ + H2Tr2−  CaTr2− + 2H+

и выводятся из организма. Потеря ионов Са2+ возмещается за счет мобилизации кальция из костной ткани и избыточных отложений солей кальция в организме.

Распространенным заболеванием является кариес зубов. Эта патология также связана со смещением гетерогенного равновесия. Кариес зубов начинается с образования на поверхности зуба поврежденного участка эмали. Под действием кислот, вырабатываемых бактериями, происходит частичное растворение гидроксиапатита, который входит в состав зубной эмали:

Са10(РО4)6(ОН)2 + 14Н+  10Са2+ + 6Н2РО4− + 2Н2О.

В качестве средства, корректирующего нарушение гетерогенного равновесия и повышающего сопротивляемость зубов к кариесу, используют фторид натрия NaF. Применение NaF способствует осаждению фторапатита, тем самым ускоряя процесс реминерализации (образование кристаллов):

10Ca2+ + 6PO43−+ 2F−  Са10(РО4)6F2↓.

Кроме того, фторид-ионы легко замещают гидроксид-ионы в гидроксиапатите, образуя менее растворимый (и более твердый) защитный слой фторапатита:

Са10(РО4)6(ОН)2 + F−  Са10(РО4)6F2↓ + 2ОH−.

Следует отметить, что предельно допустимой концентрацией фторид-ионов в питьевой воде является 1 мг/л. Превышение этой концентрации может привести к другому заболеванию − фторозу.

**Эталоны решения задач**

№1. При 250С в 1 л раствора содержится 0,0044 г SrCO3. Найти произведение растворимости SrCO3.

Решение.

Из уравнения реакции растворения соли в воде:

SrCO3 ⇄ Sr2+ + CO32−

осадок

Насыщенный р-р

раствор

видно, что 1 моль растворенного SrCO3 при диссоциации образует 1 моль ионов Sr2+ и 1 моль ионов СО32−. Количество SrCO3, растворяющееся в 1 л при 250С, найдем по формуле (3):







№2. В насыщенном растворе Ag2CrO4 концентрация CrO42− равна 10−4 моль/л. Найти .

Решение.

Диссоциация Ag2CrO4 в растворе происходит по уравнению:

Ag2CrO4  2Ag+ + CrO42−.

Из стехиометрического соотношения между ионами следует, что в насыщенном растворе [Ag+] = 2⋅[СrО42−] = 2⋅10−4 моль/л.

Запишем математическое выражение для  и подставим значения концентраций ионов Ag+ и СrО42−:

.

№ 3.  Найти растворимость CaSO4 в моль/л и г/л.

Решение.

Запишем уравнение динамического равновесия между осадком CaSO4 и его насыщенным: раствором:

CaSO4 ⇄ Ca2+ + SO42−.

осадок

насыщенный

раствор

Растворимость сульфата кальция в насыщенном растворе связана с величиной ПР:

****

Растворимость соли в г/л найдем по формуле (3):

****

№ 5. Найти минимальный объем воды, необходимый для растворения 1 г сульфата свинца.

Решение.

По таблице 1 находим, что  Растворимость сульфата свинца в насыщенном растворе найдем по формуле (2):

****

Так как P(PbSO4) = C(PbSO4), то из формулы для расчета моляр-ной концентрации получим:

****

Поскольку раствор разбавленный, то можно считать **.**

№ 6. Определить, выпадет ли осадок при сливании 40 мл раствора нитрата серебра с С(AgNO3) = 0,001 моль/л и 10 мл раствора карбоната калия c С(K2CO3) = 0,002 моль/л.

Решение.

Осадок карбоната серебра, полученный по обменной реакции, выпадет при условии, что произведение концентраций ионов  превысит значение .

Концентрации ионов в исходных растворах составляют:

С0(Ag+) = C0(AgNO3) = 0,001 моль/л;

С0(CO32−) = C0(K2CO3) = 0,002 моль/л.

При смешивании растворов суммарный объем раствора увели-чится, поэтому концентрации ионов в полученном растворе снизятся. Но при этом количества растворенных веществ не изменяются и выполняется соотношение:

.

Отсюда:



;



Произведение концентраций ионов равно:



Осадок карбоната серебра выпадет, поскольку .

**Вопросы для самоконтроля**

1. Какая система называется гомогенной? Приведите примеры.

2. Какая система называется гетерогенной? Приведите примеры.

3. В чем заключается различие между фазой и компонентом системы? Ответ подтвердите примерами.

4. Какие равновесия называют гетерогенными? Приведите при-меры.

5. Какой раствор называют насыщенным?

6. Что понимают под термином растворимость? Что такое коэффициент растворимости? В каких единицах выражают раствори-мость и коэффициент растворимости?

7. От каких факторов зависит растворимость твердых веществ? От чего зависит растворимость газов?

8. Как изменяется растворимость твердых веществ с ростом температуры и давления?

9. Как изменяется растворимость газов с ростом температуры и давления?

10. В каких растворителях лучше растворяются соли, кислоты и основания неорганической природы?

11. Что такое малорастворимый сильный электролит? Приведите примеры.

12. Что называется произведением растворимости малораство-римого сильного электролита? Запишите выражения произведения растворимости следующих малорастворимых электролитов: MnS, СаНРО4, MgC2O4, СаF2, Ag2SO4, Mg(OH)2, Ba3(PO4)2,

15. От чего зависит величина произведения растворимости?

16. В каких случаях правило произведения растворимости неприменимо?

17. Как связаны между собой растворимость и произведение растворимости? Запишите выражения, связывающие раствори-мость (моль/л) и произведение растворимости для следующих малорастворимых электролитов: HgS, Са(Н2РО4)2, BaC2O4, PbI2,

18. Во всех ли случаях для сопоставления растворимостей веществ можно сравнивать величины их ПР?

19. Как формулируется правило, определяющее условия выпадения или растворения осадка?

20. Всегда ли менее растворимый осадок выпадает раньше более растворимого?

21. Какие факторы могут повлиять на смещение гетерогенного равновесия?

22. Все ли осадки растворимы в сильных кислотах?

23. В каких случаях возможно растворение осадка за счет комп-лексообразования? Приведите примеры.

24. В каких случаях возможно растворение осадка за счет протекания окислительно-восстановительных процессов? Приведите примеры.

25. Какова биологическая роль гетерогенных равновесий? Приведите примеры.