



Гетерогенные равновесия и процессы в растворах электролитов

Лекция №3

Лектор: к.х.н., доцент **Иванова** Надежда Семёновна

Изолированное гетерогенное равновесие ...

... равновесие, которое
устанавливается в насыщенном
растворе малорастворимого
вещества.

Может быть выражено уравнением:



→ растворение осадка;

← образование осадка

По ЗДМ для изолированного
гетерогенного равновесия:

$$K_s = \frac{c_{\text{Me}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{MeA}_T}} \Rightarrow$$

$$K_s = c_{\text{Me}^+} \cdot c_{\text{A}^-}$$

Направление гетерогенного равновесия

- Определяется соотношением констант

растворимости и произведениями концентраций
ионов (Π_c).

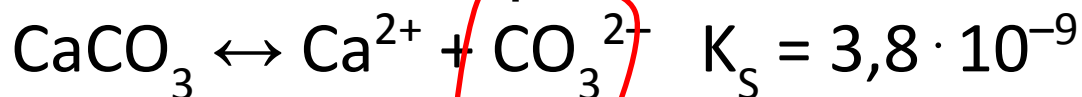
$\Pi_c > K_s$ $\leftarrow$ **Образуется осадок**

$\Pi_c < K_s$ $\rightarrow$ **Растворение
осадка**

$\Pi_c = K_s$ $\leftrightarrow$ **Раствор насыщен,
подвижное
равновесие**

Факторы, влияющие на растворимость и образование осадков

- Введение одноимённого иона по уравнению $K_S = c_{Me^+} \cdot c_{A^-}$ приводит к сдвигу равновесия влево и выпадению осадка.
- Влияние постороннего иона.

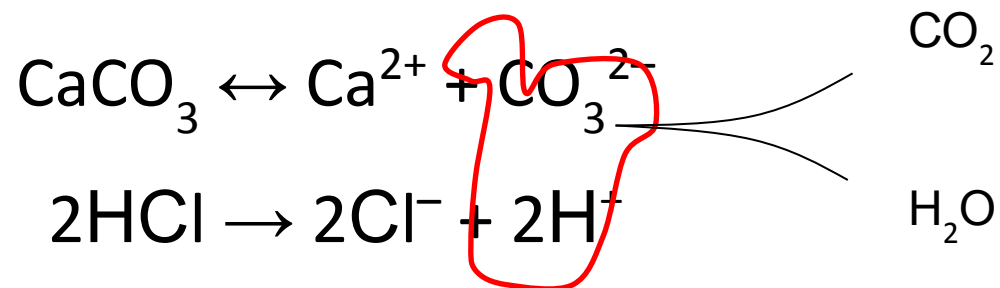


Вывод: $BaCO_3$ менее растворим, поэтому $CaCO_3$ в присутствии $BaCl_2$ будет растворяться.

Правило перехода одного осадка в другой:
для перевода одного осадка в другой необходимо, чтобы K_S образовавшегося осадка был меньше K_S исходного.

Факторы, влияющие на растворимость и образование осадков

- Кислотность среды (pH). Влияет в том случае, если один из ионов осадка – сопряжённое основание слабой кислоты.

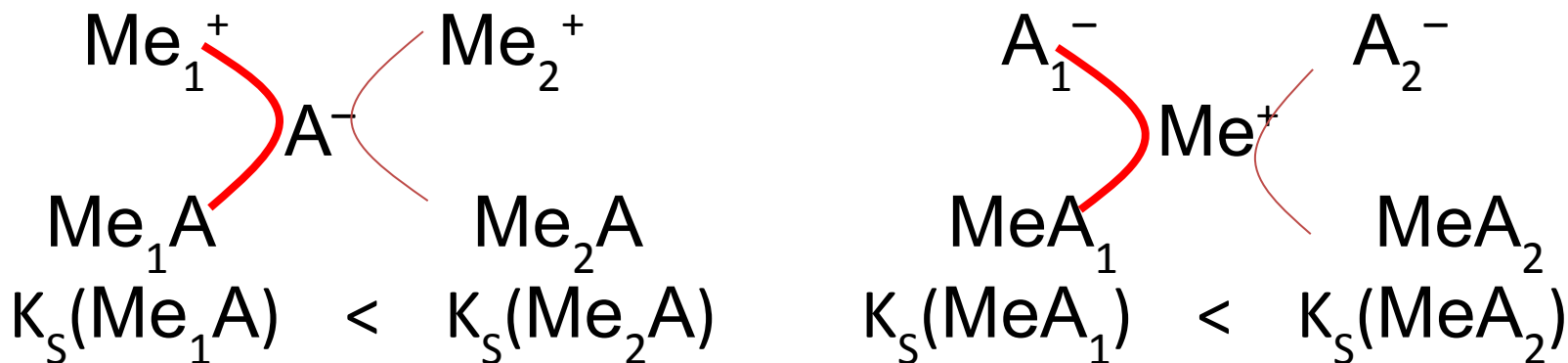


Вывод: анион осадка связывается в слабый электролит H_2CO_3 , поэтому растворение осадка происходит.

Совмещённые гетерогенные равновесия

- Возможны 2 варианта совмещённых гетерогенных равновесий:

– конкуренция катионов за анион.

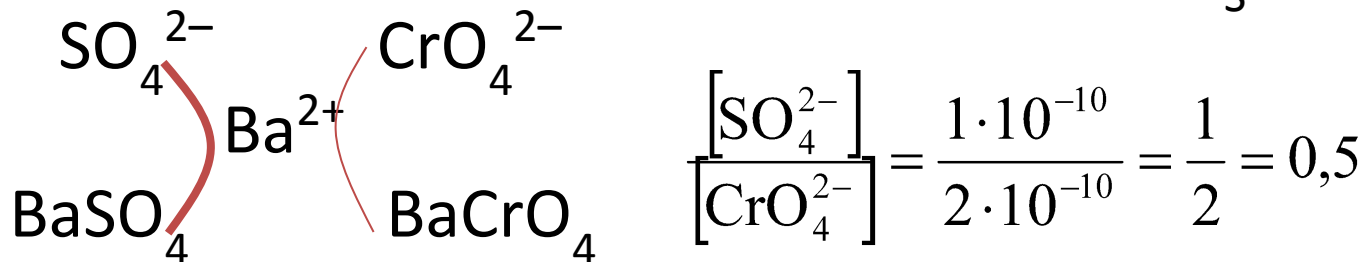


– конкуренция анионов за катион.

Вывод: в совмещённом гетерогенном равновесии доминирует тот процесс, в котором образуется осадок с меньшей K_s при условии значений концентраций ионов, достаточных для достижения K_s .

Совмещённые гетерогенные равновесия

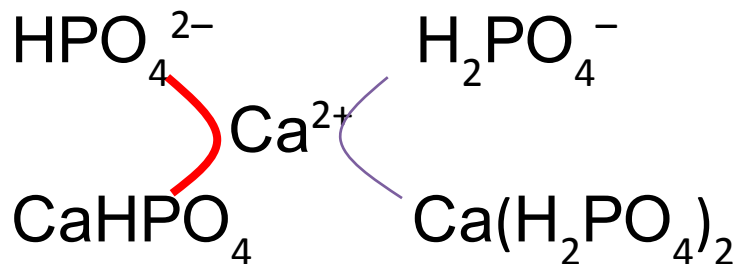
- При невыполнении данного условия выполняется **правило**: 2 иона будут переходить в осадок одновременно, если отношение их концентраций равно отношению K_s их осадков.



1. осадки выпадают одновременно, если $[\text{SO}_4^{2-}]$ в 2 раза меньше $[\text{CrO}_4^{2-}]$; процесс называется **соосаждением** осадков;
2. если $[\text{SO}_4^{2-}] / [\text{CrO}_4^{2-}] > 0,5$, первым выпадает BaSO_4 ;
3. если $[\text{SO}_4^{2-}] / [\text{CrO}_4^{2-}] < 0,5$, первым выпадает BaCrO_4 .

Термодинамика остеогенеза

- Образование костной ткани происходит при $\text{pH} = 7,4$. Фосфорная кислота в этих условиях существует в 2 ионных формах: HPO_4^{2-} и H_2PO_4^- .
- В плазме крови концентрация ионов кальция составляет $0,0025$ моль/л, из которых только половина кальция находится в ионизированном состоянии, другая половина связана с белками.



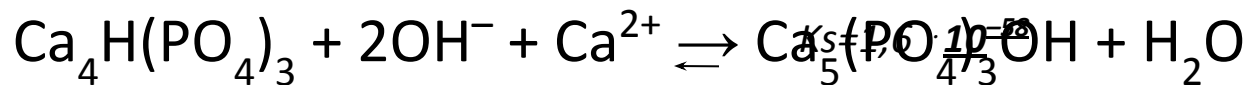
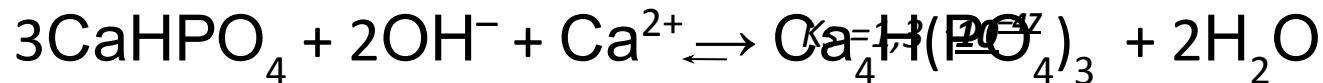
$$K_s(\text{CaHPO}_4) = 2,7 \cdot 10^{-7}$$

$$K_s(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2) = 1 \cdot 10^{-13}$$

Следовательно, CaHPO_4 наиболее вероятный неорганический компонент костной ткани.

Термодинамика остеогенеза

- Далее идёт процесс депротонирования HPO_4^{2-} иона с образованием основной соли:



Растворимость в ряду $\text{CaHPO}_4 \rightarrow \text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ понижается, что способствует образованию $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$.

Наряду с гидроксидфосфатом кальция в костную ткань входит аморфный фосфат кальция ($K_s(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 2 \cdot 10^{-29}$), который считают резервом Ca^{2+} и фосфат-ионов в организме. С возрастом содержание $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow$.

Термодинамика остеогенеза

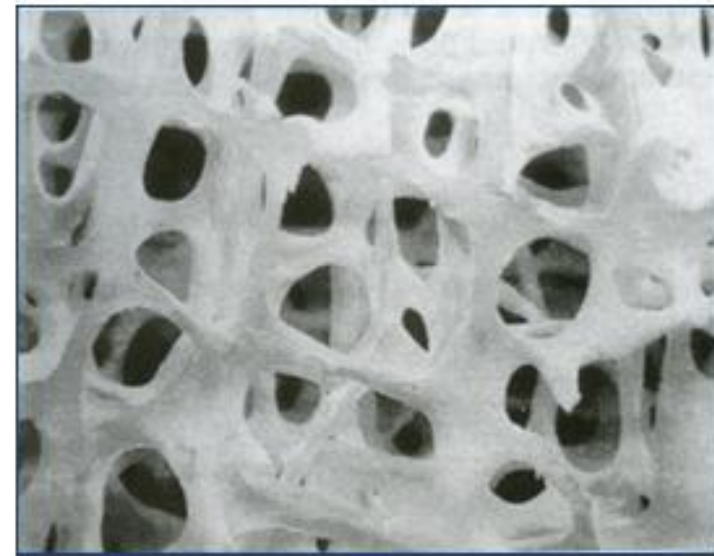
- Увеличение концентрации ионов Ca^{2+} в плазме крови приводит к отложению кальция в костной ткани.
- Снижение концентрации ионов Ca^{2+} в плазме крови вызывает ***растворение минеральных компонентов костной ткани***.
- Например, при ***рахите*** концентрация ионов Ca^{2+} в плазме крови поддерживается постоянной за счет мобилизации (высвобождения) ионов Ca^{2+} из неорганических компонентов костей.

Больные рахитом



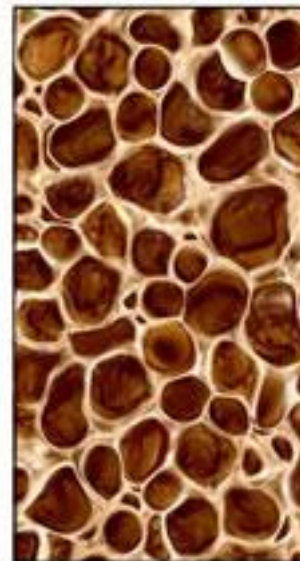


А Электронная микрофотография нормальной костной ткани

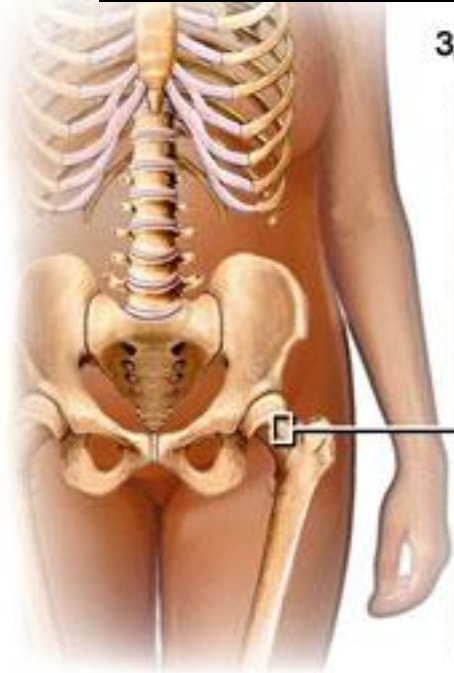
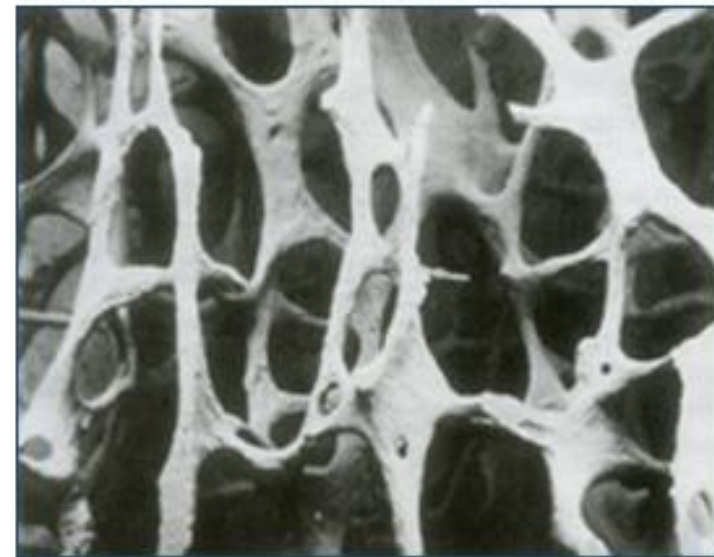


здоровая кость

остеопороз



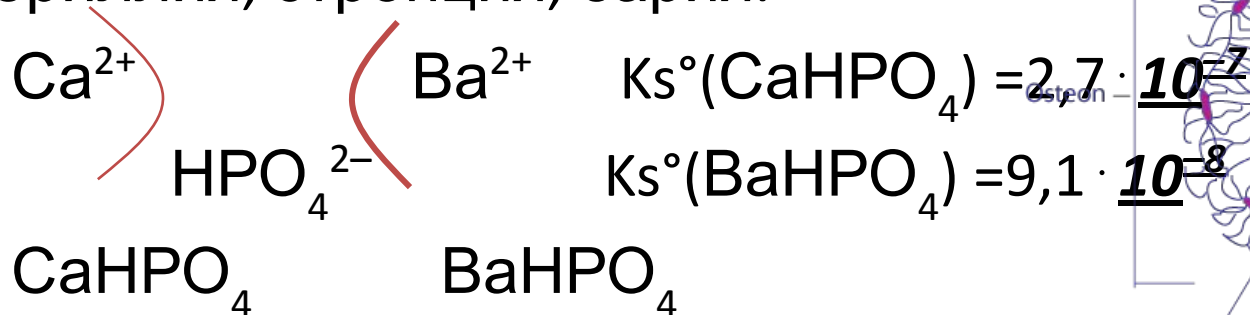
Б Электронная микрофотография костной ткани больного остеопорозом



Изоморфизм – ...

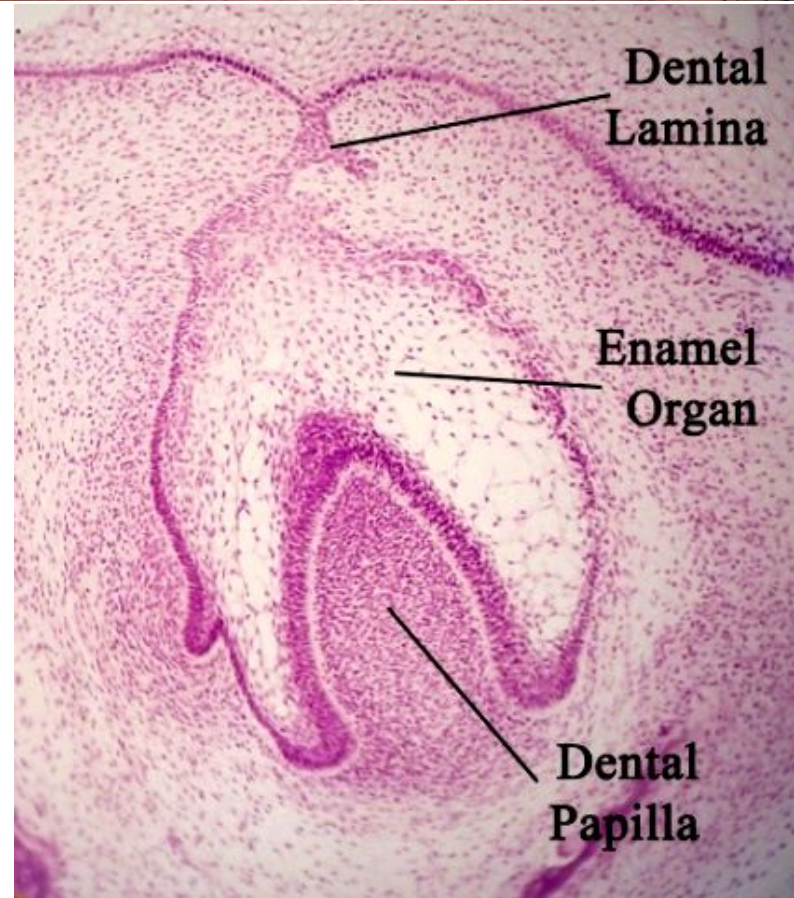
... явление замещения частиц одного компонента в узлах кристаллической решётки частицами другого компонента. Замещающие и замещаемые частицы должны быть близки по кристаллохимическим параметрам.

Благодаря изоморфизму вместе с кальциевыми солями могут осаждаться в костной ткани соли и других катионов, близких по своим свойствам иону кальция: бериллия, стронция, бария.



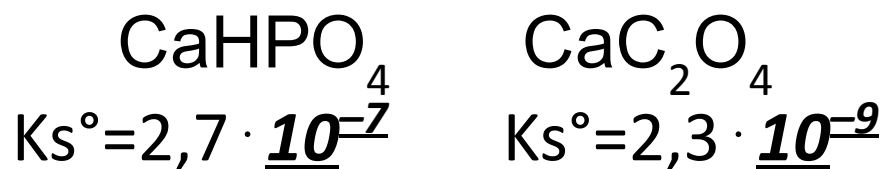
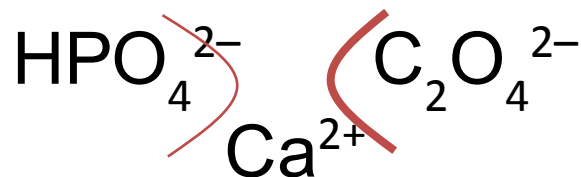
Изоморфизм

Явление изоморфизма может оказывать и положительное влияние на костную систему. Так, в костной ткани зуба наряду с $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ образуется $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, который имеет более прочную упаковку ионов в кристаллической решётке, что повышает устойчивость ткани к растворению. Поэтому, в стоматологии используются фторсодержащие зубные пасты. Избыток Ca^{2+} в зубных пастах необходим для повышения концентрации Ca^{2+} в слюне, что ведёт к устойчивости ткани зуба.



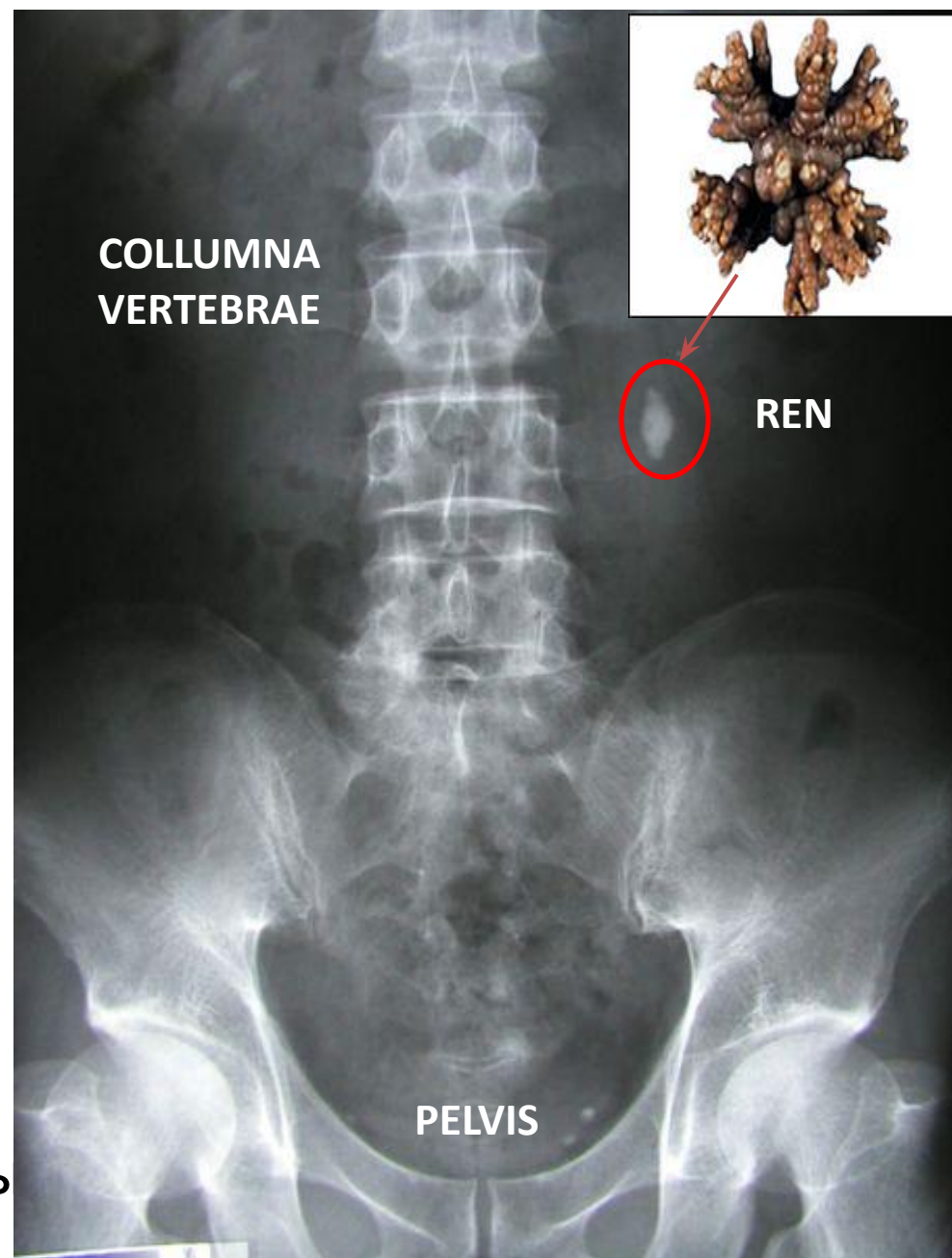
Термодинамика образования конкрементов

- На основе совмещённых гетерогенных равновесий можно разобрать процессы образования конкрементов: оксалатов, уратов, фосфатов.

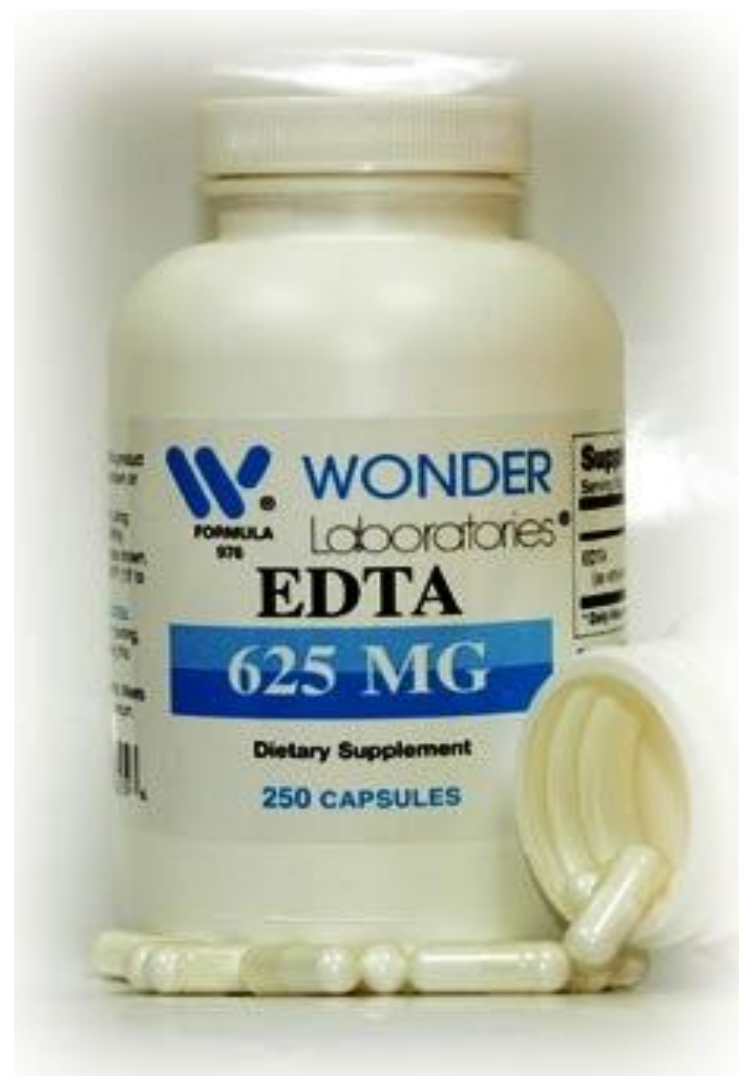


Образование CaC_2O_4 наблюдается уже при концентрации $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в 100 раз меньшей, чем концентрация HPO_4^{2-} .

При этом в организме могут образовываться оксалатные камни. Они образуются в почках и мочевом пузыре и служат причиной мочекаменной болезни. Кроме оксалата кальция, в состав мочевых камней наиболее часто входят соли кальция с фосфорной кислотой и ураты (соль мочевой кислоты).



Основным принципом лечения мочекаменной болезни является извлечение из конкрементов (камней) кальция с переводом его в растворимые соединения. Наиболее принятым приемом такого извлечения является воздействие на камень тех или иных лигандов, взаимодействующих с ионами двухвалентных металлов, входящими в состав камней. Примерами таких лигандов являются ЭДТА, лимонная кислота и их соли.





photolibRARY

Спасибо за
внимание!



SCIENCEphotolibRARY



SCIENCEphotolibRARY