

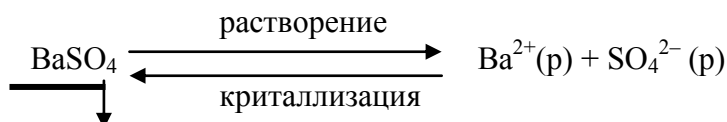
Гетерогенные процессы и равновесия в растворах

В основе растворения вещества в растворителе лежат межмолекулярные взаимодействия между ними с образованием сольватов, т.е. ассоциатов из молекул вещества и растворителя. Чем сильнее эти межмолекулярные взаимодействия, тем вещество лиофильнее и тем лучше оно растворяется в данном растворителе.

По растворимости в растворителе различают вещества с неограниченной растворимостью, которые смешиваются с растворителем в любых соотношениях, образуя истинные растворы, и вещества с ограниченной растворимостью в данном растворителе. В растворах веществ с ограниченной растворимостью при данных условиях существует определенная область значений их концентраций, в которой они существуют как единая гомогенная система, истинный раствор. При других условиях (концентрация, температура, давление) данная система может стать гетерогенной, т.е. содержащей границу раздела фаз между растворителем и растворенным веществом.

При контакте малорастворимого сильного электролита с растворителем очень незначительная его часть полностью диссоциирует на ионы. В возникающей системе, состоящей из водного раствора малорастворимого сильного электролита и его осадка, устанавливается гетерогенное равновесие между ионами данного электролита в водной фазе и его кристаллами.

Рассмотрим гетерогенное равновесие между кристаллическим осадком малорастворимой соли BaSO_4 и его насыщенным водным раствором, содержащим ионы $\text{Ba}^{2+}(\text{p})$ и $\text{SO}_4^{2-}(\text{p})$:

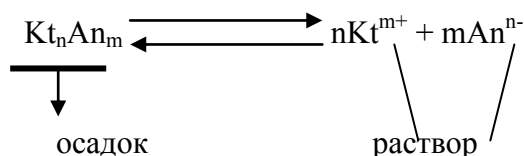


Полученный раствор с осадком представляет собой равновесную гетерогенную систему. Применим к этой системе закон действующих масс, имея в виду, что концентрация твердого вещества постоянна и учитывается величиной константы скорости растворения, тогда выражение для константы гетерогенного равновесия, называемой **константой растворимости**, для раствора данной соли запишется:

$$K_s = [\text{Kt}^{m+}]^n \cdot [\text{An}^{n-}]^m$$

Полученное выражение показывает, что константа растворимости при постоянной температуре постоянна и определяется только произведением концентраций ионов малорастворимого электролита в насыщенном растворе, которое также называется произведением растворимости и обозначается $K_{\text{пр}}$ или ПР.

В общем случае для малорастворимого электролита Kt_nAn_m константа растворимости K_s определяется стехеометрическим произведением концентраций ионов, посылаемых в раствор данным электролитом:



$$K_s = [\text{Kt}^{m+}]^n \cdot [\text{An}^{n-}]^m$$

Величина K_s характеризует растворимость электролита при данной температуре и зависит от природы малорастворимого электролита и растворителя. Значения констант растворимости приводятся в справочниках физико-химических величин.

Таблица 1. **Константы растворимости некоторых солей (298К).**

Название соли	ПР	Название соли	ПР
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-3}$
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-3}$
AgI	$9,3 \cdot 10^{-17}$	CaHPO ₄	$2,7 \cdot 10^{-7}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-11}$	Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$
Ag ₂ S	$1,0 \cdot 10^{-51}$	CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$
PbS	$8,0 \cdot 10^{-28}$	Ca(OH) ₂	$3,1 \cdot 10^{-5}$
HgS	$4,0 \cdot 10^{-53}$	Pb(OH) ₂	$6,8 \cdot 10^{-13}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbCl ₂	$1,7 \cdot 10^{-5}$
CaSO ₄	$9,1 \cdot 10^{-6}$	PbSO ₄	$2,2 \cdot 10^{-8}$

Если в растворе малорастворимого сильного электролита стехиометрическое произведение концентраций ионов равно произведению растворимости малорастворимого электролита, то можно говорить об образовании насыщенного раствора данного электролита.

$$K_s = [Kt^{m+}]^n \cdot [An^{n-}]^m$$

Насыщенный раствор – термодинамически устойчивая равновесная система, в которой скорость растворения вещества равна скорости его выделения из раствора.

Насыщенный раствор содержит максимально возможное при данных условиях количество растворенного вещества. Количественно растворимость веществ выражается или молярной концентрацией их насыщенных растворов. Если растворимость вещества уменьшается с повышением температуры, то для получения пересыщенного раствора необходимо нагреть его насыщенный раствор.

Выпадение осадка продолжается до тех пор, пока раствор не станет насыщенным. В некоторых случаях кристаллизация малорастворимого электролита, ограничивается только выпадением микрокристаллов, которые стабилизируются, и при этом образуется лиофобный коллоидный ультрамикрорегетерогенный раствор.

Влияние одноименного иона на растворимость малорастворимого электролита

Растворимость труднорастворимых электролитов понижается в присутствии других сильных электролитов, имеющих одноименный ион. Если к ненасыщенному раствору BaSO₄ прибавлять понемногу раствор сульфата натрия Na₂SO₄, то ионное произведение, бывшее сначала меньше ПР_{BaSO₄}, постепенно достигнет и превысит его. Начнется выпадение осадка BaSO₄. Соли с одноименным ионом понижают растворимость солей даже с довольно большой растворимостью.

Условия растворение осадка

Осадок малорастворимого сильного электролита растворяется, если в растворе над осадком этого малорастворимого электролита создать условия, при которых стехиометрическое произведение концентраций ионов станет меньше его произведения растворимости, т.е. ненасыщенный раствор.

$$C_{Kt^{m+}}^n \cdot C_{An^{n-}}^m < K_s$$

Ненасыщенным раствором называется термодинамически устойчивая неравновесная система, в которой концентрация вещества меньше, чем в насыщенном растворе.

В таких растворах можно растворить при тех же условиях дополнительное количество растворяемого вещества.

Создать условия для растворения осадка малорастворимого электролита можно за счет химического связывания хотя бы одного из его ионов в растворе, которое будет более полным, чем в осадке.

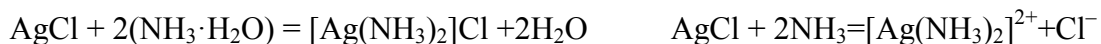
Рассмотрим типичные случаи растворения осадка:



Растворение Mg(OH)_2 в кислоте происходит из-за более прочного связывания ионов OH^- в молекуле H_2O , чем они связаны в осадке Mg(OH)_2 .



При добавлении кислоты ионы CO_3^{2-} , посылаемые в раствор осадком CaCO_3 , образуют слабую и неустойчивую кислоту H_2CO_3 , которая разлагается, и при этом CO_2 удаляется из сферы реакции, что приводит к растворению CaCO_3 .



Осадок AgCl растворяется в водном растворе аммиака, так как, взаимодействуя с аммиаком, образует водорастворимый комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, устойчивый при избытке аммиака в растворе.

Растворение осадков может происходить в результате изменения степени окисления какого-либо элемента, входящего в состав осадка:



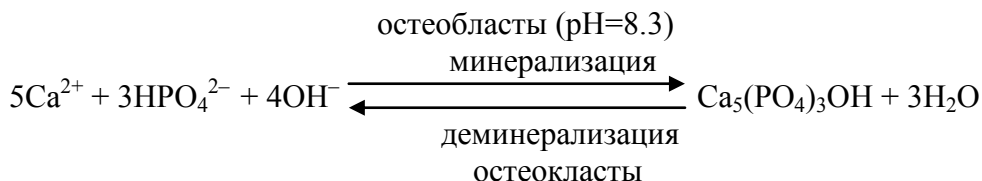
Таким образом, химические реакции, лежащие в основе растворения осадков, могут быть кислотно-основными, комплексообразования и окислительно-восстановительными. Растворение осадка является результатом конкуренции между гетерогенным равновесием, имеющим физико-химический характер, и химическими равновесиями, в основе которых лежат указанные реакции. Конкуренцию выигрывает то равновесие, которое приводит к более полному связыванию хотя бы одного из общих ионов, участвующих в равновесиях. Количественные расчеты, связанные с положением тех или иных равновесий, производят, используя величину констант соответствующих равновесий и концентраций ионов в растворе, участвующих в этих равновесиях.

Солевой эффект. Соли, не имеющие одноименного иона, также влияют на растворимость труднорастворимого электролита, причем растворимость последнего, в данном случае, повышается. Так, растворимость PbSO_4 повышается в присутствии нитратов калия или натрия, а растворимость AgCl повышается в присутствии сульфатов натрия или калия. Описанное явление называется солевым эффектом. Его физическая причина в том, что большое количество посторонних ионов, находящихся в растворе, мешает ионам труднорастворимого электролита сталкиваться друг с другом и с поверхностью осадка, что ускоряет процесс его растворения. Уменьшение растворимости веществ в присутствии солей называется высаливанием.

Гетерогенные равновесия в живых организмах

В организме человека наиболее важные гетерогенные процессы с участием неорганических соединений протекают прежде всего при образовании костной ткани, а также различного вида камней при почечной и желчнокаменной болезнях.

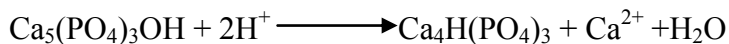
Особенности образования костной ткани. В клетках костной ткани остеобластах, интенсивно омываемых кровью, происходит минерализация – конечный этап образования костной ткани. Основным минеральным компонентом костной ткани является гидроксифосфат кальция $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ($K_s=1,6 \cdot 10^{-58}$), часто называемый гидроксиапатитом. Образование костной ткани можно отобразить общим уравнением:



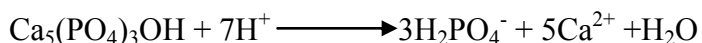
Щелочность среды и повышенная концентрация фосфат – ионов, возникающая в остеобластах вследствие гидролиза сложных эфиров фосфорной кислоты и углеводов при участии щелочной фосфатазы, способствуют образованию гидроксифосфата кальция. Формирование костной ткани в остеобластах происходит в результате контролируемого коллагеном процесса кристаллизации гидроксиапатита из ионов кальция и фосфатов и при участии гетерополисахаридов – хондроитинсульфатов, называемых также кислыми мукополисахаридами.

Наряду с кристаллическим гидроксиапатитом в поверхностных слоях кости образуется некоторое количество аморфного фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, более растворимой соли ($K_s = 2,0 \cdot 10^{-29}$), которая постепенно превращается в гидроксиапатит. Поэтому с возрастом содержание аморфного фосфата кальция в костной ткани уменьшается. Считают, что аморфный фосфат кальция является лабильным резервом ионов кальция и фосфатов в организме.

Клетки костной ткани вследствие локальных изменений pH среды, концентрации ионов кальция и фосфатов, активности ферментов щелочной фосфатазы и пирофосфатазы, а также комплексообразующих свойств среды, содержащей лактаты, цитраты и белки, могут легко ускорять процессы либо минерализации, протекающей в остеобластах, либо деминерализации, осуществляемой в остеокластах. Растворение костной ткани, прежде всего за счет аморфного $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, происходит в области каймы остеокластов, чему способствует локальное повышение кислотности. При небольшом повышении содержания протонов кость начинает растворяться, отдавая вначале катионы кальция:



А при большей кислотности среды происходит ее полный распад:



Эти процессы могут легко протекать с зубами. В полости рта в результате жизнедеятельности микробов образуются достаточно сильные кислоты: пировиноградная, молочная, янтарная, – которые разрушают зубы не только вследствие повышения кислотности среды, но и в результате связывания катионов кальция в устойчивые комплексные соединения.

Особенности процесса камнеобразования. В организме человека ионы Ca^{2+} могут образовывать разные малорастворимые соединения, которые называются камнями. Камнеобразование – сложный физико-химический процесс, в основе которого лежит не

только образование малорастворимых соединений, но и нарушение коллоидного равновесия в тканях организма. Формирование камней происходит из коллоидных частиц в результате процесса коагуляции.

Почечнокаменная болезнь связана с образованием в мочевых органах камней различного состава. При повышенной концентрации мочевой кислоты образуются ее малорастворимые соли – ураты кальция. Их образованию способствует кислая среда мочи ($\text{pH} < 5$). В щелочной моче ($\text{pH} > 7$) могут образовываться малорастворимые фосфаты кальция. Малорастворимые оксалаты кальция могут встречаться как в кислой, так и в щелочной моче. Размеры камней варьируют от очень мелких (песок) до величины крупного яйца.

Основным принципом лечения почечнокаменной болезни является растворение камней за счет извлечения из них ионов кальция комплексообразователями: этилендиаминтетрауксусной кислотой и ее солью трилоном Б, а также лимонной кислотой и ее солями. Больным с уратными камнями назначают молочно-растительную диету, поскольку она ощелачивает мочу, что препятствует росту уратных камней. С целью их растворения назначают цитраты калия и натрия. При фосфатных камнях рекомендуют кислые минеральные воды и трилон Б для их растворения. При наличии камней из оксалата кальция используют щелочные минеральные воды и трилон Б. В начальной стадии болезни полезны отвары и настои лекарственных растений, которые содержат вещества, играющие защитную роль, так как препятствуют слипанию ультрамикросталлов будущих камней.

Желчнокаменная болезнь связана с образованием холестериновых камней, билирубината кальция, а также карбоната кальция. Отложение карбоната кальция может происходить на стенках кровеносных сосудов, вызывая кальциноз.

Будущему врачу необходимо понимание закономерностей образования и растворения малорастворимых солей для профилактики и лечения различных заболеваний, вызываемых нарушениями минерального обмена в организме человека.