

## ЗАНЯТИЕ №7

### «СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ. ГЕТЕРОГЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ»

#### Вопросы к занятию.

1. Основные положения теории электролитической диссоциации. Теория сильных электролитов.
2. Равновесие в растворах слабых электролитов. Константа диссоциации
3. Расчет ионной силы растворов электролитов, коэффициента активности и активной концентрации ионов.
4. Понятия о гетерогенных равновесных системах.
5. Что называется константой растворимости (или произведением растворимости) малорастворимого соединения?
6. Условия образования и растворения осадков.
7. Влияние присутствия одноименного иона на растворимость малорастворимого электролита.
8. Возможен ли переход одного малорастворимого электролита в другой малорастворимый электролит?
9. Гетерогенные процессы в живом организме.

#### §1. Биологическая значимость растворов. Общие представления о растворах.

Растворы представляют для биологии, физиологии и медицины особый интерес, так как все важные биологические системы (цитоплазма, кровь, лимфа, слюна, моча, пот и др.) являются водными растворами солей белков, углеводов, липидов. Усвоение пищи, транспорт метаболитов, большинство биологических реакций в живых организмах протекают в растворах.

Раствором называется находящаяся в состоянии равновесия гомогенная система переменного состава из двух или более веществ, которая достигла минимальной энергии Гиббса в результате взаимодействия всех ее частиц, за счет всех возможных сил взаимодействия.

Вещества, составляющие раствор, называют компонентами раствора. Для характеристики составных частей раствора используют понятия растворитель и растворенное вещество, хотя эти понятия в известной степени условны. Обычно растворителем считают тот компонент, который в растворе находится в том же агрегатном состоянии, что и до растворения. Например, в водном растворе глюкозы (твердое вещество) растворителем считается вода. Понятие растворитель и растворенное вещество не применяют по отношению к твердым растворам и газовым смесям, не зависимо от того, в каких соотношениях находятся в этих системах компоненты. По агрегатному состоянию растворы могут быть жидкими, твердыми и газообразными. Например, смеси газов (воздух) являются газообразными растворами; растворы солей в воде – жидкими; сплавы золота с медью, никеля с медью и другие – твердыми растворами.

Растворы веществ с молекулярной массой меньше 5000 г/моль называют растворами низкомолекулярных соединений (НМС), а растворы веществ с молекулярной массой больше 5000 г/моль – растворами высокомолекулярных соединений (ВМС).

По наличию или отсутствию электролитической диссоциации растворы НМС на три класса – растворы электролитов, неэлектролитов и амфолитов.

**Растворы электролитов** – растворы диссоциирующих на ионы солей, кислот и оснований. Например, растворы  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{KOH}$ .

**Растворы неэлектролитов** – растворы веществ, практически не диссоциирующих в воде. Например, растворы сахарозы, глюкозы, мочевины.

**Растворы амфолитов** – растворы веществ, которые могут диссоциировать и по кислотному и по основному типу. Например, растворы  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , глицина.

## **§2. Основные положения теории электролитической диссоциации.**

### **Теория сильных электролитов.**

Шведский ученый Сванте Аррениус изучая электропроводность растворов различных веществ, пришел к выводу, что причиной электропроводности является наличие в растворе ионов, которые образуются при растворении электролита в воде. Этот процесс получил название электролитическая диссоциация. В 1887 году Аррениус сформулировал основные положения теории электролитической диссоциации.

Рассмотрим основные положения теории электролитической диссоциации.

**1. При растворении в воде электролиты диссоциируют (распадаются) на положительные и отрицательные ионы.**

Ионы находятся в более устойчивых электронных состояниях, чем атомы. Они могут состоять из одного атома – это простые ионы ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и т.д.) – или из нескольких атомов – это сложные ионы ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и т.д.).

**2. Причиной диссоциации электролита в водном растворе является его гидратация, т.е. взаимодействие электролита с молекулами воды и разрыв химической связи в нем.**

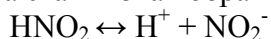
В результате взаимодействия электролита с молекулами воды образуются гидратированные, т.е. связанные с молекулами воды, ионы.

**3. Под действием электрического тока положительно заряженные ионы движутся к отрицательному полюсу источника тока – катоду, поэтому их называют катионами, а отрицательно заряженные ионы движутся к положительному полюсу источника тока – аноду, поэтому их называют анионами.**

Направленное движение ионов происходит в результате притяжения их противоположно заряженными электродами.

**4. Электролитическая диссоциация – процесс обратимый для слабых электролитов.**

Наряду с процессом диссоциации (распад электролита на ионы) протекает и обратный процесс – ассоциация (соединение ионов). Поэтому в уравнениях электролитической диссоциации вместо знака равенства ставят знак обратимости, например:

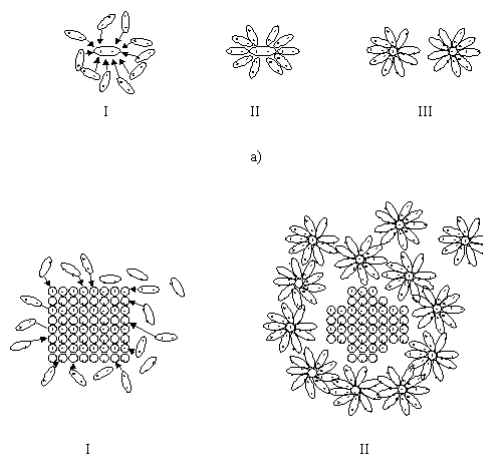


### **Механизм электролитической диссоциации.**

Электролитическая ионизация обусловлена взаимодействием полярных молекул растворителя с частицами растворенного вещества. Упрощенно, без учета Н-связей в воде, этапы электролитической диссоциации представлены на рисунок 7.1.

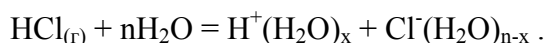
Рисунок 7.1

Этапы электролитической ионизации полярных молекул (а) и ионных кристаллов (б)

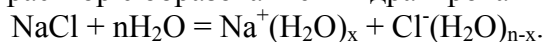


1 - сольватация; 2 - ионизация; 3 - диссоциация.

Подготовительным этапом электролитической диссоциации является сольватация вещества (этап 1). Далее полярные молекулы (например,  $\text{HCl}$ ) поляризуются в силовом поле окружающих их диполей растворителя, и вследствие сильного смещения связывающих электронов связь становится ионной. Происходит ионизация молекулы (этап 2), а затем гетеролитическая диссоциация связи с образованием гидратированных ионов:



Сольватация вещества наблюдается и при растворении преимущественно ионных кристаллов (например,  $\text{NaCl}$ ) в воде. Взаимодействие с полярными молекулами растворителя способствует ослаблению связей в кристалле и обеспечивает возможность перехода ионов  $\text{Na}$  и  $\text{Cl}$  в раствор с образованием гидратированных ионов:



Количество молекул в сольватной оболочке меняется в зависимости от природы иона, температуры и концентрации раствора. Поэтому формулой невозможно точно передать состав сольвата, т.к. он может быть, например,  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ ,  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_{23}$  и др.

### Основные понятия электролитической диссоциации.

По способности вещества распадаться или не распадаться в расплаве или растворе на ионы различают, соответственно, **электролиты и неэлектролиты**.

**Электролиты** - это вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток. К электролитам принадлежат большинство солей и гидроксиды.

**Неэлектролиты** - это сложные вещества, которые не распадаются на ионы и вследствие чего их растворы и расплавы не проводят электрический ток. К неэлектролитам относят большую часть органических соединений, например, бензол, глюкозу, крахмал (важнейшие исключения: органические кислоты и органические основания).

К сильным электролитам условно относят вещества, **кажущаяся степень диссоциации** которых в растворе превышает 30% ( $\alpha > 0,3$ ). При  $\alpha < 3\%$  ( $\alpha < 0,03$ ) электролиты считают слабыми, в других случаях о них говорят как об электролитах средней силы.

Силу электролитов количественно характеризуют степенью диссоциации. **Степень диссоциации** ( $\alpha$ ) - это отношение числа распавшихся на ионы молекул ( $N_{\text{дис.}}$ ) к общему числу молекул растворенного вещества ( $N_{\text{общ.}}$ ):

$$\alpha = \frac{N_{\text{дис.}}}{N_{\text{общ.}}} \cdot 100\%$$

Степень диссоциации выражают в долях единицы или в процентах. Поскольку общее число молекул вещества в растворе пропорционально количеству его вещества и его молярной концентрации, то можно записать:

$$\alpha = \frac{n_{\text{дис.}}}{n_{\text{общ.}}} = \frac{C_{\text{дис.}}}{C_{\text{общ.}}},$$

где  $n_{\text{дис.}}$  и  $C_{\text{дис.}}$  - соответственно, количество и молярная концентрация растворенного вещества, подвергшегося электролитической диссоциации;

$n_{\text{общ.}}$  и  $C_{\text{общ.}}$  - количество и молярная концентрация вещества в растворе в момент его приготовления.

**Электролиты, у которых  $\alpha = 1$ , относят к сильным, у слабых электролитов  $\alpha < 1$ .**

Степень диссоциации обычно определяют по данным измерения электропроводности растворов, которая прямо пропорциональна концентрации свободно движущихся ионов. При этом получают не *истинные*  $\alpha$ , а *кажущиеся* значения. Они всегда меньше истинных значений  $\alpha$ , т.к. ионы при движении к электродам сталкиваются и частично уменьшают свою подвижность, особенно при высокой их концентрации в растворе, когда возникает электростатическое притяжение между ионами. Например, истинное значение степени электролитической диссоциации HCl в разбавленном растворе равно 1, в 1 М растворе  $\alpha = 0,78$  (78%) при 18<sup>0</sup>С, однако, в этом растворе не содержится 22% недиссоциированных молекул HCl, практически все молекулы диссоциированы.

**Электролиты, которые в разбавленном водном растворе диссоциируют практически полностью, называют сильными электролитами.**

К сильным электролитам в водных растворах принадлежат почти все соли, многие неорганические кислоты (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, галогеноводородные, кроме HF и др.), гидроксиды s-элементов (исключение - Be(OH)<sub>2</sub> и Mg(OH)<sub>2</sub>). Кажущиеся значения  $\alpha$  этих электролитов находятся в пределах от 70 до 100%.

**Диссоциация сильных электролитов - это практически необратимый процесс:**



**Электролиты, которые в разбавленном водном растворе диссоциируют частично, называют слабыми. Диссоциация слабых электролитов - обратимый процесс, например:**

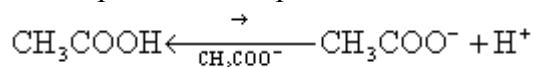
	$\alpha$ (при 25 <sup>0</sup> С)
$\text{HCN} \rightarrow \text{H}^+ + \text{CN}^-$	$7 \cdot 10^{-5}$ (или 0,007))
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	0,013 (или 1,3%)

Степень электролитической диссоциации зависит от:

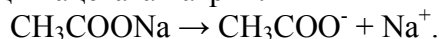
- природы электролита и растворителя;
- концентрации раствора;
- температуры

и *возрастает при увеличении разбавления раствора*. Степень диссоциации возрастает при увеличении температуры раствора. Если в растворе слабой кислоты или слабого основания увеличить концентрацию одноименного иона введением соответствующей соли, то наблюдается резкое изменение степени диссоциации слабого электролита. Рассмотрим, например, как изменится  $\alpha$  уксусной кислоты (CH<sub>3</sub>COOH) при введении в раствор ацетата натрия (введение одноименных ионов CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>).

Согласно принципу Ле Шателье равновесие процесса диссоциации



сместится влево в результате увеличения концентрации ацетат-ионов CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, образующихся при диссоциации ацетата натрия:



Такое смещение равновесия в сторону *молизации*  $\text{CH}_3\text{COOH}$  означает уменьшение степени ее диссоциации и приводит к уменьшению концентрации ионов водорода.

### §3. Равновесие в растворах слабых электролитов. Константа диссоциации

Диссоциация слабых электролитов - обратимый процесс. Для диссоциации слабого бинарного электролита КА:



на основании *закона действия масс* справедливо соотношение:

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{K}^{y+}] \cdot [\text{A}^{x-}]}{[\text{КА}]}$$

Константу равновесия в данном случае называют *константой диссоциации (константой ионизации)*. Как и любая константа равновесия, *константа диссоциации зависит от природы диссоциирующего вещества и растворителя, температуры и не зависит от концентрации раствора*.

Константа диссоциации - важная характеристика слабых электролитов. Чем меньше величина  $K_{\text{д}}$ , тем слабее диссоциирует электролит в данном растворителе.

$K_{\text{д}}$  связана с  $\alpha$  простой зависимостью. Если общую молярную концентрацию электролита в растворе обозначить  $C_{\text{КА}}$ , то для бинарных электролитов концентрации ионов  $\text{K}^{y+}$  и  $\text{A}^{x-}$  будут равны  $\alpha \cdot C_{\text{КА}}$ . Очевидно, что

$$[\text{K}^{y+}] = [\text{A}^{x-}] = \alpha \cdot C_{\text{КА}}, \\ [\text{КА}] = C_{\text{КА}} - \alpha \cdot C_{\text{КА}} = C_{\text{КА}}(1 - \alpha), \text{ тогда}$$

$$K_{\text{д}} = \frac{C \cdot \alpha \cdot C \cdot \alpha}{C \cdot (1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{(1 - \alpha)}$$

Для слабых электролитов  $\alpha < 0$  и  $(1 - \alpha) = 1$ . Следовательно,

$$K_{\text{д}} \approx \alpha^2 \cdot C \quad \text{или} \quad \alpha \approx \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C}}$$

Полученная зависимость является математическим выражением *закона разбавления Оствальда* (1888 г.): *степень диссоциации слабого электролита увеличивается при разбавлении раствора обратно пропорционально корню квадратному из его молярной концентрации*.

### §4. Расчет ионной силы растворов электролитов, коэффициента активности и активной концентрации ионов.

Сильные электролиты (минеральные кислоты, растворимые основания и соли) не имеют постоянных констант диссоциации при различных концентрациях. Следовательно, в растворах сильных электролитов нет динамического равновесия между ионами и недиссоциированными молекулами, т.е. процесс диссоциации сильных электролитов необратим и растворы их не подчиняются закону действия масс.

Дебай П. и Хюккель Э. в 1923 г. разработали теорию сильных электролитов, в которой они объяснили причину неподчинения процесса диссоциации сильных электролитов закону действующих масс.

Согласно этой теории сильные электролиты диссоциируют на 100%, доказано экспериментально. В результате образуется сравнительно большая концентрация ионов, между которыми возникают электростатические взаимодействия. Межионные силы влияют на все свойства электролитов, особенно в концентрированных растворах. Они понижают подвижность ионов и их активность, и ионы в реакциях ведут себя так, будто их концентрация меньше действительной (аналитической) концентрации. С разбавлением

растворов влияние ионной атмосферы понижается. В очень разбавленных растворах влиянием межионных сил можно пренебречь, так как эти растворы близки к идеальным.

Для оценки реакционной способности сильных электролитов введены понятия: активная концентрация, коэффициент активности, ионная сила.

Активная концентрация или «активность» ( $\alpha$ ) – эффективная концентрация ионов в водных растворах с учетом электростатического взаимодействия между ними, равная произведению общей концентрации на коэффициент активности.

$$\alpha = f \cdot C,$$

где  $\alpha$  – активная концентрация,

$f$  – коэффициент активности

$C$  – общая концентрация.

« $\alpha$ » и « $C$ » выражаются в моль/дм<sup>3</sup> или моль/л.

Коэффициент активности ионов показывает степень отклонения свойств реальных растворов от идеальных. Эта величина зависит от заряда иона, общей концентрации ионов данного электролита и концентрации всех посторонних ионов присутствующих в растворе.

В растворах, близких к идеальным, коэффициент активности по величине приближается к единице, т.е.  $f \rightarrow 1$  и тогда  $\alpha \rightarrow C$ . Для реальных растворов электролитов, как правило, коэффициент активности  $f$  меньше единицы.

Величина коэффициента активности и активность зависят от ионной силы раствора.

Ионная сила раствора ( $I$ ) – величина, характеризующая электрическое поле и меру электростатического взаимодействия ионов в растворе и определяется зарядом ионов и их концентрацией. Ионная сила вычисляется по формуле предложенной Г. Льюисом и М. Ренделом в 1921г. Данная величина равна полусумме произведения молярных концентраций всех присутствующих ионов на квадраты их зарядов:

$$I = (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2) = 0,5 \sum_{i=1}^n C_i z_i^2$$

$C_j$  – молярная концентрация какого-либо иона в растворе

$Z_j$  – заряд иона

Ионная сила – безразмерная величина. Экспериментально показано, что с увеличением ионной силы раствора коэффициенты активности уменьшаются. Если ионная сила меньше 0,0005, то коэффициенты активности близки к единице и в расчетах свойств растворов не используются.

Коэффициент активности иона в разбавленном растворе можно приближенно вычислить по формуле:

$$\lg f = -0,5 z^2 \sqrt{I}$$

## §5. Гетерогенные процессы и равновесия в растворах

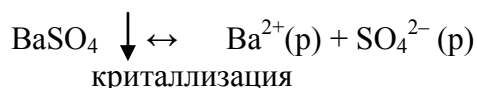
В основе растворения вещества в растворителе лежат межмолекулярные взаимодействия между ними с образованием сольватов, т.е. ассоциатов из молекул вещества и растворителя. Чем сильнее эти межмолекулярные взаимодействия, тем вещество лиофильнее и тем лучше оно растворяется в данном растворителе.

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 однородная 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  $\text{BaSO}_4$  и его насыщенным водным раствором, содержащим ионы  $\text{Ba}^{2+}(\text{p})$  и  $\text{SO}_4^{2-}(\text{p})$ :  
растворение

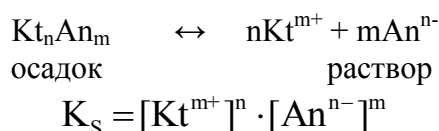


Полученный раствор с осадком представляет собой равновесную гетерогенную систему. Применим к этой системе закон действующих масс, имея в виду, что концентрация твердого вещества постоянна и учитывается величиной константы скорости растворения, тогда выражение для константы гетерогенного равновесия, называемой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

$$K_s = \frac{k_{\text{раств}}}{k_{\text{осад}}} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

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  $\text{Kt}_n\text{An}_m$  константа растворимости  $K_s$  определяется стехеометрическим произведением концентраций ионов, посылаемых в раствор данным электролитом:



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).

Таблица 1

Константы растворимости некоторых солей (298K)

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

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 ультрамикрогетерогенный раствор.

## §2. Влияние одноименного иона на растворимость малорастворимого электролита

Растворимость труднорастворимых электролитов понижается в присутствии других сильных электролитов, имеющих одноименный ион. Если к ненасыщенному раствору  $\text{BaSO}_4$  прибавлять понемногу раствор сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , то ионное произведение, бывшее сначала меньше  $\text{IP}_{\text{BaSO}_4}$ , постепенно достигнет и превысит его. Начнется выпадение осадка  $\text{BaSO}_4$ . Соли с одноименным ионом понижают растворимость солей даже с довольно большой растворимостью.

## §3. Условия растворения 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.

$$C_{\text{Кт}^{m+}}^n \cdot C_{\text{Ан}^{n-}}^m < K_s$$

**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.

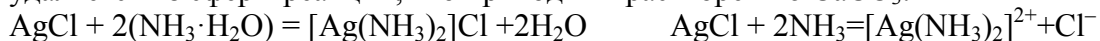
Рассмотрим типичные случаи растворения осадка:



Растворение  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в кислоте происходит из-за более прочного связывания ионов  $\text{OH}^-$  в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$ , чем они связаны в осадке  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .



При добавлении кислоты ионы  $\text{CO}_3^{2-}$ , посылаемые в раствор осадком  $\text{CaCO}_3$ , образуют слабую и неустойчивую кислоту  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , которая разлагается, и при этом  $\text{CO}_2$  удаляется из сферы реакции, что приводит к растворению  $\text{CaCO}_3$ .



Осадок  $\text{AgCl}$  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.

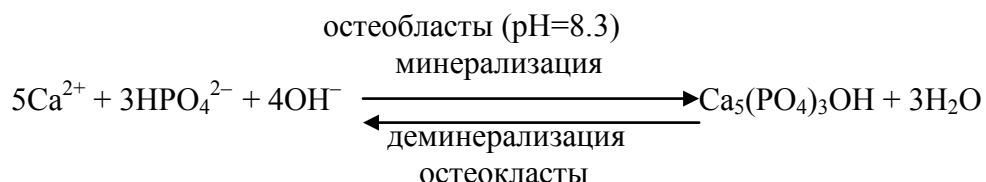
**Солевой эффект.** Соли, не имеющие одноименного иона, также влияют на растворимость труднорастворимого электролита, причем растворимость последнего, в данном случае, повышается. Так, растворимость  $\text{PbSO}_4$  повышается в присутствии нитратов калия или натрия, а растворимость  $\text{AgCl}$  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.

#### §4. 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.

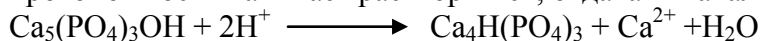
Особенности образования костной ткани. В клетках костной ткани остеобластах, интенсивно омываемых кровью, происходит минерализация – конечный этап образования костной ткани. Основным минеральным компонентом костной ткани является гидроксифосфат кальция  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  ( $K_s =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



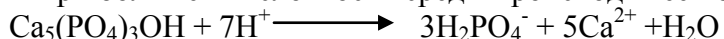
Щелочность среды и повышенная концентрация фосфат – ионов, возникающая в остеобластах вследствие гидролиза сложных эфиров фосфорной кислоты и углеводов при участии щелочной фосфатазы, способствуют образованию гидроксифосфата кальция. Формирование костной ткани в остеобластах происходит в результате контролируемого 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 комплексобразующих 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  $\text{Ca}^{2+}$  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.