

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Системы

- Гомогенные – системы, представленные одной фазой (истинные растворы: раствор поваренной соли в воде)
- Гетерогенные – системы, представленные несколькими фазами (две несмешивающиеся жидкости: масло и вода, осадок и раствор над ним)

Гетерогенное равновесие

- Равновесие, устанавливающееся на границе раздела фаз

Смещением химического равновесия называется процесс, возникающий в равновесной системе в результате внешнего воздействия

Процесс растворения

- Межмолекулярные взаимодействия между растворителем и веществом с образованием сольватов (ассоциатов из молекул вещества и растворителя)
- «Подобное в подобном»



Растворимость

- Концентрация насыщенного раствора данного вещества при определенной температуре
 - ◆ Молярная концентрация вещества – количество растворенного вещества (число молей вещества), содержащееся в одном литре его насыщенного раствора

$$C_M = \frac{m}{MV}, \text{ моль/л}$$

Вещества

- Неограниченно растворимые – смешиваются с растворителем в любом соотношении
- Хорошо растворимые
- Малорастворимые

могут образовывать при растворении как гомогенную так и гетерогенную систему (в зависимости от концентрации, температуры, давления)

Часть малорастворимого вещества электролита, которая растворилась, практически нацело диссоциирует

Растворимость малорастворимого сильного электролита

Зависит от:

- Природы вещества и растворителя
- Температуры
- Давления
- Присутствия других электролитов в растворе
- Присутствия различных веществ (в том числе нейтральных молекул), способных образовывать комплексные соединения с данным малорастворимым электролитом или вступающих с ним в другие химические реакции

Классификация растворов

- Насыщенный – термодинамически устойчивая равновесная система, в которой скорость растворения вещества равна скорости его выделения из раствора
 - Ненасыщенный – термодинамически устойчивая неравновесная система, в которой концентрация вещества меньше, чем в насыщенном растворе
 - Пересыщенный – термодинамически неустойчивая псевдоравновесная система, в которой концентрация вещества больше, чем в насыщенном растворе
- Могут самопроизвольно выделять вещество, превращаясь в гетерогенные системы

Получение пересыщенного раствора

- Из насыщенных растворов, изменяя какие-либо условия: температуру, давление или концентрацию растворенных веществ
- Растворы твердых и жидких веществ: растворимость вещества \uparrow с \uparrow температуры – необходимо охладить насыщенный раствор
- Растворы газов: растворимость вещества \downarrow с \uparrow температуры – необходимо нагреть насыщенный раствор

Растворение малорастворимых электролитов

При растворении кристаллов в воде протекают два процесса:

- Ионы соли переходят в раствор
- Ионы соли из раствора переходят на поверхность осадка



Константа растворимости K_r (произведение растворимости ПР)

- Характеризует растворимость электролита при данной температуре и зависит от природы малорастворимого электролита и растворителя

Чем меньше произведение растворимости, тем соль меньше растворяется

Произведение растворимости

- Величина, равная произведению равновесных концентраций ионов данного электролита в его насыщенном растворе в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам



Произведение растворимости есть постоянная величина при постоянной температуре для любого малорастворимого сильного электролита

- ПР позволяет вычислить концентрацию (растворимость) насыщенного раствора малорастворимого или практически нерастворимого электролита

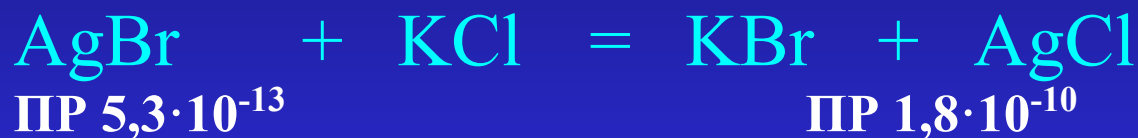
- Пример



- По значениям ПР можно определять направление протекания ионнообменных реакций в растворах в тех случаях, когда и в левой, и в правой частях уравнения реакции находятся малорастворимые или практически нерастворимые вещества
- Пример



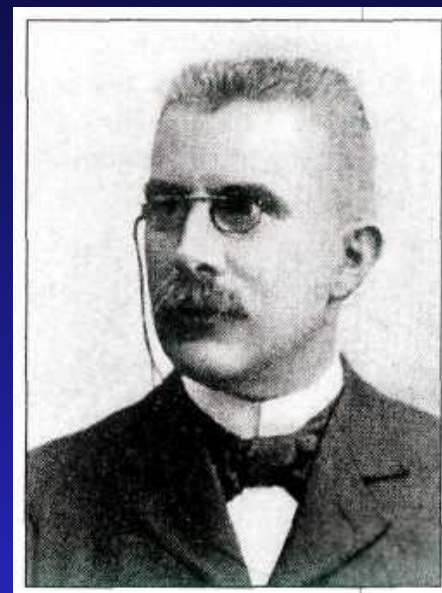
Реакция протекает в прямом направлении



Реакция протекает в обратном направлении
(в сторону менее растворимых веществ)

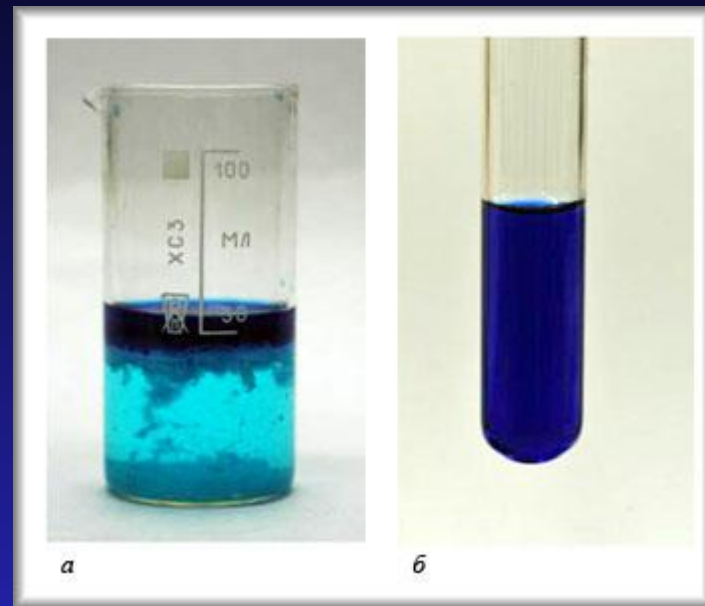
Условия смещения ионного гетерогенного равновесия

- Подчиняется принципу Ле Шателье
- Принцип позволяет сделать лишь качественное заключение о том, в какую сторону смещается равновесие при введении одноименных ионов в раствор
- Использование ПР и концентраций ионов дает возможность определить вероятность процессов
 - ◆ Растворение осадка
 - ◆ Образование осадка
 - ◆ Последовательность осаждения ионов



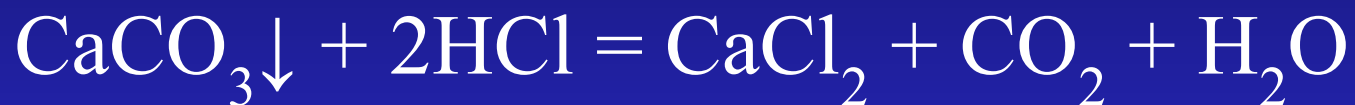
Растворение осадка

- Осадок малорастворимого сильного электролита растворяется, если его ионное произведение в растворе станет меньше величины ПР
 $[Ag^+][Cl^-] < ПР$



Условия растворения осадка

- Связывание ионов в слабый электролит, газ, или комплексное соединение



Образование осадка

- Осадок малорастворимого сильного электролита образуется, если его ионное произведение в растворе станет больше величины ПР
 $[Ag^+][Cl^-] > ПР$



Условия образования осадка

- Введение в раствор одноименных ионов
- Пример



Величина ПР постоянна, но изменятся равновесные концентрации:

- ◆ концентрация ионов $\text{Ag}^+ \downarrow$
- ◆ концентрация ионов $\text{Cl}^- \uparrow$

по сравнению с прежним состоянием равновесия

Последовательность осаждения ИОНОВ

- Если к раствору, содержащему смесь ионов, добавить ион, который осаждает каждый из них, то образование осадков малорастворимых электролитов происходит ступенчато (дробное осаждение)
- Первым осаждается тот электролит, для достижения ПР которого требуется наименьшая концентрация ионов осадителя

Пример

- Если к раствору, содержащему анионы Cl^- , Br^- , I^- , добавить ион-осадитель – Ag^+ , осадки будут выпадать в следующем порядке:



$$\text{ПР: } 8,3 \cdot 10^{-17}$$



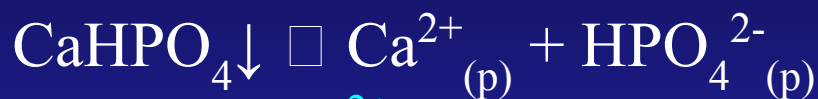
$$5,0 \cdot 10^{-13}$$



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

Достижение полноты осаждения ИОНОВ

- Для достижения полноты осаждения одного вида ионов малорастворимого сильного электролита из его насыщенного раствора следует увеличить в растворе концентрацию другого вида ионов этого электролита



добавить $\text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$



- Растворимость электролитов в воде уменьшается, если к их раствору добавить хорошо растворимые вещества (соли, спирт, ацетон) вследствие их гидратации

Влияние различных факторов на полноту осаждения осадков и их растворение

- Природа осаждаемого вещества, осадителя, растворителя
- Концентрация реагентов
- рН среды
- Температура
- Присутствие посторонних веществ
- Условия осаждения (быстрое или медленное, из разбавленных или концентрированных растворов, при перемешивании или без)
- Характер образующегося осадка (аморфный, кристаллический, рыхлый, плотный, крупно или мелкозернистый)
- Возможность протекания побочных реакций

Влияние температуры

- Процесс электролитической диссоциации – эндотермический, т.к. для разрыва молекулы (или кристалла) необходимо затратить энергию
- Ионы, на которые распадается молекула электролита, в растворе сольватируются (гидратируются). Сольватация – процесс экзотермический
- Суммарно растворимость электролита, как правило, увеличивается с ростом температуры

Расслоение

- Характерно для пересыщенных водных растворов ограниченно растворимых органических веществ: большинство спиртов, кетонов, карбоновых кислот, эфиров и ВМС
- Для пересыщенных водных растворов этих веществ характерны гетерогенные равновесия, сопровождающиеся выделением твердого вещества или расслоением системы на 2 несмешивающиеся жидкости



- Процессу расслоения способствует добавление к раствору посторонних соединений, обычно солей

Процессы расслоения

- Приводят к резкому изменению биологических функций клетки
- Анестетики – вещества, в присутствии которых происходит обратимое расслоение водной среды в биосистемах, которое исчезает при их удалении

Анестезирующий эффект

- ◆ диэтиловый эфир $(C_2H_5)_2O$
- ◆ хлороформ $CHCl_3$
- ◆ закись азота N_2O
- ◆ фторотан $CF_3CBrClH$
- ◆ ксенон

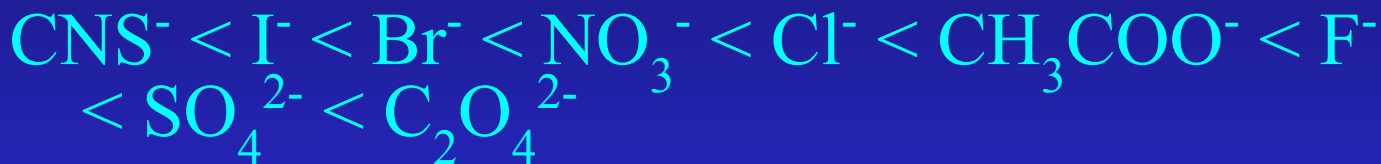
Процессы расслоения и выделения в медико-биологической практике

- Обратимые процессы выделения, при которых осаждаемые вещества не подвергаются глубоким изменениям
 - ◆ Высаливание с помощью насыщенных растворов растворимых солей (Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, MgSO_4 , NaCl)
 - ◆ Способ замены растворителя (добавление к водному раствору белка больших количеств спирта или ацетона)

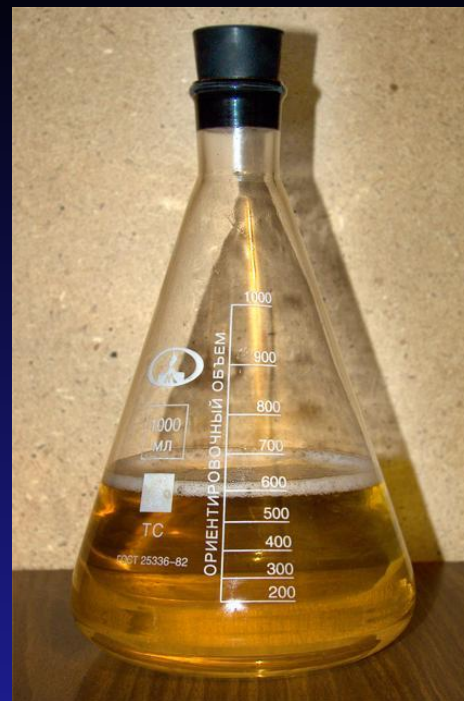
- Практически необратимые процессы выделения, когда наблюдаются глубокие изменения структуры
 - ◆ Добавление солей тяжелых металлов (Cu, Ag, Hg, Zn, Pb)
 - ◆ Действие концентрированных минеральных кислот (HNO_3 , HCl , H_2SO_4) и сильных органических кислот (трихлоруксусная, сульфосалициловая)
 - ◆ Водные растворы фенола и формальдегида (формалин)
 - ◆ Нагревание свыше 50°C

Высаливание

- Уменьшение растворимости веществ в присутствии солей
- Высаливающее действие ионов тем больше, чем лучше они гидратируются
- Лиотропные ряды

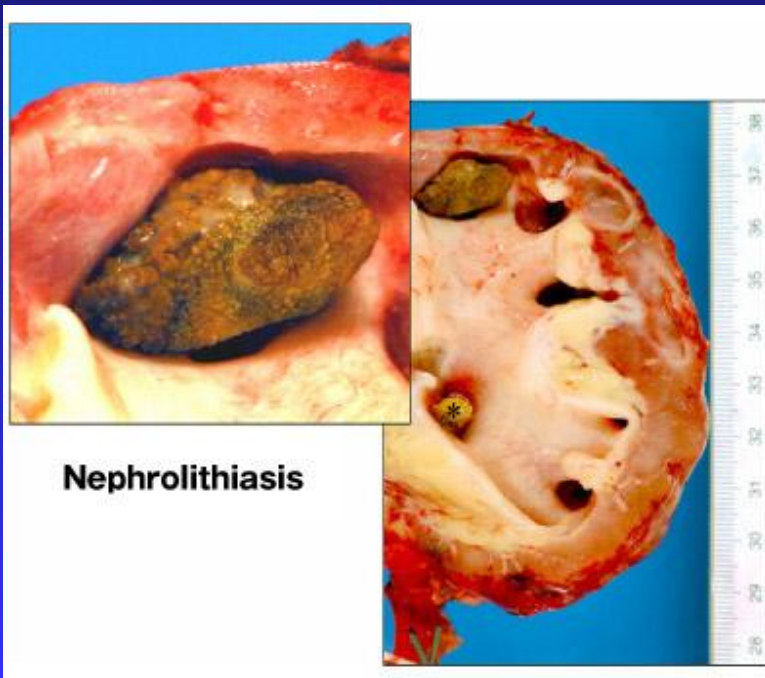


Усиление высаливающего действия



Гетерогенные равновесия в живых системах

- Формирование костной ткани и камней при почечной и желчнокаменной болезнях



Формирование костной ткани

- В клетках костной ткани

остеобласты (pH = 8,3)



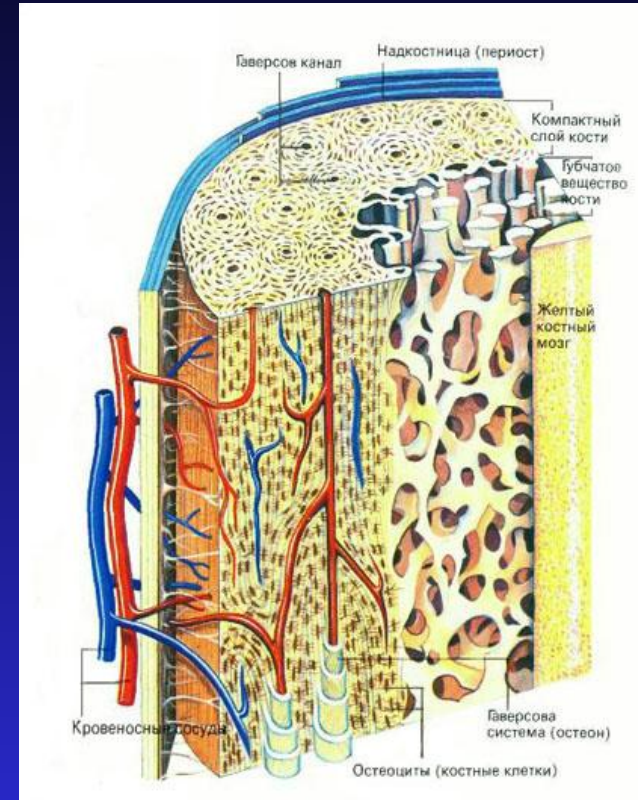
деминерализация

остеокласты

- В остеобластах – процесс кристаллизации гидроксилапатита из ионов Ca^{2+} и фосфатов
- В остеокластах – деминерализация в результате локального повышения кислотности среды

Костная ткань

- Полная перестройка костной ткани человека происходит каждые 10 лет
- Костная ткань – кальциевый буфер
 - ◆ При \uparrow концентрации свободных Ca^{2+} в плазме крови – отложение кальция в костной ткани
 - ◆ При \downarrow концентрации свободных Ca^{2+} в плазме крови – растворение минеральных компонентов костной ткани



Регуляторы кальций-фосфорного обмена в организме

- Витамин D – процессы всасывания ионов кальция и фосфатов из кишечника
- Гормоны паратирин и кальцитонин – процессы депонирования кальция и фосфатов в костной ткани и выведения через почки
- Благодаря взаимодействию регуляторов поддерживается постоянная концентрация этих ионов в сыворотке крови, межклеточной жидкости и тканях



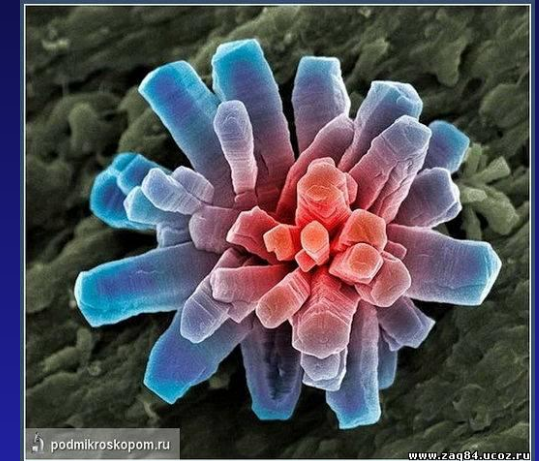
Особенности процесса камнеобразования

- 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

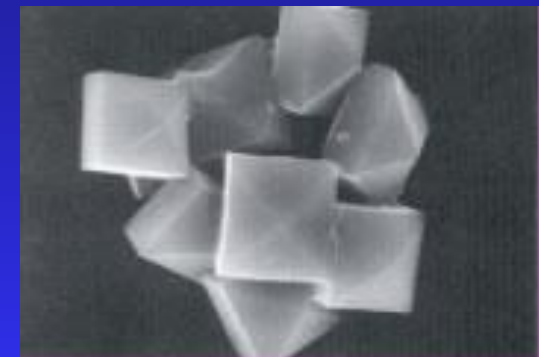
- В кислой среде мочи ($\text{pH} < 5$) образуются ураты кальция (соли мочевой кислоты)



- В щелочной среде ($\text{pH} > 7$) могут образовываться малорастворимые фосфаты кальция



- Малорастворимые оксалаты кальция могут встречаться как в кислой, так и в щелочной моче



Принцип лечения почечнокаменной болезни

- Растворение камней за счет извлечения из них ионов кальция комплексообразователями (ЭДТА и ее солью трилоном Б, лимонной кислотой и ее солями)
 - ◆ При уратных камнях назначают цитраты К или Na, молочно-растительную диету
 - ◆ При фосфатных камнях – кислые минеральные воды и трилон Б
 - ◆ При наличии камней из оксалата кальция – щелочные минеральные воды и трилон Б

Желчнокаменная болезнь

- Образование холестерина камней, билирубината кальция и карбоната кальция



Кальциноз

- Отложение CaCO_3 может происходить на стенках кровеносных сосудов

