

Гетерогенные равновесия и процессы в жизнедеятельности

Доцент кафедры химии и биохимии
ФГБОУ ВО ЧГМА, к.б.н. Бондаревич Е.А.



План лекции:

1. Основные понятия и теоретические основы;
2. Условия смещения гетерогенного равновесия;
3. Условия образования и растворения осадков;
4. Гетерогенные процессы и равновесия в живых организмах.

Что такое гетерогенные системы?

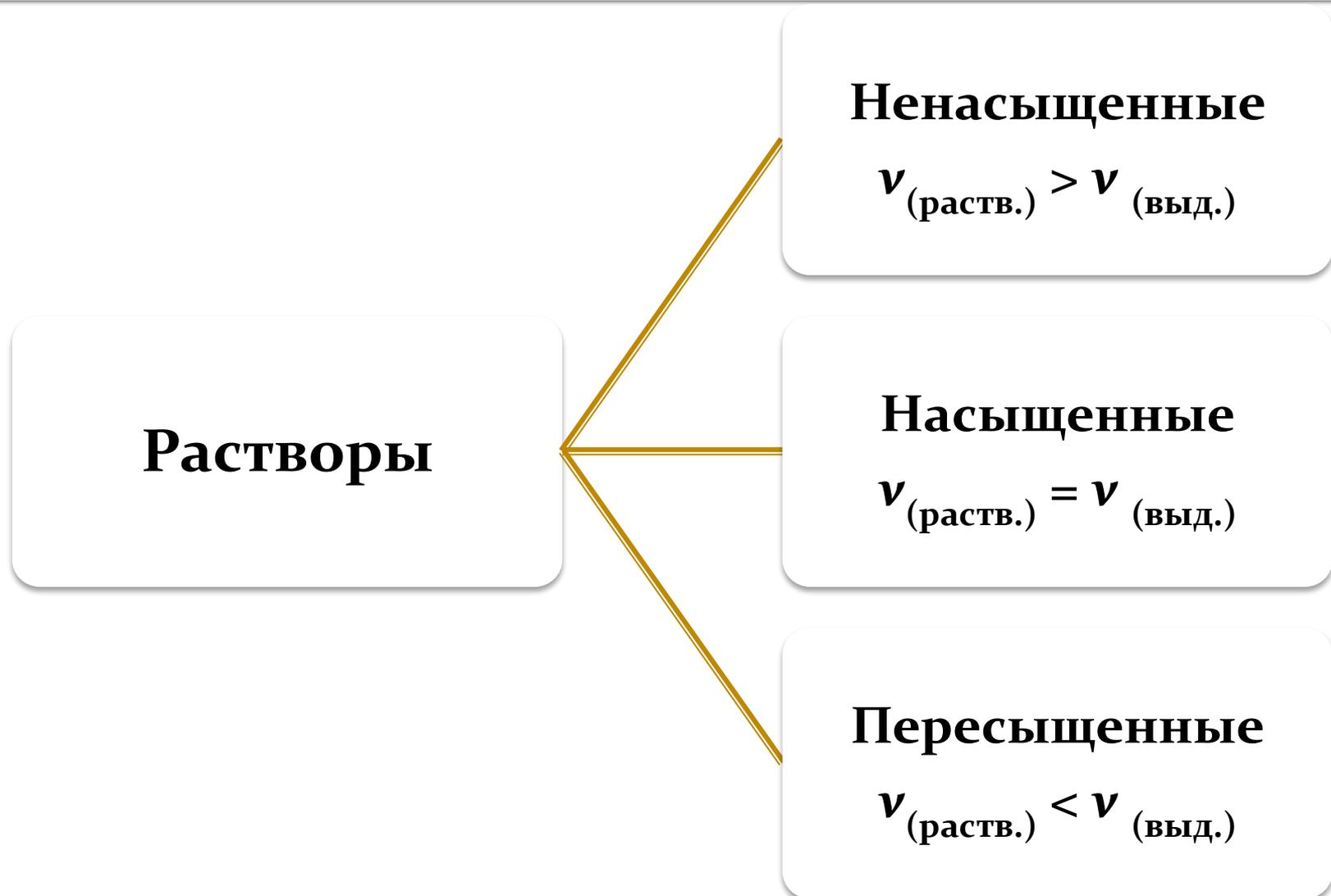
- Гетерогенные системы – это системы, состоящие из нескольких фаз, имеющих границу раздела
- Гетерогенное равновесие – равновесие, устанавливающееся на границе раздела фаз.



Примеры гетерогенных процессов и равновесий в организме

- Минерализация и деминерализация неорганического компонента костной ткани и зубов;
- Образование камней в почках, желчном пузыре;
- Анестезирующий эффект действия некоторых газов (например, N_2O , He , $(C_2H_5)_2O$).

Классификация растворов по признаку насыщенности



Константа растворимости малорастворимого электролита



Константа растворимости малорастворимого электролита

- K_s (*solubility* – растворимость)
– константа растворимости или
произведение растворимости,
иногда обозначается ПР.

Константа растворимости малорастворимого электролита

- Константа растворимости является безразмерной величиной, и не зависит от концентрации ионов (она чрезвычайно низкая), а зависит только от температуры.

- Константы растворимости – измеряются для малорастворимых электролитов в стандартных условиях (при 298 К); они являются табличными величинами, и периодически корректируются.

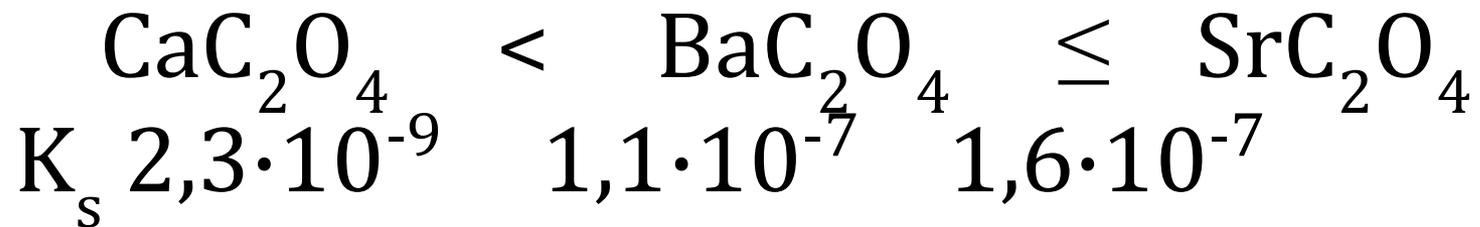
- Константы растворимости позволяют сравнивать растворимость однотипных солей между собой. Чем меньше K_s , тем менее растворимой является соль.

Стандартные значения K_s для некоторых соединений

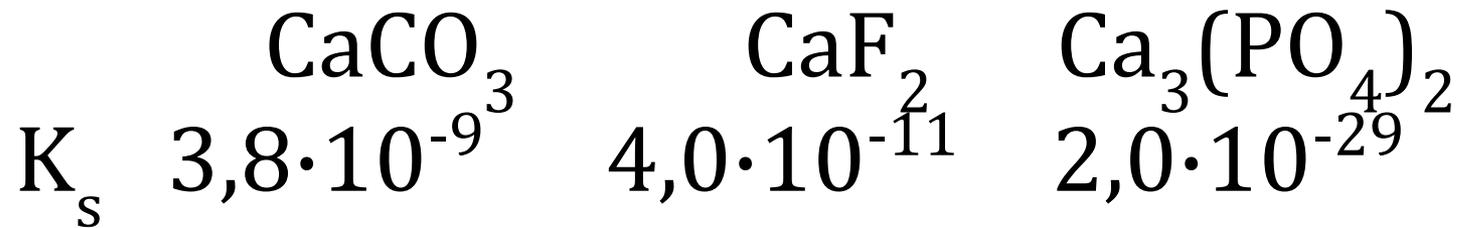
Вещество	K_s	Вещество	K_s
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	CaSO ₄	$6 \cdot 10^{-5}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$
Ag ₂ CO ₃	$6 \cdot 10^{-12}$	Cr(OH) ₃	$6,7 \cdot 10^{-31}$
AgI	$1,1 \cdot 10^{-16}$	CuS	$4 \cdot 10^{-38}$
Ag ₃ PO ₄	$1,8 \cdot 10^{-18}$	Cu ₂ S	$2 \cdot 10^{-47}$
Al(OH) ₃	$2 \cdot 10^{-33}$	Fe(OH) ₃	$4 \cdot 10^{-38}$
BaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	FeS	$4 \cdot 10^{-19}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	HgS	$4 \cdot 10^{-53}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	Hg ₂ SO ₄	$6,2 \cdot 10^{-7}$

Можно ли сравнивать растворимость для малорастворимых электролитов, если их ионы отличаются количеством зарядов?

- Для соединений имеющих одинаковые соотношения в зарядности и количестве ионов K_s . Можно использовать для сравнения растворимости, например:

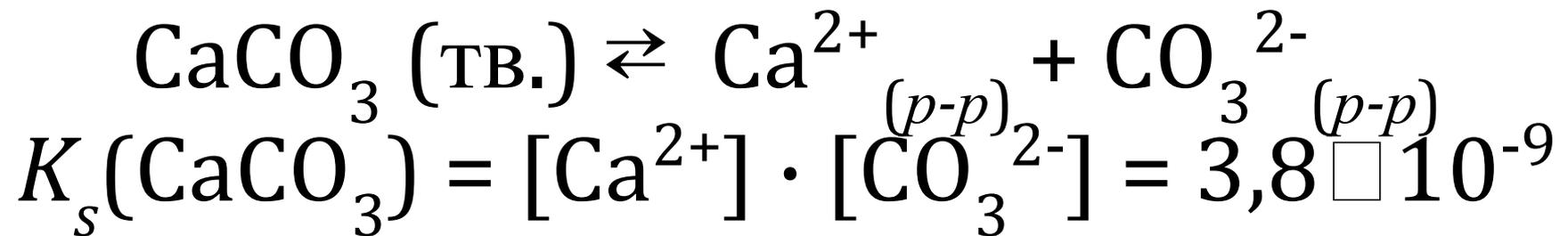


- Для соединений имеющих разные формульные единицы этого делать нельзя:



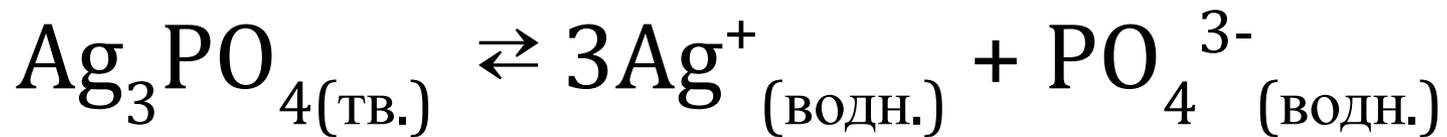
Примеры выражения констант растворимости

- Для ионов с эквивалентными зарядами ионов:



Примеры выражения констант растворимости

- Для малорастворимых соединений, с неравными зарядами:



$$K_s(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = [\text{Ag}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}] = 1,3 \cdot 10^{-20}$$

Молярная растворимость



Сравним растворимость однотипных малорастворимых солей

Соединение	$K_{s.}$	S , моль/л
CaSO_4	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$
SrSO_4	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$5,66 \cdot 10^{-4}$
PbSO_4	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$
BaSO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$

Сравним растворимость разнотипных малорастворимых солей

Соединение	K_s	S , моль/л
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	$1,33 \cdot 10^{-5}$
Ag ₂ MoO ₄	$2,8 \cdot 10^{-12}$	$8,88 \cdot 10^{-5}$
Ag ₂ SO ₃	$1,5 \cdot 10^{-14}$	$1,55 \cdot 10^{-5}$
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	$0,62 \cdot 10^{-5}$

Пример расчёта молярной растворимости



$$K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

$$x = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]; \text{ отсюда } x^2 = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

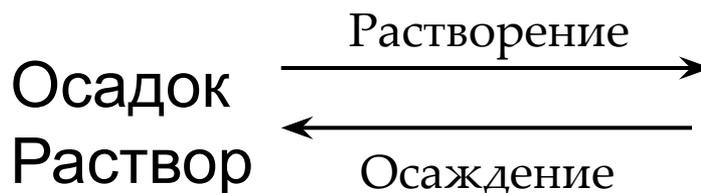
$$x = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ (моль / л)}$$

$$S (\text{AgCl}) = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Пример расчёта молярной растворимости для электролита с разной концентрацией ионов

-13

Равновесие «осадок-раствор»



*ν (растворения) = ν (осаждения
или кристаллизации)*

$$\Delta G = 0$$

Условия образования и растворения осадков



Условия образования осадков

**Если $PK > Ks \Rightarrow$ осадок
выпадает.**

Процесс образования кристаллов малорастворимого электролита будет продолжаться до тех пор, пока раствор не станет насыщенным.

Условия растворения осадка

- Если $PK < Ks \Rightarrow$ осадок не образуется и осадок малорастворимого электролита будет растворяться до тех пор, пока раствор не станет насыщенным.

Условия образования и растворения осадков

- Реакции осаждения являются квазимгновенными процессами, т.е. процесс образования (или растворения) осадка может быть продолжительным и равновесие не формируется длительное время. В результате могут существовать пересыщенные растворы, где $\Delta G > 0$, но они остаются гомогенными.

Пересыщенный раствор ацетата натрия



Условия образования и растворения осадков

- Лимитирующей стадией гетерогенного процесса чаще всего оказывается формирование центров кристаллизации. Этот процесс тем медленнее, чем меньше концентрация ионов в растворе, и чем меньше имеется элементов симметрии в кристаллах образующегося соединения.

Влияние одноименного иона

- Растворимость малорастворимого электролита уменьшается при введении в раствор сильных электролитов, содержащих одноименные ионы.
- Пример: если к осадку BaSO_4 добавить Na_2SO_4 , то осаждение усилится.

Солевой эффект

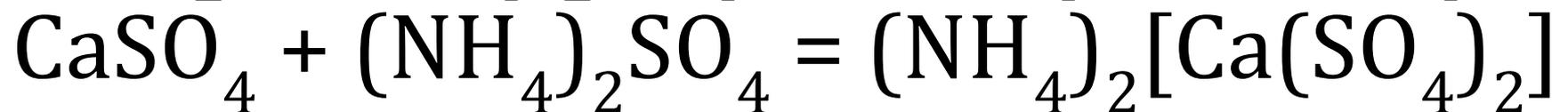
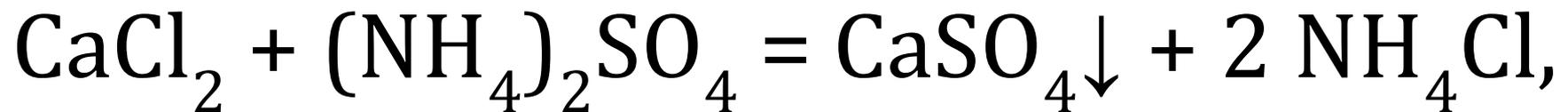
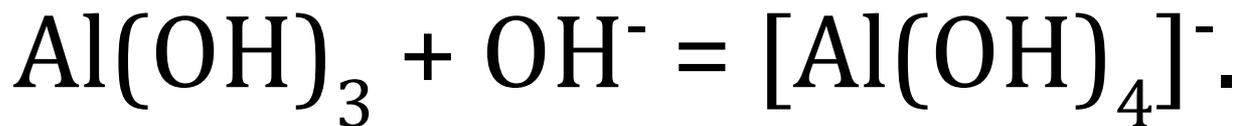
- Солевой эффект: растворимость осадков увеличивается при введении в раствор сильных электролитов, не имеющих с осадком общих ионов. Это проявление солевого эффекта.
- Пример: BaSO_4 при введении в раствор KNO_3 , NaCl и т.д.

Условия растворения осадка

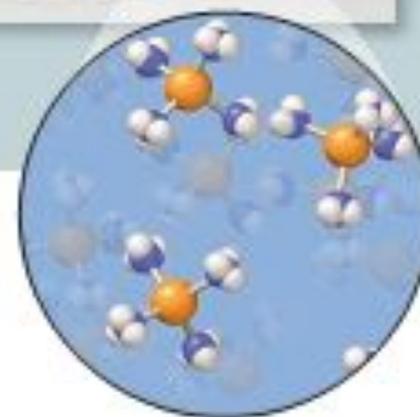
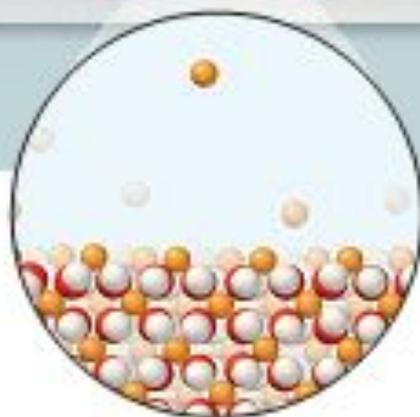
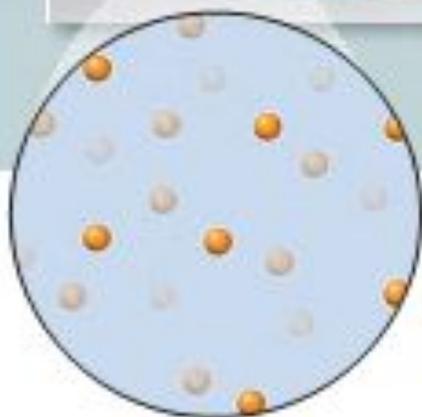
1. Изменение pH:



2. Комплексообразование:



Условия образования и растворения осадка гидроксида меди (II)



Задача 1 на осаждение

Для обнаружения иона Ca^{2+} смешали равные объемы 0,01 М растворов CaCl_2 и K_2SO_4 . Выпадет ли осадок CaSO_4 ?

При смешивании исходных растворов общий объем системы увеличился в 2 раза, поэтому концентрации K_2SO_4 и CaCl_2 уменьшились в 2 раза:

$$c(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0,005 \text{ моль/л} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$c(\text{CaCl}_2) = 0,005 \text{ моль/л} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$



$$c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,005 \text{ моль/л} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = 0,005 \text{ моль/л} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Ионное произведение будет равно $2,5 \cdot 10^{-5}$,
а $K_s(\text{CaSO}_4) = 6,1 \cdot 10^{-5}$.

**Осадок не
образуется**

Задача 2 на осаждение

Для обнаружения иона Ca^{2+} смешали равные объемы 0,1 М раствора CaCl_2 и 0,01 М K_2SO_4 . Выпадет ли осадок CaSO_4 ?

При смешивании исходных растворов общий объем системы увеличился в 2 раза, поэтому концентрации K_2SO_4 и CaCl_2 уменьшились в 2 раза:

$$c(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0,005 \text{ моль/л} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$c(\text{CaCl}_2) = 0,05 \text{ моль/л} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$



$$c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,005 \text{ моль/л} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = 0,05 \text{ моль/л} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

Ионное произведение будет равно $2,5 \cdot 10^{-4}$, а $K_s(\text{CaSO}_4) = 6,1 \cdot 10^{-5}$.

Осадок образуется

Гетерогенные процессы в живых организмах

- Общая концентрация Ca^{2+} - $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (плазма крови)
- 46 % ионов связаны в комплексы с белками
- 7 % - в комплексе с лактатом, фосфатом и цитратом
- 47 % находятся в свободном состоянии.



Гетерогенные процессы в живых организмах

- Свободного Ca^{2+} в плазме $1,1 - 1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л,
- HPO_4^{2-} (при $\text{pH} = 7,4$) $2,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
- Т.е. плазма является слегка пересыщенным раствором и поэтому возможно образование микрокристаллов CaHPO_4 , которые стабилизируются белками и образуют коллоидный раствор.

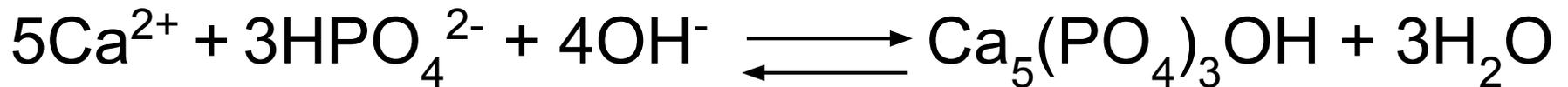
Особенности образования костной ткани

Формирование костной ткани, неорганическую основу которой составляет гидроксифосфат кальция

(гидроксиапатит) $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$,

$$K_s = 1,6 \cdot 10^{-58}$$

Минерализация,
остеобласты (pH = 8,3)

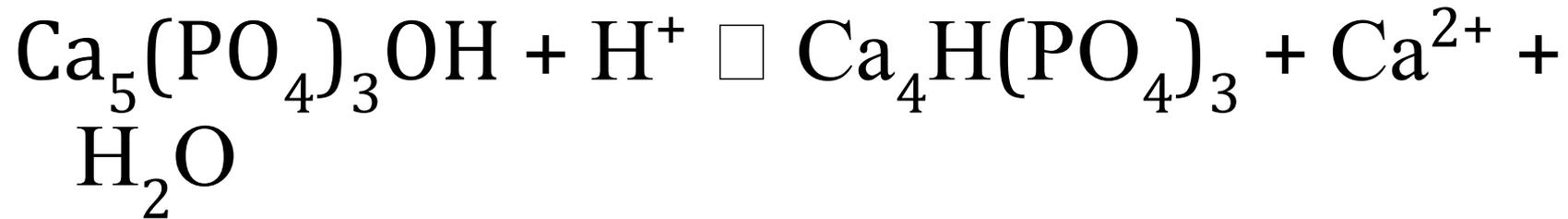


Деминерализация,
остеокласты

Гетерогенные процессы в живых организмах

Разрушение костной ткани:

- При небольшом повышении концентрации H^+ :



- При большей кислотности:



- Наиболее легко процессы разрушения гидроксипатита ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) и фторапатита ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) протекают в ротовой полости, за счёт процессов образования достаточно сильных кислот и связывания ими ионов кальция в комплексы.

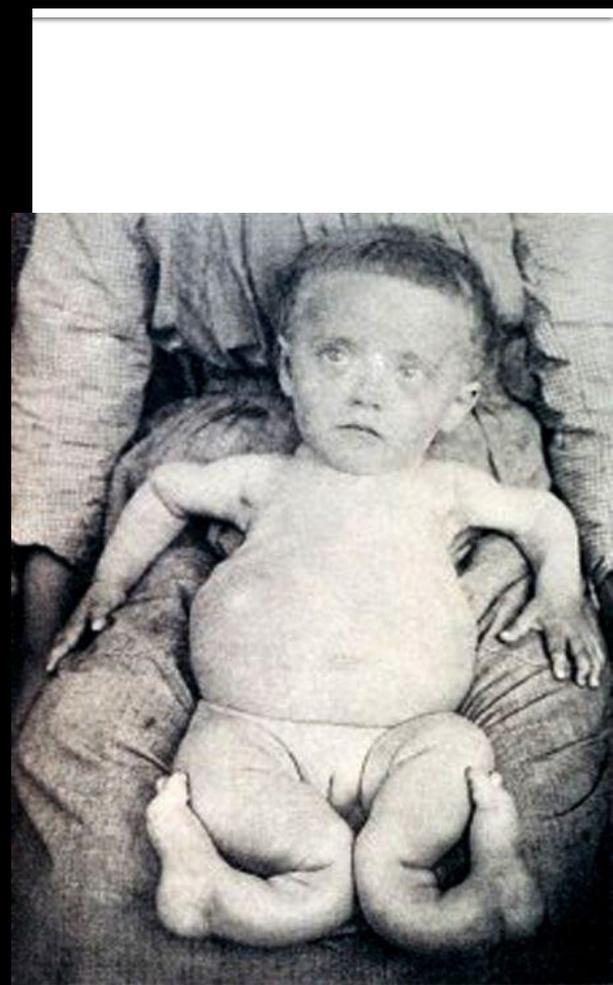


Основные регуляторы кальций-фосфорного обмена

- Витамин D, из которого образуется стероидный гормон - кальцитриол;
- Паратгормон – пептид, гормон паращитовидных жел.
- Кальцитонин – полипептид, гормон щитовидной железы;



Нарушения гетерогенного равновесия в организме. Рахит



Конкременты



Подагра



Подагра



Гетерогенное равновесие анестезии



Малые концентрации закиси азота вызывают лёгкое опьянение (отсюда название — «веселящий газ»). При вдыхании чистого газа быстро развиваются состояние опьянения и сонливость. Закись азота обладает слабой наркотической активностью, в связи с чем в медицине её применяют в больших концентрациях.

В смеси с кислородом при правильном дозировании (до 80 % закиси азота) вызывает хирургический наркоз. Часто применяют комбинированный наркоз, при котором закись азота сочетают с другими средствами для наркоза, анальгетиками, миорелаксантами и т. п.

