



**ОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ХИМИИ**

Лекция 3. Растворы.

Термодинамика образования растворов.

Растворимость веществ.

- 1. Классификация растворов.**
- 2. Термодинамика образования растворов.**
- 3. Растворимость веществ.**
- 4. Законы Генри, Дальтона, Сеченова.**

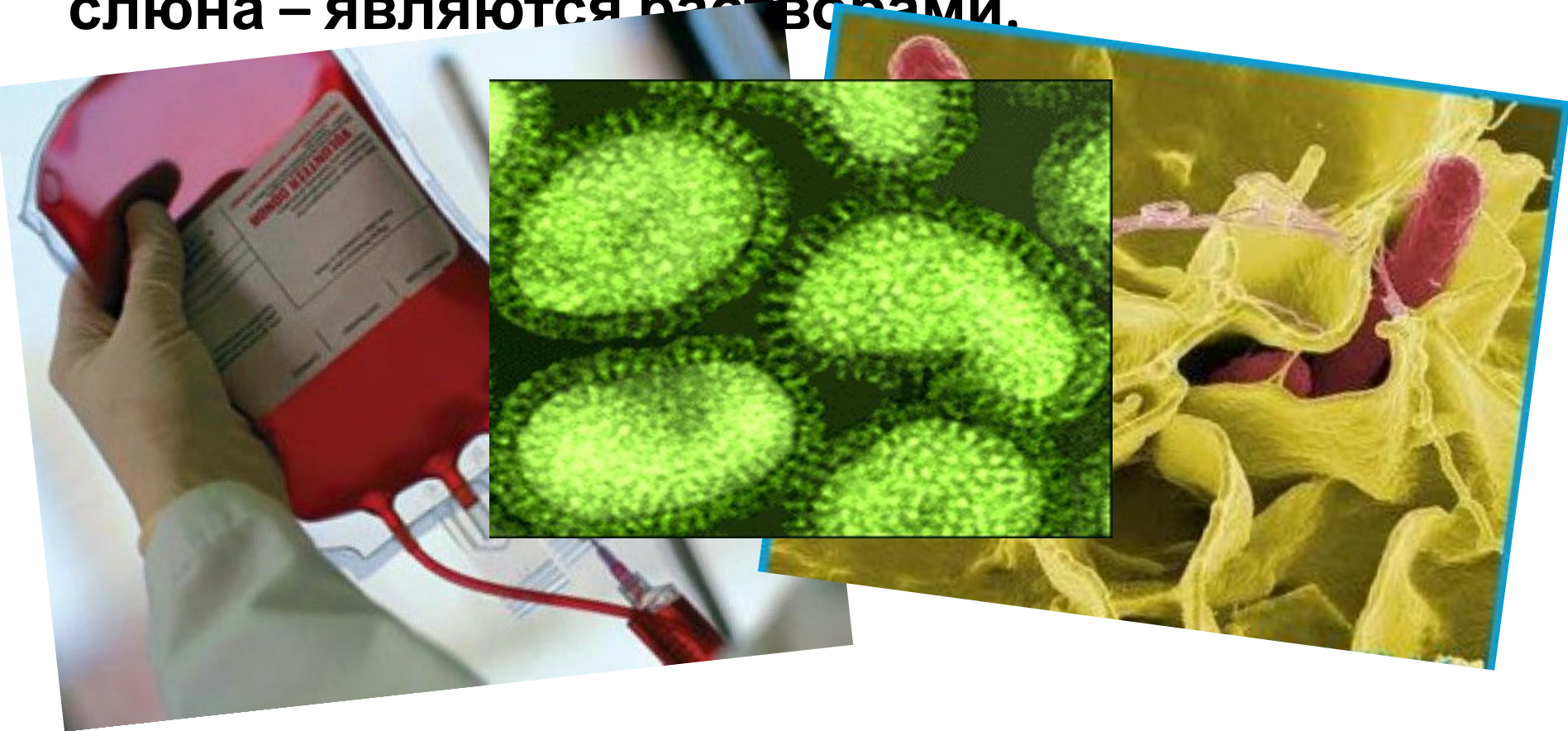
Лектор: Степанова Ирина Петровна

доктор биологических наук,

профессор, зав. кафедрой химии

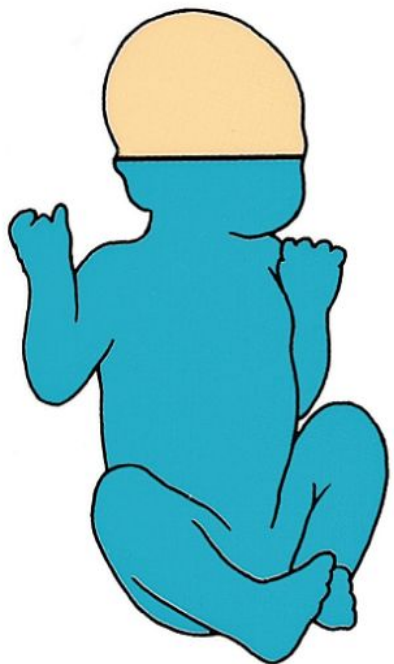
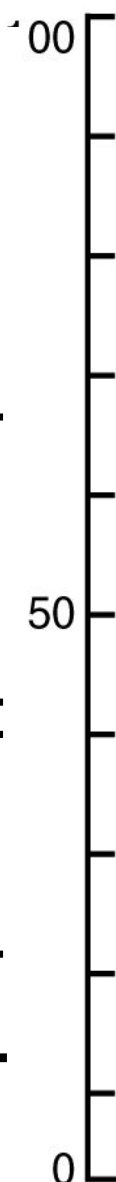
Медико-биологическое значение темы

Растворы играют большую роль в процессах жизнедеятельности. Важнейшие физиологические жидкости – кровь, лимфа, желудочное и кишечное содержимое, моча, слюна – являются растворами.

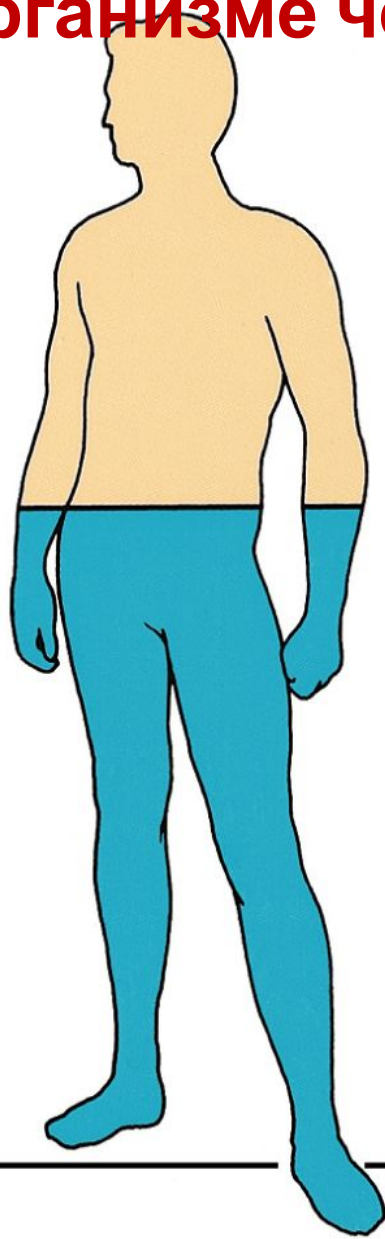


Вода в организме человека

Процент воды от общей массы

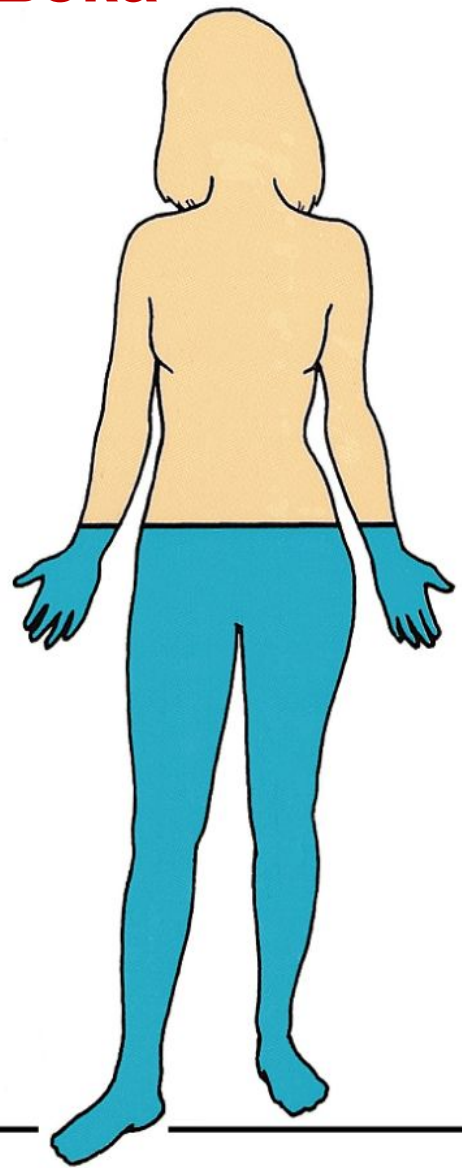


Младенец



Мужчина

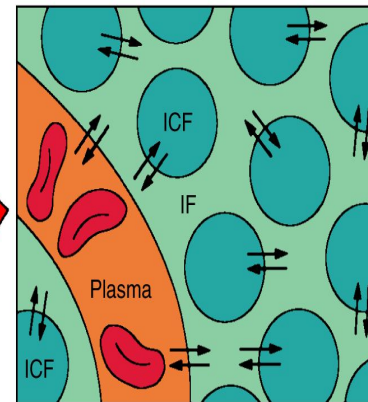
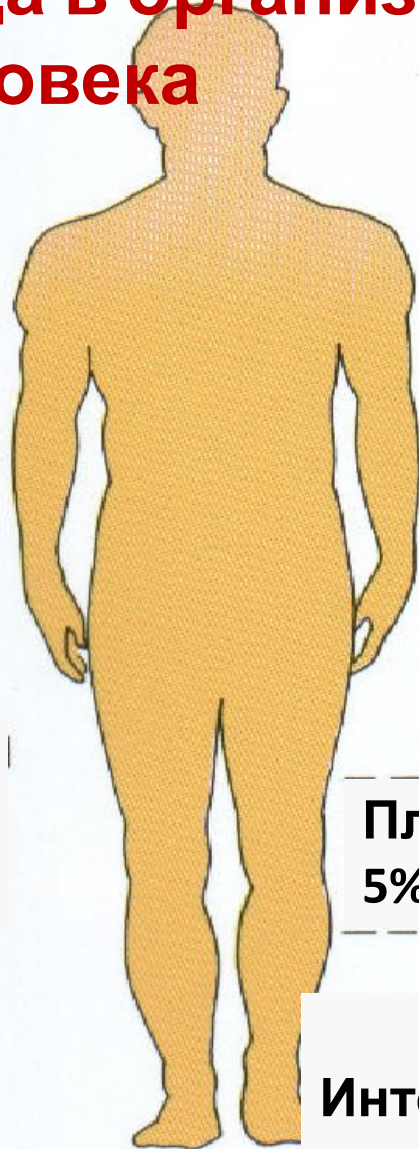
(60%)



Женщина

а

Вода в организме человека



Общая
масса воды:
50%-60%

Внутриклеточная
жидкость:
35%-40%

Плазма:
5%

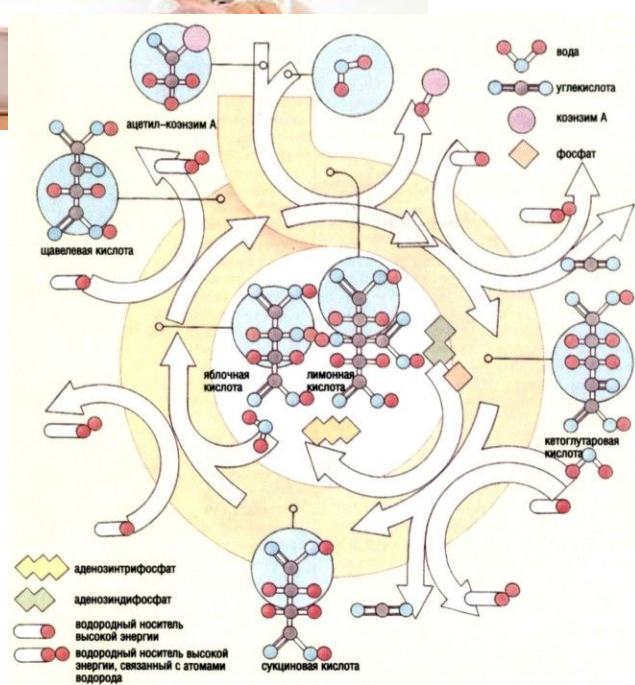
Внеклеточная
жидкость:
15%-20%

Интерстициальная
жидкость:
10%-15%

Медико-биологическое значение темы



Процессы усвоения пищи, действие ферментов, лекарственных препаратов и др. реакции в организме обычно протекают в растворах.



Растворы

Раствор – физико-химическая

система,

**состоящая из двух или большего
числа**

**веществ и имеющая переменный
состав в некотором интервале**

соотношения компонентов.



Растворы занимают промежуточное положение между смесями веществ и химическими соединениями.

С механическими смесями растворы сближает переменность по составу, а с химическими соединениями - тепловые эффекты, сопровождающие растворение большинства веществ.

Компоненты раствора



Растворитель

Среда

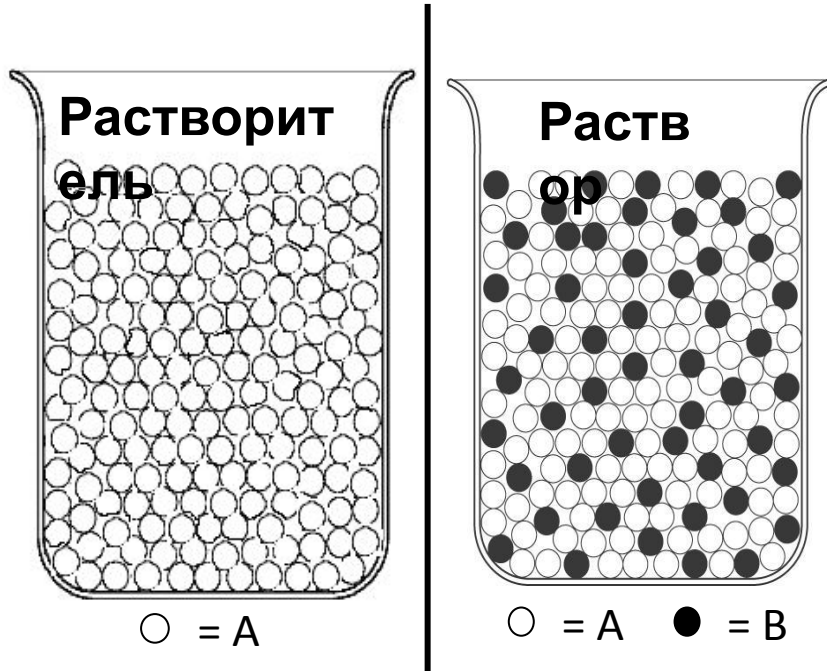


Растворенное
вещество

Вещество, равномерно
распределяемое в
растворителе в виде
молекул и ионов.



Растворы



С термодинамической точки зрения растворителем считается тот компонент, который в чистом виде существует в том же агрегатном состоянии,

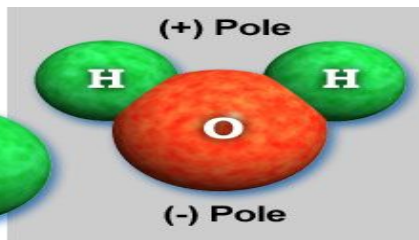
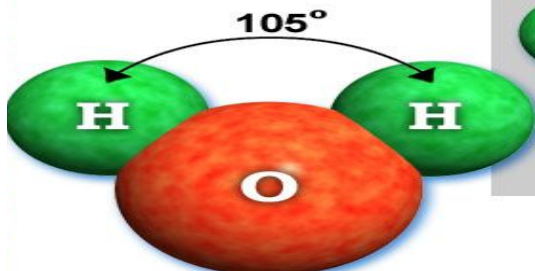
что и раствор в целом. Если же до растворения все компоненты находились в одинаковом агрегатном состоянии, (например: спирт – вода), то растворителем считается компонент, находящийся в большем количестве.

В растворах электролитов независимо от концентрации электролит рассматривается как растворенное вещество



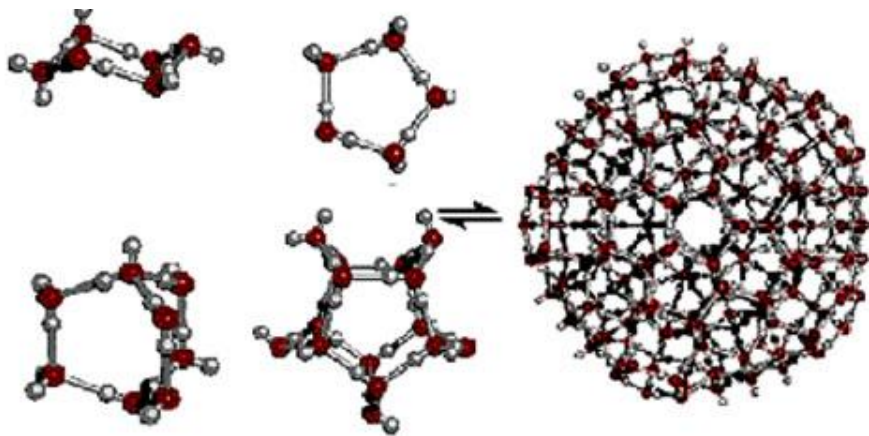
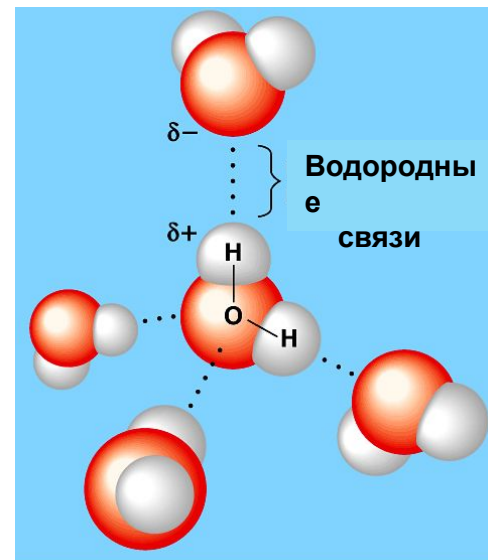
Например, в 70%-ном растворе азотной кислоты растворенным веществом является HNO₃, хотя HNO₃ находится в большем количестве (70% по массе), а растворителем – вода.

Важнейшим растворителем является

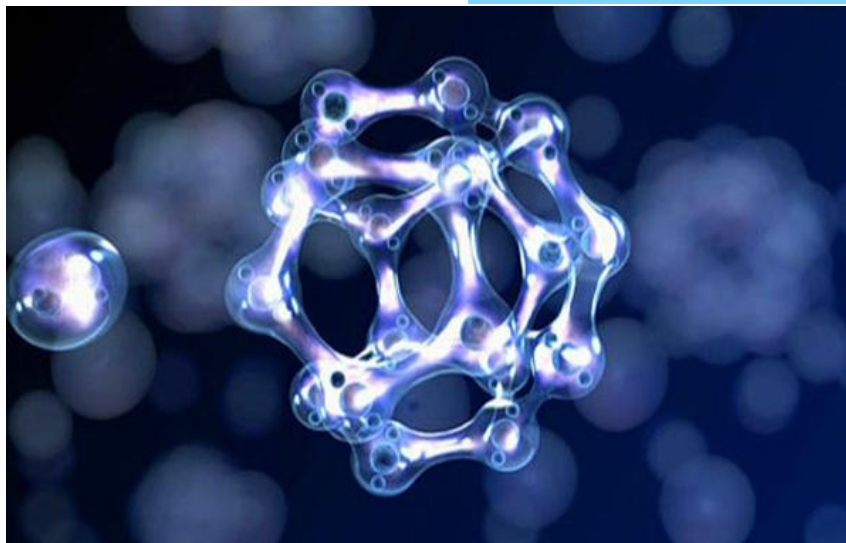


Диполь
ВОДЫ

$$\epsilon = 81$$



Кластеры



Классификация растворов

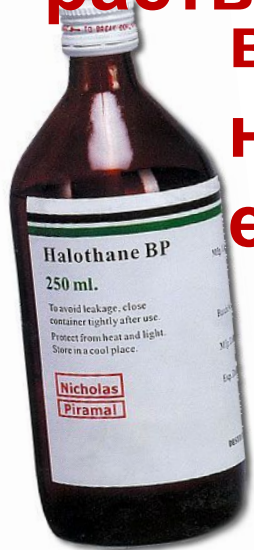
Растворы классифицируют по нескольким признакам.

1. По агрегатному состоянию различают:

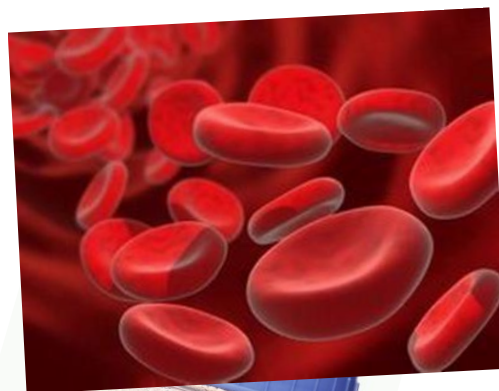
Газообразные

и

растворы
воздуха,
наркозные
и смеси

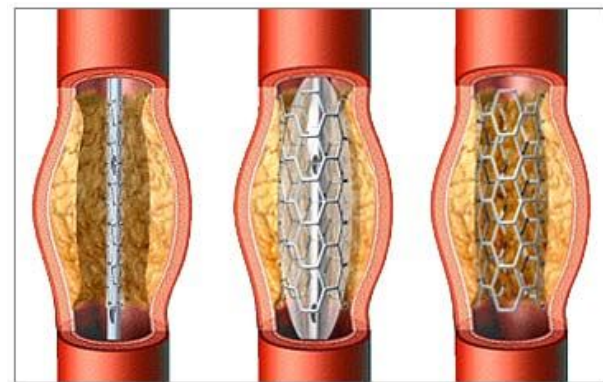


Жидкие
растворы



кровь

Твердые
растворы



сплавы,
применяемые
в
хирургии

II. По молярной массе растворенного вещества различают:

растворы
 $M(X) < 5000$ г/моль

растворы ВМВ
 $M(X) > 5000$ г/моль



Главной особенностью растворов ВМВ является существенное различие в размерах между макромолекулами полимеров и молекулами низкомолекулярного

III. По размеру частиц растворенного

вещества различают :

**Истинные
растворы**

**Коллоидные
растворы и**

**Грубодисперсные
растворы**



$d < 10^{-7}$ см

$d: 10^{-5} - 10^{-7}$ см

$d > 10^{-5}$ см

**Гомогенные,
термодинамичес
ки устойчивые
системы.**

**Коллоидные растворы
-микрогетерогенные и
термодинамически
неустойчивые
системы.**

**Гетерогенные
системы,
термодинамичес
ки неустойчивы.**

**Растворы ВМВ
гомогенны и
термодинамически**

Классификация растворов

Коллоидные

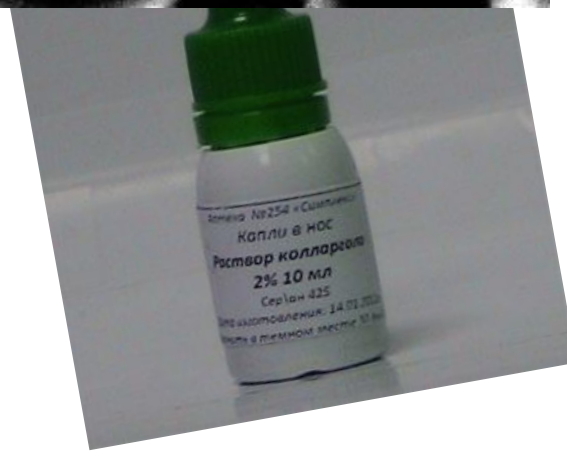
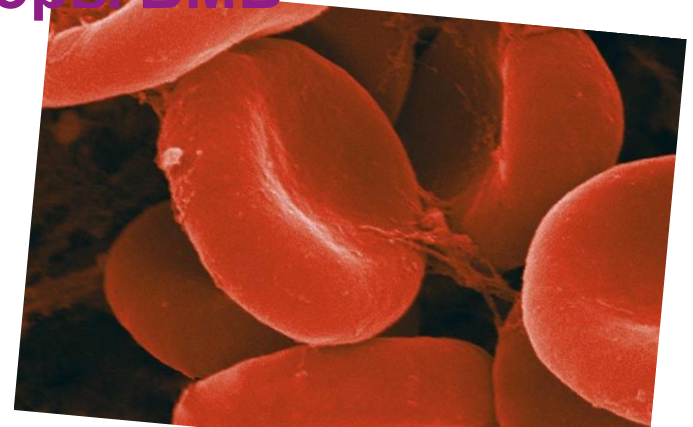
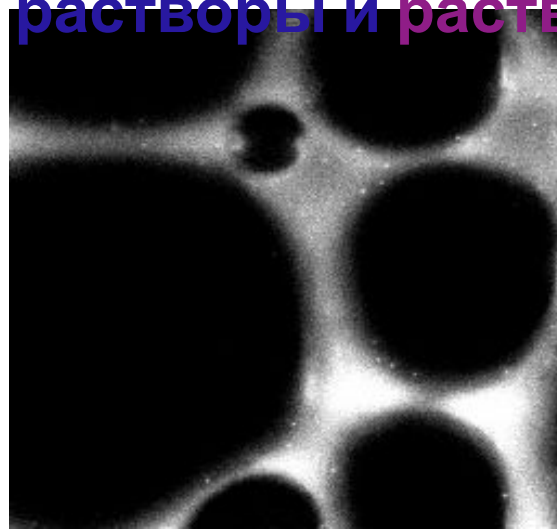
растворы и растворы ВМВ

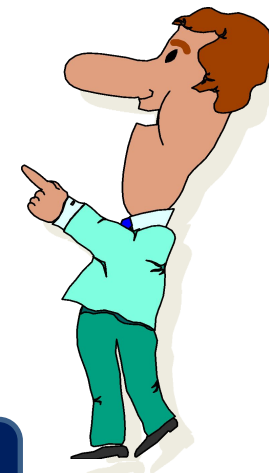
Истинные

Грубодисперсные

растворы

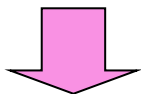
растворы





IV. По наличию или отсутствию электролитической диссоциации растворенного вещества

Электролиты



вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток

Неэлектролиты



растворы и расплавы которых не проводят

Электролиты

Ионная или
сильнополярная
ковалентная связь



- Основания
- Кислоты
- Соли



Неэлектролиты

Ковалентная
неполярная или
малополярная связь



- Органические соединения
- Газы



Термодинамика образования растворов

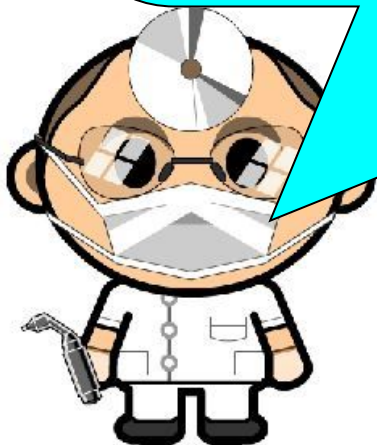
С термодинамической точки зрения вещество может растворяться в каком-либо растворителе, если в результате этого процесса свободная энергия Гиббса системы уменьшается, т. е.

$$\Delta G < 0$$

$$\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) < 0$$

Энтальпийный
фактор

Энтропийный
фактор



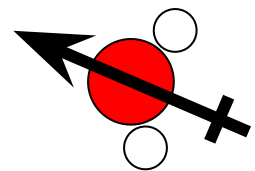
1. Влияние энтальпийного фактора

Теплота, выделяемая или поглощаемая при растворении 1 моль вещества, называется теплотой растворения $Q_{\text{раств}}$ или энтальпией растворения $\Delta H_{\text{раств}}$ [кДж·моль⁻¹].

Как известно, ΔH зависит от изменения объема системы: $\Delta H = \Delta E + p\Delta V$.

При растворении твердых и жидких веществ объем системы практически не изменяется. Поэтому $\Delta V = 0$, следовательно $\Delta H = \Delta E$, тогда $\Delta G = \Delta E - T\Delta S$.

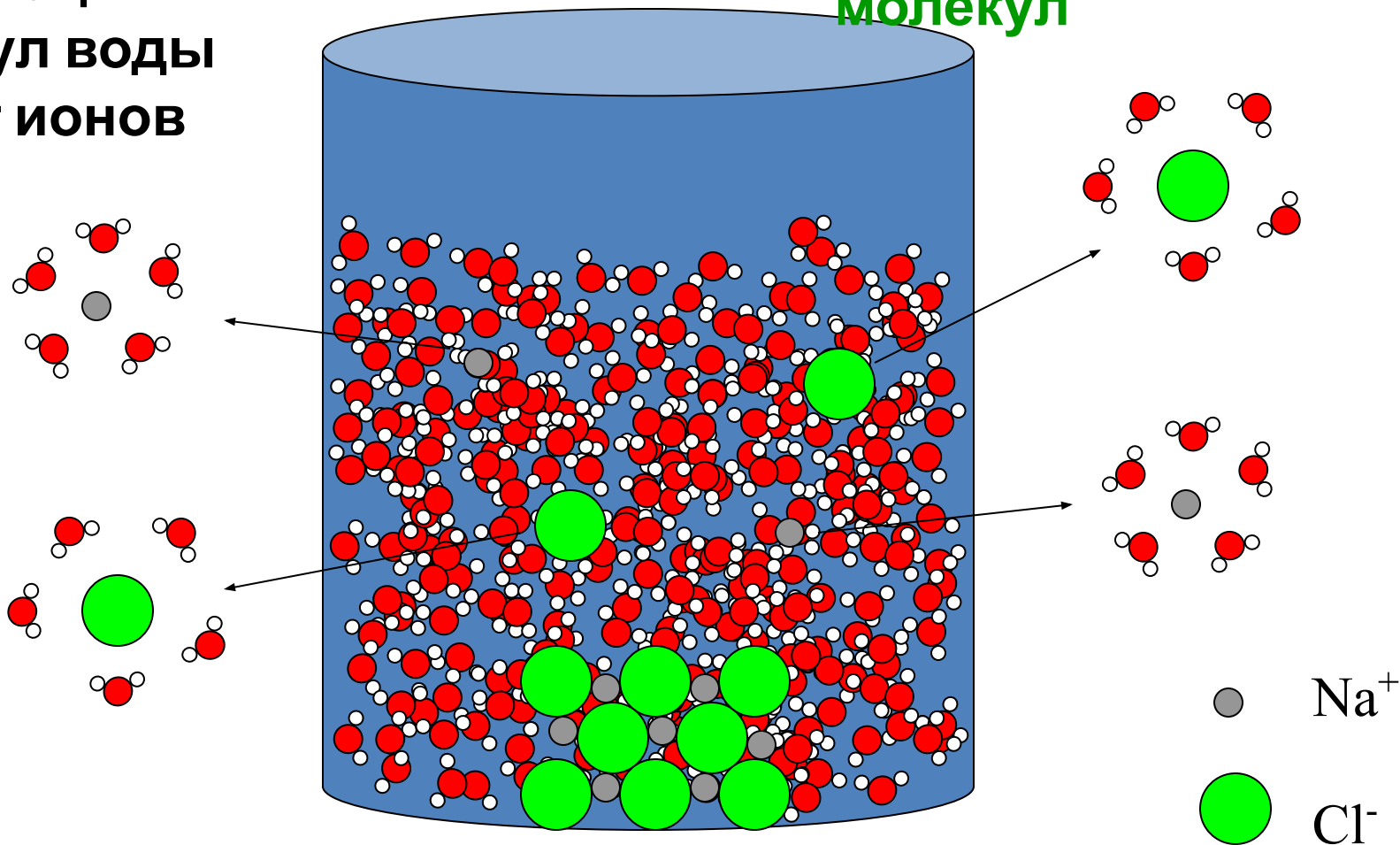
Таким образом, если при растворении вещества объем системы практически не меняется, то фактором, влияющим на величину ΔH , а следовательно, и на величину ΔG , будет изменение внутренней энергии системы ΔE .



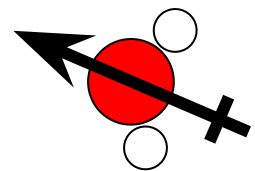
Процесс растворения вещества в воде

Ориентация молекул воды вокруг ионов

2. Гидратация молекул



1. Разрушение кристаллической решетки вещества



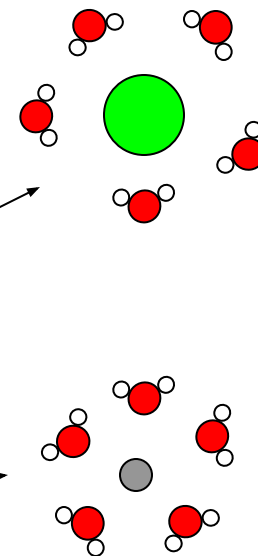
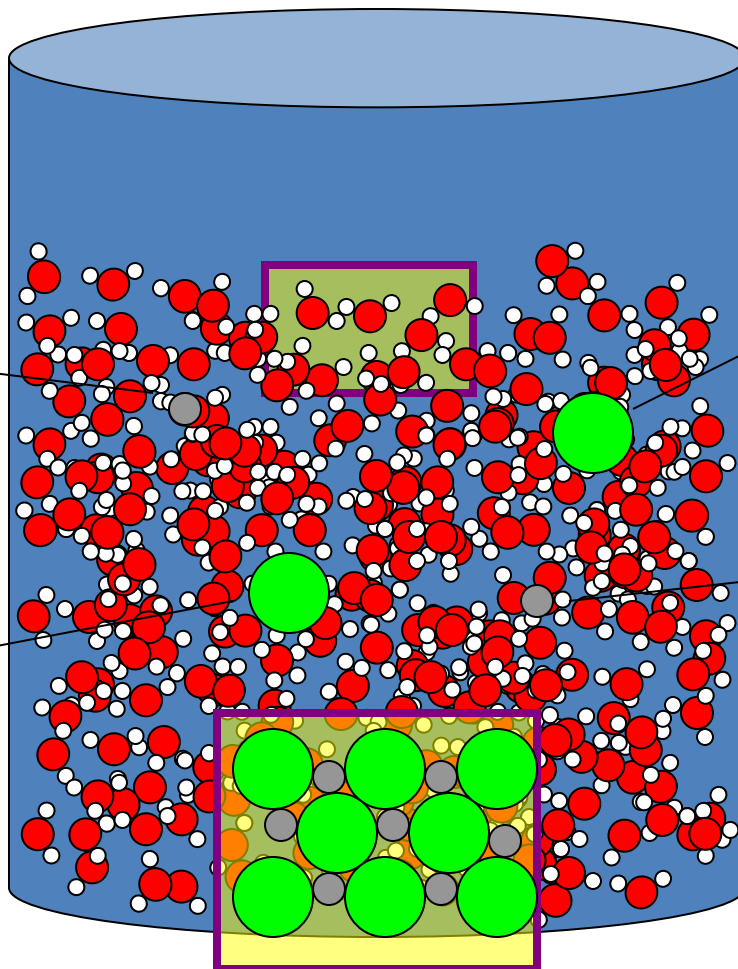
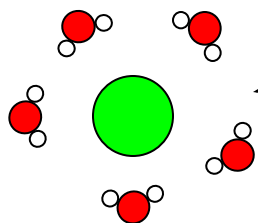
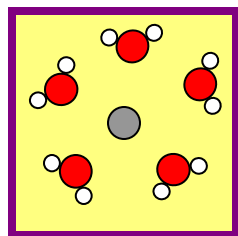
Виды взаимодействующих сил

● Na^+

● Cl^-

Для воды: диполь-дипольное

Гидратированный
ион: ион-
биполярный



Для NaCl (р): ион-ионное

Процесс растворения вещества складывается из нескольких стадий:

1. Разрушение кристаллической структуры растворяемого вещества, т.е. фазовый переход, является эндотермическим процессом: $\Delta H_{\text{фп}} > 0$.

2. Сольватация (гидратация) - это процесс взаимодействия частиц растворенного вещества с молекулами растворителя; экзотермический процесс:

$\Delta H_{\text{сол}}$ (сольватации) < 0 .

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{фп}} + \Delta H_{\text{сол}}$$

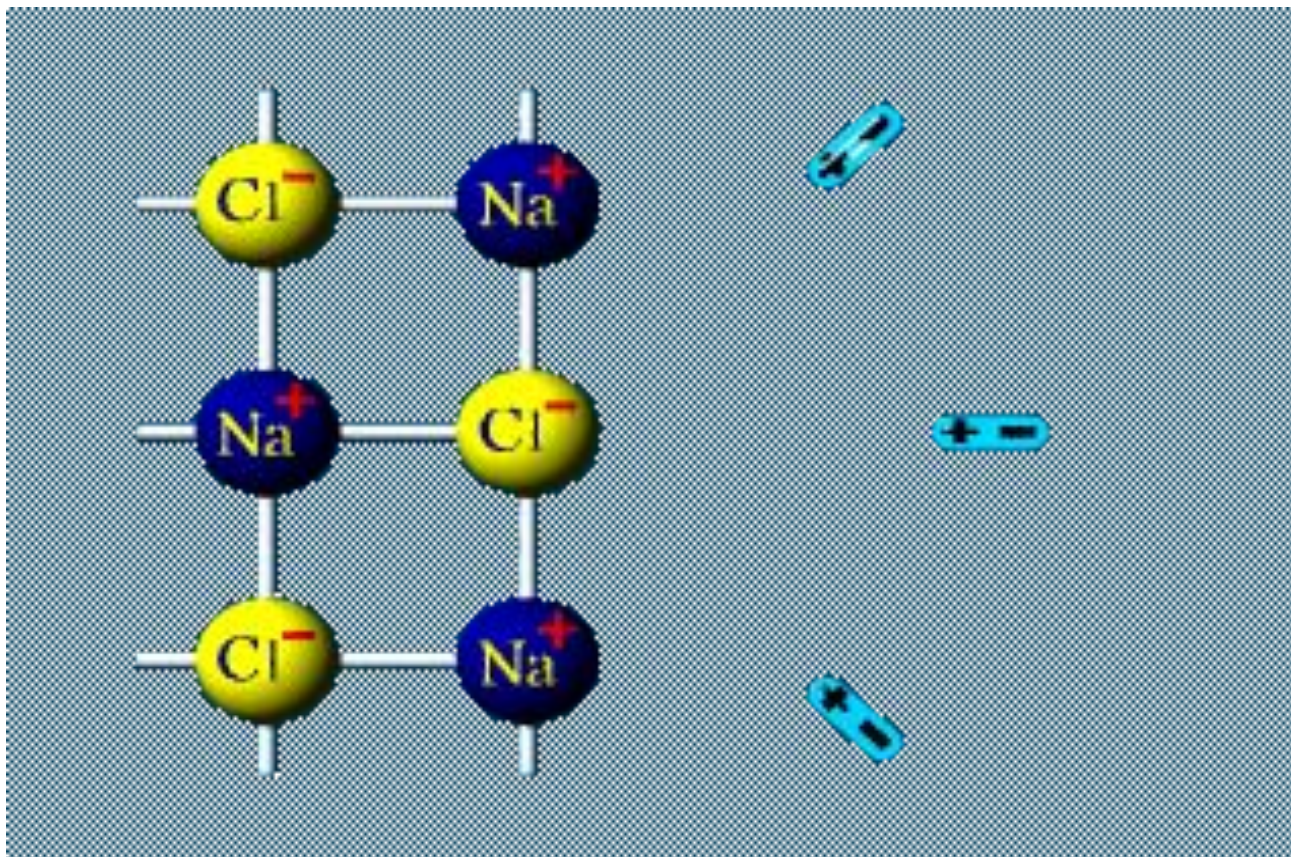
Если $\Delta H_{\text{фп}} > \Delta H_{\text{сол}}$ – то процесс **эндотермический**,

Если $\Delta H_{\text{фп}} < \Delta H_{\text{сол}}$ – то процесс **экзотермический**.

При растворении газообразных веществ $\Delta H_{\text{фп}} = 0$, поэтому энтальпия растворения $\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{сол}}$, следовательно $\Delta H_{\text{раств}} < 0$, т.е. **растворение газов является экзотермическим процессом.**

При растворении **веществ с молекулярной кристаллической решеткой, а также жидкостей,** $\Delta H_{\text{сол}} > \Delta H_{\text{фп}}$, следовательно $\Delta H_{\text{раств}} < 0$ – т.е. их **растворение является экзотермическим процессом.**

При растворении **веществ с ионной кристаллической решеткой** в большинстве случаев $\Delta H_{\text{сол}} < \Delta H_{\text{фп}}$, поэтому $\Delta H_{\text{раств}} > 0$ - **процесс эндотермический.**

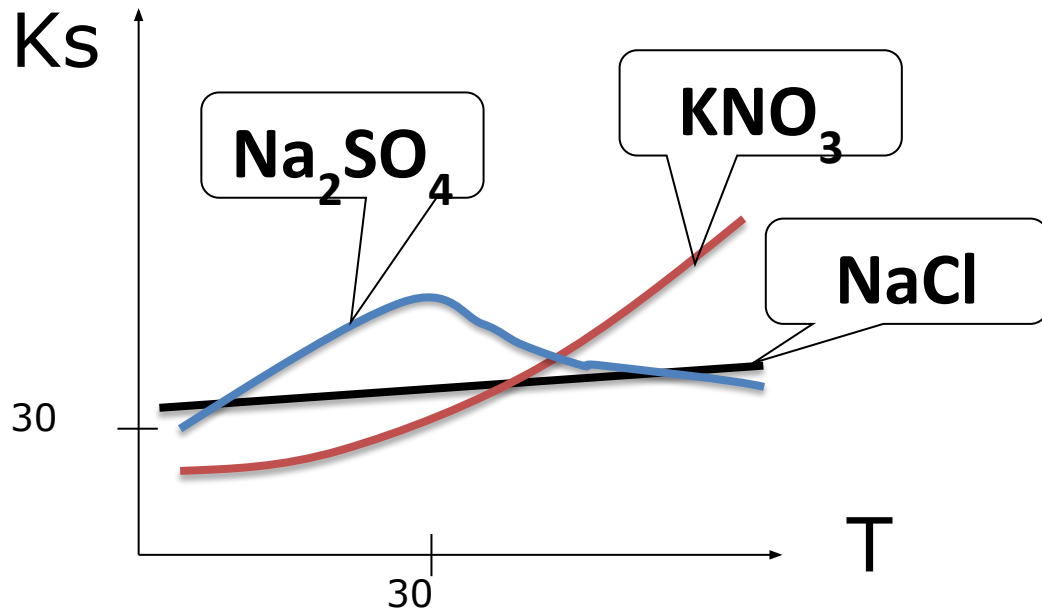


2. Влияние энтропийного фактора

При переходе вещества из упорядоченного твёрдого или жидкого состояния в растворы в системе возрастает беспорядок, поэтому энтропия системы увеличивается, $\Delta S_{\text{раств}} > 0$.

Это способствует протеканию процесса растворения, т. к. ΔG понижается, и вклад энтропийного фактора будет особенно заметен при повышенных температурах.

Термодинамика образования растворов



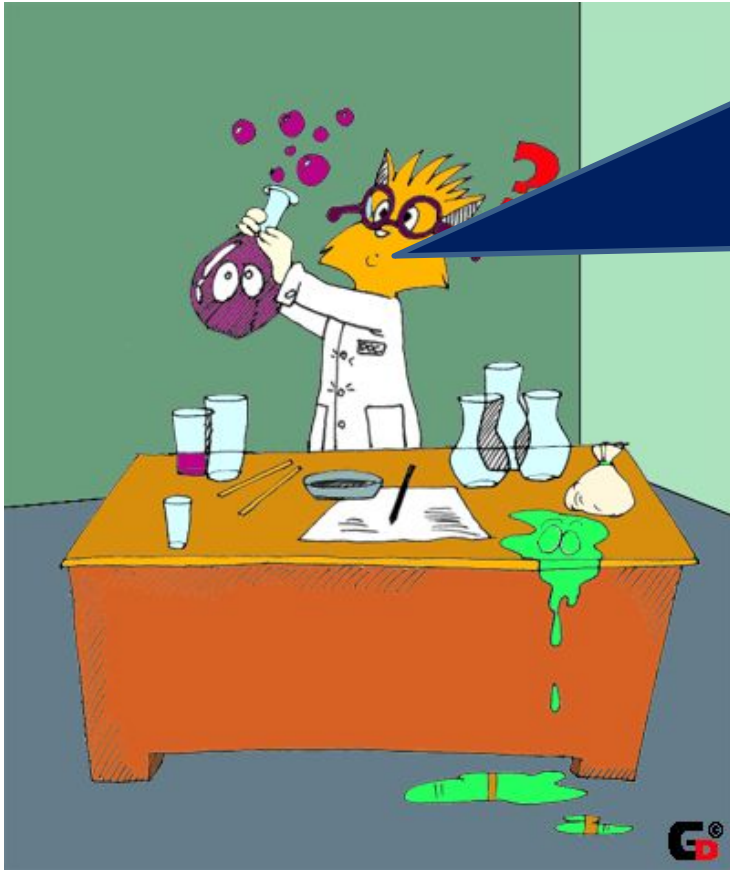
Поэтому растворимость твердых и жидких веществ при нагревании, как правило, увеличивается.

При переходе из газообразного состояния в растворенное в системе наблюдается возрастания упорядоченности из-за сольватации (гидратации) молекул, поэтому энтропия системы падает $\Delta S_{\text{раств}} < 0$.

Влияние энтропийного фактора на изменение ΔG является минимальным при низких температурах.

Поэтому растворимость газов при охлаждении увеличивается, а с повышением температуры уменьшается.

Растворимость веществ



Растворимость -
свойство данного
вещества
растворяться в том
или ином
растворителе.

Процесс растворения протекает самопроизвольно до тех пор, пока в системе установится состояние равновесия и $\Delta G=0$, такой раствор называется **насыщенным**.

Насыщенным называется раствор, находящийся в динамическом равновесии с избытком растворенного вещества.



Количественно растворимость характеризуют концентрацией насыщенного раствора при определенной температуре и давлении (коэффициент растворимости); выражают в граммах вещества на 100 г

р
 $K_{H_2O}^{20^{\circ}C}$ - коэффициент растворимости

Вещества



**Хорошо
растворимые в
воде**

**В 100 г воды при
20°C
растворяется
более 10 г
вещества**



**Малорастворим
ые в воде**

**В 100 г воды при
20°C
растворяется
менее 1 г
вещества**



**Практически
нерастворимые
в воде**

**В 100 г воды при 20°
С растворяется
менее 0,01 г
вещества**



Растворимость веществ

ТАБЛИЦА РАСТВОРИМОСТИ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ

	H ⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺
OH ⁻		P	P	P	P	P	M	H	H	H	H	H	H	-	H	H
F ⁻	P	M	P	P	P	M	H	H	M	P	H	H	P	P	H	H
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	M	P
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	M	P
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	H	H	-
S ²⁻	P	P	P	P	P	P	-	-	-	-	H	-	H	H	H	H
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	H	H	M	-	-	H	-	M	H	H	-
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	H	M	P	P	P	P	P	P	M	H	P
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
NO ₂ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P
PO ₄ ³⁻	P	H	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	H	H	H	-	-	H	-	H	H	H	-
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	-	P	P	P	P
SiO ₃ ²⁻	H	-	P	P	-	H	H	H	-	-	H	-	H	-	H	H

P – растворяется (> 1 г в 100 г H₂O)

M – мало растворяется (от 0,1 г до 1 г в 100 г H₂O)

- – разлагается водой или не существует

H – не растворяется (< 0,1 г в 100 г H₂O)

Данные приведены для средних солей при 20 °С

Растворимость вещества зависит от ряда факторов.

1. Влияние на растворимость природы компонентов.

Природа вещества определяется типом химической связи. Вещества с полярным ковалентным (HCl) и ионным (гетерополярным) типом связи (NaCl) лучше растворяются в полярных растворителях (например H_2O), а с неполярной связью (O_2 , N_2 , C_6H_6 и др.) – в неполярных растворителях.

На растворимость органических соединений в воде оказывает влияние наличие в их молекулах *гидрофильных полярных групп.*

Гидрофильность полярных групп в молекулах органических соединений убывает в следующем порядке;

карбоксильная группа -COOH;

гидроксильная группа -OH;

альдегидная группа -CHO;

аминогруппа -NH₂;

тиогруппа -SH.

Хорошая растворимость в воде многих белков обусловлена наличием в их молекулах большого количества гидрофильных полярных групп.

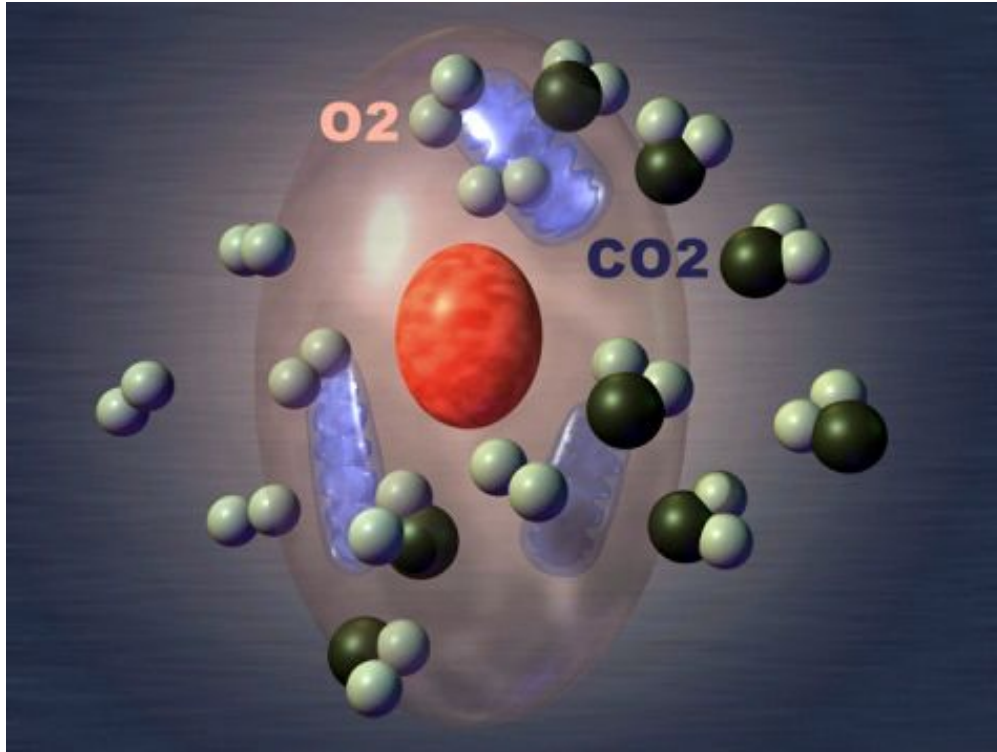
2. Влияние на растворимость внешних условий

(давления, температуры):

Так как при образовании насыщенного раствора устанавливается истинное равновесие ($\Delta G=0$), то для определения влияния температуры и давления на растворимость пользуются принципом Ле Шателье.

Для этого нужно учитывать знаки изменения энтальпии (ΔH) и объёма (ΔV) системы при растворении.

Знак (ΔH) будет определять характер действия температуры, а знак (ΔV) – характер



Большое значение имеет влияние давления и температуры на растворимость газов в организме.

Влияние температуры на растворимость газов

Растворение газов по
сопровождается

выделением теплоты (

сольватация их молеку

Согласно принципу

Ле Шателье

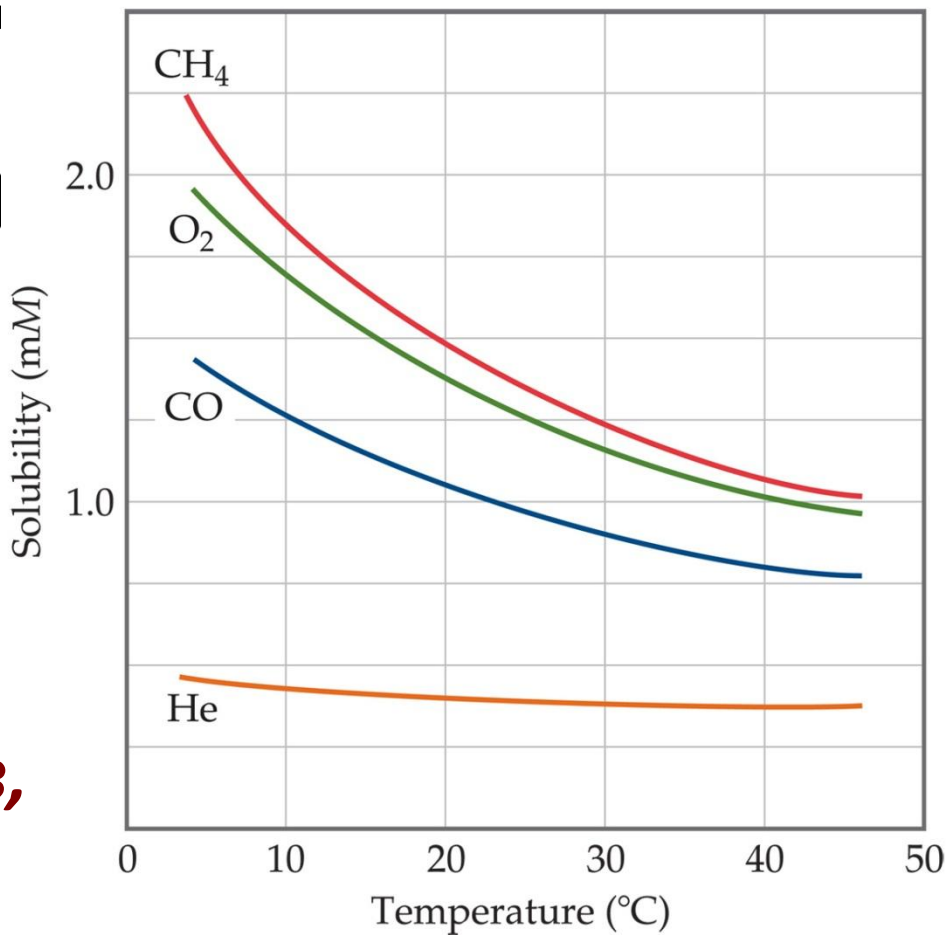
повышение

температуры

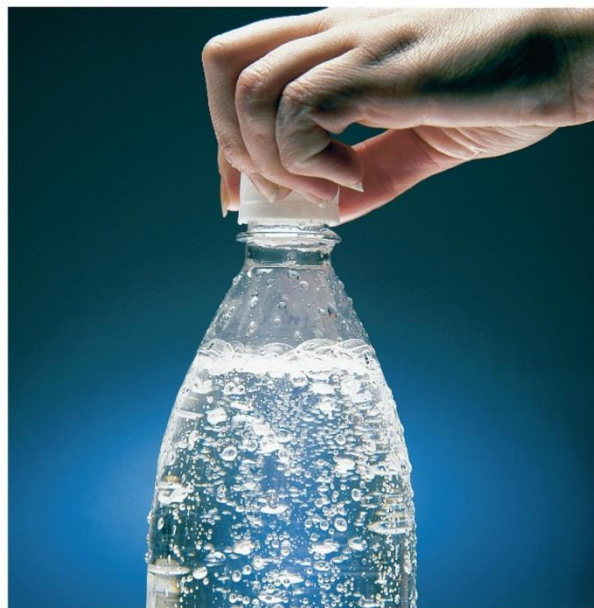
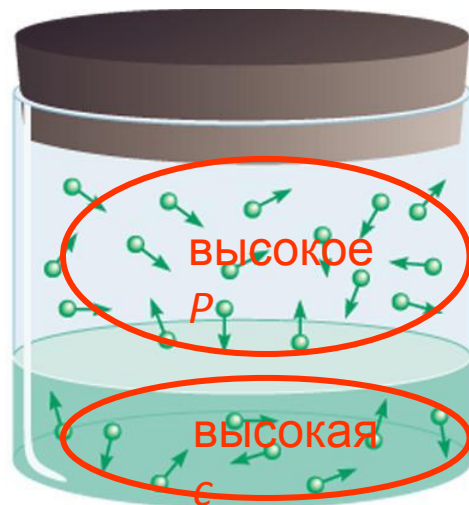
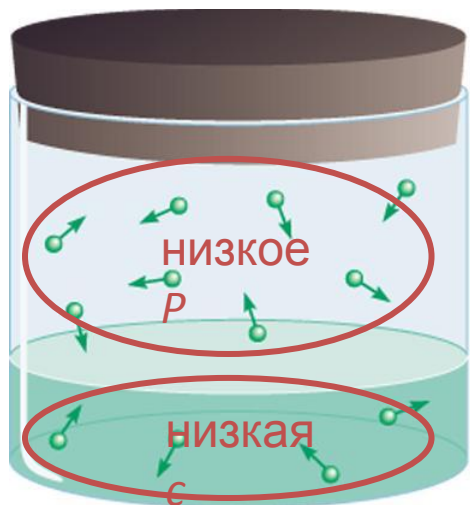
понижает

растворимость газов,

и наоборот.



Влияние давления на растворимость газов



Т.к. при растворении газов в жидкости их объём уменьшается ($\Delta V < 0$), то увеличение давления повышает растворимость газов.

Количество газа, растворенное при температуре в определенном объеме жидкости, при равновесии прямо пропорционально давлению газа над жидкостью.

Эта зависимость

для

$$C(X) = K_g(X) \cdot P(X)$$

малорастворимых газов

концентрация газа X в насыщенном растворе, моль · дм⁻³;

отражается

законом Генри

(1803) создателя и

константа Генри, моль · дм⁻³ · Па⁻¹, зависит от природы газа и температуры;

P(X) - давление газа над раствором, Па.



Растворимость веществ

При растворении в жидкости смеси газов растворимость каждого из них пропорциональна его парциальному давлению (закон Д. Дальтона).

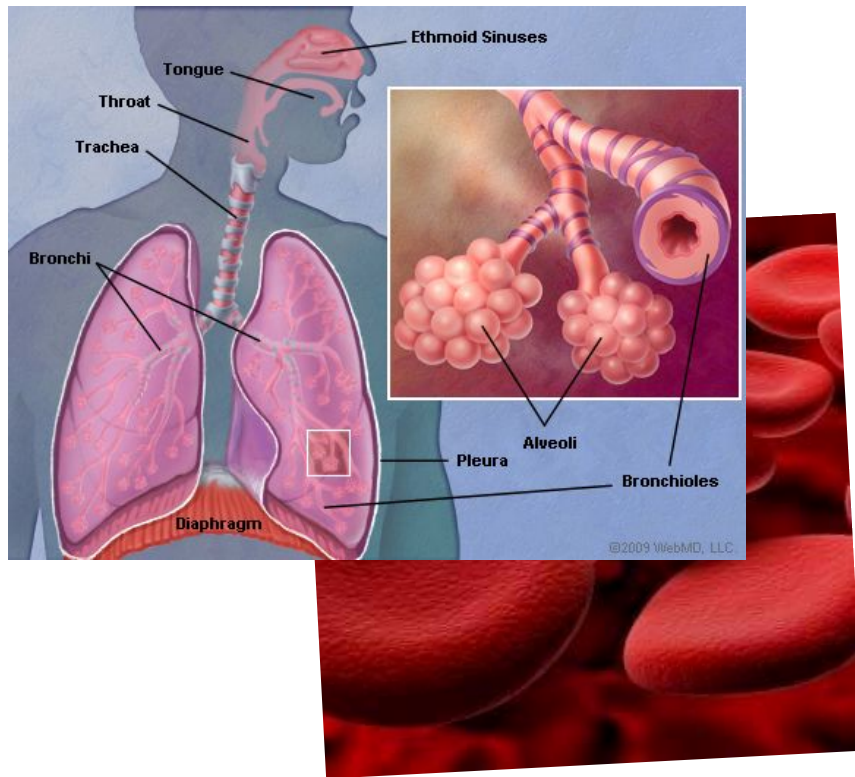
Парциальным давлением называется часть общего давления, которая приходится на долю каждого газа в газовой смеси, т. е. общее давление газовой смеси складывается из суммы парциальных давлений газов входящих в состав данной смеси.

$$P_{\text{общее}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$



John Dalton (1766 — 1844)

Растворимость веществ



Знание законов Генри и Дальтона позволяет анализировать газообмен в организме, протекающий в основном, в легких.

Поступление газов из воздуха в кровь и, наоборот, выделение их из организма

подчиняется этим законам.

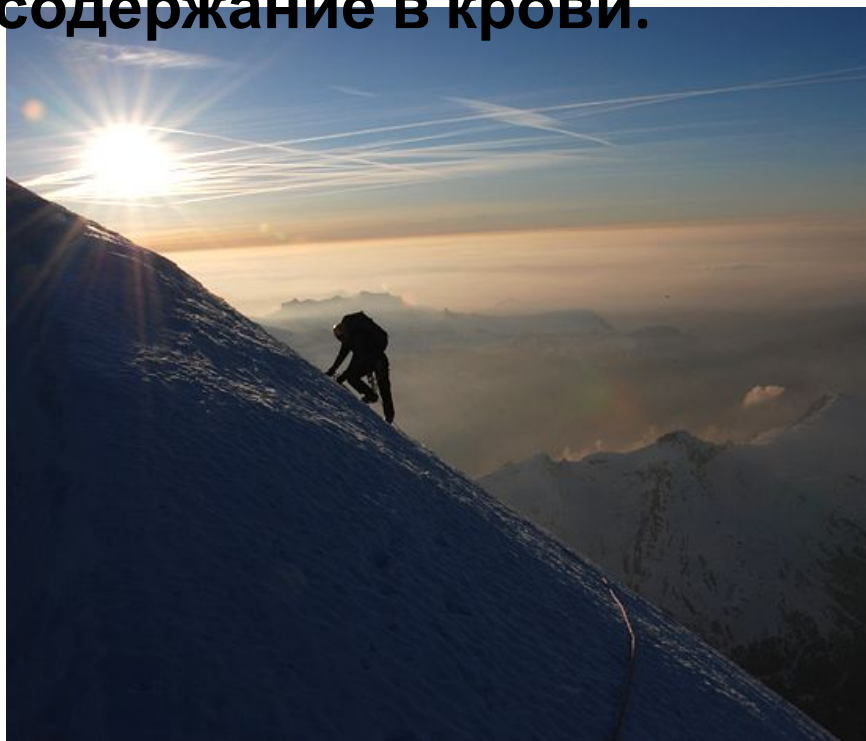
Между парциальным давлением газов в крови и воздухе существует разница, которая обеспечивает обмен газов.



Законы Генри-Дальтона позволяют так же объяснить патологию организма, связанную с работой человека либо в условиях высокогорья (4000 -5000 м над уровнем моря), либо на больших глубинах под водой (≈ 40 м).

Растворимость веществ

В первом случае развивается т.к. горная болезнь в следствии кислородной недостаточности (гипоксии), т.к. на больших высотах парциальное давление кислорода уменьшается, а вместе с этим уменьшается и его содержание в крови.



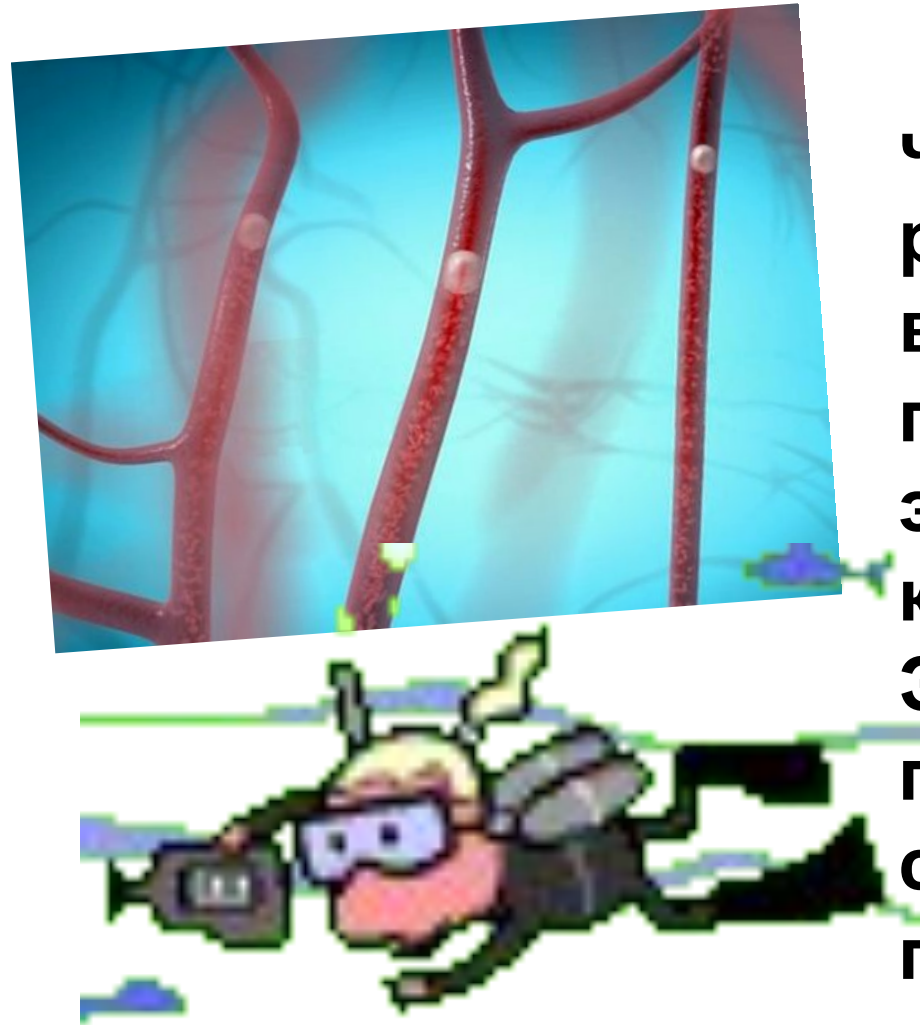
Во втором случае наблюдается кессонная болезнь, как проявление закона Генри.

На глубине ≈ 40 м под водой резко повышается общее давление, поэтому растворимость газов в крови увеличивается. Например, растворимость азота повышается от 4 до 9 раз.



Растворимость веществ

При быстром подъёме человека с глубины растворённые газы выделяются в кровь пузырьками и вызывают эмболию, т.е. закупорку кровеносных сосудов. Эмболия сопровождается головокружением, сильными болями и может привести к гибели организма.



Растворимость веществ

Для лечения кессонной болезни больных помещают в барокамеры, где создается повышенное давление (оксигенобаротерапия). При этом газы вновь растворяются в крови.



Затем в течение нескольких суток давление в барокамере медленно снижают - избыток газов при этом легко удаляется из организма через легкие.

Растворимость веществ

Оксигенобаротерапию применяют для лечения некоторых видов анемии, газовой гангрены и других заболеваний.



3. Влияние электролитов на растворимость

Закон И. М. Звенигорова:

растворимость газов в

растворах

электролитов меньше, чем в

чистых

растворителях.



И. М. Звенигор



Математическое выражение закона Сеченова:

$$C(X) = C_0(X) \cdot e^{-K_c C_{\Sigma}}$$

$C(X)$ - растворимость газа X в растворе электролита;

$C_0(X)$ - растворимость газа X в чистом растворителе;

e - основание натурального логарифма ($e=2,7183$);

K_c - константа Сеченова , зависит от природы газа, электролита и температуры;

C_{Σ} - концентрация электролита, моль \cdot дм⁻³.

Растворимость веществ

В крови, желудочном содержимом, моче и других физиологических жидкостях содержатся такие электролиты, как NaCl , NaHCO_3 , NaH_2PO_4 , KCl , CaCl_2 и др. Благодаря присутствию электролитов, растворенные газы – O_2 , CO_2 , N_2 и др. - легко удаляются из жидкостей, что имеет огромное значение в процессах дыхания и обмена веществ.

**СПАСИБО ЗА
ВАШЕ
ВНИМАНИЕ!**