



ОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ  
КАФЕДРА ХИМИИ

## Лекция 7. Фазовые равновесия в растворах

1. Общая характеристика растворов.
2. Термодинамика процесса растворения. Растворимость.
3. Давление насыщенного пара над разбавленным раствором. Первый закон Рауля.
4. Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора. Эбуллиоскопия и криоскопия.
5. Осмотическое давление.

Лектор: канд. пед. наук, доцент Григорьева Марина Викторовна

## 1. Общая характеристика растворов

**Раствор** - гомогенная система ( $\Phi=1$ ), состоящая из двух или более компонентов ( $K>2$ ).

Компонент раствора, который находится в избытке и имеет то же агрегатное состояние, что и раствор, называется **растворителем**, другой же компонент - **растворенным веществом**. Если один из компонентов - жидкость, а другой твердое вещество или газ, то растворителем считают жидкость.

## 2. Общая характеристика растворов

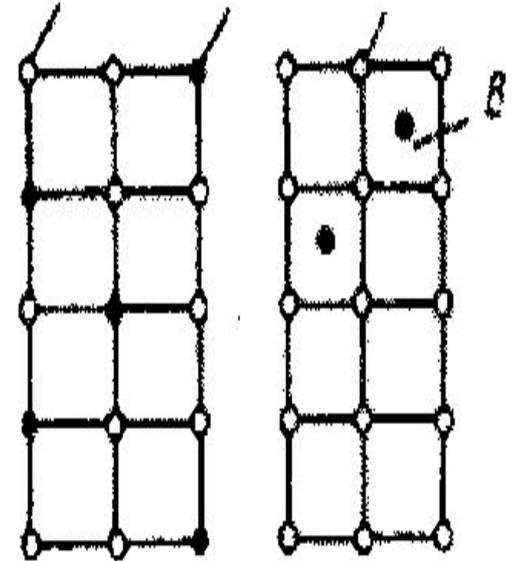
### Классификация растворов:

#### 1. По агрегатному состоянию растворы подразделяют на

- **газообразные**, например воздух. В газообразном состоянии частицы слабо взаимодействуют друг с другом, поэтому газовый раствор при обычном давлении можно считать смесью компонентов.
- **жидкие**, например раствор соли. В зависимости от природы растворителя различают водные и неводные растворы.
- **твердые**, например металлические и солевые сплавы. Различают *твердые растворы замещения и внедрения*.

### 3. Общая характеристика растворов

- В твердых растворах замещения частицы растворяющегося компонента (атомы, ионы, молекулы) замещают в узлах решетки частицы основного компонента. Растворы замещения образуются, когда размеры частиц примерно одинаковы и кристаллические решетки однотипны, в том числе и по характеру химической связи.
- Если частицы компонентов существенно различаются по размерам, то происходит внедрение частиц одного компонента в междоузлия решетки другого компонента и образуется твердый раствор внедрения.



1. Общая характеристика растворов

2. По способности к электролитической диссоциации:

- ***электролиты***, например растворы кислот оснований, амфолитов, солей;
- ***неэлектролиты***, например растворы сахарозы, глюкозы, мочевины.

# 1. Общая характеристика растворов

## 3. По молярной массе растворенного вещества:

- ***растворы НМС***, если молярная масса растворенного вещества меньше 5000 г/моль, например растворы неорганических соединений;
- ***растворы ВМС***, если молярная масса растворенного вещества больше 5000 г/моль, например полимеры. Они более подробно рассматриваются в курсе коллоидной химии.

# 1. Общая характеристика растворов

## 4. По наличию взаимодействия между частицами растворителя и растворенного вещества:

- **идеальные (теоретическая модель)**, если частицы растворенного вещества и растворителя не взаимодействуют.

- при образовании идеального раствора не изменяются объем, внутренняя энергия и энтальпия системы:

$$\Delta U = 0, \Delta H = 0, \Delta V = 0;$$

- зависимость химического потенциала компонента от состава идеального раствора имеет вид:

$G = G^\circ + RT \ln X_j$ , где  $X_j$  — молярная доля  $i$ -го компонента в растворе;

- единственным побуждающим мотивом к их образованию является увеличение энтропии  $\Delta S > 0$ . Изменение энтропии при смешении  $n_1$  молей растворителя и  $n_2$  растворенного вещества можно найти по уравнению, аналогичному для смеси идеальных газов:  $\Delta S = n_1 R \ln X_1 - n_2 R \ln X_2$ .

## 1. Общая характеристика растворов

- **реальные (существующие в практике).** Их образование сопровождается тепловыми и объемными эффектами:  $\Delta H \neq 0$ ,  $\Delta V \neq 0$ . Из реальных систем свойствами идеального раствора обладают лишь:
  - *растворы оптически активных изомеров, смеси компонентов, различающиеся по изотопному составу.*
  - *растворы газов в жидкости, с которыми они не взаимодействуют (азот в воде).*
  - *растворы веществ, молекулы которых сходны по полярности, строению и химическому составу (бензол — толуол, дибромэтилен— дибромпропилен и др.).*
  - *бесконечно разбавленные растворы.* По мере возрастания концентрации растворенного вещества, закономерности характерные для предельно разбавленных растворов начинают искажаться, так как становятся значительными взаимодействие частиц растворителя и растворенного вещества.

## 1. Общая характеристика растворов

### 5. По числу компонентов:

- двухкомпонентные или **бинарные** ( $K=2$ );
- трехкомпонентные или **тройные** ( $K=3$ ) и т.д.

# 1. Общая характеристика растворов

## 6. В зависимости от концентрации растворенного вещества:

- **насыщенные**, если растворенное вещество в растворе больше не растворяется при данной температуре, т.е. содержит максимально возможное количество растворенного вещества;
- **ненасыщенные**, если в растворе можно ещё растворить растворяемое вещество, при данной температуре.

## 1. Общая характеристика растворов

### 7. По относительному количеству растворенного вещества и растворителя:

- ***разбавленные*** - растворы с небольшим содержанием растворенного вещества;
- ***концентрированные*** - растворы с большим содержанием растворенного вещества.

Свойства раствора существенно зависят от его состава. Поэтому важной количественной величиной раствора является **концентрация его компонентов.**

## 1. Общая характеристика растворов

Наиболее часто используются следующие способы выражения концентрации:

- Массовая доля (процентная концентрация);
- Молярная концентрация [моль/л];
- Молярная концентрация эквивалента [моль/л];
- Моляльность  $C_m(X) = n(x)/m_{p\text{-ля}}$  [моль/кг];
- Молярная доля  $\chi = n(x)/n_{\text{общ}}$

## 1. Общая характеристика растворов

*Газовые растворы характеризуются парциальным давлением. **Парциальное давление ( $p_i$ )** - то давление, которое оказывал бы газ, входящий в газовую смесь, если бы из нее были удалены все остальные газы при условии сохранения постоянными температуры и объема.*

## 1. Общая характеристика растворов

Общее давление газовой смеси определяется **законом Дальтона**: *общее давление смеси газов, занимающих определенный объем, равно сумме парциальных давлений, которыми обладал бы каждый отдельно взятый газ, если бы он занимал объем, равный объему смеси газов.*

$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_i$  где  $P$  - общее давление;  $P_{1-i}$  - парциальное давление компонентов.

## 2. Термодинамика процесса растворения.

### Растворимость

Согласно второму началу термодинамики при  $p, T = \text{const}$  вещества самопроизвольно могут растворяться в каком-либо растворителе, если в результате этого процесса энергия Гиббса системы уменьшается, т. е.  $\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) < 0$ . Растворение протекает самопроизвольно ( $\Delta G < 0$ ) вплоть до насыщения раствора. При этом тепловой эффект процесса растворения ( $\Delta H$ ) и изменение энтропии при растворении ( $\Delta S$ ) могут быть и положительными, и отрицательными.

## 2. Термодинамика процесса растворения.

### Растворимость

Растворение следует рассматривать как совокупность физических и химических процессов, выделяя при этом три основных стадии:

- 1) ***разрушение химических и межмолекулярных связей*** в растворяющихся газах, жидкостях или твердых телах (в том числе и связей в кристаллах), требующее затраты энергии. Энтальпия системы при этом растёт  $\Delta H > 0$ ;

## 2. Термодинамика процесса растворения.

### Растворимость

**2) химическое взаимодействие растворителя с растворяющимся веществом, вызванное образованием новых соединений — сольватов (или гидратов) — и сопровождающееся выделением энергии. Энтальпия системы при этом уменьшается:**  
 $\Delta H_{\text{сол}} < 0;$

Суммарный тепловой эффект процесса растворения может быть как положительным (эндотермическое растворение), так и отрицательным (экзотермическое растворение).

## 2. Термодинамика процесса растворения. Растворимость

***Растворение газов в воде*** идет с выделением теплоты ( $\Delta H < 0$ ) и с убылью энтропии ( $\Delta S < 0$ ). Самопроизвольному течению процесса растворения газов в воде способствуют низкие температуры. Чем выше температура, тем более вероятно, что величина  $T \Delta S$  достигнет значения  $\Delta H$ , а равенство  $T \Delta S = \Delta H$  соответствует равновесию процесса растворения, т. е. насыщению раствора.

## 2. Термодинамика процесса растворения. Растворимость

***Растворение кристаллических веществ*** часто идет с поглощением теплоты ( $\Delta H < 0$ ) и обычно сопровождается ростом энтропии ( $\Delta S > 0$ ). Самопроизвольному течению процесса растворения кристаллических веществ в воде способствуют высокие температуры. При низких температурах возможно, что величина  $T\Delta S$  не достигнет значения  $\Delta H$  и энергия Гиббса процесса будет положительна ( $\Delta G > 0$ ).

## 2. Термодинамика процесса растворения.

### Растворимость

**Растворимостью** называется способность вещества растворяться в том или ином растворителе. *Мерой растворимости вещества* при данных условиях является содержание его в насыщенном растворе.

Раствор называется **насыщенным**, если он находится в равновесии с растворяемым веществом ( $\Delta G = 0$ ), т. е. в насыщенном растворе содержится предельное при данных условиях количество растворенного вещества.

Раствор, содержащий вещества больше, чем это определяется его растворимостью,— **пересыщенный**, раствор, содержащий вещества меньше, чем это определяется его растворимостью,— **ненасыщенный**.

## 2. Термодинамика процесса растворения.

### Растворимость

На практике растворимость твердых веществ чаще всего выражают величиной, называемой ***коэффициентом растворимости (s)***, который показывает массу безводного вещества, насыщающую 100 г растворителя при данной температуре.

## 2. Термодинамика процесса растворения.

### Растворимость

- В соответствии со значениями растворимости различают вещества
- а) **хорошо растворимые**, масса которых в насыщенном растворе соизмерима с массой воды (например  $\text{KBr}$ , при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  растворимость  $65,2\text{ г} / 100\text{ г H}_2\text{O}$ ; это  $4,6\text{M}$  раствор);
- б) **малорастворимые**, масса которых в насыщенном растворе значительно меньше массы воды (например  $\text{CaSO}_4$ , при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  растворимость  $0,206\text{ г} / 100\text{ г H}_2\text{O}$ ; это  $0,015\text{M}$  раствор);
- в) **практически нерастворимые**, масса которых в насыщенном растворе пренебрежимо мала по сравнению с массой растворителя (например  $\text{AgCl}$ , при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  растворимость  $0,00019\text{ г} / 100\text{ г H}_2\text{O}$ ; это  $0,0000134\text{M}$  раствор).

## 2. Термодинамика процесса растворения.

### Растворимость

Растворимость вещества зависит от:

- **природы растворяемого вещества и растворителя.** Согласно правилу «подобное растворяется в подобном», ионные соединения и молекулярные с полярным типом связи лучше растворяются в полярных растворителях, неполярные вещества — в неполярных растворителях.
- **от температуры.** При повышении температуры растворимость газов обычно уменьшается. Растворимость твердых веществ меняется по-разному, что определяется знаком теплового эффекта процесса растворения: растворение большинства твердых веществ — процесс эндотермический ( $\Delta H > 0$ ), поэтому с повышением температуры растворимость их увеличивается.

## 2. Термодинамика процесса растворения.

- **от давления.** С <sup>Растворимость</sup> увеличением давления растворимость газов в жидкостях увеличивается. Эта закономерность выражается **законом Генри: растворимость газа при постоянной температуре прямо пропорциональна его парциальному давлению над раствором:  $x = k_r p$** , где  $x$  — молярная доля растворенного вещества в насыщенном растворе;  $k$  — коэффициент пропорциональности, называемый **константой (коэффициентом) Генри**;  $p$  — парциальное давление. Закон Генри справедлив для случая сравнительно разбавленных растворов, невысоких давлений и отсутствия химического взаимодействия между молекулами растворяемого газа и растворителя.

## 2. Термодинамика процесса растворения. Растворимость

- ***от присутствия посторонних веществ.*** Присутствие посторонних веществ, как правило, уменьшает растворимость данного вещества. Уменьшение растворимости веществ в присутствии солей называется ***высаливанием.*** Растворимость малорастворимых электролитов уменьшается при введении в насыщенный раствор одноименных ионов.

### 3. 1-й закон Рауля

***Коллигативными свойствами растворов*** называются свойства растворов, не зависящие от природы частиц растворенного вещества, а зависящие только от концентрации частиц в растворе. К ним относят:

- понижение давления насыщенного пара растворителя;
- понижение температуры замерзания раствора;
- повышение температуры кипения раствора;
- осмотическое давление.

### 3. 1-й закон Рауля

Представим, что в насыщенную систему *жидкость - пар* введено нелетучее вещество, переход которого в паровую фазу исключен. Растворение нелетучего вещества будет затруднять испарение растворителя в следствии:

- уменьшения подвижности молекул растворителя за счет межмолекулярного взаимодействия растворитель - вещество;
- уменьшения поверхности испарения, так как часть поверхности занята молекулами нелетучего вещества;
- уменьшения концентрации молекул растворителя в растворе.

### 3. 1-й закон Рауля

Следовательно, давление насыщенного пара растворителя над раствором ( $p$ ) всегда будет меньше давления насыщенного пара над чистым растворителем ( $p^\circ$ ).

### 3. 1-й закон Рауля

Для идеальных растворов давление насыщенного пара определяется **первым законом Рауля (1886 г):**

*парциальное давление компонента идеального раствора равно давлению чистого компонента, умноженного на его мольную долю*

- $P_i = P_i^\circ X_i$

#### 4. Понижение $T_{\text{зам}}$ и повышение $T_{\text{кип}}$

Сравним температуры замерзания и кипения раствора и чистого растворителя. Жидкость закипает при такой температуре, при которой давление насыщенного пара выравнивается с внешним:  $p = p_{\text{внеш}}$ . Поскольку растворенное вещество снижает давление насыщенного пара растворителя, требуется большая температура, чтобы это давление сравнялось с внешним, т.е. *присутствие растворенного вещества повышает температуру кипения раствора.*

#### 4. Понижение $T_{\text{зам}}$ и повышение $T_{\text{кип}}$

В присутствии растворенного вещества молекулам растворителя сложнее образовывать гомогенные кристаллы твердой фазы, поэтому требуется более сильное понижение температуры. Таким образом, присутствие растворенного вещества понижает температуру замерзания раствора.

#### 4. Понижение $T_{\text{зам}}$ и повышение $T_{\text{кип}}$

Второй закон Рауля (1882 г): повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации раствора пропорционально моляльности раствора.

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{эб}} C_m$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} C_m$$

где  $K_{\text{эб}}$  и  $K_{\text{кр}}$  – эбулиоскопическая и криоскопическая константы, значения которых зависят только от природы растворителя.

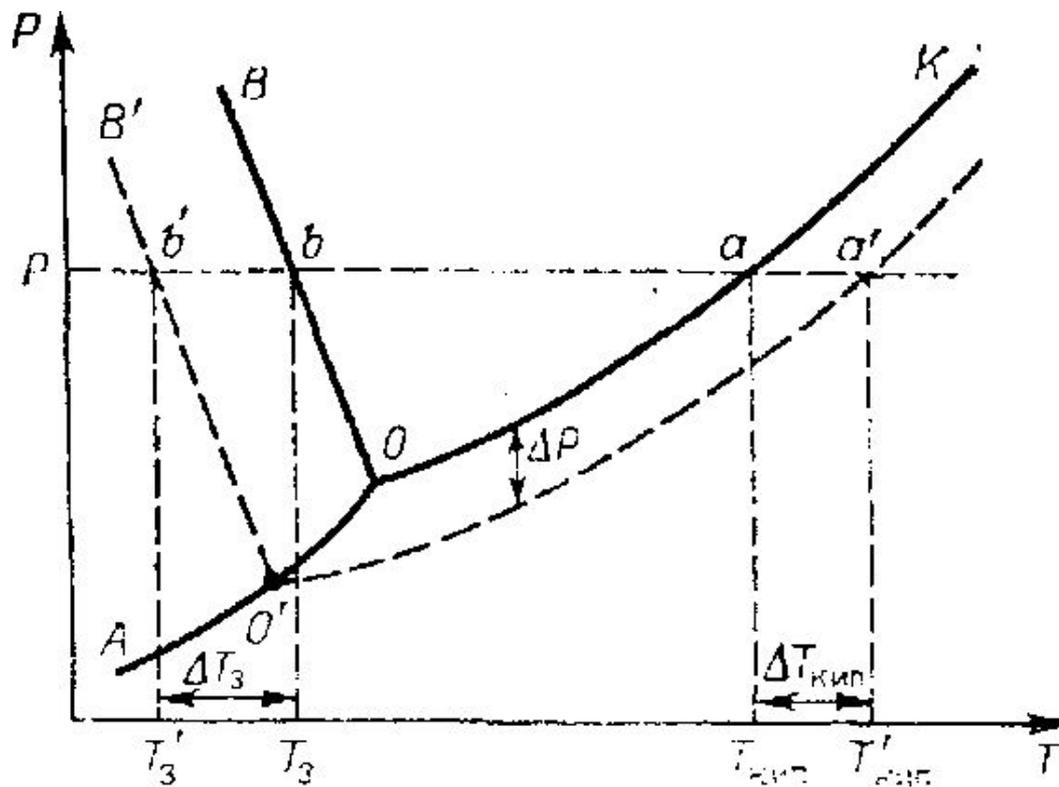
4. Понижение  $T_{\text{зам}}$  и повышение  $T_{\text{кип}}$

Эбулиоскопические и криоскопические константы некоторых веществ:

Растворитель	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{эб}}$	$T_{\text{зам}}, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{кр}}$
Вода	100	0,52	0,0	1,85
Бензол	80	2,57	5,5	5,1
Уксусн. кислота	118	3,07	16,5	3,9

#### 4. Понижение $T_{\text{зам}}$ и повышение $T_{\text{кип}}$

Следствие из закона Рауля наглядно представлено на фазовых диаграммах чистой воды и раствора с нелетучим компонентом.



4. Понижение  $T_{\text{зам}}$  и повышение  $T_{\text{кип}}$

### Применение 3-нов Рауля:

1. На понижении температуры замерзания жидкостей при растворении в них нелетучих веществ основано действие антифризов - веществ, добавление которых к охлажденной воде в радиаторах автомобилей снижает температуру ее замерзания и предотвращает возможность «замораживания» двигателей. Хладагенты, применяемые в фарм. технологии для доставки «холода» к теплообменникам, - обычно растворы каких-либо солей в воде, фреоны, хладоны, тасолы и т.д.

#### 4. Понижение $T_{\text{зам}}$ и повышение $T_{\text{кип}}$

2. В лабораторной практике фармации измерение температур кипения и замерзания растворов лежит в основе эбулиометрического и криометрического методов определения:

- молярных масс веществ неэлектролитов (эбулиометрия и криометрия);
- концентрации растворенного вещества при известной его молярной массе;
- чистоты органического соединения.

#### 4. Понижение $T_{\text{зам}}$ и повышение $T_{\text{кип}}$

Молярные массы (кг/моль) растворенных веществ могут быть рассчитаны по следующим формулам:

$$M = \frac{K_{\text{эб}} m_{\text{рв}}}{\Delta T_{\text{к}} m_{\text{р-ль}}}$$

$$M = \frac{K_{\text{кр}} m_{\text{рв}}}{\Delta T_{\text{з}} m_{\text{р-ль}}}$$

## 5. Осмос

**Осмос** — самопроизвольная диффузия молекул растворителя сквозь мембрану с избирательной проницаемостью из растворителя в раствор.

## 5. Осмос

*Осмотическим давлением* называют избыточное гидростатическое давление, возникающее в результате осмоса и приводящее к выравниванию скоростей взаимного проникновения молекул растворителя сквозь мембрану с избирательной проницаемостью.

## 5. Осмос

Вант-Гофф установил, что осмотическое давление разбавленных растворов подчиняется законам идеальных газов.

Эмпирический закон Вант-Гофа: осмотическое давление разбавленного раствора численно равно тому давлению, которое производило бы данное количество растворенного вещества, если бы оно находилось в газообразном состоянии при заданной температуре и занимало объем, равный объему раствора.

## 5. Осмос

$$\pi = nRT / V = C(x)RT$$

Из этого уравнения видно, что осмотическое давление не зависит от природы растворенного вещества, а зависит только от числа частиц в растворе и от температуры.

## 5. Осмос

Законы Рауля и Вант-Гоффа не выполняются для растворов электролитов (даже бесконечно разбавленных). Для учета этих отклонений Вант-Гофф внес в уравнение для растворов электролитов поправку - изотонический коэффициент:

$$\pi = iCRT$$

## 5. Осмос

Осмос в природе имеет колоссальное значение. Благодаря осмосу регулируется поступление воды в клетки и межклеточные структуры. Следует иметь в виду, что распределение и перераспределение воды в организме происходит и по другим более специфическим механизмам, но осмос играет в этих процессах ведущую роль, а значит, он играет ведущую роль и в поддержании гомеостаза.

## 5. Осмос

Различают следующие виды растворов:

- Растворы, имеющие одинаковое осмотическое давление, называются ***изотоническими***.
- Раствор с большим осмотическим давлением, называется ***гипертоническим*** по отношению к заданному раствору.
- Раствор с меньшим осмотическим давлением, называется ***гипотоническим*** по отношению к заданному раствору.

## 5. Осмос

Если живую клетку поместить в изотонический раствор, то клетка сохраняет свой размер и нормально функционирует.

Если клетку поместить в гипотонический раствор, вода переходит внутрь клеток, что приводит к их набуханию, а затем к разрыву оболочек. Это явление называют – лизисом.

Если клетку поместить в гипертонический раствор, вода уходит из клетки и наблюдается сморщивание клеток. Это явление называется плазмолизом. Это явление используется при консервировании продуктов. Гипертонические растворы соли (рассол) и сахара (сироп) используют при консервировании продуктов, так как в этой среде происходит плазмолиз микроорганизмов.

## 5. Осмос

Действие слабительных средств - горькой соли  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  и глауберовой соли  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  также основано на явлении осмоса. Эти соли плохо всасываются через стенки кишечника, поэтому они создают в нем гипертоническую среду и вызывают поступление в кишечник большого количества воды через его стенки, что приводит к послабляющему действию.