



Учение о растворах

Лекция № 3.

Кафедра медицинской и
биологической химии

Раствором

называется гомогенная
система переменного состава,
состоящая из двух и более
КОМПОНЕНТОВ

Классификация растворов

По агрегатному состоянию растворы подразделяют на:

- Газовые;
- Твердые;
- Жидкие.

Классификация жидких растворов

По агрегатному состоянию растворяемых
КОМПОНЕНТОВ:

- Газы в жидкостях;
- Жидкости в жидкостях;
- Твердые вещества в жидкостях.

По электропроводности:

- Растворы электролитов;
- Растворы неэлектролитов.

По термодинамическим характеристикам:

- Идеальные;
- Не идеальные (реальные).

Состав растворов

Состав раствора (компоненты):
растворитель и растворенное вещество.

Растворителем принято считать тот компонент системы, который при образовании раствора:

- не изменяет своего агрегатного состояния;
- находится в жидком агрегатном состоянии;
- берется в большем количестве.

Тело человека массой 70кг содержит 40кг воды: 25кг приходится на жидкость, находящуюся внутри клеток, а 15кг составляет внеклеточная жидкость. Особенно богаты водой интенсивно функционирующие органы:

Кора головного мозга – 83% жидкости;

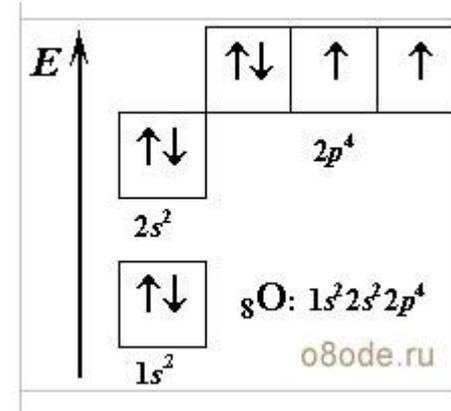
Почки – 82% ;

Легкие и сердце – по 79% ;

Спинной мозг – 69% ;

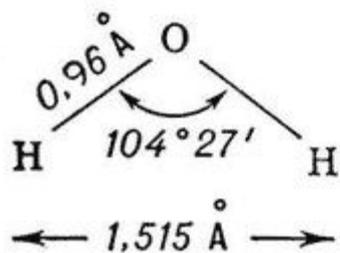
Костная ткань – 15% .

Строение молекулы воды

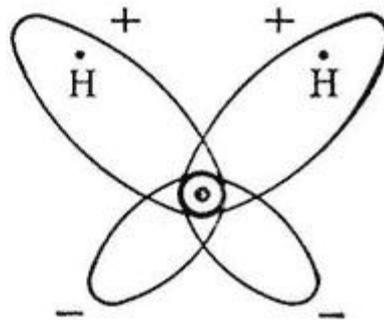


Строение молекулы воды

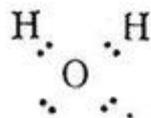
o8ode.ru



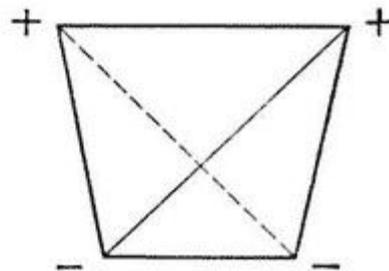
a



б

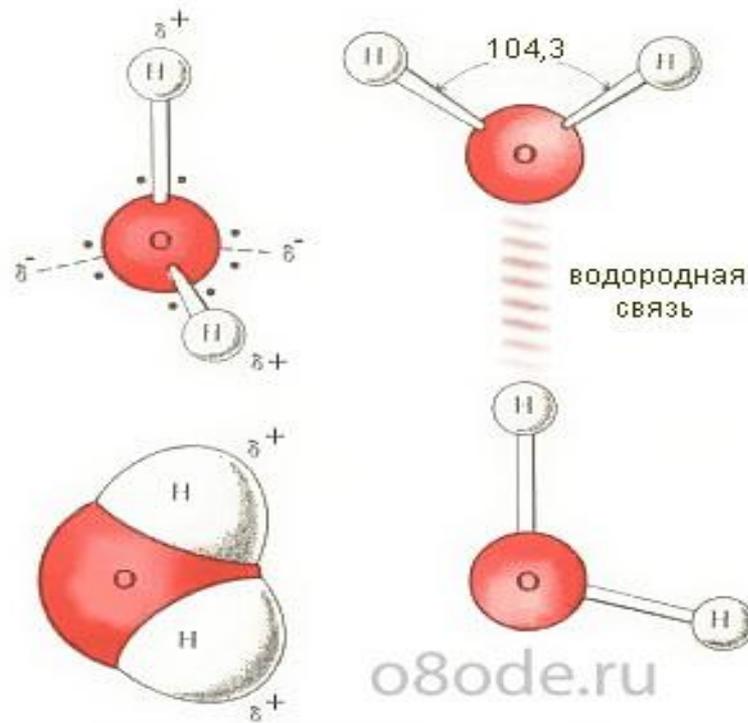


в



г

Строение молекулы воды



Механизм и термодинамика процесса растворения

Растворение - физико-химический процесс.

Физические явления при растворении - разрушение кристаллической решетки, диффузия.

Химические явления при растворении - взаимодействие компонентов раствора с образованием химических связей (сольватация, если растворитель вода – гидратация)

Механизм и термодинамика процесса растворения

Природа химических взаимодействий между
компонентами раствора:

- ион-дипольное взаимодействие;
- диполь-дипольное взаимодействие;
- донорно-акцепторные связи;
- водородные связи;
- гидрофобные взаимодействия

Механизм и термодинамика процесса растворения

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Энтальпийный фактор

Тепловой эффект процесса растворения:

$$\Delta H_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{кр.р.}} + \Delta H_{\text{сольв.}}$$

$\Delta H_{\text{кр.р.}} > 0$ (эндотермический процесс)

$\Delta H_{\text{сольв.}} < 0$ (экзотермический процесс)

Если:

$\Delta H_{\text{кр.р.}} > \Delta H_{\text{сольв.}}$ $\Delta H_{\text{растворения}} > 0$ (эндотермический процесс)

$\Delta H_{\text{кр.р.}} < \Delta H_{\text{сольв.}}$ $\Delta H_{\text{растворения}} < 0$ (экзотермический процесс)

$\Delta H_{\text{кр.р.}} = 0$ $\Delta H_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{сольв.}} < 0$ (экзотермический процесс)

Энтропийный фактор

$\Delta S > 0$ при растворении твердых и жидких веществ

$\Delta S < 0$ при растворении газов

Механизм и термодинамика процесса растворения

Условия самопроизвольного растворения веществ
 $\Delta G < 0$

- Для твердых веществ
 $\Delta H_{\text{растворения}} > 0$; $\Delta S > 0$
 $T\Delta S > \Delta H_{\text{растворения}}$ (при нагревании)
- Для твердых легко сольватирующихся веществ, жидкостей
 $\Delta H_{\text{растворения}} < 0$; $\Delta S > 0$
 $T\Delta S > \Delta H_{\text{растворения}}$ (при нагревании)
- Для газообразных веществ
 $\Delta H_{\text{растворения}} < 0$; $\Delta S < 0$
 $T\Delta S > \Delta H_{\text{растворения}}$ (при охлаждении)
- Для идеальных растворов
 $\Delta H_{\text{растворения}} = 0$; $\Delta S > 0$
 $T\Delta S > \Delta H_{\text{растворения}}$ (при любых условиях)

Механизм и термодинамика процесса растворения

$\Delta G < 0$ - ненасыщенный раствор

$\Delta G = 0$ - насыщенный раствор

$\Delta G > 0$ - пересыщенный раствор

Насыщенный раствор содержит максимально возможное при данных условиях количество растворенного вещества.

Ненасыщенный раствор содержит меньшее количество растворенного вещества, чем насыщенный.

Пересыщенный раствор содержит большее количество растворенного вещества, чем насыщенный. (термодинамически неустойчивая система, метастабильная)

Растворимость веществ

- Концентрация насыщенного раствора численно равна растворимости
- Единицы выражения растворимости:
-  Кр - коэффициент растворимости, показывает массу растворенного вещества в 100 г растворителя;
-  в моль/л, г/л;
-  в % по отношению к массе раствора или растворителя

Классификация веществ по растворимости

Принцип классификации основан на объеме растворителя, необходимого для растворения 1 г вещества

Очень легко растворимые < 1 мл

Легко растворимые 1-10 мл

Растворимые 10-30 мл

Трудно растворимые 30-100 мл

Мало растворимые 100-1000 мл

Очень мало растворимые 1000-10000 мл

Практически нерастворимые > 10000 мл

Факторы, влияющие на растворимость

- Природа растворяемого вещества и растворителя;
- Температура;
- Давление (для газообразных веществ)

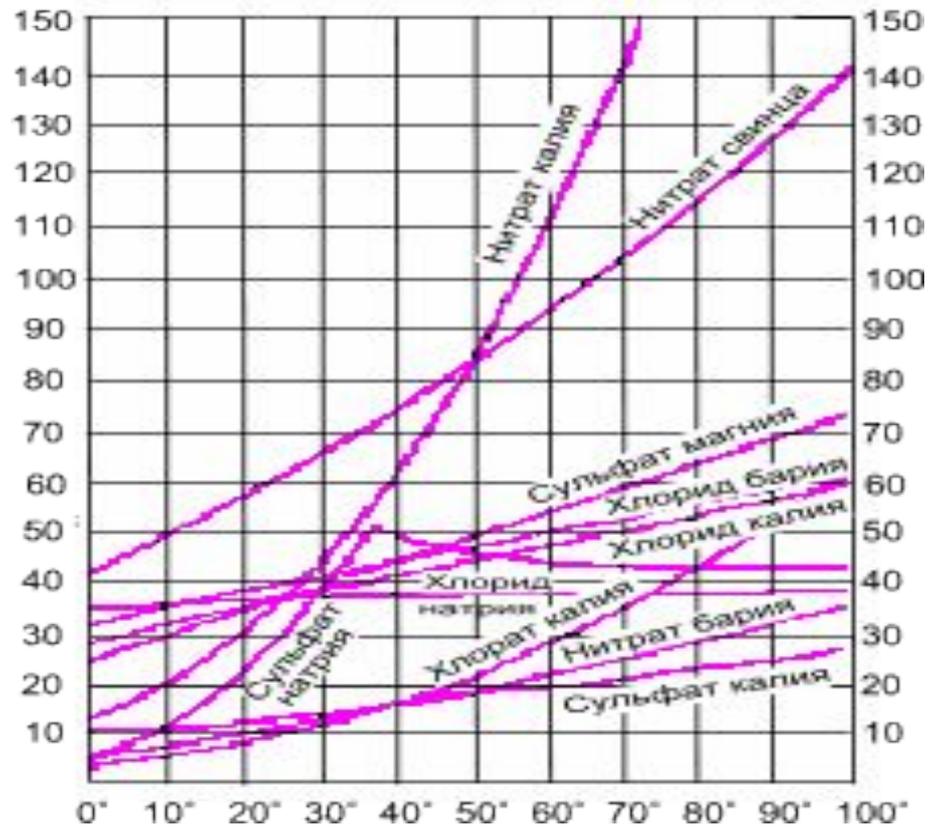
Зависимость растворимости от природы веществ

Принцип: «подобное растворяется в подобном»

Полярные соединения лучше растворяются в полярных растворителях, малополярные – в неполярных и малополярных растворителях.

По отношению к воде соединения и функциональные группы подразделяют на «гидрофильные» и «гидрофобные»

Зависимость растворимости от температуры



Растворимость газов в жидкостях

Закон Генри:

«Количество газа, растворенного при данной температуре в определенном объеме жидкости прямо пропорционально парциальному давлению газа»

$$C(x) = k_r \cdot p(x), \text{ где}$$

$C(x)$ -молярная концентрация газа;

k_r - константа Генри (моль/л · Па)

$p(x)$ -парциальное давление газа.

Растворимость газов в жидкостях

Закон Дальтона:

«Растворимость каждого из компонентов смеси газов при постоянной температуре пропорциональна парциальному давлению компонента над жидкостью и не зависит от общего давления смеси»

$$p(x_i) = p(\text{общ.}) \cdot \chi(x_i)$$

$$\chi(x_i) = p(x_i) / p(\text{общ.}), \text{ где}$$

$\chi(x_i)$ - молярная доля компонента

Растворимость газов в жидкостях

Закон Сеченова:

«Растворимость газов в жидкостях в присутствии электролитов понижается, происходит «высаливание» газов»

$$C(x) = C_0(x) \cdot e^{-K_c \cdot C(\text{эл.})} \text{ или}$$

$$\ln(C_0(x)/C(x)) = K_c \cdot C(\text{эл.})$$

Коллигативные свойства растворов

Коллигативными называются свойства растворов, не зависящие от природы частиц растворенного вещества, а зависящие только от концентрации частиц в растворе.

Коллигативными свойствами разбавленных растворов являются:

-  скорость диффузии;
-  давление насыщенного пара растворителя над раствором;
-  температура кристаллизации (замерзания) раствора;
-  температура кипения раствора;
-  осмос.

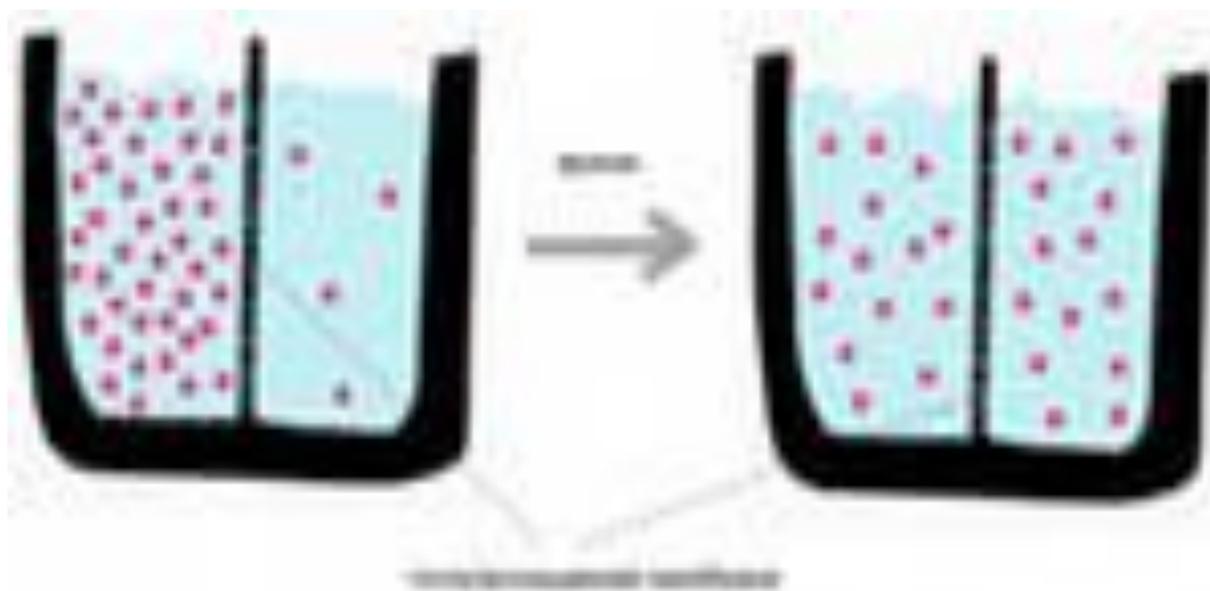
Диффузия

Диффузия – самопроизвольный процесс выравнивания концентраций вещества в растворе. С термодинамической точки зрения причиной диффузии является перемещение вещества от более высокого химического потенциала к низкому.

$$\mu(x) = G(x)/n(x) \quad \mu_1(x) \rightarrow \mu_2(x) \quad \mu_1(x) > \mu_2(x); \\ C_1(x) > C_2(x)$$

При выравнивании химического потенциала диффузия прекращается.

Диффузия



Диффузия

В растворах движущей силой диффузии является разница в концентрации вещества в разных точках раствора (градиент концентраций).

Диффузия растворенного вещества проходит по градиенту концентрации, то есть, из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией и прекращается после выравнивания концентрации вещества по всему объему.

Диффузия

Скорость диффузии зависит от:

- -размера, формы, массы частиц;
- - градиента концентрации;
- -температуры;
- -вязкости среды;
- -площади поверхности, через которую переносится вещество и ее природы.

Диффузия

- **Закон Фика:** «Скорость диффузии вещества пропорциональна площади поверхности, через которую переносится вещество, и градиенту концентрации этого вещества.»
- **Уравнение Фика:**

$$\Delta n / \Delta t = D \cdot S \cdot (\Delta C / \Delta x), \text{ где}$$

$\Delta n / \Delta t$ – скорость диффузии, моль/с;

D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$;

S - площадь поверхности, м^2 ;

$\Delta C / \Delta x$ градиент концентрации, моль/ м^4 ;

Δx – расстояние, пройденное частицей.

Диффузия

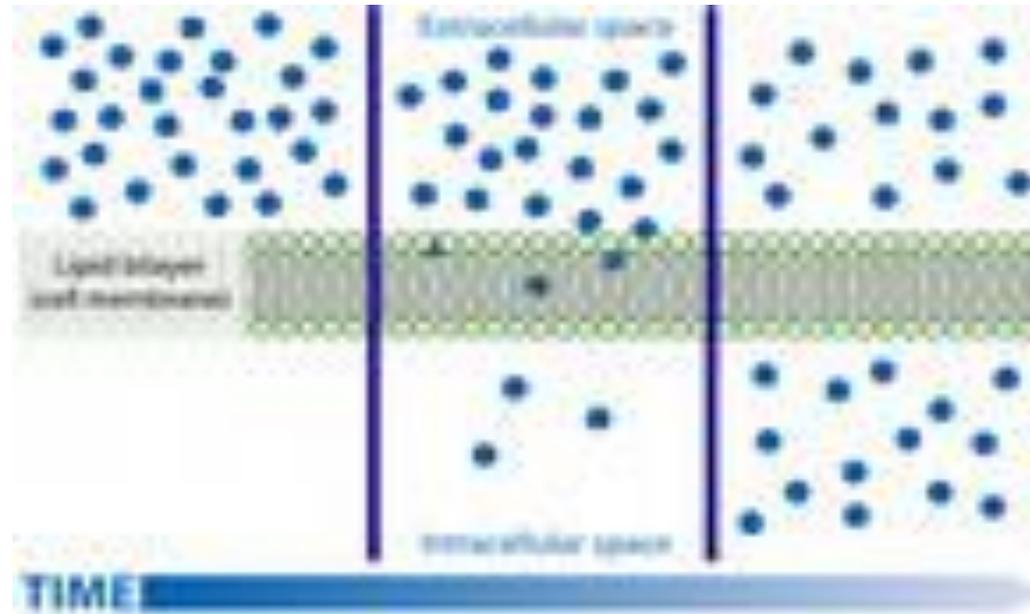
Уравнение Эйнштейна-Смолуховского:

$$D = (RT/N_A) \cdot (1/6\pi r\eta), \quad \text{где}$$

r – радиус частиц, м;

η – вязкость среды, н·с/м²

Пассивный транспорт



Давление насыщенного пара над раствором

Закон Рауля (1-я формулировка):

давление пара раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, прямо пропорционально молярной доле растворителя.

$$p = K_p \cdot \chi(x_1)$$

$\chi(x_1)$ - молярная доля растворителя;

K_p – постоянная Рауля, Па.

Давление насыщенного пара над раствором

Закон Рауля (2-я формулировка):

относительное понижение давление пара над раствором не летучего неэлектролита прямо пропорционально молярной доле растворенного вещества

$$\chi(x_2) = (p^0 - p) / p^0 = \Delta p / p^0, \text{ где}$$

$\chi(x_2)$ - молярная доля растворенного вещества;

p^0 - давление пара над растворителем (справочная величина);

p - давление пара над раствором;

$\Delta p = (p^0 - p)$ - понижение давления пара над раствором по сравнению с чистым растворителем.

Температура кипения жидкости

Температура кипения жидкости – это температура, при которой давление насыщенного пара над жидкостью становится равным внешнему давлению.

Повышение температуры кипения раствора

1 следствие из закона Рауля:

«Повышение температуры кипения раствора не летучего неэлектролита по сравнению с чистым растворителем прямо пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества».

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_1 - T_0$$

T_0 – температура кипения чистого растворителя;

T_1 – температура кипения раствора.

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{э}} \cdot b(x)$$

$b(x)$ – моляльная концентрация, моль/кг;

$K_{\text{э}}$ – эбуллиоскопическая постоянная, моль/(кг·К).

$K_{\text{э}}(\text{H}_2\text{O}) = 0,52$ моль/(кг·К), она показывает, на сколько увеличилась температура кипения для одномоляльного раствора по сравнению с растворителем.

Температура замерзания жидкости

Температура замерзания жидкости – это температура, при которой давление насыщенного пара над жидкостью становится равным давлению насыщенного пара над кристаллами этой жидкости.

Понижение температуры замерзания раствора

2 следствие из закона Рауля:

«Понижение температуры замерзания раствора не летучего неэлектролита прямопропорционально моляльной концентрации растворенного вещества»

$$\Delta T_{\text{зам}} = T_1 - T_0$$

T_0 – температура замерзания чистого растворителя;

T_1 – температура замерзания раствора.

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} \cdot b(x)$$

$b(x)$ – моляльная концентрация, моль/кг;

$K_{\text{кр}}$ – криоскопическая постоянная, моль/(кг·К).

$K_{\text{кр}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,86$ моль/(кг·К), она показывает, на сколько уменьшилась температура замерзания для одномоляльного раствора по сравнению с растворителем.

Эбулиоскопический и криоскопический методы определения молярных масс веществ

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{э}} \cdot (n(x)/m_{\text{р-ля}}) =$$

$$K_{\text{э}} \cdot (m(x) \cdot 1000) / (M(x) \cdot m_{\text{р-ля}}), \text{ где}$$

$m(x)$ – масса растворенного вещества, г;

$n(x)$ – количество растворенного вещества, моль;

$m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя, г;

$M(x)$ – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

Эбулиоскопический метод определения молярной массы:

$$M(x) = K_{\text{э}} \cdot (m(x) \cdot 1000) / (\Delta T_{\text{кип}} \cdot m_{\text{р-ля}})$$

Эбулиоскопический и криоскопический методы определения молярных масс веществ

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} \cdot (n(x)/m_{\text{р-ля}}) = K_{\text{кр}} \cdot (m(x) \cdot 1000) / (M(x) \cdot m_{\text{р-ля}}), \text{ где}$$

$m(x)$ – масса растворенного вещества, г;

$n(x)$ – количество растворенного вещества, моль;

$m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя, г;

$M(x)$ – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

Криоскопический метод определения молярной массы:

$$M(x) = K_{\text{кр}} \cdot (m(x) \cdot 1000) / (\Delta T_{\text{зам}} \cdot m_{\text{р-ля}})$$

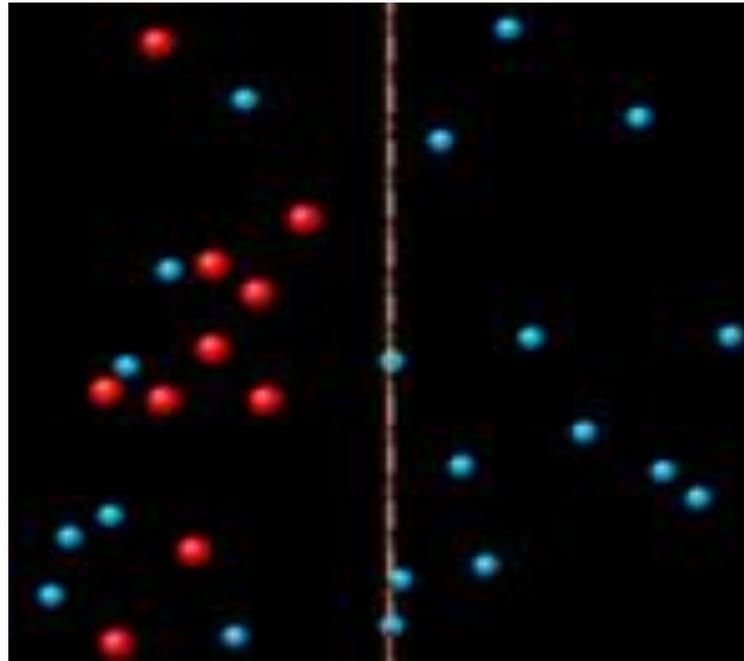
Осмоз

Осмоз – одностороннее проникновение молекул растворителя через полупроницаемую мембрану из растворителя в раствор или из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией.

[

Осмос

]



Осмотическое давление

Давление, которое нужно приложить, чтобы прекратить осмос, называется осмотическим давлением.

Гидростатическое давление:

$$p = h \cdot \rho \cdot g, \text{ где}$$

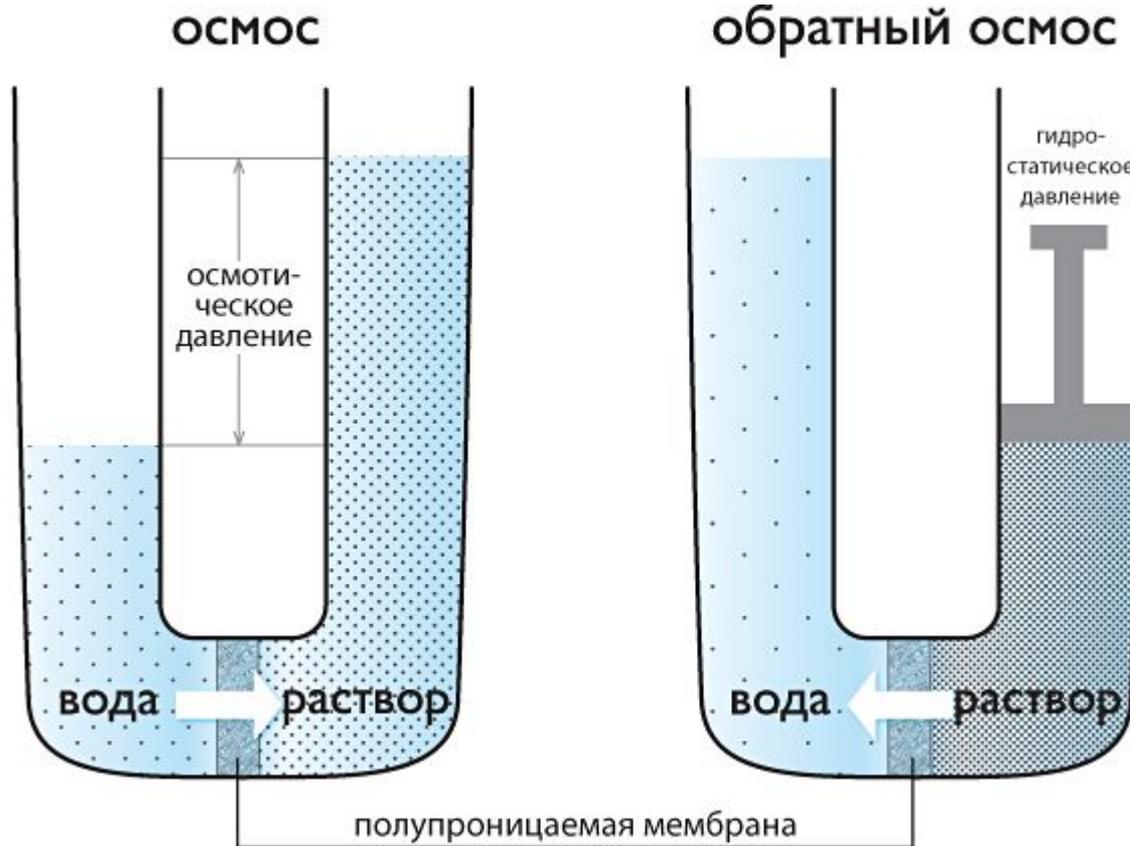
h – высота поднятия жидкости, м;

ρ – плотность раствора, кг/м³;

g – ускорение свободного падения, м/с².

Осмотическое давление - π – сила, обуславливающая осмос, отнесенная к единице поверхности мембраны.

Осмоз



Законы осмотического давления

$$T - \text{const} \quad \pi_1 / \pi_2 = C_1 / C_2$$

$$C - \text{const} \quad \pi_1 / \pi_2 = T_1 / T_2$$

$$\pi V = n(x)RT$$

Осмотическое давление

Величину осмотического давления определяют теоретически по **закону Вант-Гоффа**:

$$\pi = C(x) \cdot R \cdot T \text{ (кПа), где}$$

$C(x)$ – молярная концентрация растворенного вещества, моль/л;

R – универсальная газовая постоянная = 8,314 Дж/моль · К;

T – абсолютная температура раствора, К.

Осмотическое давление

$$\pi = (n(x)/V_{p-ра}) \cdot R \cdot T,$$

$$\pi = (m(x)/(M(x) \cdot V_{p-ра})) \cdot R \cdot T, \text{ где}$$

$m(x)$ – масса растворенного вещества, г;

$n(x)$ – количество растворенного вещества, моль;

$M(x)$ – молярная масса растворенного вещества,
г/моль;

$V_{p-ра}$ – объем раствора, л.

$$M(x) = m \cdot R \cdot T / (\pi \cdot V).$$

Осмоз

Π р-ра А = Π р-ра В
изотонические растворы;

Π р-ра А > Π р-ра В
гипертонический гипотонический

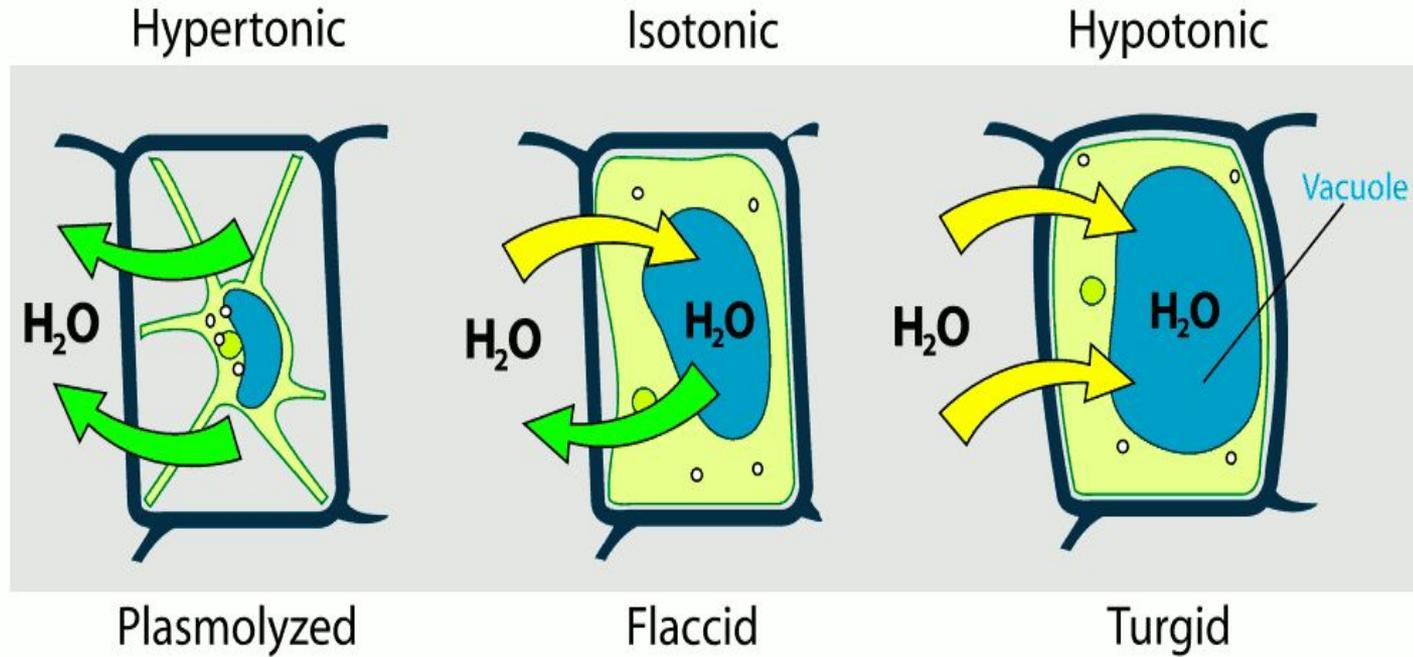
Осмотическое давление биологических жидкостей

- Осмотическое давление крови
740-780 кПа, 7,3 - 7,7 атм.
- Раствор, имеющий одинаковое с плазмой крови осмотическое давление, называют ***изотоническим раствором***.
- Раствор, имеющий более высокое, чем плазма осмотическое давление, называют ***гипертоническим раствором***.
- Раствор, имеющий более низкое, чем плазма осмотическое давление, называют ***гипотоническим раствором***.

Осмотические явления

- Если в организм вводить гипертонический раствор, то будет происходить экзоосмос - выход жидкости из клетки. Наблюдается сморщивание клетки – **плазмолиз**.
- Если в организм вводить гипотонический раствор, то будет происходить эндоосмос перемещение жидкости в клетку. Наблюдается набухание клетки, разрыв оболочек – **лизис**, для эритроцитов – **гемолиз**.
- Постоянство осмотического давления называется **изоосмией**.

Осмотические явления



Осмотические явления

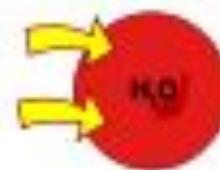
Гипертонический



Изотонический



Гипотонический



Осмотическое давление биологических жидкостей

Концентрация всех частиц в крови создающих осмотическое давление называется осмолярностью (осмомолярностью)

$C_{\text{осм.}} = 0,28 - 0,32$ моль/л.

$$\pi = C_{\text{осм}} \cdot R \cdot T$$

Осмотическое давление крови, создаваемое за счет белков плазмы крови, называется онкотическим.

(2,5-4,0 кПа)

Изотонические растворы

- 0,9% (0,15 моль/л) раствор хлорида натрия (изотонический, физиологический раствор);
- 5% раствор глюкозы.

Коллигативные свойства растворов электролитов

- $\pi = i \cdot C(x) \cdot R \cdot T$
- $\Delta T_{\text{зам}} = i \cdot K_{\text{кр}} \cdot C(x)$
- $\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot K_{\text{э}} \cdot C(x)$
- $p = i \cdot K_{\text{р}} \cdot \chi(x_1)$

i - изотонический коэффициент, отражает процесс диссоциации молекул на ионы. Изотонический коэффициент связан со степенью диссоциации – α :

$$\alpha = (i - 1) / (n - 1)$$

i – показывает реальное число ионов, на которое распадается электролит;

n – число ионов.