

Теория растворов

Диффузия в растворах
Коллигативные свойства
растворов

План лекции

- Общие понятия
- Свойства разбавленных растворов неэлектролитов
- Закон Вант-Гоффа для осмотического давления
- Закон Рауля
- Закон Нернста

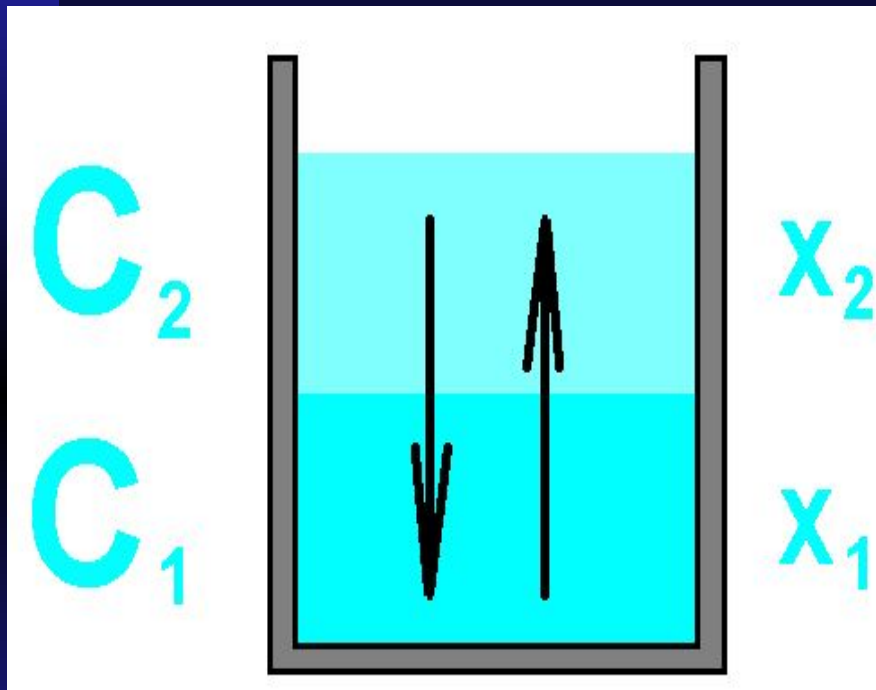
Реальный раствор

Идеальный раствор

Раствор, в котором нет химического взаимодействия между растворенным веществом и растворителем

- Не происходит изменение объема ($\Delta V = 0$)
- Отсутствуют тепловые явления ($\Delta H = 0$)
- Движущая сила – изменение (прирост) энтропии ($\Delta S > 0$)

Диффузия



- Самопроизвольный перенос вещества из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией, в результате которого устанавливается равновесное состояние системы

Выравнивание концентраций происходит вследствие беспорядочного теплового движения молекул

Диффузия – процесс двусторонний

Скорость диффузии

- Измеряется количеством вещества, перенесенного в единицу времени через единицу площади.
Пропорциональна площади переноса и градиенту концентрации вещества

Уравнение Фика:

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = -DS \cdot \frac{\Delta C}{\Delta X}$$

----- — количество перенесенного вещества в
 Δt единицу времени

$$\Delta C = C_2 - C_1$$
$$\Delta X = X_2 - X_1$$

Коэффициент диффузии (D)

- Определяет собой количество вещества, продиффундировавшего через единицу поверхности за единицу времени при градиенте концентрации равном единице

Для шарообразных частиц:

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$$

R – универсальная газовая постоянная = 8,31 Дж/моль · К

T – абсолютная температура, К

N_A – число Авогадро = $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹

η – вязкость растворителя, Н · с/м²

r – радиус частицы, м

Анализ уравнения

Величина диффузии зависит:

- От площади переноса
- От градиента концентрации
- От расстояния диффузии
- От температуры
- От формы и размера частиц
- От вязкости растворителя

Основываясь на уравнении Фика, экспериментально определяют число Авогадро и размеры молекул

Значение диффузии для биологических процессов

- Всасывание питательных веществ из просвета кишечника в кровь
- Поступление питательных веществ из крови в ткани
- Выделение продуктов обмена веществ из тканей через почки, легкие, кишечник
- Распределение лекарственных и ядовитых веществ, поступающих извне, в организме

- Диффузия в живых организмах регулируется функциональным состоянием тканей и зависит от их физико-химического строения

Диффузия против градиента
концентрации



Виды диффузии в организме

Диффузия через клеточную мембрану:

- Пассивная – ей подвергаются низкомолекулярные вещества, растворимые в клеточной мембране
- Облегченная – вещества образуют промежуточные комплексы с интегральными белками
- Активный транспорт (активная диффузия) – происходит с затратой энергии

Работа К/Na насоса

Коллигативные свойства разбавленных растворов неэлектролитов

- Осмотическое давление
- Понижение давления насыщенного пара
- Понижение температуры замерзания
- Повышение температуры кипения

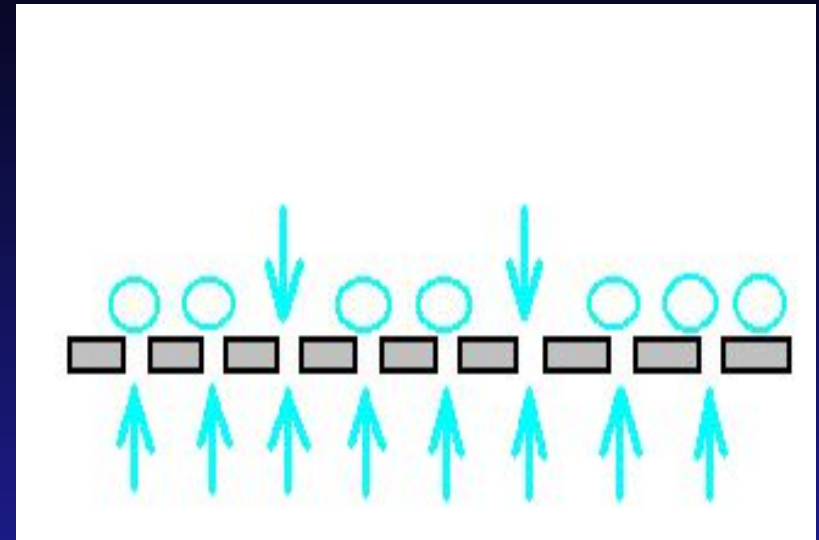
Эти свойства растворов зависят только от количества частиц растворенного вещества

Полупроницаемая мембрана

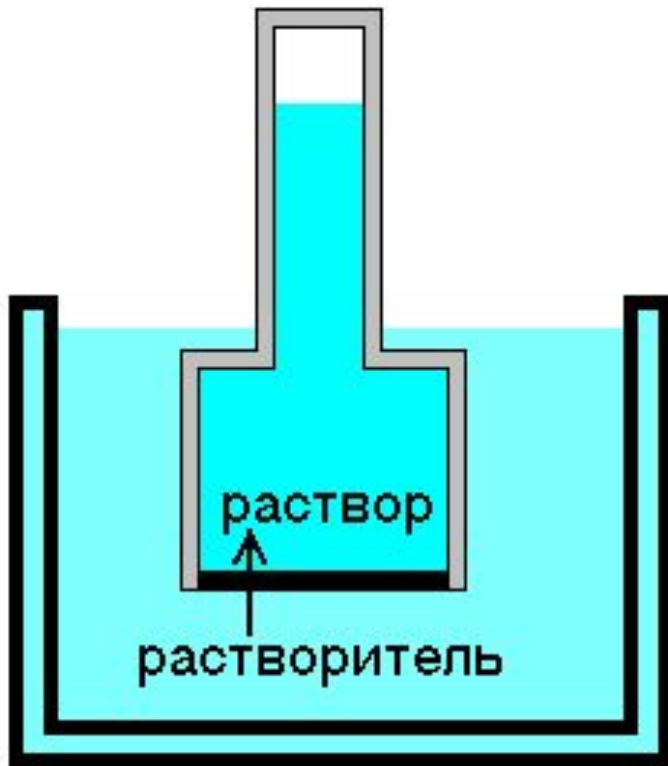
- Способна пропускать в большей степени молекулы растворителя, чем молекулы растворенного вещества
 - ◆ Стенки клеток живых и растительных организмов
 - ◆ Стенки кишечника
 - ◆ Целлофан
 - ◆ Пергамент
 - ◆ Пленки из коллодия, желатины

Осмоз

- Односторонняя самопроизвольная диффузия молекул растворителя через полупроницаемую мембрану из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией вещества



Осмометр и осмотическое давление



- Осмотическое давление
– гидростатическое давление, которое надо приложить к раствору, чтобы задержать осмос
Движущая сила процесса – увеличение S , выравнивание концентрации

Закон Вант-Гоффа для ОСМОТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ

- Осмотическое давление разбавленных растворов неэлектролитов равно тому газовому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно в виде газа занимало тот же объем, что и раствор

$$\pi = CRT$$

π – осмотическое давление

C – молярная концентрация (моль/л)

R – универсальная газовая постоянная

T – абсолютная температура, К

Осмотическое давление 1 М раствора при 0°C должно быть равно 22,4 атм

Величина осмотического давления зависит от концентрации раствора и от его температуры, но не зависит от природы вещества и растворителя

Значение осмоса для биологических систем

- Тургор – упругое состояние клеток, обусловленное повышенным осмотическим давлением, способствующее сохранению тканями определенной формы
- Подъем воды в стебле растения
- Рост клетки

Изотонические растворы

- Растворы, обладающие при одинаковых условиях одинаковым осмотическим давлением

Изотоническими по отношению к плазме крови являются физиологический раствор (9% раствор NaCl) и 5% раствор глюкозы

Применение

Осмомоляльность – общее количество осмотически активных частиц в растворе, моль/кг растворителя

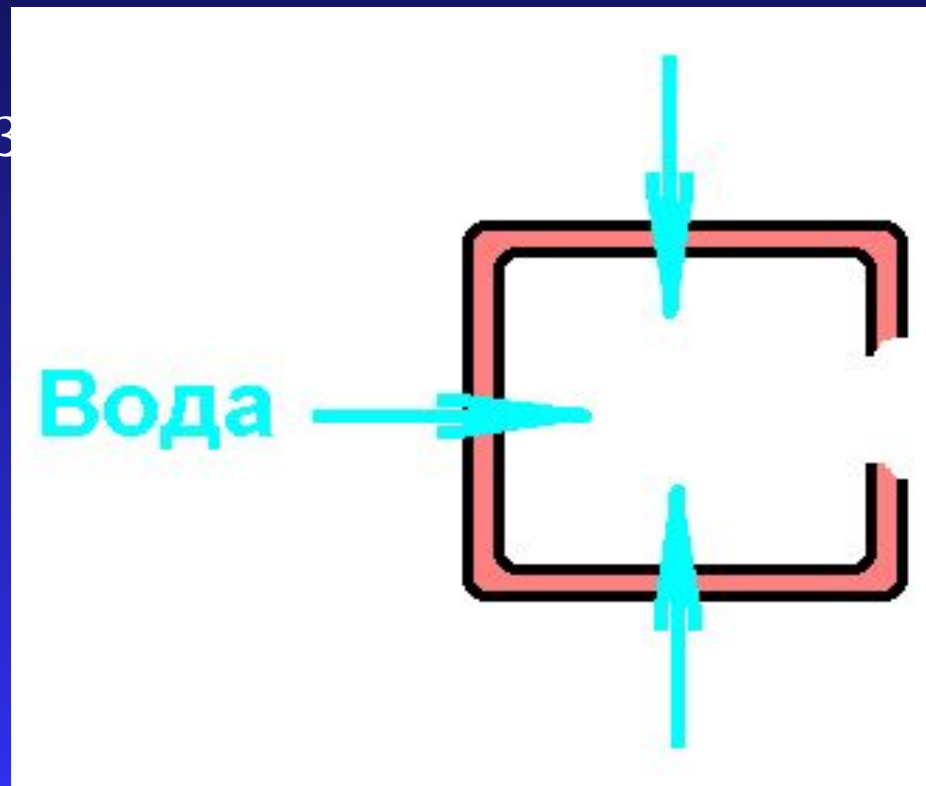
0,1 моль/кг NaCl и 0,2 моль/кг глюкозы – изотоничны. Осмомоляльность их равна 0,2 моль/кг

Гипотонические растворы

- Растворы, осмотическое давление которых ниже осмотического давления другого раствора

Лизис

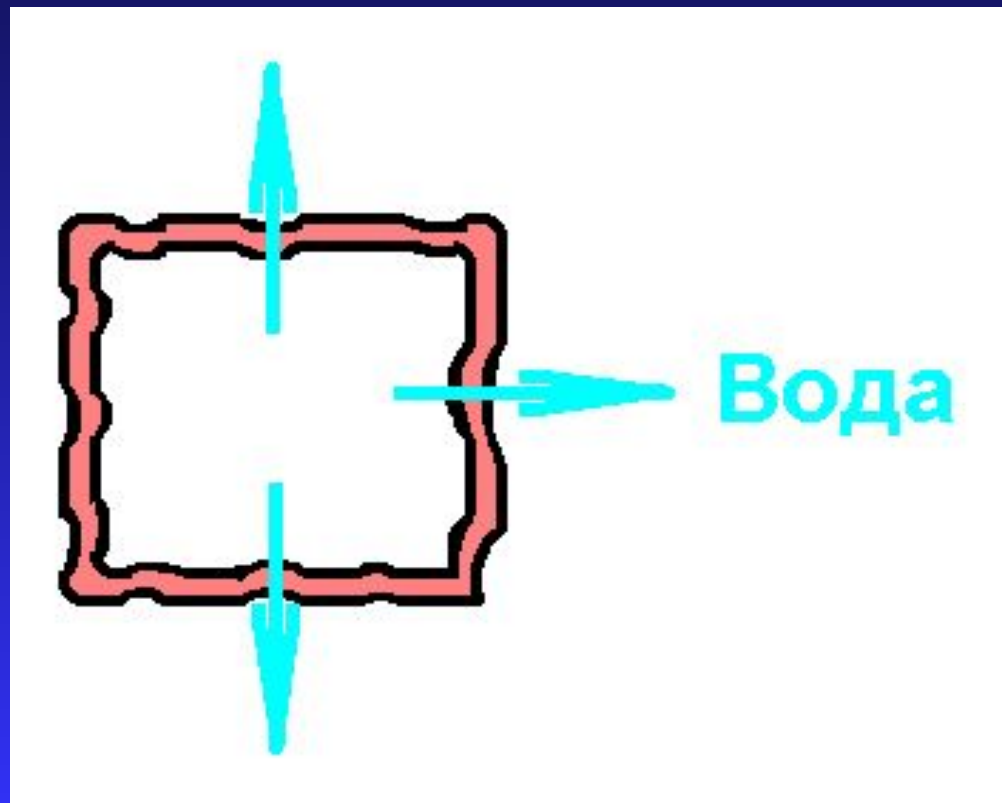
Гемолиз



Гипертонические растворы

- Растворы с более высоким осмотическим давлением по сравнению с другим раствором

Плазмолиз



Применение гипертонических растворов

- Наружно: гипертонические повязки (10 – 20% раствор NaCl)
- Внутривенно: при глаукоме (повышении внутриглазного давления), при отеке легких
- Консервирование продуктов (рассолы, сиропы)
- Слабительные препараты ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)
- Лечебное действие морской воды

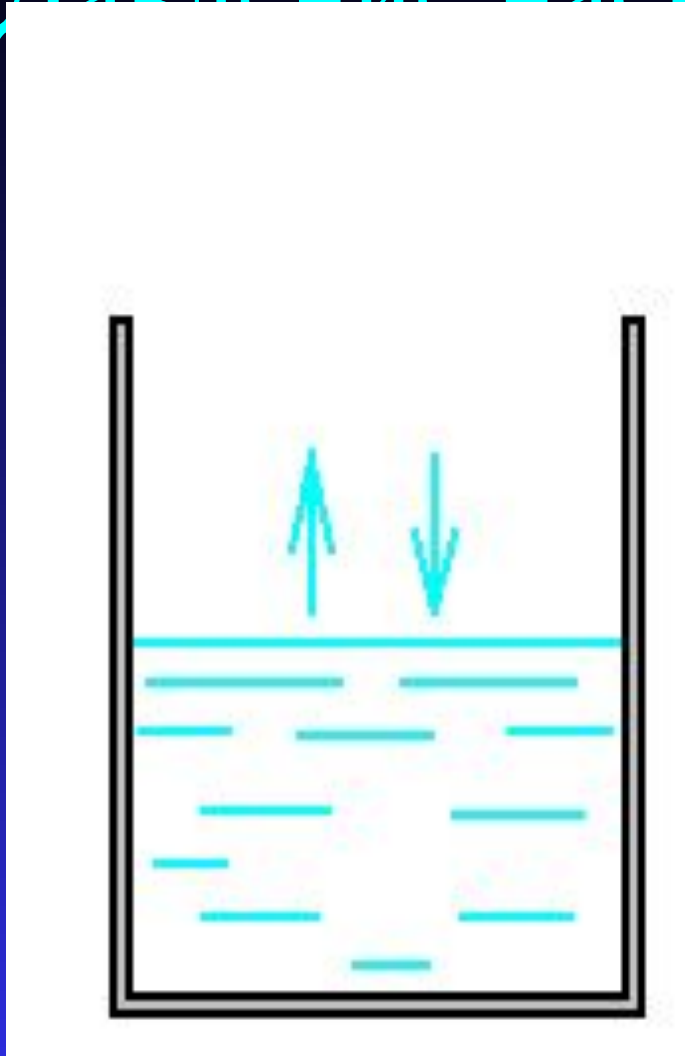
Онкотическое давление крови

Белки плазмы крови не проходят через клеточную мембрану, но обладают способностью удерживать определенное количество воды

- Часть осмотического давления крови, обусловленная высокомолекулярными соединениями, входящими в ее состав (в основном белками). Составляет 0,04 атм

При изменении онкотического давления наблюдается нарушение водного обмена («голодные» или «почечные» отеки)

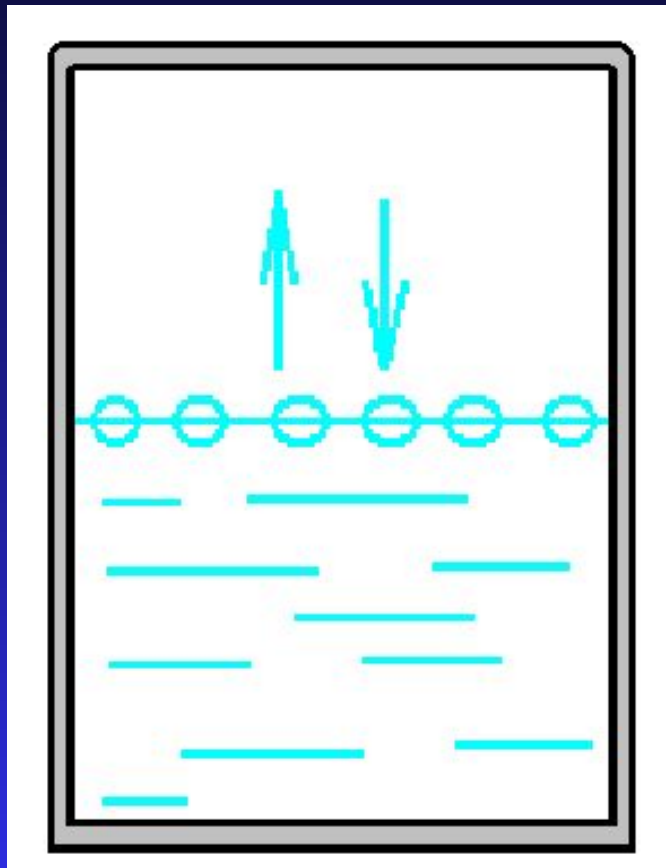
Давление насыщенного пара



- Давление пара, находящегося в равновесии с жидкостью

При давлении насыщенного пара равному атмосферному жидкость закипает

Давление насыщенного пара над раствором



- Испарение жидкости
- Конденсация паров на поверхности

Давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над ЧИСТЫМ растворителем при той же температуре

Закон Рауля

- Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = N$$

P_0

P_0 – давление пара над чистым растворителем

P – давление пара над раствором

N – молярная доля растворенного вещества

$$N = \frac{\nu}{\nu + \nu_0}$$

ν – число молей растворенного вещества

ν_0 – число молей растворителя

Следствия из закона Рауля

- Растворы кипят при более высокой температуре, чем чистый растворитель
- Растворы замерзают при более низкой температуре, чем чистый растворитель

Замерзание и кипение растворов

«Морозы соленого рассолу не могут в лед приводить удобно, как одолевают пресную воду» (М.В. Ломоносов)

$$\Delta t_{\text{кипения}} = t_{\text{к р-ра}} - t_{\text{к р-ля}}$$

$$\Delta t_{\text{замерзания}} = t_{\text{з р-ля}} - t_{\text{з р-ра}}$$

$$\Delta t_{\text{кипения}} = E \cdot C_m$$

$$\Delta t_{\text{замерзания}} = K \cdot C_m$$

C_m – моляльность раствора

E – эбулиоскопическая постоянная

K – криоскопическая постоянная

Физический смысл E и K

- E – повышение температуры кипения раствора, содержащего 1 моль вещества в 1000 г растворителя
- K – понижение температуры замерзания раствора, содержащего 1 моль вещества в 1000 г растворителя

Величины E и K зависят только от природы растворителя, но не зависят от природы растворенного вещества

Вещество	K	E
Вода	0,52	1,86
Бензол	2,57	5,10
Уксусная кислота	3,07	3,90

Методы определения молекулярных масс

- Эбулиометрия – применяют в случае недостаточно растворимых соединений
- Криометрия – применяют в случае хорошо растворимых веществ
- Осмометрия – применяют в случае разбавленных растворов ВМС

$$C_m = \frac{m}{M \cdot m_{\text{р-ля}}}; \quad \Delta t_k = E \cdot C_m; \quad M = \frac{E \cdot m \cdot 1000}{\Delta t_k \cdot m_{\text{р-ля}}}$$

Закон Нернста – Шилова

- Вещество, способное растворяться в двух несмешивающихся жидкостях, распределяется между ними так, что отношение его концентраций в этих жидкостях остается постоянным, независимо от общего количества растворенного вещества

$$\frac{C_1}{C_2} = K$$

C_2

C_1 и C_2 – молярные концентрации растворенного вещества

Экстракция

- Метод извлечения одного из компонентов раствора с помощью растворителя, не смешивающегося с раствором

Применяют для:

- ◆ разделения лекарственных препаратов и их метаболитов
- ◆ выделения этих соединений из биологических жидкостей