

Лекция 4

Физико- химические свойства растворов

План

**4.1 Растворы и их
классификация.**

**4.2 Термодинамика
растворения.**

**4.3 Растворимость газов,
жидкостей и твердых
веществ в воде.**

4.1 Растворы - это
гомогенные устойчивые
системы переменного
состава, состоящие минимум
из двух компонентов:
растворителя и
растворенного вещества.

**С точки зрения термодинамики
все компоненты раствора**

равноценны; растворителем

**принято считать компонент,
агрегатное состояние которого
совпадает с агрегатным
состоянием раствора.**

**Если нельзя определить
растворитель по этому
признаку,
то им считается
компонент с большей
массой.**

Классификация растворов

а) по агрегатному состоянию

- **Газообразные** : воздух, смесь O_2 и CO_2 (карбоген) для активации дыхательного центра;
- **Жидкие**: биологические жидкости человека;
- **Твердые** : сплавы металлов, растворы H_2 в платиновых металлах

**б) по размеру частиц растворенного
вещества**

- **Истинные** (молекулярные) $\alpha < 10^{-9}$ м,
- **Коллоидные** $10^{-9} < \alpha < 10^{-7}$ м (кровь)
- **Грубодисперсные** $\alpha > 10^{-7}$ м

где α - диаметр частицы растворенного
вещества , м

Растворы играют важнейшую роль в биосфере:

- 1) жизнь зародилась в мировом океане; современные животные и человек унаследовали от океанических предков неорганический состав крови, сходный с составом морской воды**



2) усвоение питательных веществ и лекарственных препаратов происходит в растворенном виде;

3) в растворах протекают биохимические реакции.

Важнейшим биогенным растворителем является вода.

Вода - самое распространенное на земле вещество. Общий объем воды в биосфере $1,5 \times 10^9 \text{ км}^3$. В живых организмах - $2,3 \times 10^3 \text{ км}^3$.

Считают, что большая часть воды имеет биогенное происхождение, т.е. проходит через метаболические превращения организмов.

Суточное потребление воды $\sim 2 \text{ л}$.

Содержание воды в организме:

- а) новорожденного 80%;**
- б) мужчины 60%;**
- в) женщины 55%.**

Содержание воды в органах и тканях человека:

- а) в печени 96%**
- б) в легких 86%**
- в) в крови и почках 83%**
- г) в тканях мозга и
мышечной ткани 75%**
- д) в костях 22%.**

Вода *in vivo* делится на два бассейна:

- **ВНЕКЛЕТОЧНАЯ ЖИДКОСТЬ**

а) интерстициальная жидкость (окружает клетки),

б) внутрисосудистая (плазма крови)

в) трансцеллюлярная жидкость (в полых формах ЖКТ)

- **ВНУТРИКЛЕТОЧНАЯ**

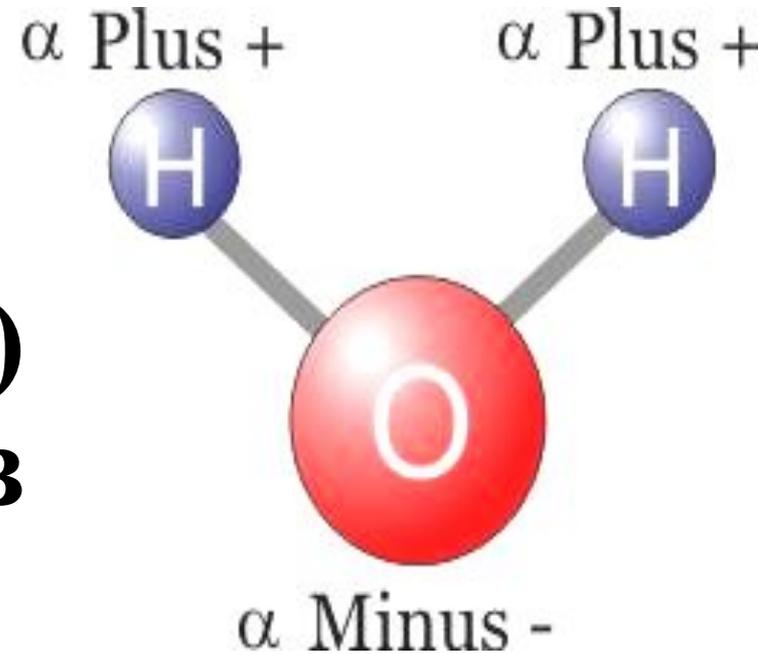
**Потеря $2/3$ объема
внеклеточной жидкости
смертельно опасна.**

**Избыток воды также
опасен для здоровья: отеки,
водянки, набухание клеток.**

Вода, благодаря своим
уникальным физико-
химическим свойствам,
выполняет
многочисленные
функции в организме
человека

а) ее **высокая**
полярность

(молекулы воды
являются диполями)
делает воду одним из
лучших
растворителей как
для неорганических,
так и для многих
органических
веществ;



**б) ее высокая теплоемкость
обеспечивает
температурный гомеостаз
организма;**

в) большая теплота

**испарения воды защищает
тело человека от перегрева;**

**г) способность воды
диссоциировать на ионы
позволяет ей участвовать в
кислотно-основном
равновесии;**

**д) вода является субстратом
многих биохимических ре-
акций (гидролиз, гидратация);**

е) вода влияет на
активность
ферментов, регулируя
скорость
биохимических
реакций.

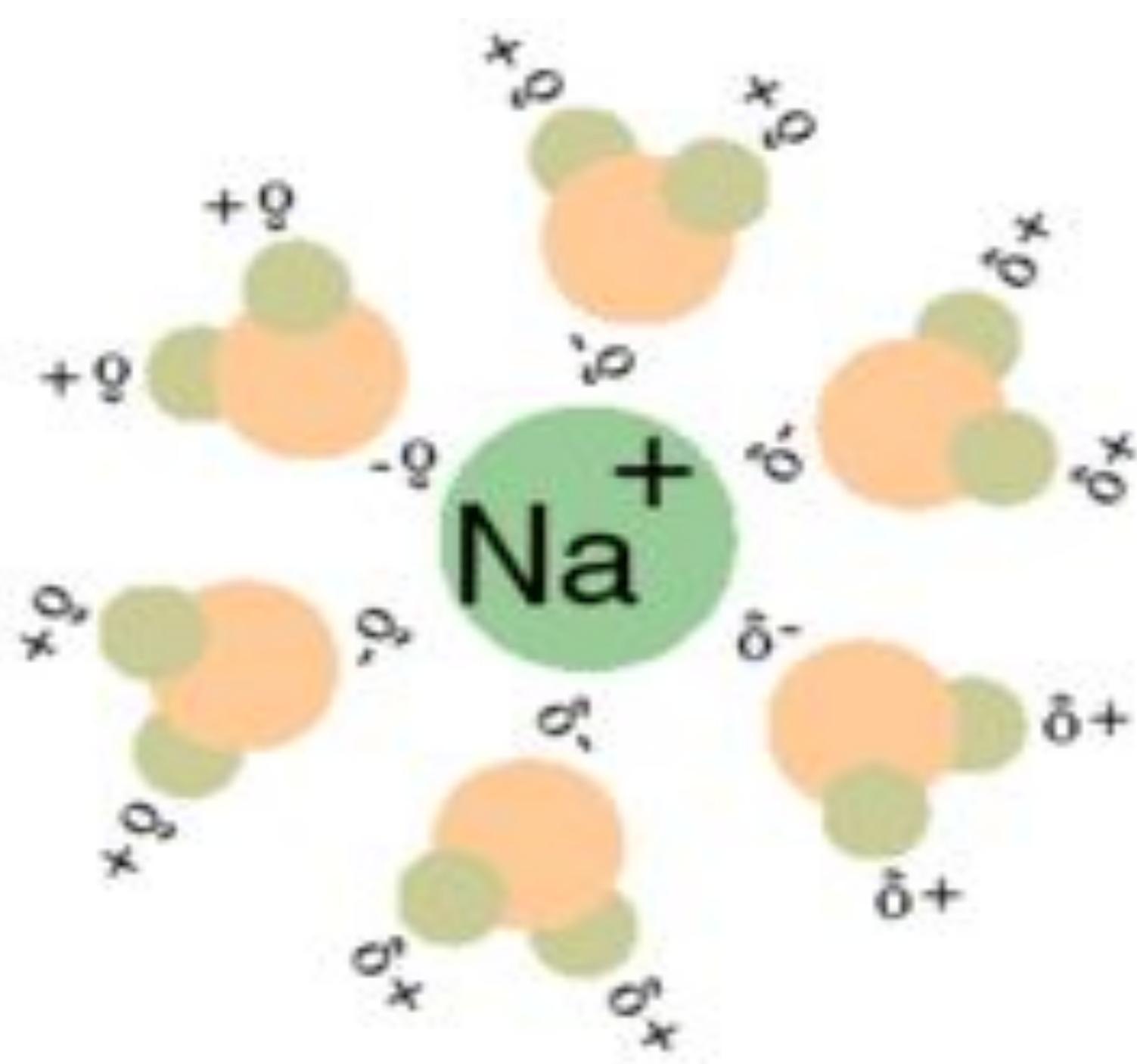
4.2 Термодинамика растворения

Растворение -

это самопроизвольный обратимый физико-химический процесс, включающий три основные стадии.

**1) Стадия атомизации-
разрушение
кристаллической
решетки растворяемого
вещества; процесс
эндотермический
($\Delta_{\text{атН}} > 0$);**

**2) стадия сольватации
(гидратации) - образование
сольватных (гидратных)
оболочек вокруг частиц
растворенного вещества;
процесс экзотермический,
($\Delta_{\text{сол}} H < 0$);**



3) стадия диффузии -

равномерное

распределение

растворенного

вещества по всему

объему раствора,

($\Delta_{\text{диф}} N \approx 0$).

Таким образом, теплота
растворения ($\Delta_r H$) является
величиной интегральной:
$$\Delta_r H = \Delta_{ат} H + \Delta_{сол} H + \Delta_{диф} H$$

$\Delta_r H$ - тепловой эффект
растворения 1 моль
вещества в бесконечно
большом объеме
растворителя.

**При растворении
большинства твердых
веществ $\Delta_r H > 0$, т.к.
теплота, поглощаемая на
стадии атомизации не
компенсируется теплотой,
выделяющейся на стадии
сольватации**

При растворении газов
 $\Delta p_H < 0$, т.к. при их
растворении атомизация
не протекает
(газообразные вещества не
образуют кристаллических
решеток)

**При растворении жидкостей
друг в друге $\Delta_r H \approx 0$, т.к.
главной стадией
растворения является
диффузия, протекающая без
заметного теплового
эффекта.**

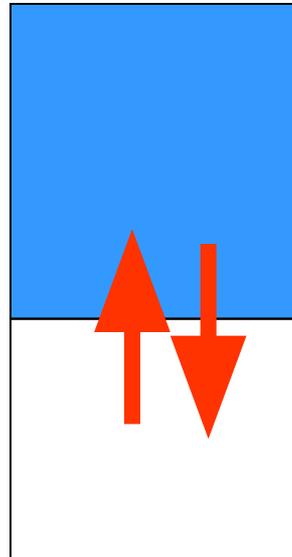
Как любой обратимый процесс, растворение доходит до равновесия.

Раствор, находящийся в равновесии с избытком растворяемого вещества, называется насыщенным.

В состоянии равновесия скорость растворения равна скорости кристаллизации

Жидкая фаза

Растворение



Кристаллизация

Твердая фаза

Растворы

• *Ненасыщенные*: содержат меньше растворенного вещества, чем насыщенные

• *Насыщенные*

• *Пересыщенные*: содержат больше растворенного вещества, чем насыщенные (неустойчивы)

4.3 Растворимость (S) - это способность вещества растворяться в данном растворителе. Она равна содержанию растворенного вещества в его насыщенном растворе при данной температуре.

Факторы, влияющие на растворимость

**Растворимость зависит
от природы веществ и
термодинамических
параметров системы.**

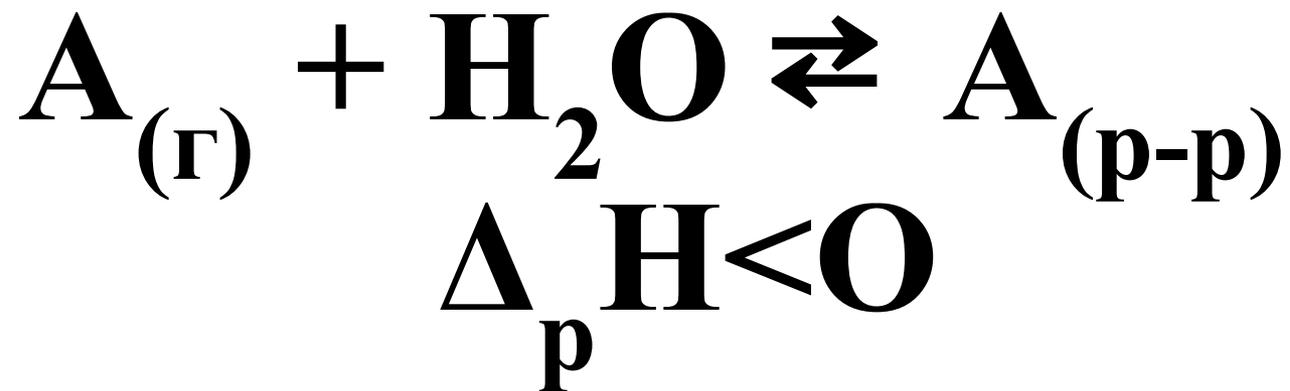
**Влияние природы
веществ на растворимость
описывается правилом:**

**«Подобное
растворяется в
подобном».**

Другими словами, **полярные** вещества хорошо растворяются в полярных растворителях, а неполярные - в неполярных.

Например: **NaCl** хорошо растворим в воде и плохо в бензоле; **I₂** хорошо растворим в бензоле и плохо в воде.

**Растворение газов в
воде можно
представить схемой:**



а) В соответствии с принципом Ле Шателье при повышении температуры равновесие смещается влево, т.е. растворимость уменьшается, а при понижении температуры – вправо, растворимость увеличивается.

Таблица 1. Растворимость газов (л/1л Н₂О) при р = 1 атм.

Газ	Температура °С		
	0	20	100
N₂	0,0235	0,0154	0,0095
O₂	0,0489	0,0310	0,0172
NH₃	1150	690	95

**б) В соответствии с
принципом Ле Шателье
при увеличении
давления равновесие
смещается вправо, т.е.
растворимость газов
растет.**

**Зависимость растворимости
газа от давления описывается
уравнением Генри (1803 г.):**

$$**S = k \times p,**$$

**где k - константа Генри,
p – давление газа над
раствором.**

**Закон Генри
позволяет вскрыть
причины
возникновения
кессонной
болезни.**

Она возникает у водолазов, летчиков и представителей других профессий, которые по роду деятельности быстро переходят из среды с высоким давлением в среду с низким давлением.



В период пребывания человека в среде с высоким давлением его кровь и ткани насыщаются азотом (N_2) и частично углекислым газом (CO_2). Накопления кислорода не происходит, так как он расходуется на физиологические процессы в организме.

**При быстром переходе человека
в среду с низким давлением
происходит выделение
избыточных количеств
растворенных газов, которые не
успевают диффундировать через
легкие и образуют газовые
пробки в тканях и кровеносных
сосудах.**

Это приводит к закупорке и разрыву кровеносных капилляров, накоплению пузырьков газа в подкожной жировой клетчатке, в суставах, в костном мозге.



Симптомы:

**головокружение, зуд,
мышечные и
загрудинные боли,
нарушение дыхания,
паралич и смерть.**



**29 июня 1971 от
кессонной
болезни погибли
трое советских
космонавтов,
возвращающихся
на Землю.**

в) На растворимость газов влияет присутствие электролитов в растворе. Эта зависимость описывается уравнением Сеченова (1859 г.):

$$S = S_0 e^{-kcs}$$

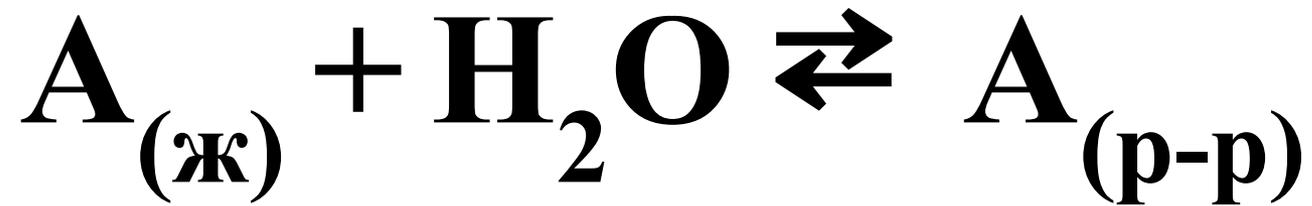
**где S и S_0 - растворимость газа в растворе электролита и чистой воде,
 c - концентрация электролита,
 k - константа Сеченова**

**Чем выше концентрация
электролита в растворе,
тем ниже растворимость
газов. Вот почему
растворимость газов в
воде больше, чем в
плазме.**

Таблица 2. Растворимость газов в чистой воде и плазме крови при 38 °С

Газ	Растворимость, объемные доли	
	в воде	в плазме
O₂	0,0263	0,0255
N₂	0,0137	0,0135
CO₂	0,387	0,381

**Растворение жидкости в
воде можно представить
схемой:**



**Основной стадией
растворения жидкости в
жидкости является
диффузия, скорость
которой возрастает с
увеличением
температуры.**

Соответственно,

взаимная

растворимость

жидкостей

усиливается с

ростом

температуры.

Различают три типа жидкостей:

а) неограниченно растворимые

друг в друге: $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$,

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$;

б) ограниченно растворимые:

$\text{C}_6\text{H}_6/\text{H}_2\text{O}$

в) абсолютно нерастворимые:

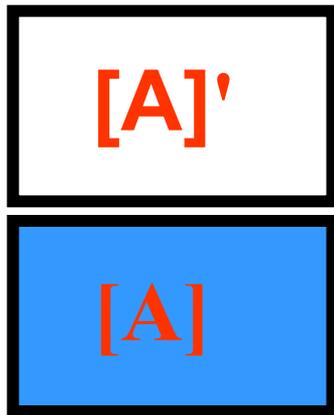
$\text{Hg}/\text{H}_2\text{O}$.

**Если в систему из двух
несмешивающихся жидкостей
добавить третий компонент, то
отношение его концентраций в
каждой жидкости есть величина
постоянная при данной
температуре**

(закон Нернста- Шилова)

Закон Нернста- Шилова

Фаза 1



Фаза 2

$$\frac{[A]'}{[A]} = K$$

**K – константа
распределения**

Закон Нернста-

Шилова –

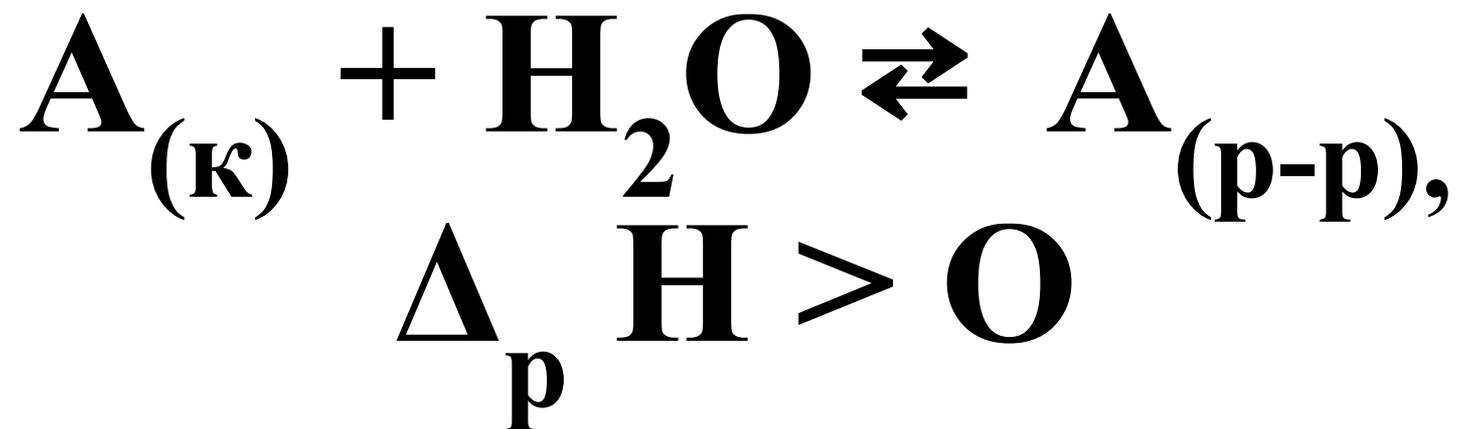
теоретическая основа

экстракции- одного из

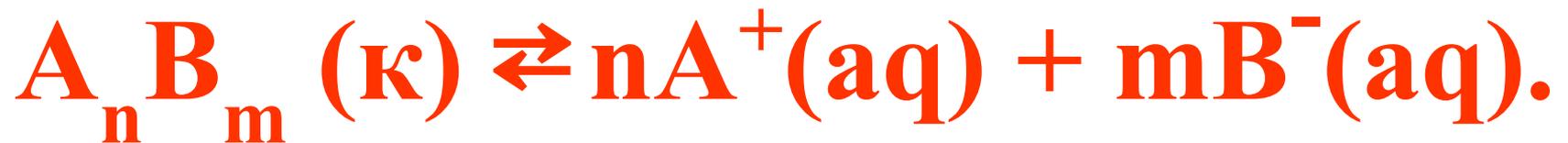
способов разделения

смесей.

**Растворение твердых
веществ описывается
схемой:**



Гетерогенное равновесие между
труднорастворимым
электролитом (солью,
основанием или кислотой) и его
ионами в насыщенном растворе
описывается схемой:



Данное равновесие
характеризуется при помощи
константы растворимости K_s ,
являющейся константой
гетерогенного равновесия :

$$K_s = [A^+]^n \times [B^-]^m$$

Для бинарных электролитов

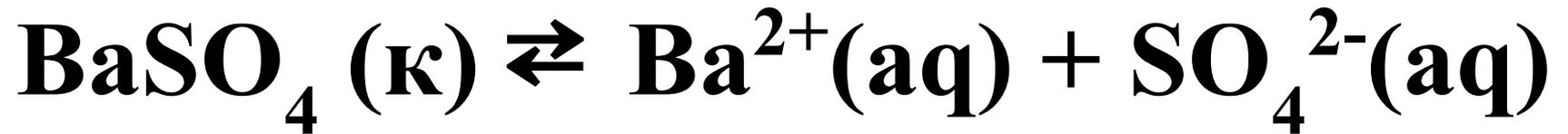
$$n = m = 1,$$

$$K_s = [A^+] \times [B^-]$$

соответственно $S^2 = K_s$

$$S = \sqrt{K_s}$$

Например:



$$K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \times 10^{-10},$$

$$S = \sqrt{1,1 \times 10^{-10}} = 1,05 \times 10^{-5} \text{ M.}$$

**Чем меньше K_s , тем
ниже растворимость
вещества и легче
формируется осадок
труднорастворимого
электролита.**

Условия образования осадка труднорастворимых электролитов

**Осадок выпадает из
насыщенных и пересыщенных
растворов.**

В насыщенном растворе

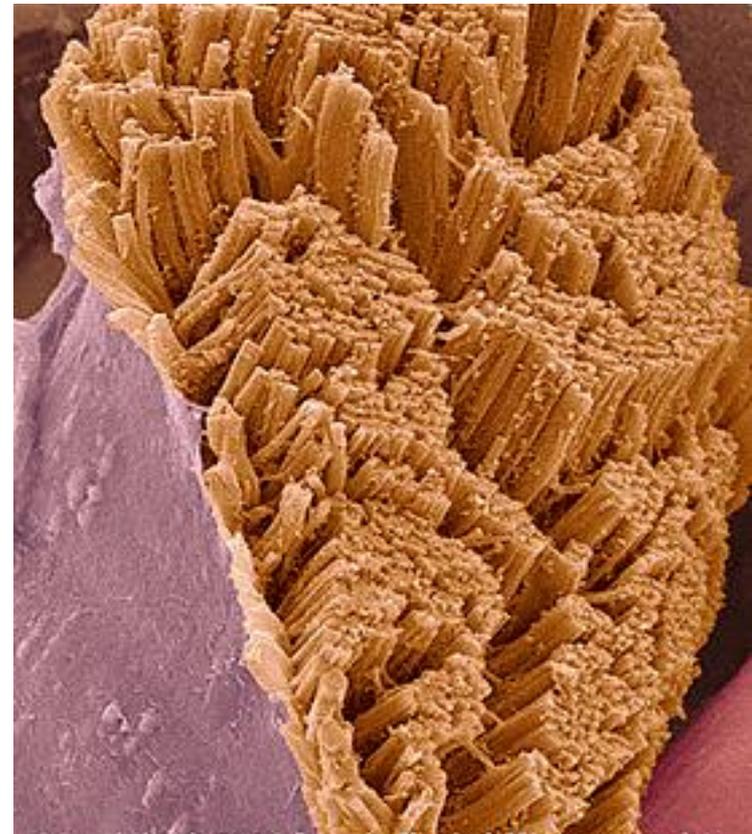
$$[A^+] \times [B^-] = K_s$$

В пересыщенном растворе

$$[A^+] \times [B^-] > K_s$$

**Одним из наиболее
важных
гетерогенных
процессов *in vivo*
является
образование костной
ткани.**

**Основным
минеральным
компонентом
костной ткани
является кальций
гидроксофосфат
(гидроксиапатит)**



Формирование костной ткани

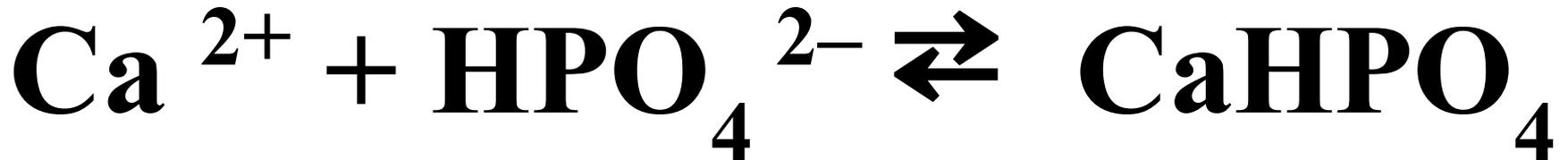
**В крови при рН= 7,4 в
приблизительно
равных количествах
находятся анионы
 HPO_4^{2-} и H_2PO_4^- ,
а также катионы Ca^{2+} .**

Формирование костной ткани

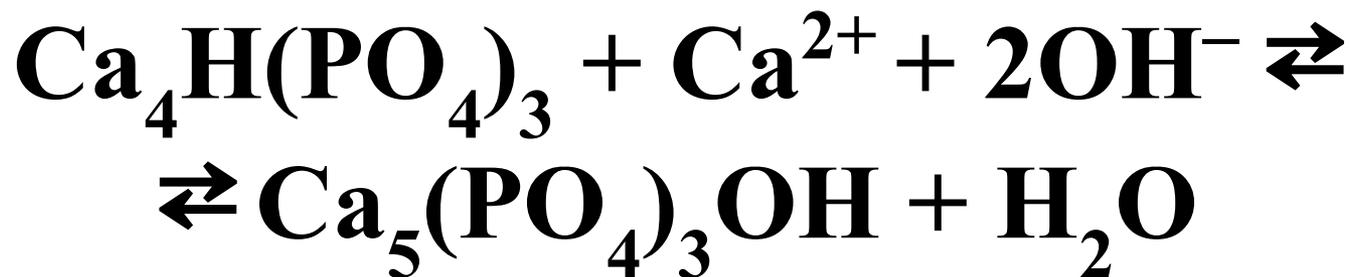
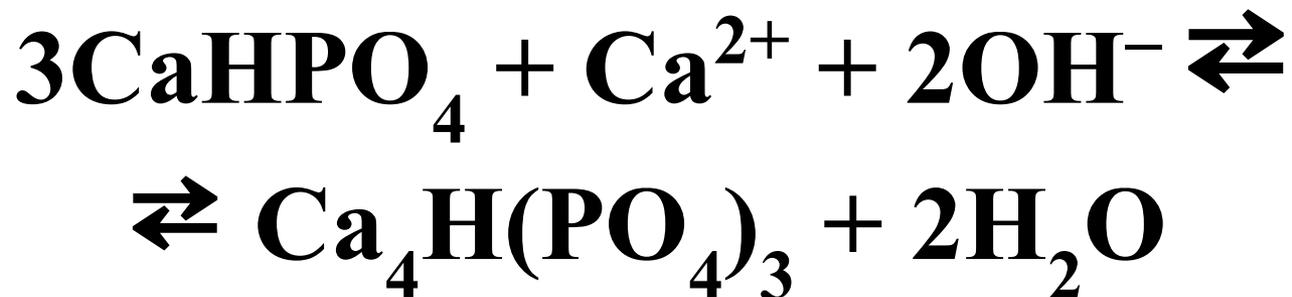
$$K_s (\text{CaHPO}_4) = 2,7 \cdot 10^{-7},$$

$$K_s (\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2) = 1 \cdot 10^{-3}$$

вследствие чего на первой
стадии образуется менее
растворимая соль CaHPO_4 :



Формирование костной ткани



$$K_S (\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}) = 10^{-58}$$

При избытке ионов

Ca^{2+} в крови

равновесие сдвигается

вправо и наблюдается

обызвествление

костей.

При недостатке Ca^{2+}
равновесие сдвигается
влево, происходит
разрушение костной
ткани. У детей это
приводит к рахиту, у
взрослых развивается
остеопороз



**У больного остеопорозом позвонки деформированы и истончены (слева),
У здорового человека позвонки не изменены, а костная ткань остаётся плотной (справа)**

При недостатке кальция в костной ткани его место могут занять ближайшие электронные аналоги: бериллий и стронций.

Их накопление вызывает соответственно бериллиевый и стронциевый рахит (повышенная ломкость и хрупкость костей).

При попадании радиоизотопа **Sr-90 в костную ткань происходит облучение костного мозга, что может привести к лейкозу и другим онкологическим заболеваниям.**

Кальций блокирует накопление организмом радиоактивного стронция.

Благодарим

за

Внимание!!!