

РАСТВОРЫ: СОСТАВ И ИХ КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА



План:

- 1. Количество́нный состав растворов. Типы концентраций.
- 2. Коллигативные свойства.

Важнейшим биогенным растворителем является вода.

- Вода - самое распространенное на Земле вещество.
- Общий объем воды в биосфере $1,5 \times 10^9$ км³.
- В живых организмах - $2,3 \times 10^3$ км³.
- Считают, что большая часть воды имеет биогенное происхождение, т.е. проходит через метаболические превращения организмов.

*По отношению к воде
различают гидрофильные и
гидрофобные вещества.*

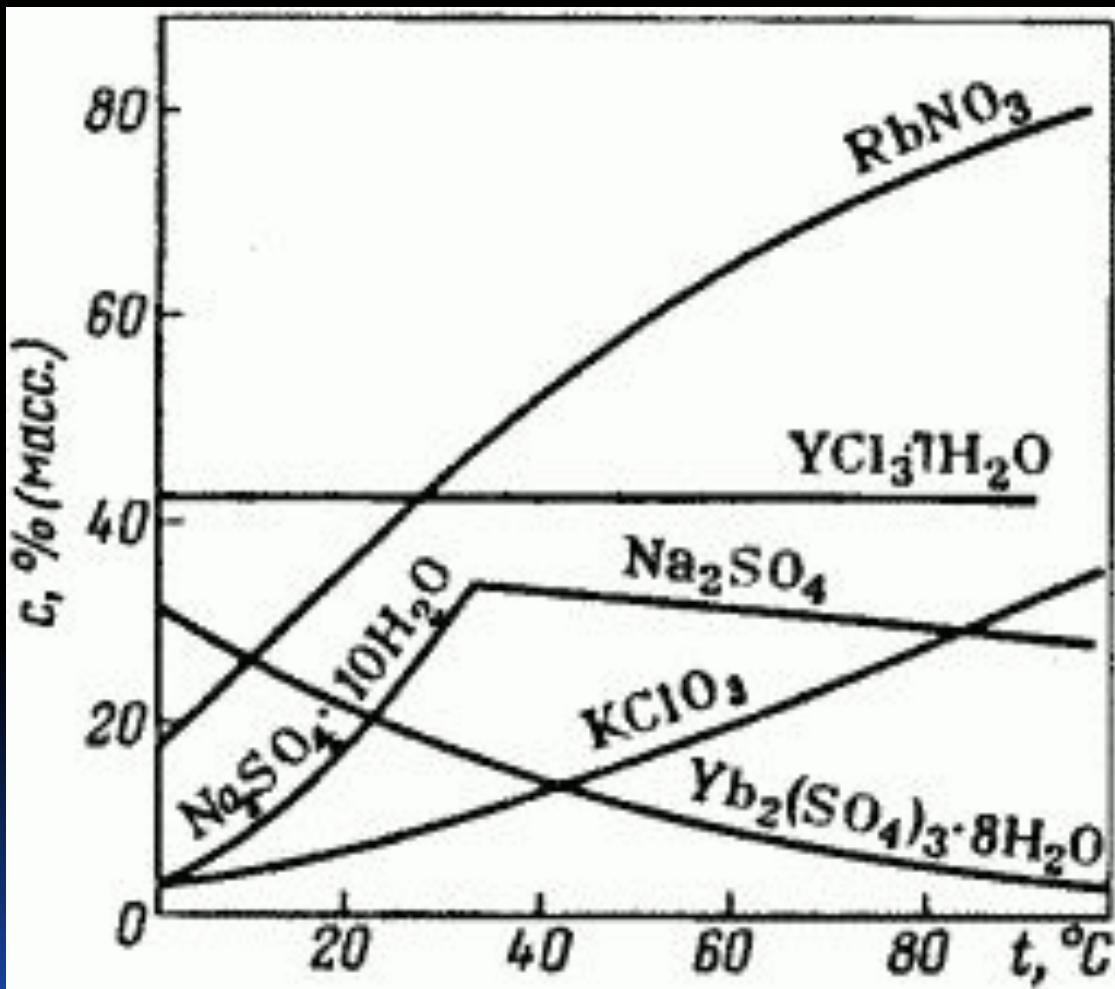
*По агрегатному состоянию
растворы классифицируются на:*

- *газообразные;*
- *жидкие;*
- *твёрдые.*

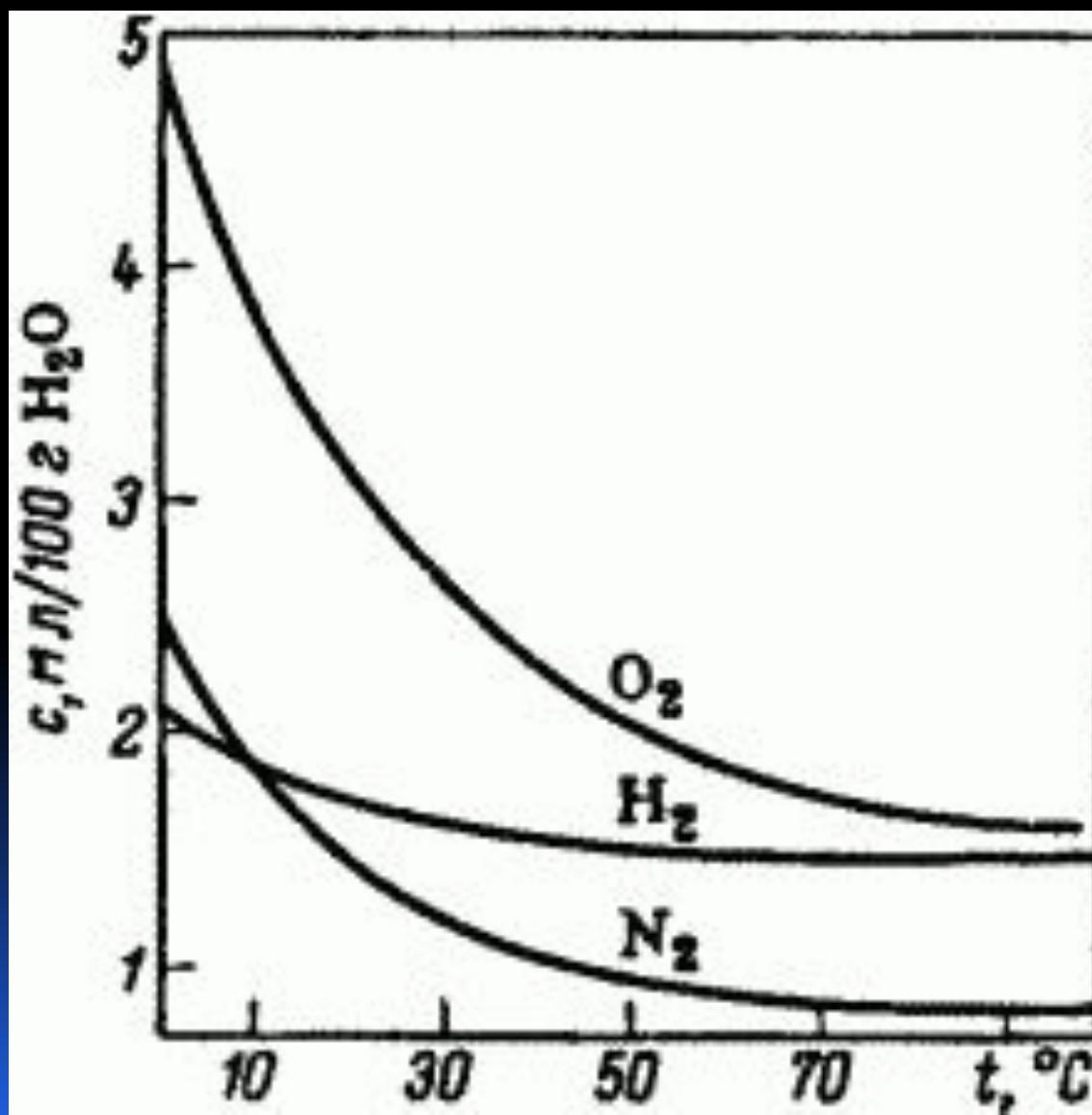
Растворимость некоторых веществ в воде

Вещество	Растворимость, г на 100 г H_2O
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (глюкоза)	200
NaCl	26
H_3BO_3	5
CaCO_3	0,0013
AgI	0,00000013

Зависимость растворимости в воде некоторых солей от температуры



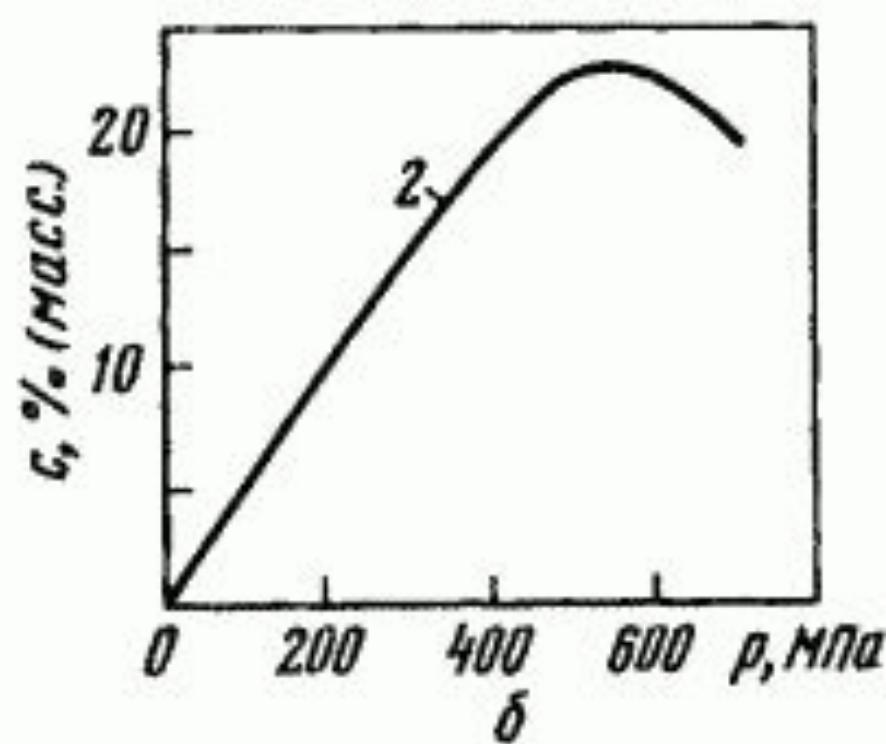
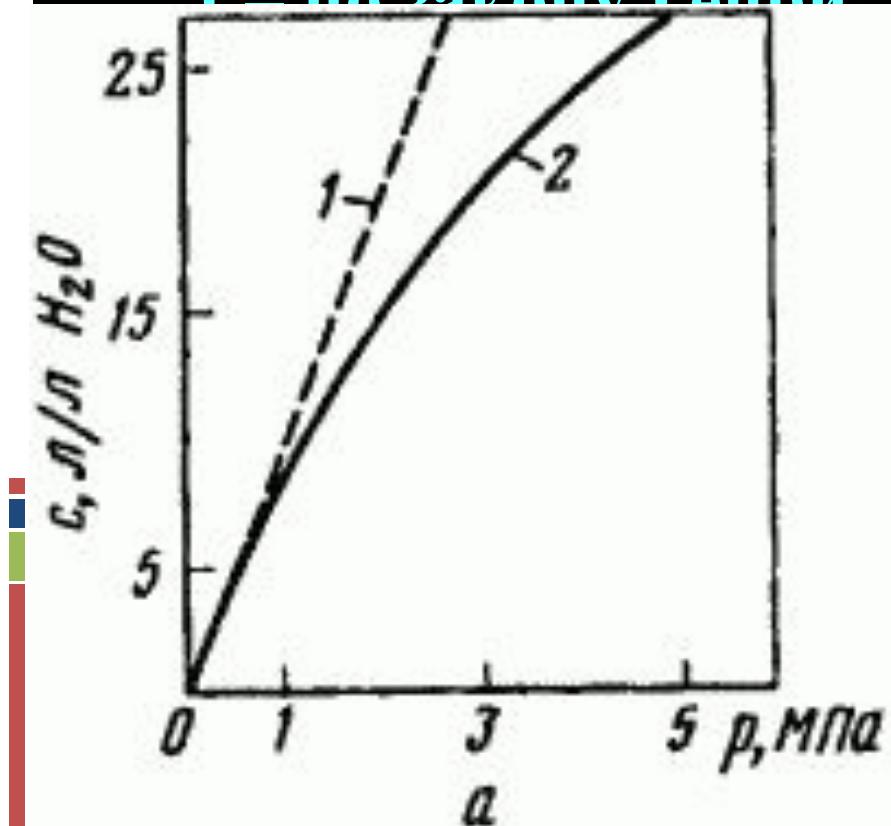
Зависимость растворимости некоторых газов в воде при 101 кПа от температуры



Зависимость растворимости CO_2 в воде при 15°C (а)

и N_2 в жидкому диоксида серы при 25°C (б)
от давления:

1 — по закону Генри; 2 — экспериментальные



Растворение - самопроизвольный процесс, поэтому $\Delta G_{\text{растворения}} < 0$.

Величина и знак $\Delta G_{\text{растворения}}$ определяются энтропийным и энтальпийным факторами:

$$\Delta G_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{растворения}} - T \Delta S_{\text{растворения}}.$$

Например, при растворении гидроксида калия в воде наблюдается сильное разогревание раствора.



Экзотермический: растворение NaOH , AgNO_3 , H_2SO_4 , ZnSO_4 .

а при растворении нитрата аммония - охлаждение:



При внесении в почву азотных удобрений почва охлаждается.

Эндотермический: NaNO_3 , KCl , K_2SO_4 , KNO_2 , NH_4Cl .

1. Качественный состав растворов. Типы концентраций.

- Содержание компонентов в растворе может непрерывно изменяться в некоторых пределах. Качественной характеристикой растворов является концентрация.
- *Концентрация* – это количество растворенного вещества, содержащееся в единице массы или объеме раствора.

Массовая доля вещества (ω) – отношение массы данного вещества $m(x)$ в растворе к массе всего раствора m : $\omega(x) = m(x)/m(p-p_a)$.

Объёмная доля вещества (φ) выражается в долях единицы или % и численно равна отношению объёма жидкого или газообразного вещества к общему объёму раствора или смеси.

$$\varphi(x) = V(x)/V(p-p_a).$$

Молярная доля растворённого вещества (χ) численно равна отношению химического количества растворённого вещества к суммарному числу моль всех компонентов раствора или смеси.

$$\chi(x) = n(x)/\sum n_i.$$

Молярная концентрация $C(x)$ - это химическое количество (моль) растворенного вещества, которое содержится в 1 л раствора.

$$C(x) = n(x)/V(p-p_a), \text{ моль/л}$$

$$m(x) = C(x) \cdot M(x) \cdot V(x)$$

Моляльность раствора (b или C_m) – это
число молей растворенного вещества в
1000 г растворителя.

$$b(x) = n(x) \cdot 1000 / m(p\text{-ля}).$$

**Молярная концентрация эквивалента С
($1/z(x)$)** (нормальность) показывает
химическое количество эквивалента
растворенного вещества в молях,
которое содержится в 1 л раствора.
 $C(1/z(x)) = n(1/z(x)) / V(p\text{-ра}), \text{ моль/л}$

**2. Колигативные
Колигативными свойствами называются свойства растворов, которые не зависят от природы частиц растворенного вещества, а зависят только от концентрации частиц в растворе.**

Разбавленные растворы характеризуются отсутствием взаимодействия между частицами растворенного вещества.

Колигативными свойствами растворов являются:

- диффузия, осмос, осмотическое давление;
- давление насыщенного пара растворителя над раствором;
- температура кристаллизации (замерзания) раствора;
- температура кипения раствора.

*Диффузией в растворе
называется самопроизвольный
направленный процесс переноса
частич растворенного вещества и
растворителя, который
осуществляется
от большей концентрации к меньшей
и приводит к выравниванию
концентрации этого вещества по
всему объему раствора.*

Количество вещества, переносимого за счет диффузии через единичную площадь поверхности в единицу времени, называется скоростью диффузии.

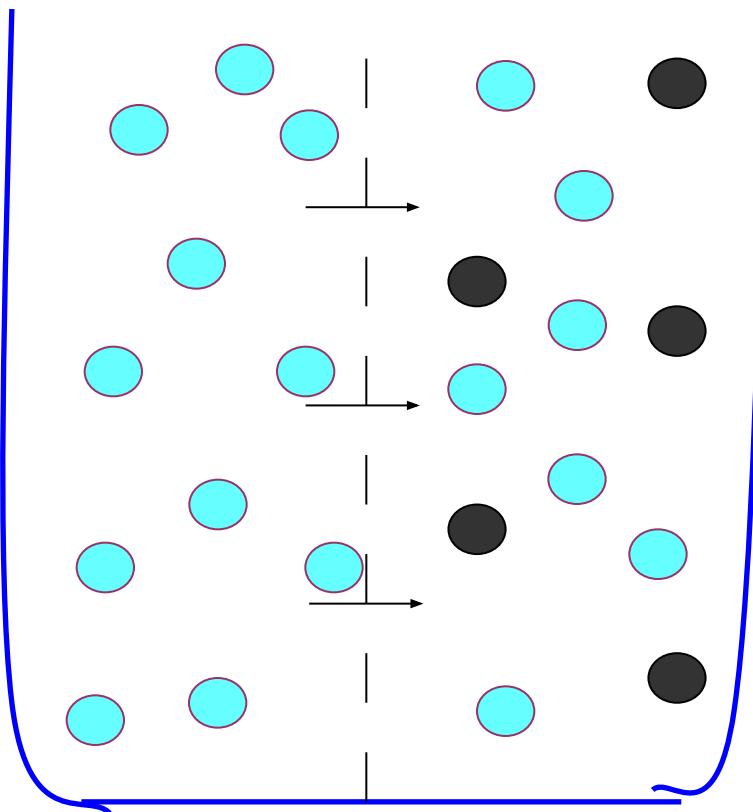
Все растворы обладают способностью к диффузии.

Диффузия - это равномерное распределение вещества по всему объему раствора, протекающая по всем направлениям.

Ее движущая сила - стремление к максимуму энтропии.

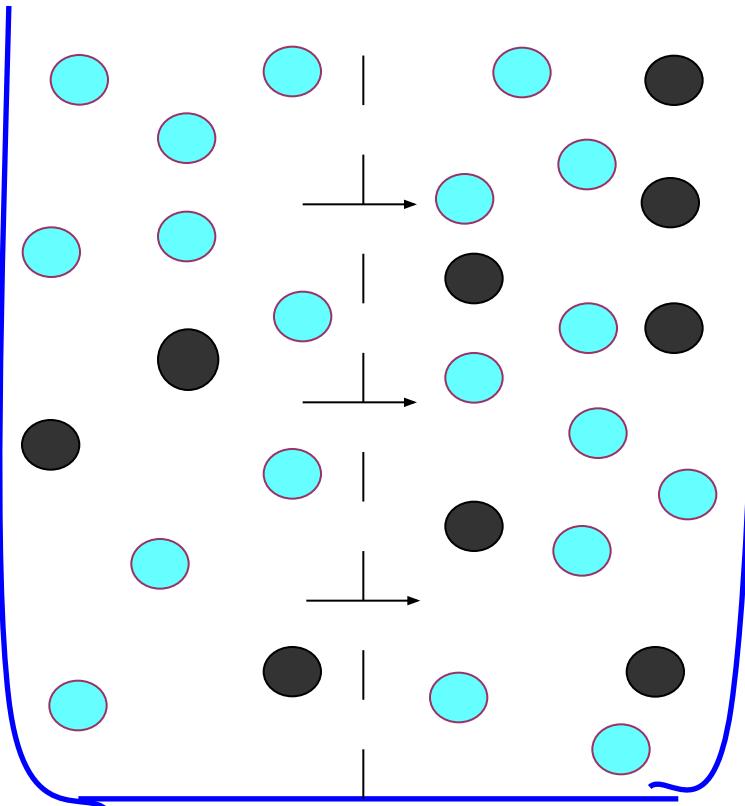
Осмос –
**это односторонняя диффузия молекул
растворителя сквозь мембрану с
избирательной проницаемостью,
разделяющую раствор и чистый
растворитель или два раствора
различной концентрации.**

Осмос воды из растворителя в раствор



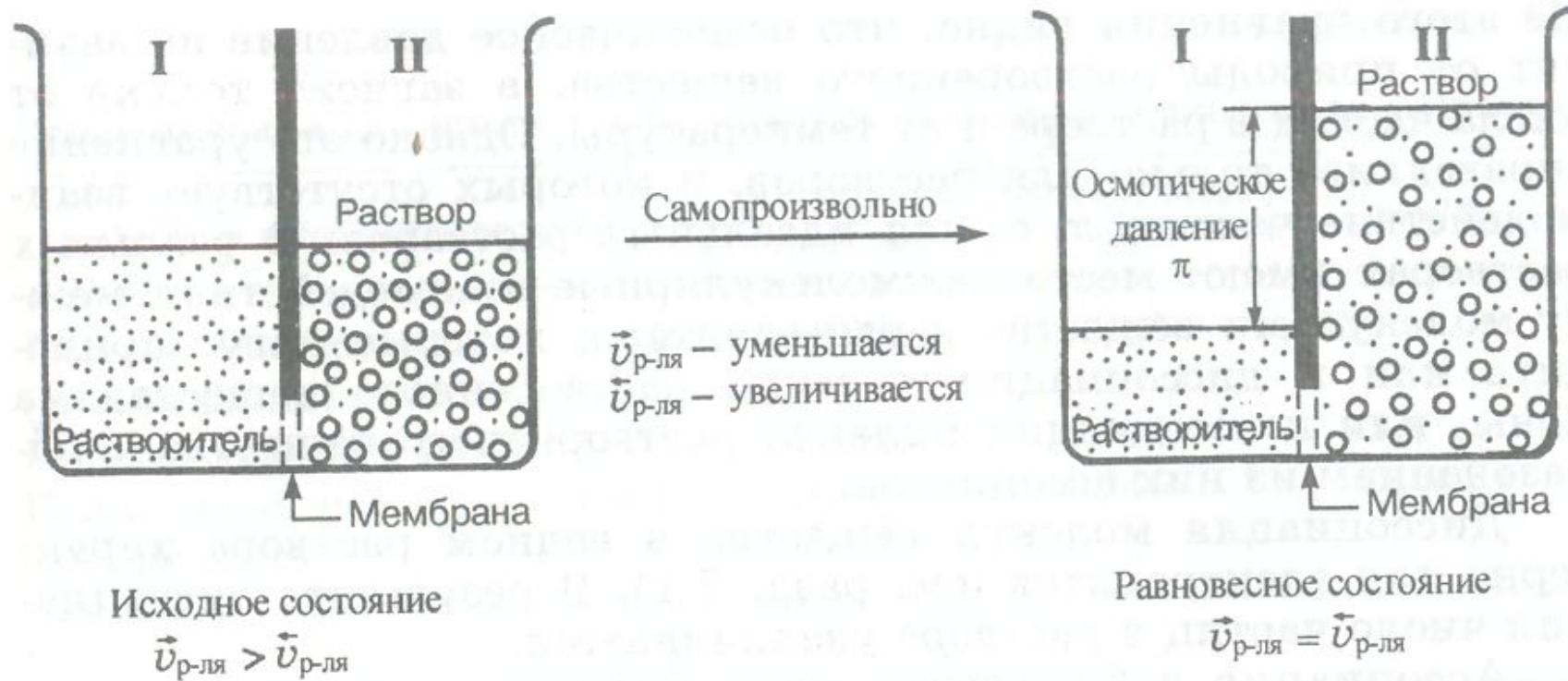
Молекула воды
Молекула
растворенного
вещества

Осмос воды из разбавленного раствора в более концентрированный раствор



Молекула воды
Молекула
растворенного
вещества

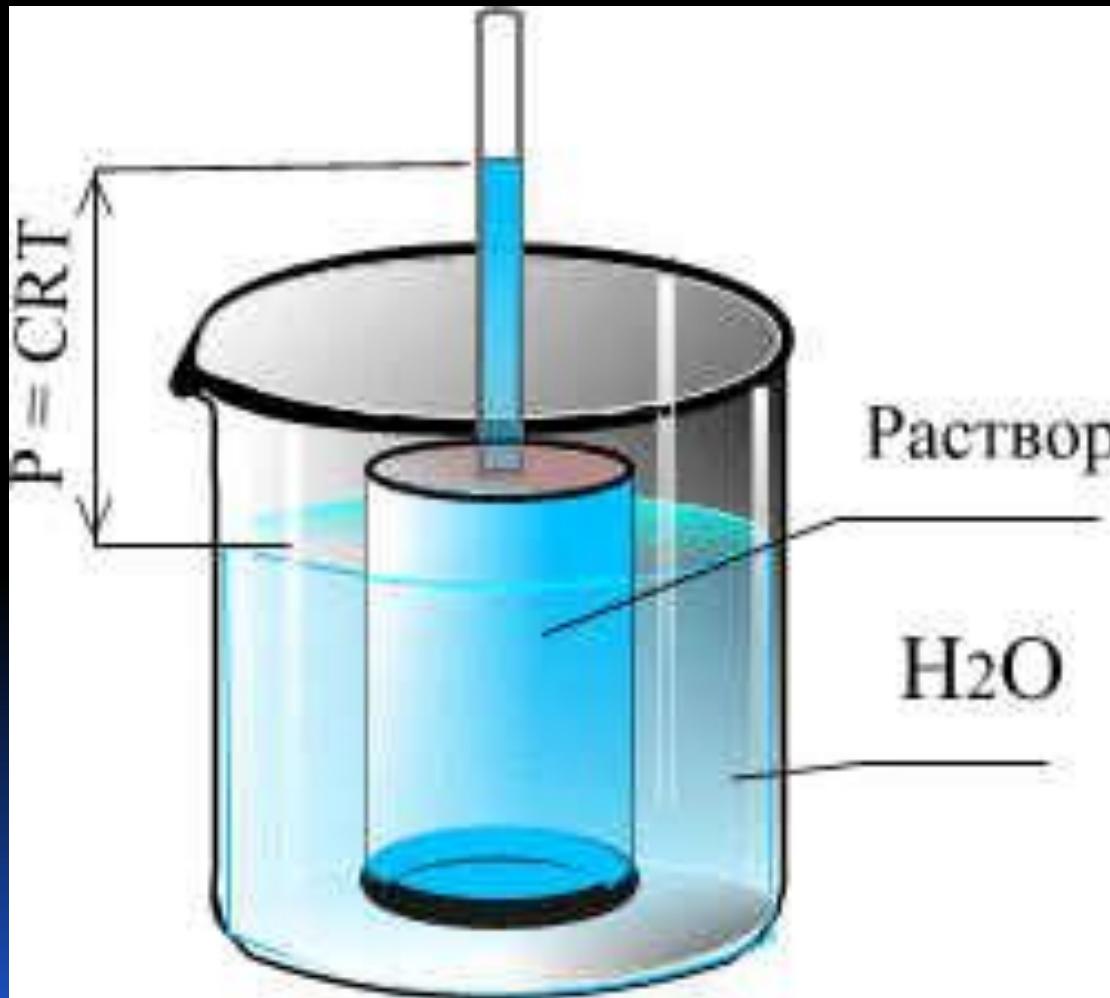
Осмос в системе растворитель – раствор, разделенные мембраной с избирательной проницаемостью



- *Оsmотическим давлением ($\pi(P_{осм})$) называют избыточное гидростатическое давление, возникающее в результате осмоса и приводящее к выравниванию скоростей взаимного проникновения молекул растворителя сквозь мембрану с избирательной проницаемостью.*
- *Количественная зависимость осмотического давления от внешних факторов подчиняется объединенному газовому закону Менделеева - Клапейрона:*

$$\pi(P_{осм}) = cRT$$

Прибор для определения осмотического давления



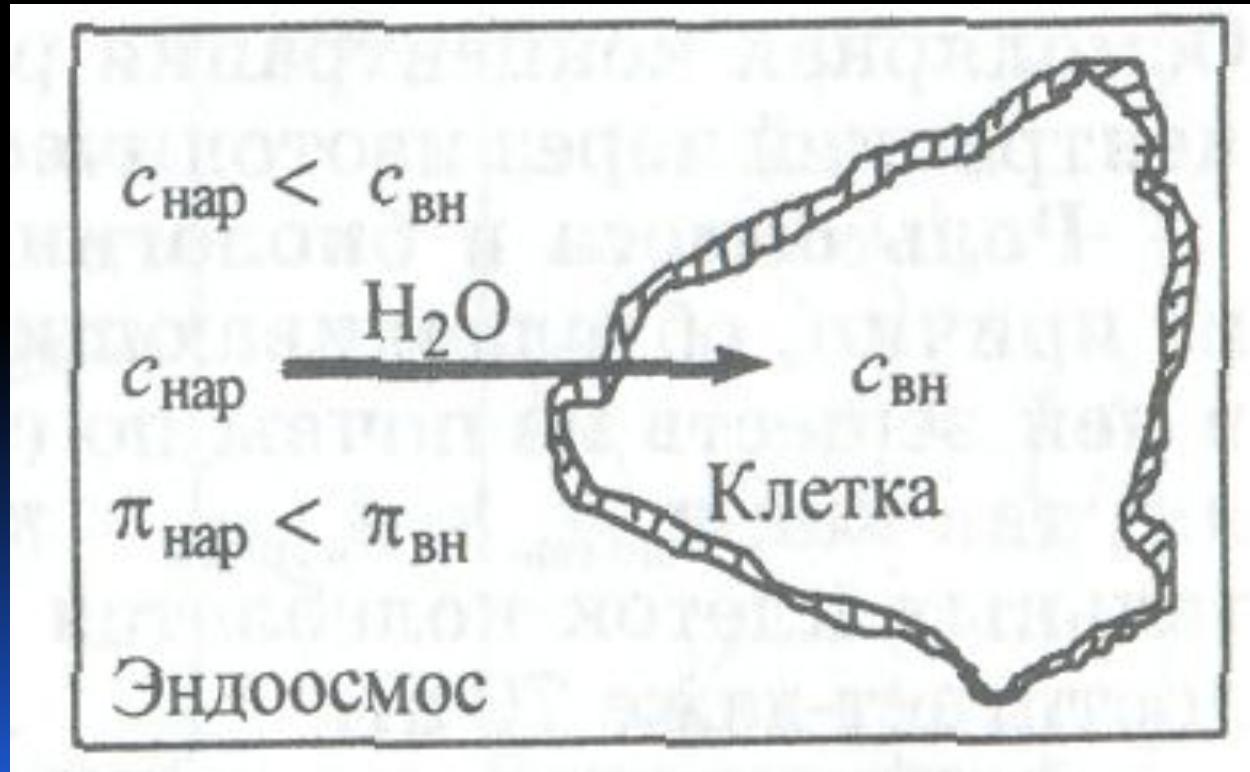
Оsmотическая ячейка - это система,
отделенная от окружающей среды
мембраной с избирательной
проницаемостью.

Все клетки живых существ являются осмотическими ячейками, которые способны всасывать растворитель из окружающей среды или, наоборот, его отдавать, в зависимости от концентраций растворов, разделенных мембраной.

Клеточные мембранны животных и растительных организмов являются проницаемыми для воды и небольших ионов. Проходя через них вода создает осмотическое давление.

ЭНДООСМОС - движение растворителя в осмотическую ячейку из окружающей среды.

Условие эндоосмоса: $C_{\text{нар}} < C_{\text{вн}}$ ($\pi_{\text{нар}} < \pi_{\text{вн}}$)



В результате эндоосмоса вода диффундирует в клетку, происходит набухание клетки с появлением напряженного состояния клетки называемого *тургор.*

В растительном мире тургор помогает растению сохранять вертикальное положение и определенную форму.

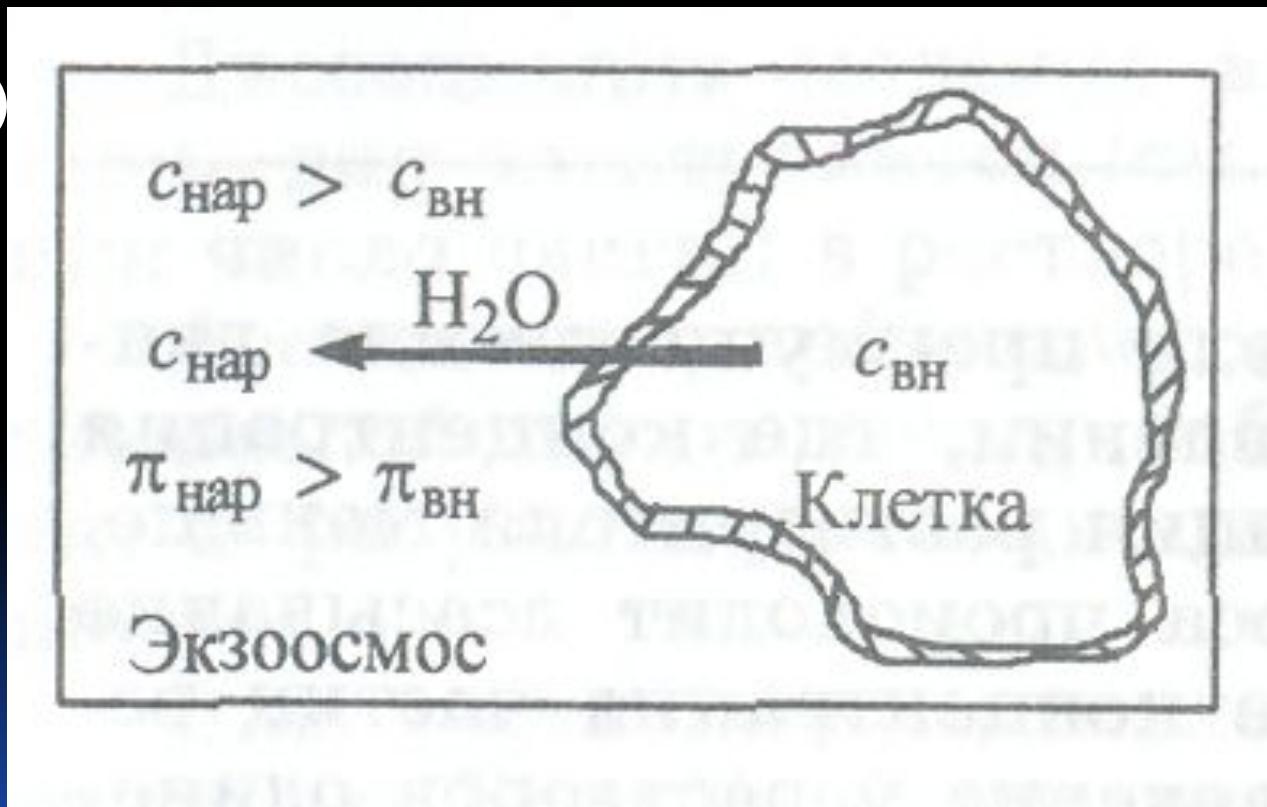
Если разница в концентрациях наружного и внутреннего раствора достаточно велика, а прочность оболочки клетки небольшая, то эндоосмос приводит к разрушению клеточной мембранны и *лизису клетки.*

Именно эндоосмос является причиной *гемолиза* эритроцитов крови с выделением гемоглобина в плазму. Эндоосмос происходит, если клетка оказывается в гипотоническом растворе

ЭКЗООСМОС – движение растворителя из осмотической ячейки в окружающую среду.

Условие экзоосмоса: Снар>Свн ($\pi_{нар} >$

$\pi_{вн}$)



■ В результате экзоосмоса вода диффундирует из клетки в плазму и происходит сжатие и сморщивание оболочки клетки, называемое ***плазмолизом***.

Экзоосмос имеет место если клетка оказывается в гипертонической среде. Явление экзосмоса наблюдается, например, при посыпании ягод или фруктов сахаром, а овощей, мяса или рыбы - солью. При этом происходит консервирование продуктов питания благодаря уничтожению микроорганизмов вследствие их плазмолиза

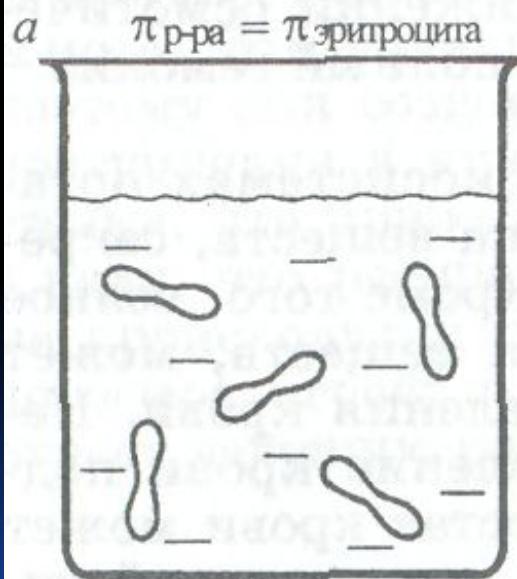
Растворы, которые имеют одинаковое осмотическое давление, называются ***изотоническими*** по отношению друг к другу.

Если два раствора имеют различное осмотическое давление, то раствор ***с большим осмотическим давлением*** называется ***гипертоническим***, по отношению ко второму, а раствор ***с меньшим осмотическим давлением - гипотоническим*** по отношению к первому.

Изменение эритроцита в растворах с различным осмотическим давлением :

- а* - изотонический раствор (0,9 % NaCl);
- б* - гипертонический раствор (2 % NaCl);
- в* - гипотонический раствор (0,1 % NaCl)

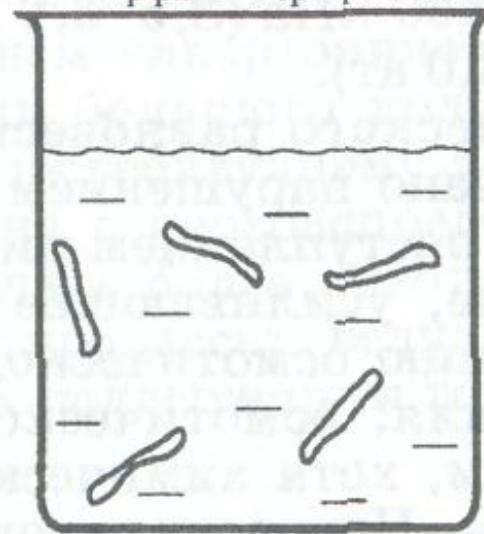
Изотонический
раствор



"Оsmотический конфликт":

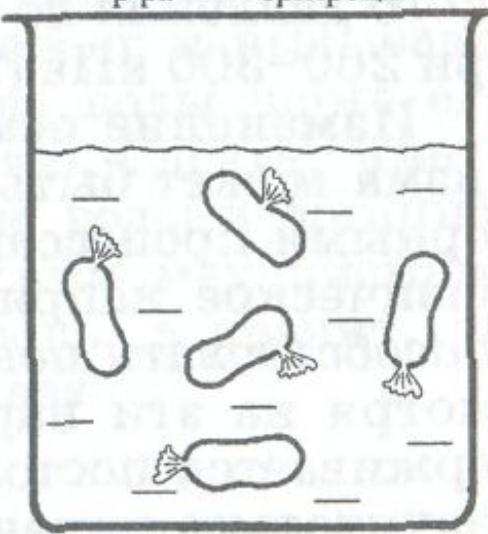
плазмолиз

б $\pi_{\text{р-ра}} > \pi_{\text{эритроцита}}$



гемолиз

в $\pi_{\text{р-ра}} < \pi_{\text{эритроцита}}$



Давление насыщенного пара над раствором

Давление пара, при котором при данной температуре в системе жидкость - пар наступает динамическое равновесие, характеризующееся равенством скоростей испарения и конденсации ($v_{\text{исп}} = v_{\text{конд}}$), называется **давлением насыщенного пара.**

Устанавливается динамическое физико-химическое равновесие, при котором число молекул, переходящих в единицу времени с единицы поверхности в пар (скорость испарения $v_{исп}$), равна числу молекул, возвращающихся из пара в жидкость (скорость конденсации $v_{конд}$)

$v_{исп} = v_{конд}^*$

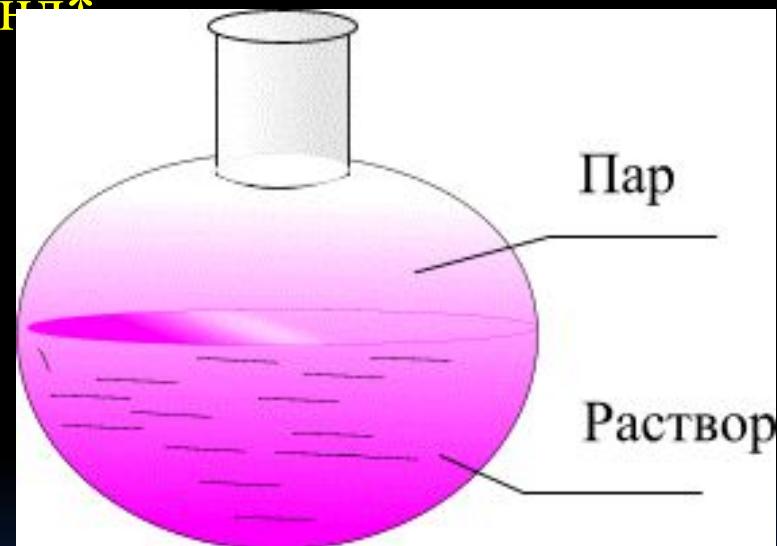
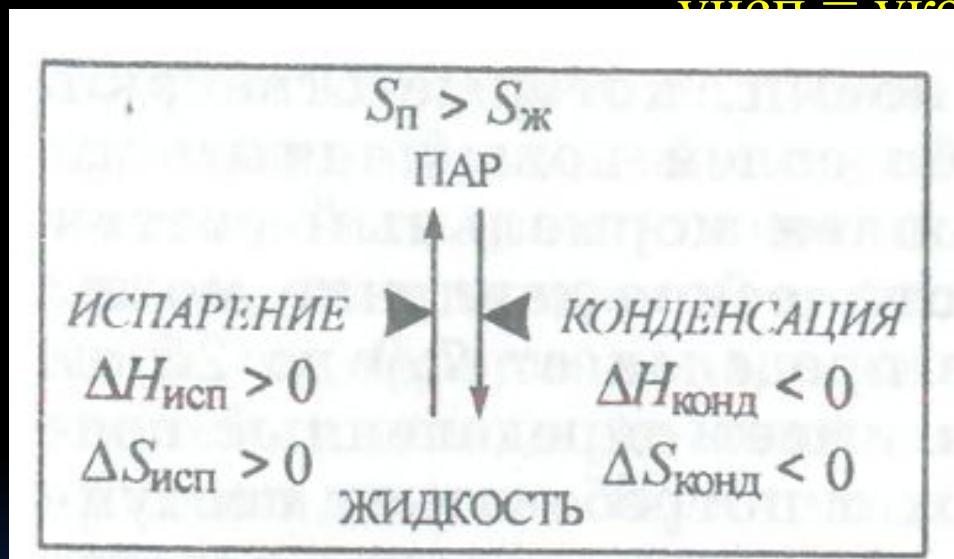
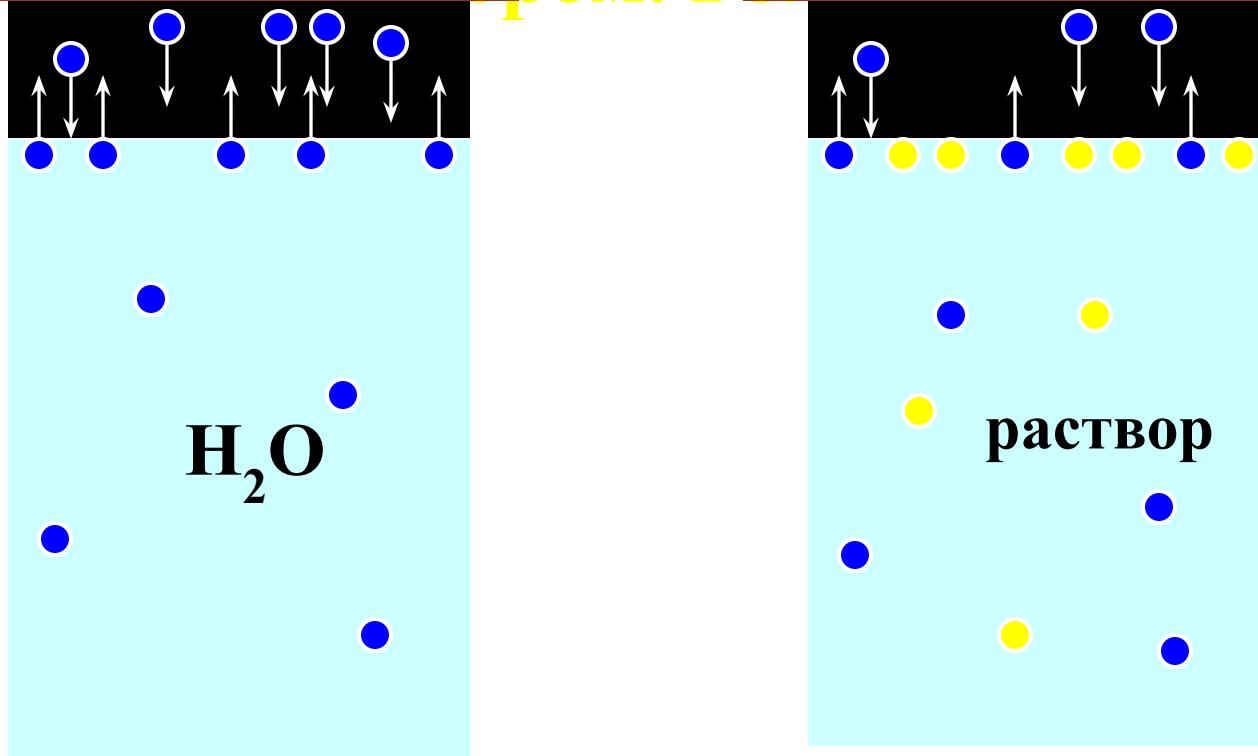


Схема равновесия
двухфазной системы
раствор - пар

Понижение давления насыщенного пара (ДНП)

над раствором. I закон Рауля

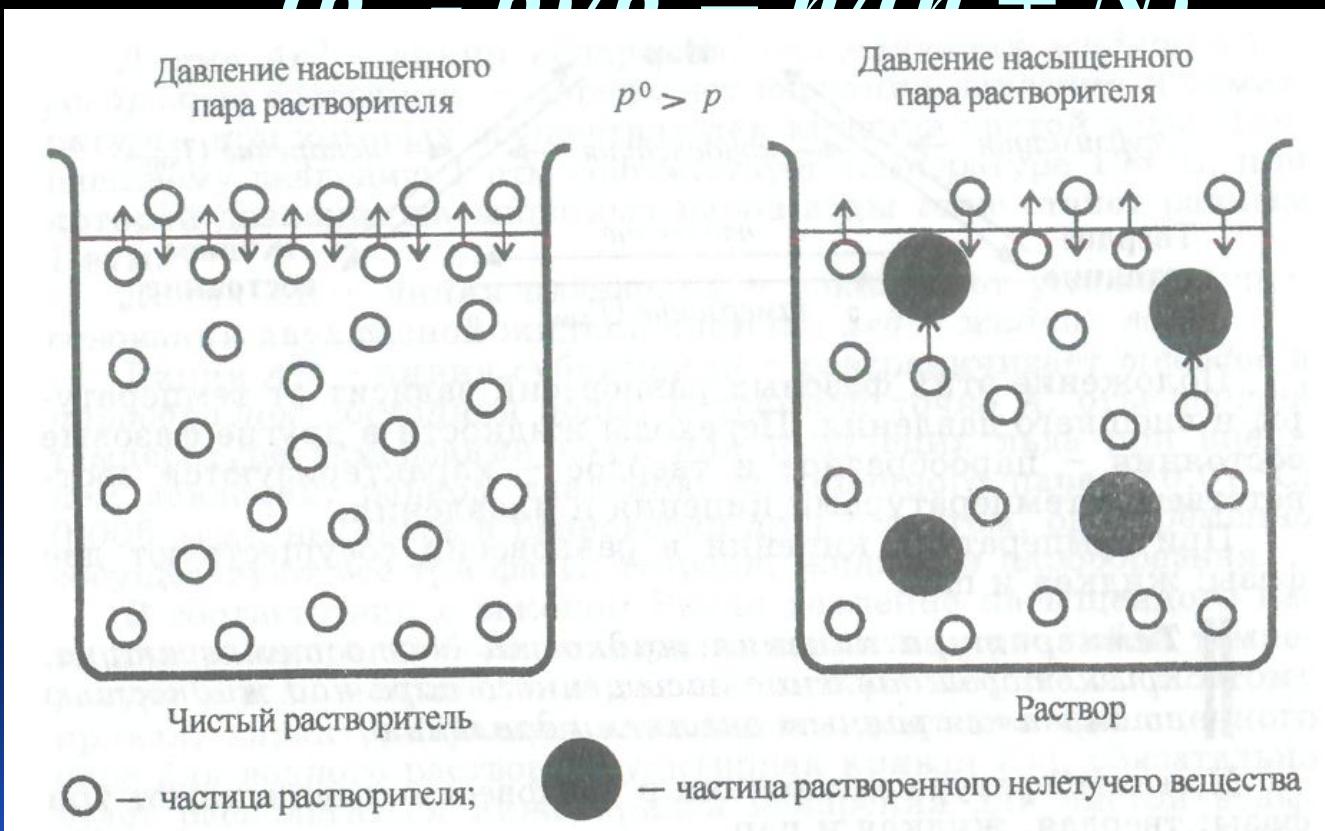


$$p_0 > p$$

Первый закон Рауля:

При постоянной температуре относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего вещества равно молярной доле растворенного вещества:

$$(p^0 - p)/p^0 = n/(n + N)$$



. Испарение чистого растворителя и испарение растворителя из раствора

Под стеклянный колпак ставят стакан с растворителем и другой стакан с таким же количеством раствором. Спустя некоторое время уровень жидкости в стакане с растворителем понижается, а уровень раствора повышается. Происходит перенос растворителя в стакан с раствором, что обусловлено более низким давлением пара

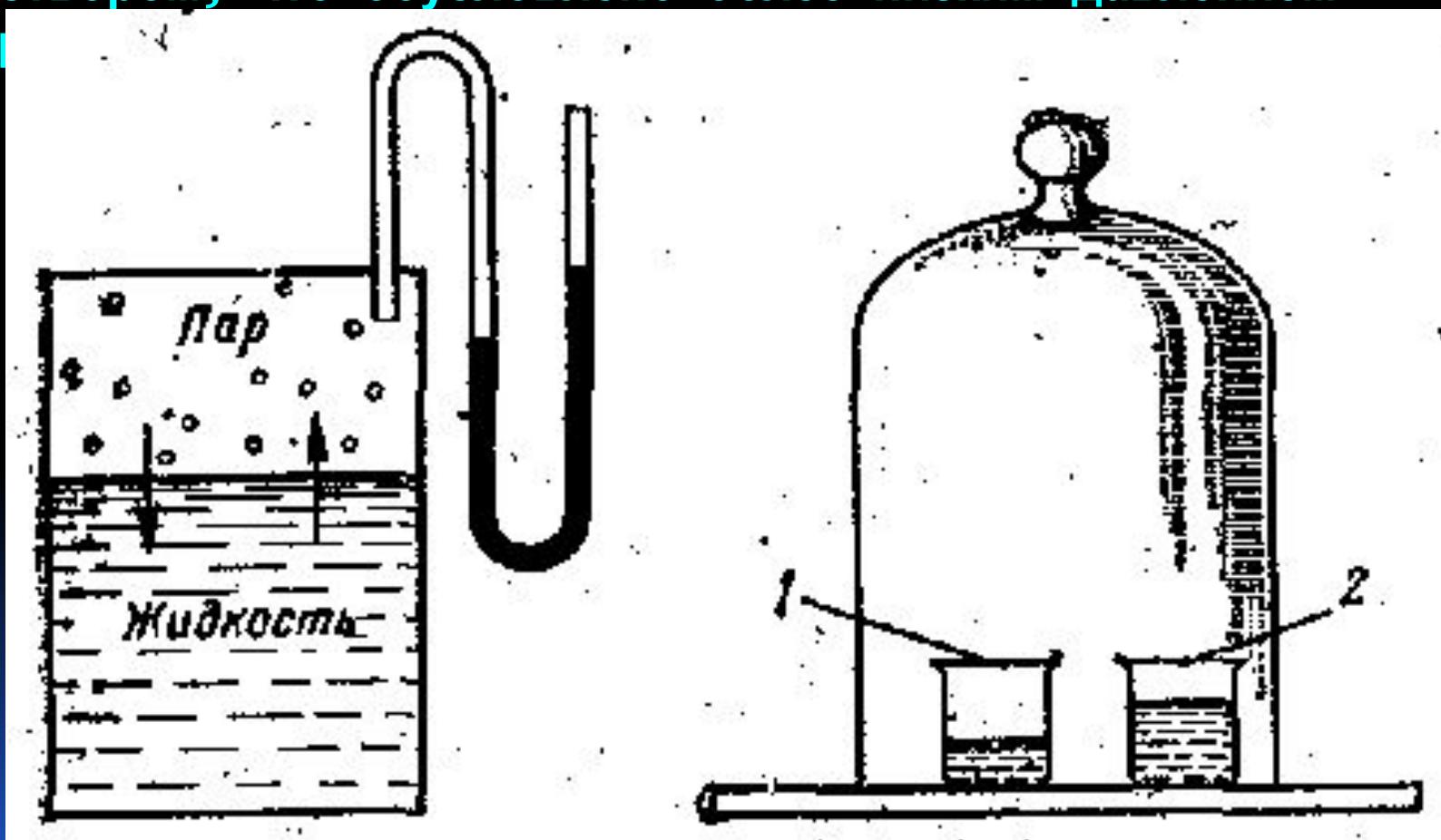


Схема измерения давления насыщенного пара

Положение фазовых равновесий зависит от температуры и внешнего давления.

Переходы жидкости в другие фазовые состояния - парообразное и твердое – характеризуются соответственно температурами кипения и плавления.



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

- *При температуре кипения в равновесии существуют две фазы: жидкая и пар.*

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

*При температуре замерзания в равновесии
существуют три фазы:
твердая, жидккая и пар.*

Второй закон Рауля:

Повышение температуры кипения или понижение температуры замерзания растворов нелетучих веществ прямо пропорционально молярной концентрации раствора:

$$\blacksquare \Delta T_{\text{зам}} = K \cdot C_m,$$

где K – криоскопическая постоянная растворителя;
 C_m – молярная концентрация раствора,
моль/1000г раств-ля.

$$\blacksquare \Delta T_{\text{кип}} = E \cdot C_m,$$

где E – эбулиоскопическая постоянная растворителя;
 C_m – молярная концентрация раствора,
моль/1000г раств-ля

Криоскопические и эбулиоскопические константы некоторых растворителей

Растворитель	E(кг·град/моль)	K(кг·град/моль)
Вода	0,52	1,86
Бензол	2,57	5,12
Уксусная кислота	3,1	5,12
Нитробензол	5,27	6,9

**Эбулиоскопия и криоскопия - это
методы, позволяющие
экспериментально определить
молярные массы растворенных веществ,
а также некоторые другие
характеристики растворов.**

$$\Delta t_{\text{кип}} = E_{\text{кип}} \cdot C_m = E_{\text{кип}} \cdot \frac{m \cdot 1000}{M \cdot A} ,$$

$$\text{отсюда } M = \frac{E_{\text{кип}} \cdot m \cdot 1000}{\Delta t_{\text{кип}} \cdot A} \text{ г/моль}$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{зам}} \cdot C_m = K_{\text{зам}} \cdot \frac{m \cdot 1000}{M \cdot A} ,$$

$$M = \frac{K_{\text{зам}} \cdot m \cdot 1000}{\Delta t_{\text{зам}} \cdot A} \text{ г/моль}$$

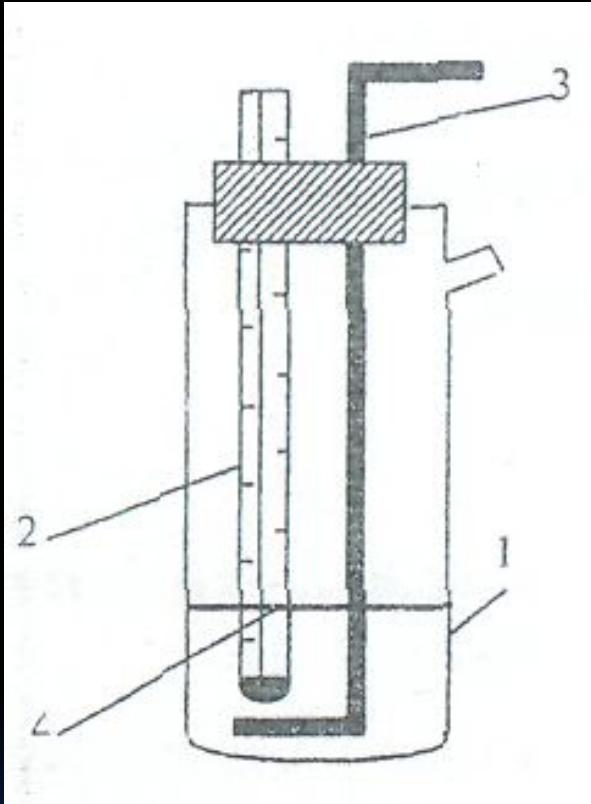
$$P_{\text{осм}} = CRT = \frac{m}{M \cdot V} RT ,$$

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{P \cdot V} \text{ г/моль}$$

$$\Delta P = P_0 \cdot \frac{n}{N+n} ,$$

$$M = \frac{(P_0 - \Delta P) \cdot m}{\Delta P \cdot N} \text{ г/моль}$$

Схема криоскопа



- 1 - пробирка с боковым отростком, плотно закрытая пробкой
- 2-термометр (шкала от-5 до+30°C, цена деления 0,1)
- 3- мешалка
- 4 - метка, показывающая уровень исследуемой жидкости

Для учета межмолекулярных взаимодействий в реальных растворах Вант-Гофф предложил использовать изотонический коэффициент i .

Для молекул растворенного вещества физический смысл изотонического коэффициента:

$$i = \frac{\text{число частиц растворенного вещества}}{\text{число частиц исходного вещества}}$$

Для растворов неэлектролитов, молекулы которых не диссоциируют и мало склонны к ассоциации, $i = 1$.

•Между α и i существует зависимость:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$

- При приготовлении физиологических растворов необходимо учитывать их осмотические свойства, поэтому их концентрацию выражают через **осмолярную концентрацию (осмолярность)**.

Осмолярная концентрация - суммарное молярное количество всех кинетически активных, т. е. способных к самостоятельному движению, частиц, содержащихся в 1 литре раствора, независимо от их формы, размера и природы.

Осмолярная концентрация раствора связана с его молярной концентрацией через изотонический коэффициент

$$C_{osm} = iC_{(X)}$$

Для сильных электролитов ($\alpha \approx 1$):

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



2 иона $\Rightarrow n=2, i=2$ при $\alpha = 1$



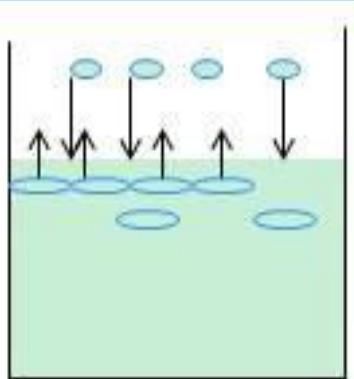
3 иона $\Rightarrow n=3, i=3$ при $\alpha = 1$

Коллигативные свойства

Вант-Гофф

Осмотическое давление

Давление пара над раствором



1 закон Рауля:

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} \text{ или } \frac{\Delta P}{P_0} = X_2.$$

Температуры кипения и
криSTALLизации растворов

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

– 2 закон Рауля.

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

E – эбулиоскопическая;
 K – криоскопическая постоянная
растворителя;
 C_m – моляльная концентрация раствора.

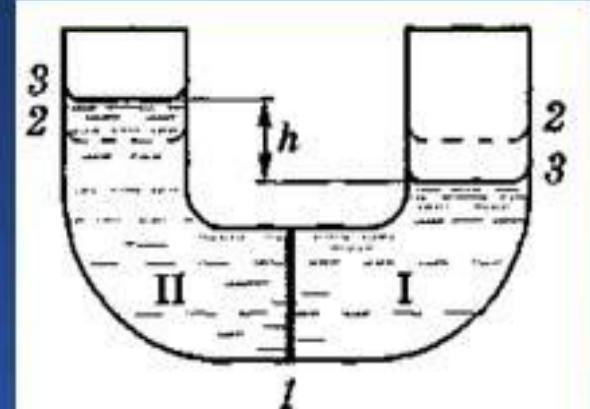


Схема возникновения осмоса:

1 – полупроницаемая перегородка;
2 – начальный уровень растворов
I и II ($C_{\text{II}} > C_{\text{I}}$); 3 – равновесный
уровень растворов.

$$P_{\text{осм}} = C_M \cdot R \cdot T.$$

Спасибо за внимание!