

Теоретический материал к видеолекции/разделу (конспект)

«Растворимость газов в жидкостях. Законы Дальтона, Генри, Сеченова. Растворимость газов в крови»

Раствор – гомогенная система переменного состава, состоящая из одного или нескольких компонентов. Растворитель – компонент, не изменяющий состав, взятый в избытке и в том же агрегатном состоянии, что и сам раствор. Растворенное вещество – компонент, взятый в недостатке и равномерно распределенный в виде молекул, ионов в растворителе.

Растворы являются одними из важнейших систем в природе. Они представлены как газовыми смесями, водно-солевыми и водно-газовыми системами, так и в виде полезных ископаемых, нефти, сапропелей, углей, руд и др.

Растворы образуются самопроизвольно при соприкосновении одного вещества с другим, то есть газа с газом или жидкостью, жидкости с жидкостью, твёрдого вещества с жидкостью. К газовым растворам относятся воздух, а также газы: природные, попутные нефтяных и газоконденсатных месторождений, вулканических извержений, нефтепереработки и нефтехимии, биохимических процессов и др. К жидким растворам относятся природные воды различной минерализации, растворы солей и кислот, сточные воды процессов нефтепереработки и нефтехимии, буровые растворы и др. Твёрдые растворы существуют в природе в виде ископаемых, а также могут быть получены в промышленности в виде металлических сплавов, строительных и полупроводниковых материалов. В технике используют растворы в электролизёрах для обеззараживания воды, питательные растворы для защиты растений. В строительстве широко применяют цементные и бетонные растворы, цветные растворы для комбинированных фактур и др. Растворы находят широкое распространение в промышленности при производстве химикатов и инсектицидов.

В катализе типичными гомогенными катализаторами являются кислоты и основания. Растворы применяются в медицине, лечебной практике, физиологии для изучения деятельности тканей.

Растворимость – это способность одного вещества растворяться в другом при заданных условиях. Количественно растворимость выражается коэффициентом растворимости s .

Коэффициент растворимости s показывает, какая максимальная масса вещества может растворяться в 100 г воды. Размерность [г/100г воды]. Например, $s = 45\text{г}/100\text{г H}_2\text{O}$. Это означает, что в 100 г H_2O содержится (максимально растворяется) 45 г вещества. Таким образом, коэффициент растворимости равен концентрации насыщенного раствора при данных температурных условиях. В том случае, когда концентрация растворенного вещества меньше коэффициента растворимости, мы имеем дело с ненасыщенными растворами. Иногда можно получить пересыщенные растворы, однако они неустойчивы и легко выделяют избыток вещества, превращаясь в насыщенные растворы.

Важнейшей характеристикой любого раствора является его концентрация. Концентрация раствора показывает, в каком соотношении находятся растворенное вещество и растворитель. Это соотношение может быть показано разными способами [Химия: Учебное пособие для студентов I курса стоматологического факультета. Брель А.К., Захарова Е.К. – Волгоград: Волгоградский государственный медицинский университет, 2021. – 324 с.]:

Массовая доля ω компонента раствора определяется как отношение массы данного компонента X , содержащегося в данной массе раствора, к массе всего раствора m .

Мольная доля χ компонента раствора равна отношению количества вещества данного компонента X к суммарному количеству вещества всех компонентов в растворе.

Объёмная доля φ компонента раствора определяется как отношение объёма данного компонента X к общему объёму раствора V .

Молярность (молярная концентрация) C или C_m определяется как отношение количества растворённого вещества X , моль к объёму раствора V .

Нормальность C_n определяется как отношение количества эквивалентов растворённого вещества X к объёму раствора V .

Титр T показывает, сколько граммов растворённого вещества X содержится в 1 мл или в 1 см³ раствора.

Моляльность раствора C_m (b) показывает количество растворённого вещества X в 1 кг растворителя.

Растворимость газов в жидкостях

Газы обладают ограниченной растворимостью в жидкостях, для каждого газа в данной жидкости существует свой предел растворимости.

Растворимость газов в жидкостях зависит от:

- природы газа и жидкости (наибольшее влияние)
- давления
- температуры
- концентрации растворенных в жидкости веществ (особенно сильно влияет на растворимость газов концентрация электролитов).

Например: В 1 л воды при $t = 18^\circ\text{C}$ и $p = 1$ атм растворяется 0,017 л азота, 748,8 л аммиака или 427,8 л хлороводорода. Аномально высокая растворимость газов в жидкостях обычно обуславливается их специфическим взаимодействием с растворителем – образованием химического соединения (для аммиака) или диссоциацией в растворе на ионы (для хлороводорода). Газы, молекулы которых неполярны, растворяются, как правило, лучше в неполярных жидкостях – и наоборот.

Растворимость смеси идеальных газов подчиняется закону Дальтона: растворимость каждого из компонентов газовой смеси при постоянной температуре пропорциональна парциальному давлению компонента над жидкостью и не зависит от общего давления смеси и индивидуальности других компонентов.

Закон Дальтона о суммарном давлении смеси газов: давление смеси химически не взаимодействующих идеальных газов равно сумме их парциальных давлений:

$$P_{\text{общ}} = \sum P_i = P_1 + P_2 + \dots + P_n$$

Под парциальным давлением компонента понимают долю давления компонента от общего давления газовой смеси: $P_i/P_{\text{общ}}$

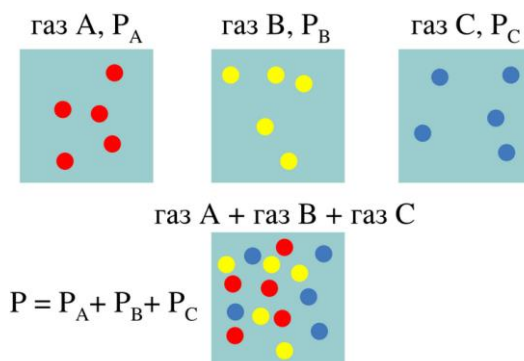
Парциальное давление компонента рассчитывают по формуле:

$$P_i = P_{\text{общ}} \times X_i,$$

где P_i – парциальное давление компонента X_i ;

$P_{\text{общ}}$ – общее давление газовой смеси;

X_i – мольная доля i -ого компонента.



Закон о суммарном давлении газовой смеси очень точно соблюдается при крайне низких показателях давления. Тогда наблюдается среднее расстояние между молекулами газа большего размера, чем они сами. Так взаимодействие молекул сводится практически к нулю. При обычных малых давлениях закон о суммарном давлении соблюдается приближенно. В случае высокого давления можно говорить о большом отклонении от данного закона.

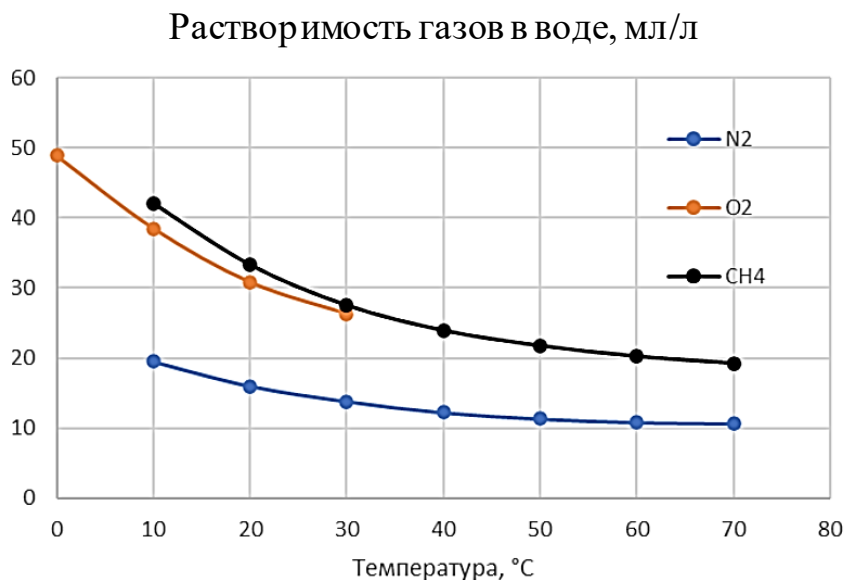
Закон Дальтона не будет работать, если на газовую смесь оказывается воздействие при помощи высокой температуры или же высокого давления. При таких обстоятельствах газы в сосуде могут начать вступать во взаимодействие друг с другом.

Следствием из закона Дальтона будет такое утверждение: количество молекул каждого элемента смеси будет воздействовать на стенки сосуда, причем неважно, какое количество элементов находится в газовой смеси.

Значит, общее давление всех газов в газовой смеси будет воздействием всех молекул, которые содержатся в сосуде.

Закон Генри

Растворение газов в жидкостях почти всегда сопровождается выделением теплоты. Поэтому растворимость газов с повышением температуры согласно принципу Ле-Шателье понижается:



Эту закономерность часто используют для удаления растворенных газов из воды (например, CO₂) кипячением.

Иногда растворение газа сопровождается поглощением теплоты (например, растворение благородных газов в некоторых органических растворителях). В этом случае повышение температуры увеличивает растворимость газа. Газ не растворяется в жидкости беспредельно. При некоторой концентрации газа X устанавливается равновесие: $X_{(г)} \leftrightarrow X_{(р)}$.

При растворении газа в жидкости происходит значительное уменьшение объема системы. Поэтому повышение давления согласно принципу Ле-Шателье должно приводить к смещению равновесия вправо, то есть к увеличению растворимости газа. Если газ малорастворим в данной жидкости и давление невелико, то растворимость газа пропорциональна его давлению.

Эта зависимость выражается **законом Генри (1803 г.): количество газа, растворенного при данной температуре в определенном объеме жидкости, при равновесии прямо пропорционально давлению газа.**

Закон Генри может быть записан в следующей форме:

$$C = K_H \times P$$

где C – молярная концентрация газа в насыщенном растворе, моль/л;

P – парциальное давление газа над раствором, Па;

K_H – константа Генри, моль $\times$ л $^{-1} \times$ Па $^{-1}$.

Константа Генри зависит от природы газа, растворителя и температуры.

Закон Генри справедлив лишь для сравнительно разбавленных растворов, при невысоких давлениях и отсутствии химического взаимодействия между молекулами растворяемого газа и растворителем, то есть, когда газы можно считать идеальными.

Идеальный газ – теоретическая модель, которая описывает поведение реальных газов. Молекулы в статике не соприкасаются у таких газов. Они начинают взаимодействовать только в случае столкновения друг с другом или стенками сосуда, в котором находятся.

Закон Генри является частным случаем общего закона Дальтона.

По величинам растворимости газы подразделяют на 3 группы:

	Примеры газов	Значения константы Генри
Плохо растворимые газы	H ₂ , O ₂ , He и другие благородные газы, N ₂ , CH ₄ и его гомологи	10 ⁻³ – 10 ⁻⁴
Хорошо растворимые газы (образуют слабые кислоты, которые диссоциируют в растворе)	CO ₂ , H ₂ S	~ 10 ⁻²
Кислые газы (в воде диссоциируют на ионы)	HCl, HF, SO ₂	> 1

Растворимость газов в жидкостях существенно зависит от температуры (уравнение Клайперона – Клаузиуса):

$$\frac{X_1}{X_2} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

где X – мольная доля газа в растворе; ΔH – тепловой эффект растворения 1 моля газа в его насыщенном растворе, R – газовая постоянная.

При растворении газа в жидкости выделяется теплота ($\Delta H < 0$), поэтому с повышением температуры растворимость уменьшается.

Зависимость растворимости газов от концентрации электролитов в жидкости выражается **законом Сеченова: растворимость газов в жидкостях в присутствии электролитов понижается, происходит высаливание газов.**

Уравнение Сеченова:

$$\lg \frac{S_{\text{вода}}}{S_{\text{эл}}} = k \cdot c_{\text{эл}}$$

где $S_{\text{вода}}$ – растворимость газа в чистой воде,

$S_{\text{эл}}$ – растворимость газа в растворе электролита,

$c_{\text{эл}}$ – концентрация электролита в данном растворе,

k – коэффициент Сеченова, индивидуальный для газа.

Для большинства газов коэффициент близок к 0,1 (у неполярных газов больше). С повышением температуры 100°C величины коэффициента Сеченова постепенно уменьшаются, а затем начинают расти.

Для хорошо растворимых и кислых газов зависимость от солености раствора имеет сложный характер вследствие взаимодействия продуктов растворения с веществом раствора.

Растворимость газов в крови

Полное исследование газов крови человека было впервые проведено И.М. Сеченовым (1859). Газы крови состоят из газов, поступающих из окружающей среды, и газов, образующихся в организме; они поступают в кровь и выделяются из неё путём диффузии. Содержание каждого из растворённых газов в артериальной крови определяется его парциальным давлением в альвеолярном воздухе и коэффициентом его растворимости в крови. Наиболее важны кислород и углекислый газ, которые находятся в крови в растворённом и в связанном виде. Они образуют легко распадающиеся соединения: CO_2 идёт на образование солей, входящих в буферные системы крови, кислород, соединяясь с гемоглобином, образует оксигемоглобин. В

результате газообмена содержание газов в венозной и артериальной крови различно.

Содержание газов в крови человека в норме

Газ	Кровь артериальная			Кровь венозная		
	Парциальное давление, мм рт. ст.	Содержание в % (объёмн.)		Парциальное давление, мм рт. ст.	Содержание в % (объёмн.)	
		В раствор. виде	В связан. виде		В раствор. виде	В связан. виде
Кислород	90-100	0,28	18-20	35-45	0,12	12-15
Углекислый газ	37-41	2,5-2,6	44-48	42-47	2,8-3,0	48-53
Азот	560-580	1	0	560-580	1	0
Прочие газы	—	следы	следы	следы	—	следы

При значительном изменении давления воздуха (например, в горах, в кессонах) парциальное давление O_2 и N_2 резко меняется, что может вызвать кислородное голодание, декомпрессионные заболевания и др. нарушения.

Всякая живая клетка окружена мембраной, которая служит для защиты и регуляции внутриклеточной среды. Вещества проходят через мембраны по двум основным механизмам: путем обычной диффузии (пассивный транспорт) и энергетически активированного переноса (активный транспорт).

Внутренний слой мембраны состоит из углеводородных цепей. Поэтому многие небольшие нейтральные молекулы и неполярные молекулы НМС растворимы в этом слое и могут проходить через мембрану путем обычной диффузии по градиенту концентрации. Такой транспорт веществ называется пассивным.

Диффузия играет большую роль в процессе насыщения крови кислородом в легких. Вследствие большой разветвленности поверхность альвеол легких велика ($\sim 80 \text{ м}^2$), поэтому кислород активно растворяется в плазме и попадает в эритроциты. Венозная кровь обеднена кислородом — концентрация кислорода в венозной крови стремится к нулю. Следовательно,

градиент концентрации кислорода между атмосферой и кровью, поступающей в легкие, высокий, что приводит к активному поглощению (по закону Фика).

Перенос веществ из области с меньшей концентрацией в область с большей концентрацией против градиента называется активным транспортом. Такой процесс не может идти самопроизвольно и требует энергетических затрат. Источником энергии является экзоэргоническая реакция гидролиза бионеорганического соединения – аденозинтрифосфата (АТФ).

Устойчивое стационарное распределение концентраций ионов К внутри и вне клетки достигается, когда поток ионов К через мембрану внутрь клетки становится равным потоку ионов К из клетки, возникающему вследствие пассивной диффузии. Аналогично достигается распределение (ионный гомеостаз) и для ионов Na, только активный транспорт и компенсирующая пассивная диффузия ионов направлены противоположно соответствующим потокам ионов К.

Процесс диффузии находит широкое применение в медицине. Так, например, метод диализа, основанный на избирательности диффузии низкомолекулярных веществ через полупроницаемую мембрану вдоль градиента концентрации, используется в клинической практике при создании аппарата «искусственная почка». Частицы ВМС не проходят через полупроницаемую мембрану, поэтому биологические жидкости (например, плазму крови) можно методом диализа очистить от вредных низкомолекулярных веществ – «шлаков» (мочевины, мочевой кислоты, билирубина, аминов, избытка ионов К), накапливающихся при различных заболеваниях. При очистке кровь больного, отведенная из вены, поступает в специальные камеры с полупроницаемыми мембранами, через которые НМС могут диффундировать и удаляться из плазмы.