

Растворы.

Коллигативные свойства растворов

Давление насыщенного пара.

Изменения температур кипения и замерзания.

Осмотическое давление.

Скорость диффузии.

Раствор – гомогенная (однородная) система переменного состава, состоящая из двух и более независимых компонентов (**отдельные атомы, молекулы, и ионы**) и продуктов их взаимодействия.

Компоненты раствора

- растворитель
- растворенные вещества
- продукты их взаимодействия

Растворитель- компонент, агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора.

При одинаковых агрегатных состояниях компонентов **растворителем считают то вещество, содержание которого в растворе больше.**

Растворенное вещество- компонент, молекулы или ионы которого равномерно распределены в объеме растворителя.



Типы растворов

- твердые, **жидкие** и газовые смеси;
- водные и неводные;
- разбавленные, концентрированные;
- электролитов, неэлектролитов;
- низкомолекулярных соединений, высокомолекулярных соединений.

Жидкие водные растворы

Растворы
низкомолекулярных
соединений, $M < 5000$ г/моль

Растворы
высокомолекулярных
соединений, $M < 5000$ г/моль

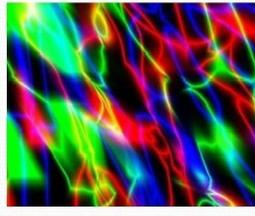
состоянию

Растворы

жидкие

твердые

газообразные



По размеру частиц:

Истинный раствор – однофазная система, образованная не менее чем двумя компонентами (т.е. компоненты равномерно распределены в системе на уровне атомов, молекул или ионов)



Коллоидный раствор – тонкодисперсная (гетерогенная) система с размерами частиц от 500 до 1 нм

при пропускании через него луча света образуется светящаяся дорожка – конус



Эмульсия – дисперсная система, состоящая из микроскопических капель жидкости (дисперсной фазы), распределенных в другой жидкости (дисперсионной среде)

Суспензия или взвесь – это грубодисперсная система с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой



Свойства растворов

Зависящие от природы растворенных веществ



- электропроводность
- **КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА**

Зависящие от числа частиц в растворе (коллигативные)



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



Коллигативные свойства растворов – это свойства, которые зависят от числа частиц растворенного в веществе и не зависят от его природы:

1. Понижение давления насыщенного пара (**ДНП**) над раствором
2. Понижение температуры замерзания раствора (**Δt_z**) и повышение температуры кипения раствора (**Δt_k**)
3. Осмотическое давление (**π**).
4. Скорость диффузии (**D**).

1. Понижение давления пара растворителя: (нелетучее вещество в летучем растворителе)



Рауль Франсуа
(10.05.1830 – 1.06.1901)

Основное направление научных исследований – химия растворов. Его имя связано главным образом с созданием основ криоскопии. Открыл носящий его имя закон о понижении давления пара растворителя. Сконструировал газовую горелку.

Закон Рауля:

а) Парциальное давление насыщенного пара данного компонента над раствором прямо пропорционально его мольной доле:

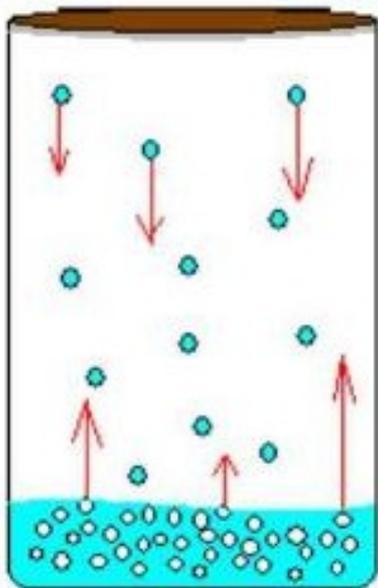
$$P = P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} \cdot N_{\text{H}_2\text{O}}$$

б) Относительное понижение давления растворителя равно мольной доле растворенного вещества.

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - P}{P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}} = N_A$$

Насыщенный пар – газовая фаза равновесной системы

«жидкость-газ», т. е. пар, находящийся в равновесии (скорость испарения равна скорости конденсации) со своей жидкостью.



Число молекул, в единицу времени вылетающих с поверхности жидкости (испаряющихся), равно числу молекул, оседающих на поверхности жидкости из пара (конденсирующихся).

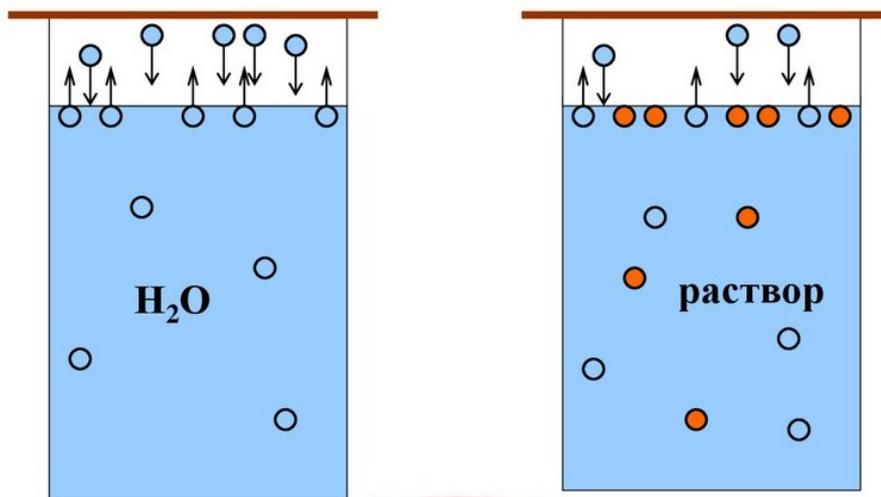
$\uparrow t \quad \uparrow p_0$

H_2O :

$0^\circ C - 4,6 \text{ мм рт. ст.}$

$20^\circ C - 17,4 \text{ мм рт. ст.}$

$100^\circ C - 760 \text{ мм рт. ст.}$

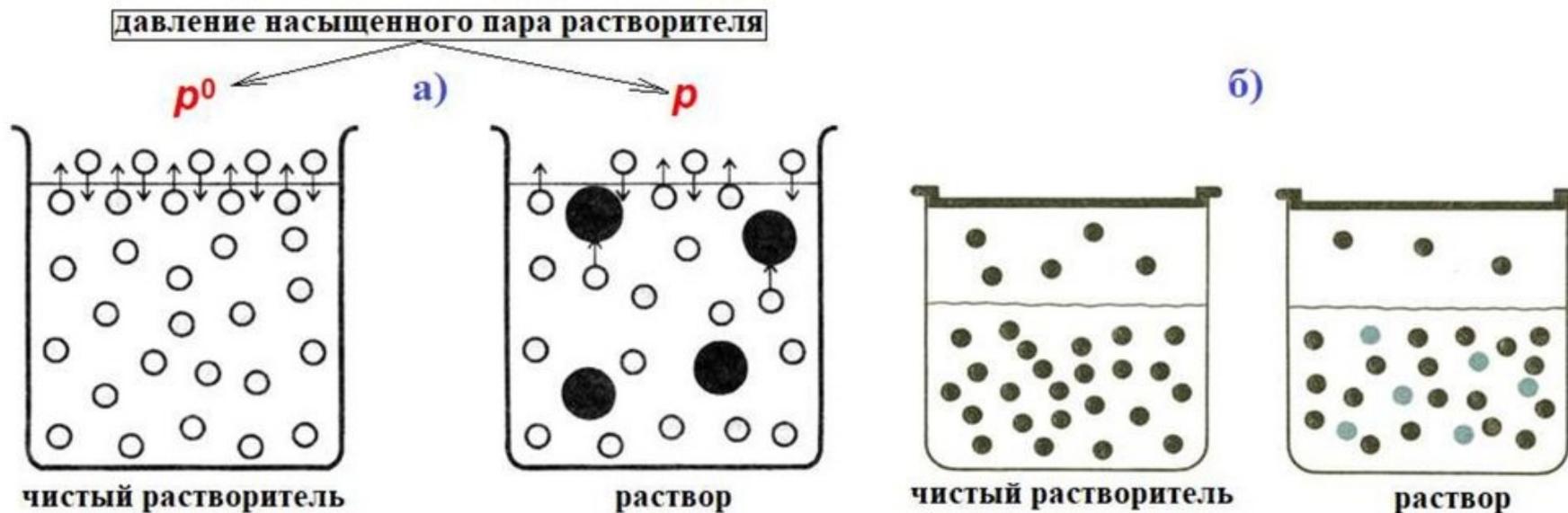


$p_0 > p$

$p_0 = p_{\text{атм.}}$ жидкость закипает

Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором относительно чистого растворителя.

Причины понижения давления насыщенного пара – уменьшение
а) поверхности испарения; б) содержания растворителя



Понижение давления насыщенного пара (ДНП) над раствором. I закон Рауля

Относительное понижение ДНП растворителя над раствором нелетучего неэлектролита равно молярной доле растворенного вещества.

Математическое выражение закона:

$$\frac{P^{\circ} - P}{P^{\circ}} = \frac{n}{n + N}, \text{ где}$$

P° – давление пара над чистым растворителем, Па;

P – давление пара растворителя над раствором нелетучего вещества, Па;

$P^{\circ} - P$ – абсолютное понижение давления пара над раствором;

$\frac{P^{\circ} - P}{P^{\circ}}$ – относительное понижение давления пара над раствором;

n – число моль растворенного вещества;

N – число моль растворителя;

$\frac{n}{n + N}$ – молярная доля растворенного вещества.

Для растворов электролитов в уравнение Рауля вводится изотонический коэффициент Вант-Гоффа.

$$\frac{P^o - P}{P^o} = \frac{i \cdot n}{i \cdot n + N}$$

$$i = \frac{N_i}{N_0}, \text{ где}$$

N_i – число частиц в растворе,

N_0 – число частиц, подвергшихся диссоциации.

Например, $\text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}^{+3} + 3\text{Cl}^-$, $i = 4/1 = 4$

Для растворов неэлектролитов $N_i = N_0$, тогда $i = 1$.

Для растворов электролитов $N_i > N_0$, тогда $i > 1$.

Следствия из закона Рауля

1. Повышение температуры кипения разбавленных растворов неэлектролитов по сравнению с чистым растворителем прямо пропорционально моляльной концентрации вещества в растворе.

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

$K_{\text{э}}$ – эбуллиоскопическая постоянная растворителя, численно равная повышению температуры кипения одномоляльного раствора, коэффициент пропорциональности, кг·К/моль;

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

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

Причина повышения температуры кипения – в растворе содержание растворителя меньше чем в чистом растворителе, поэтому, чтобы давление насыщенного пара растворителя над раствором достигло внешнего (атмосферного) давления, нужна более высокая температура.



2. Понижение температуры замерзания разбавленных растворов неэлектролитов по сравнению с чистым растворителем прямо пропорционально молярной концентрации вещества в растворе.

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_3 \cdot b(x), \text{ где}$$

K_3 – криоскопическая постоянная растворителя, численно равная понижению температуры замерзания одномолярного раствора, коэффициент пропорциональности, кг·К/моль;

$b(x)$ – молярная концентрация, моль/кг.

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

Причина понижения температуры замерзания – в присутствии растворенного вещества молекулам растворителя сложнее образовать гомогенные кристаллы твердой фазы.



Эбуллиометрические и криоскопические константы *зависят* только от природы растворителя и *не зависят* от природы растворенного вещества (идеальные растворы).

Следствия из закона Рауля для растворов электролитов с поправкой на изотонический коэффициент имеет вид:

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

$$\Delta T_{зам} = i \cdot K_3 \cdot b(x)$$

Следствия из закона Рауля применяют в физико-химических методах исследования.

Эбулиоскопия (от лат. *ebulio* – вскипаю) – физико-химический метод исследования, основанный на измерении повышения температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя.

Эти методы используются для определения:

1. Значения криоскопической константы для веществ с известной молекулярной массой.
2. Моляльной концентрации растворов.
3. Молярной массы вещества.
4. Степени диссоциации разбавленных растворов электролитов.
5. Активности растворителя и растворенного вещества и других величин.

$$M = \frac{m(B) \cdot K_k}{\Delta T_{\text{зам}} \cdot m(\text{р-ля})} = \frac{m(B) \cdot K_s}{\Delta T_{\text{кип}} \cdot m(\text{р-ля})},$$

где $m(B)$ – масса В, г; $m(\text{р-ля})$ – масса растворителя, кг.

Криоскопия – физико-химический метод исследования, основанный на измерении разности между температурой замерзания раствора и чистого растворителя.

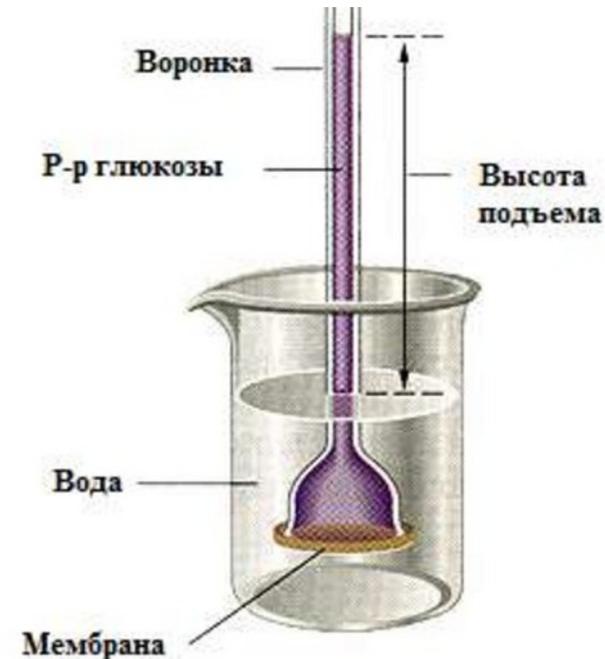
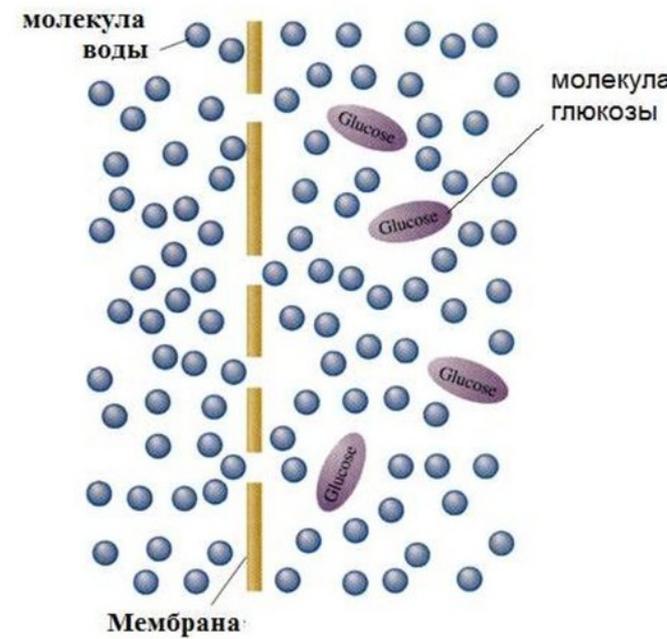


Осмоз и осмотическое давление.

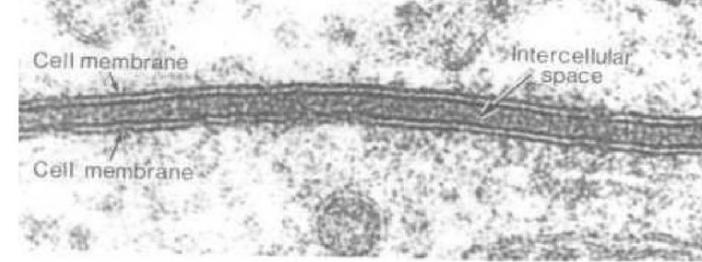
Осмоз – самопроизвольная диффузия молекул растворителей через **полупроницаемую мембрану** (перегородку), разделяющую раствор и чистый растворитель (или два раствора с разными концентрациями). **Полупроницаемость** заключается в том, что мембрана пропускает молекулы растворителя, но задерживает частицы растворенного вещества.

Причина осмоса – стремление системы к выравниванию содержания растворителя.

Осмотическое давление раствора $p_{осм}$ (π) – минимальное давление, которое нужно приложить со стороны раствора к мембране, разделяющей раствор и чистый растворитель, чтобы осмос прекратился.



Полупроницаемые мембраны – мембраны, избирательно пропускающие через свои поры частицы только определенных размеров, т.е. мембраны обладают селективностью действия.

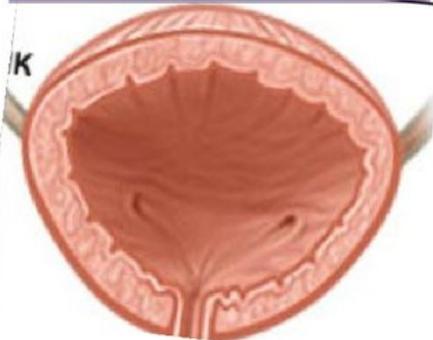


Мембраны животного происхождения свободно пропускают неорганические ионы и низкомолекулярные вещества, а задерживают высокомолекулярные структуры белков, пептидов, гликогена.

Мембраны

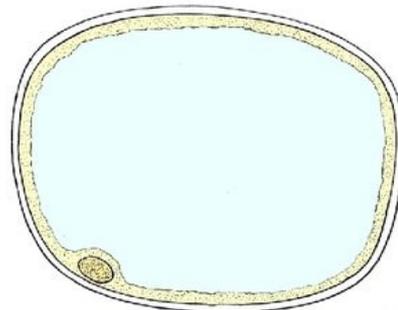
Животного происхождения

стенки кишечника, мочевого пузыря



Растительного происхождения

клетки растительных тканей



Искусственного происхождения

целлофан, алюмосиликатные смолы



!!!Осмотическое давление обозначают буквой π и выражают в кПа или в атм.

С точки зрения термодинамики движущей силой осмоса является стремление системы к выравниванию свойств, в данном случае концентрации, по обе стороны мембраны.

При этом энтропия системы возрастает, энергия Гиббса уменьшается, химические потенциалы выравниваются, поэтому **осмос – самопроизвольный процесс.**

Закон Вант-Гоффа – для определения π :

Осмотическое давление прямо пропорционально молярной концентрации раствора и абсолютной температуре:

$$\pi = R * C(x) * T$$

R – газовая постоянная = 8,31 кПа * л/моль * К или 0,083 атм * л/моль * К

T – абсолютная температура по К ($C^{\circ} + 273$);

C(x) – молярная концентрация (моль/л) – количество моль растворенного вещества в 1 л раствора.

$$C(x) = \frac{m_{\text{вещ-ва}}}{M_{\text{вещ-ва}} * V_{\text{р-ра}} (\text{л})} \quad (\text{МОЛЬ/Л})$$

На практике π определяют по Δt_3 раствора ($C(x) \approx C_m$):

$$\pi = \frac{R * T * \Delta t_3}{K_3}$$

Для расчета осмотического давления растворов электролитов вводят изотонический коэффициент Вант-Гоффа:

$$\pi = i \cdot C(x)RT$$

Осмотическое давление в растворе электролита зависит от силы электролита, т.е. от степени его диссоциации, состава молекулы, температуры и концентрации вещества в растворе.

В растворах высокомолекулярных веществ осмотическое давление рассчитывают по уравнению Галлера:

$$\pi = \frac{C_{BMB}}{M_{BMB}} \cdot RT + bC_{BMB}^2, \text{ где}$$

C_{BMB} – весовая концентрация полимера, г/м³

M_{BMB} – молярная масса ВМВ, г/м

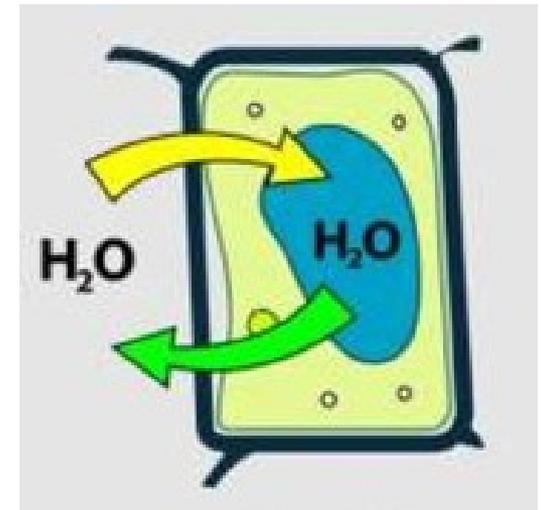
b – коэффициент, учитывающий особенности гомологического ряда полимера (формулу, гибкость, размеры, природу макромолекул).

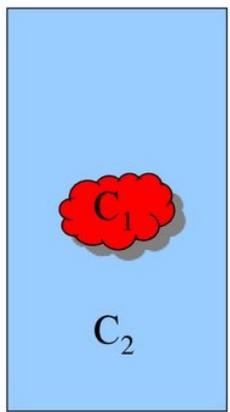
Если C_{BMB} невелика, то слагаемое $bC_{BMB}^2 \rightarrow 0$, тогда уравнение Галлера переходит в уравнение Вант-Гоффа.

Биологическая роль осмоса

Осмоз играет огромную роль в организме. Благодаря осмосу, регулируется поступление воды в клетку и межклеточные структуры. Благодаря осмосу, происходит усвоение питательных веществ и выведение продуктов жизнедеятельности.

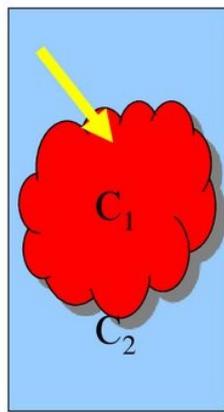
- упругость, тургор клеток
- эластичность тканей, форма органов
- усвоение пищи, образование лимфы, мочи, кала
- действие лекарств
- За счет осмоса вода в организме распределяется между кровью, тканями, клетками.





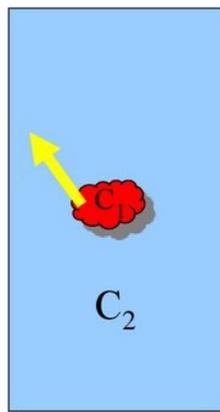
$$C_1 = C_2$$

изо-



$$C_1 > C_2$$

гипо-



$$C_1 < C_2$$

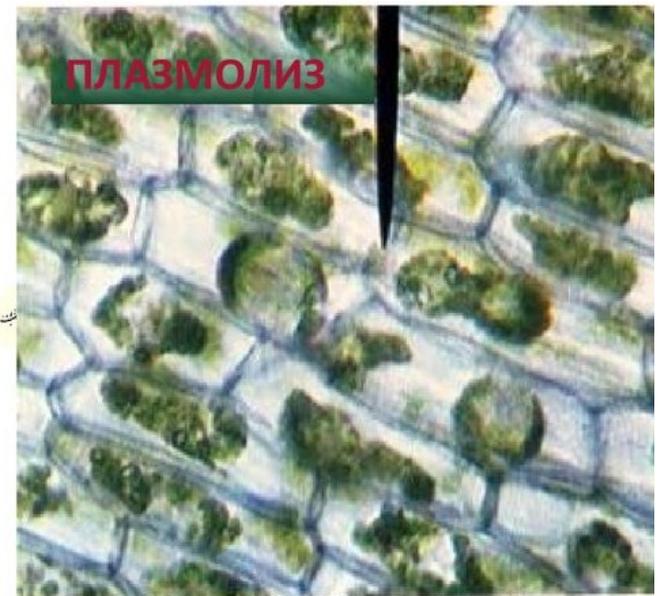
гипер-

Осмоз в клетках животного происхождения

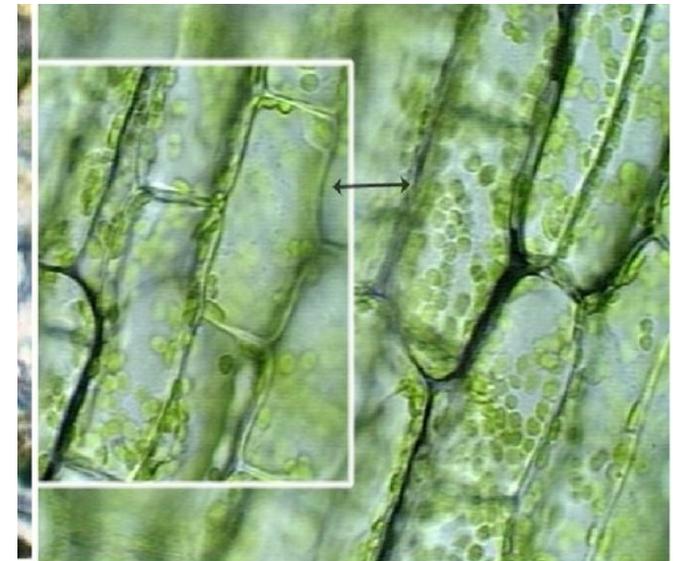
Если живую клетку поместить в изотонический раствор, то клетка сохраняет свой размер и нормально функционирует.

Гемолиз – явление набухания и разрыва клеток эритроцитов в гипотоническом растворе. Идет осмос воды в клетки. Клетка набухает, оболочка разрывается. Растворы, у которых π меньше, чем у $\pi_{\text{ПЛАЗМЫ}}$, называются *гипотоническими*.

Плазмолиз – явление сжатия, высушивания клеток в гипертоническом растворе. Идет осмос воды из клетки в раствор, где π больше. Растворы, у которых π больше, чем у $\pi_{\text{ПЛАЗМЫ}}$, называются *гипертоническими*.



Гипертонический раствор



Гипотонический раствор

Изотонические – растворы с одинаковым изотоническим давлением.

Физиологические растворы

0,89 %-ный (0,15 M) раствор NaCl и **5 %-ный (0,3 M) раствор глюкозы** являются изотоническими по отношению к крови.

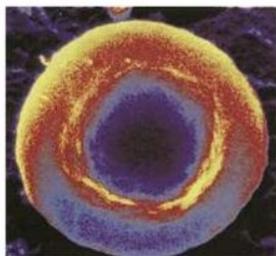
Истинно физиологическими считаются растворы, включающие соли, белки и другие вещества в пропорциях, соответствующих их содержанию в крови человека, и используемые в аппарате «искусственная почка».

Гипертонический – раствор с бóльшим осмотическим давлением, чем у данного.

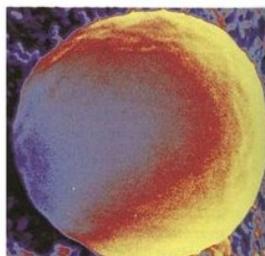
Гипотонический – раствор с мéньшим осмотическим давлением, чем у данного.

Изоосмия – постоянство осмотического давления физиологических сред (фундаментальное физико-химическое требование гомеостаза).

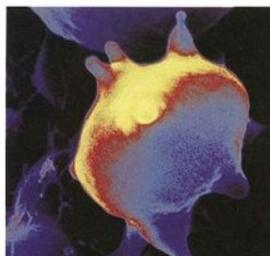
0,9 %-ный
раствор NaCl
(изотонический
раствор)



0,3 %-ный
раствор NaCl
(гипотонический
раствор)



1,2 %-ный
раствор NaCl
(гипертонический
раствор)



Изотонические



Гипертонические



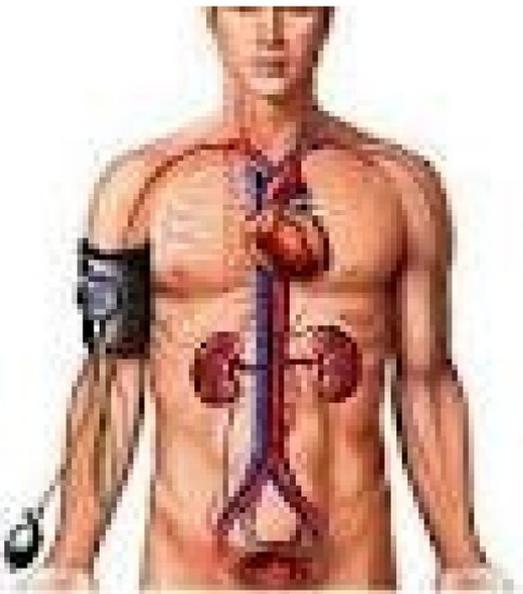
Гипотонические



Часть осмотического давления крови, обусловленное присутствием в ней высокомолекулярных веществ (главным образом, белков), называют онкотическим давлением.

Онкотическое давление составляет примерно 0,5% от величины осмотического давления крови и равно 2,5-3,9 кПа. Оно играет важную физиологическую роль.

Если при снижении концентрации белка онкотическое давление уменьшается, молекулы воды устремляются в сторону большего давления, то есть в ткани, что приводит к возникновению отеков.



Осмотический гомеостаз регулируется работой органов дыхания, отделения пота, но главным образом работой почек.

Отеки делятся на «голодные» (когда организм не получает в достаточном количестве белков с пищей) и «почечные» (когда часть белков вследствие дисфункции почек теряется с мочой).

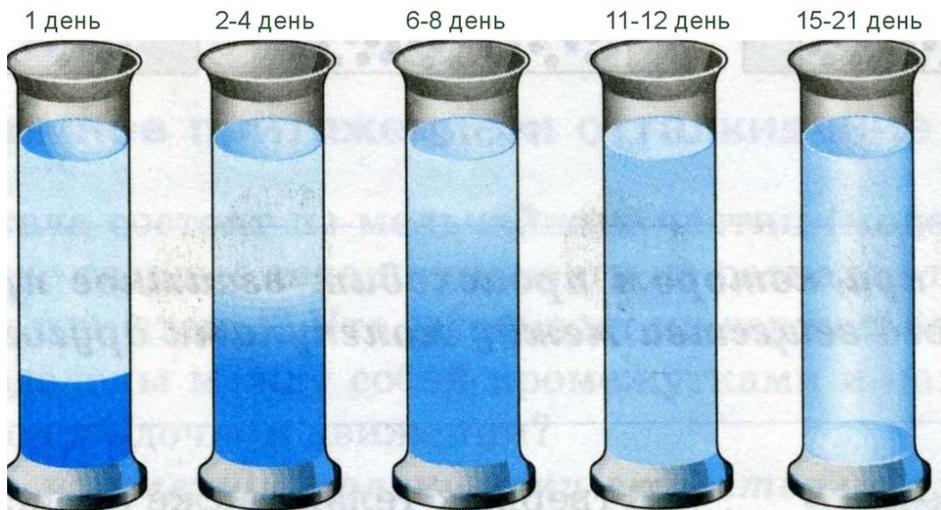


Диффузия

Диффузия –
процесс
самопроизвольного
выравнивания
концентраций
веществ в растворе.



Перемешивание раствора медного купороса и воды



*Диффузия — взаимное
проникновение молекул одного вещества
между молекулами другого.*

Диффузия всегда идет из области с большей
концентрации в сторону меньшей. При этом
энтропия (мера беспорядка) всегда увеличивается.



В газах скорость диффузии всегда меньше,
что связано с большим расстоянием между
молекулами и малой вязкостью растворов в
газообразном агрегатном состоянии.



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

$$\Delta C = C_2 - C_1$$

$$\Delta X = X_2 - X_1$$

Скорость протекания диффузии зависит

Агрегатное
состояние
вещества



Температура
вещества



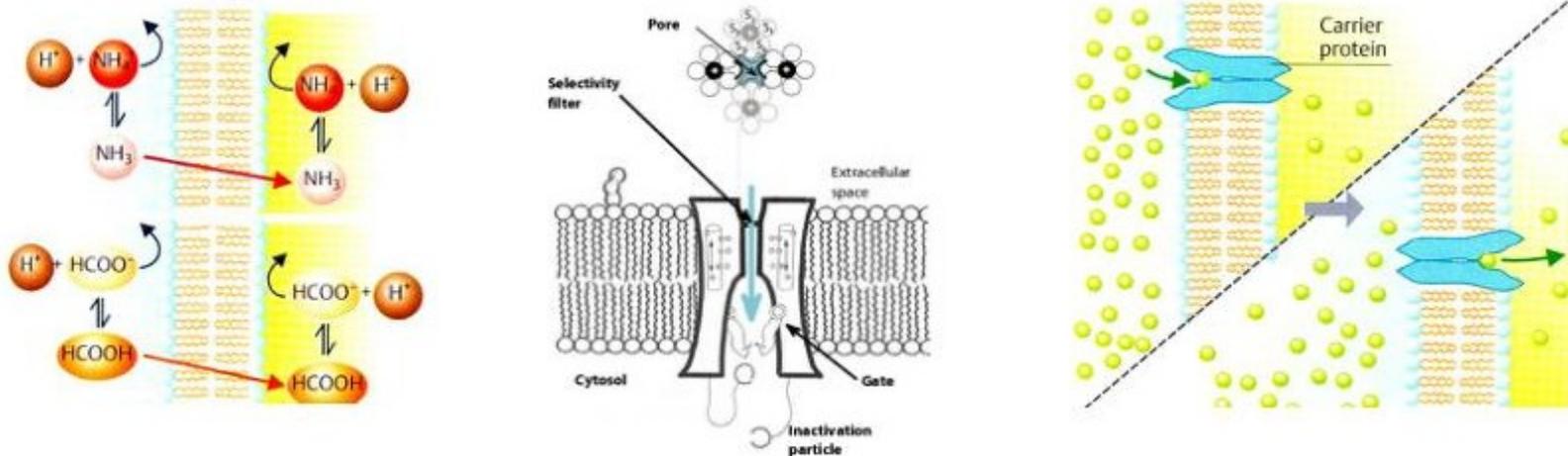
Концентрация
вещества



Наличие
внешнего
воздействия



Водорастворимые вещества (ионы с гидратной оболочкой) диффундируют через водные каналы, формируемые специальными трансмембранными белками. Проницаемость ионов через канал пропорциональна их молекулярному размеру, форме, заряду.



Облегченная диффузия – пассивный перенос веществ с помощью специальных белков-переносчиков по концентрационному градиенту.

Искусственная почка.

В основе работы аппарата искусственной почки лежит принцип диализа за счет диффузии и разницы осмотических давлений с обеих сторон целлофановой пластинки, обладающей свойствами полупроницаемой мембраны.



Растворимость газов в жидкостях

ЗАВИСИТ ОТ:

1) природы газа

химическое взаимодействие с водой (NH_3 или SO_2)
диссоциация на ионы (HCl).

2) природы растворителя

(подобное растворяется в подобном)

3) температуры - повышение температуры
уменьшает растворимость газов $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

4) давления - повышение давления *увеличивает*
растворимость газов

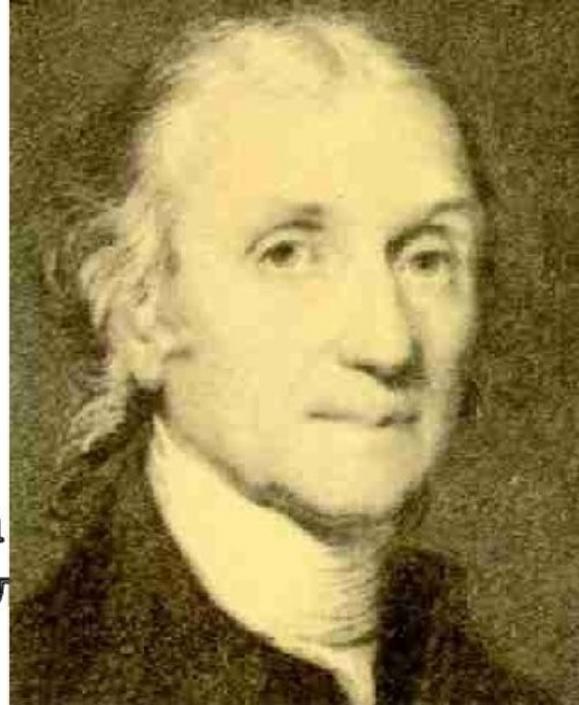
Закон Генри (1803)

$$C = K \cdot P$$

C – молярная концентрация газа в разбавленном растворе (моль/л)

K – константа Генри, зависит от природы газа, растворителя и температуры

P – давление газа над раствором (Па)



Закон Генри:

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

Декомпрессионная (кессонная) болезнь

- При погружении в крови и тканях образуются пузырьки газов
- При медленном всплытии газы постепенно выдыхаются
- При слишком быстром падении давления (экстренное всплытие) азот вскипает в крови и тканях



Закон Сеченова (1829 – 1905)

Растворимость газов в жидкостях в присутствии электролитов понижается

$$C(X) = C_0(X) \times e^{-\kappa_c \times C_{\text{Э}}}$$

$C(X)$ – растворимость газа в присутствии электролита;

$C_0(X)$ – растворимость газа в чистом растворителе;

$C_{\text{Э}}$ – концентрация электролита;

κ_c – константа Сеченова (зависит от природы газа, электролита и температуры)



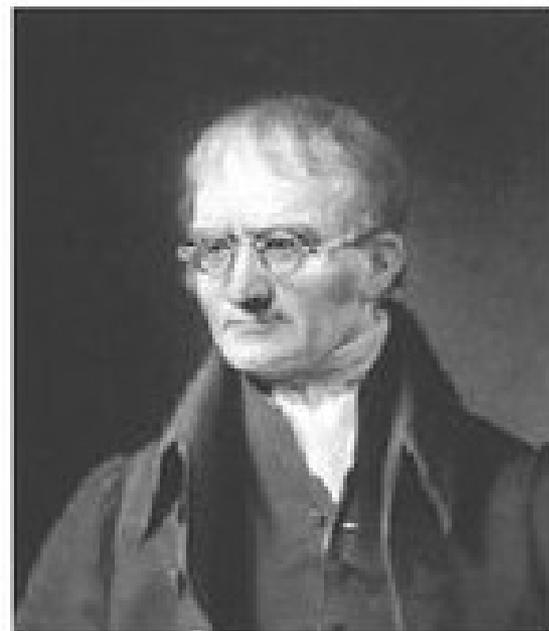
Закон Дальтона:

«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



Джон Дальтон