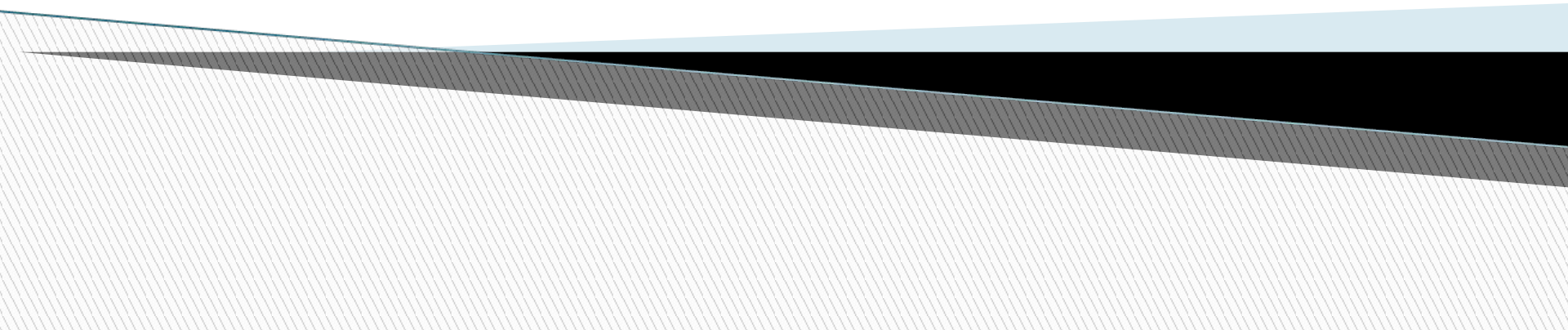


Лекция №2

Растворы электролитов и неэлектролитов



«История химии до XX века – это история науки о растворах»

Поль Вальден



Основные функции воды и водных растворов в жизнедеятельности организма.

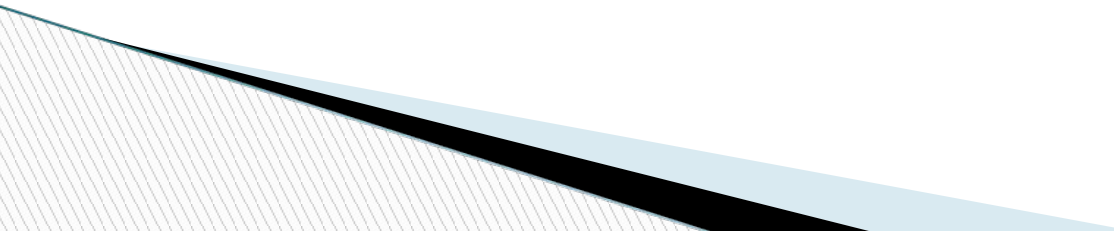
- ▣ **Обеспечение процессов всасывания и механического передвижения питательных веществ**
- ▣ **Поддержание оптимального осмотического давления**
- ▣ **Поддержание температуры тела**
- ▣ **Среда для функционирования биологически активных ВМС (белков, НК, полисахаридов)**
- ▣ **Участник жизненно важных реакций (биосинтез, гидролиз, ферментативный катализ и др.)**

Что такое раствор:

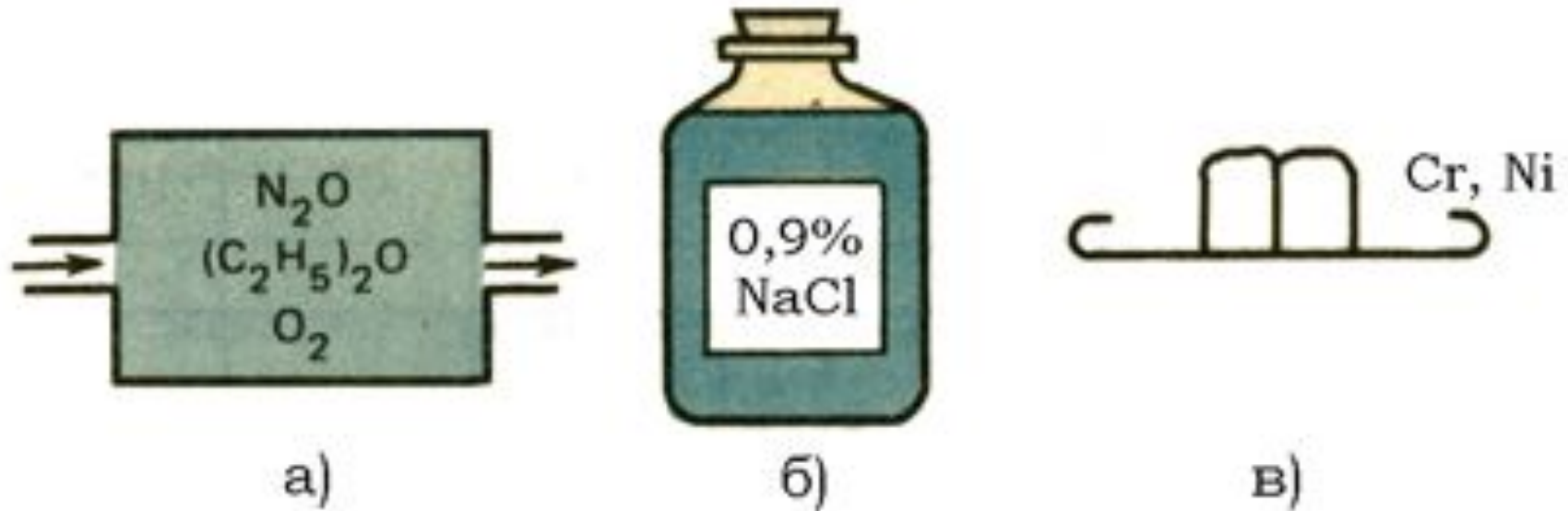
Физическая смесь?

- ▣ нет постоянства состава
- ▣ можно разделить на составные части

Химическое соединение?

- ▣ объем не аддитивен
 - ▣ изменение цвета при растворении
 - ▣ существование кристаллогидратов
 - ▣ тепловые эффекты при растворении
- 

Агрегатные состояния растворов, применяемых в медицине:



- а) закись азота и эфир в кислороде (газовый наркоз);
- б) натрий хлорид в воде (физиологический раствор);
- в) хром в никеле (зубной протез)

Классификация растворов

По агрегатному состоянию	По насыщенности	По концентрации	По степени дисперсности
<i>Жидкие</i>	Насыщенные	<i>разбавлен- -ные</i>	<i>Истинные</i> ($r < 1\text{нм}$)
твердые	Ненасыщенные	концентрированные	Коллоидные
Газообразные	Перенасыщенные		

Определение раствора по Д.И. Менделееву:

Раствор – это гомогенная *физико-химическая система*, состоящая из частиц растворителя, растворенного вещества и продуктов их взаимодействия.



Менделеев
Дмитрий
Иванович
(1834-1907)

Способы выражения концентрации раствора

□ Массовая доля $\omega = m(\text{р.в-ва})/m(\text{р-ра})$

□ Молярная концентрация

$$C = n/V = m/MV$$

□ Моляльная концентрация

$$m = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{р-ля}}}$$

□ Нормальная концентрация

(молярная концентрация эквивалента)

$$N = n(\text{экв})/V = m/M_{\text{экв}} \cdot V$$

Растворимость

способность вещества растворяться в данном растворителе

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ В ВОДЕ																								
ионы	H ⁺	Li ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Cu ²⁺	Cu ⁺	Hg ⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Bi ³⁺	Sn ²⁺	Sr ²⁺	
OH ⁻		Р	Р	Р	Р	—	Р	М	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	М	
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р
F ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	М	М	Н	—	Н	М	Н	М	Р	Р	Р	Н	Р	М	
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	М	Р	Р	Р	Р	—	Р	Р	
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Н	М	М	Р	Р	Р	Р	—	Р	Р	
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	—	—	Н	—	Н	Р	Р	Р	—	—	М	Р	
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	—	—	—	Н	Н	Н	—	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	Н	Н	Р	
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	М	М	М	Н	—	Н	Н	—	Н	М	—	—	—	Н	Н	Н	
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Р	Р	Р	Р	Р	М	—	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	Н	М	—	Н	—	—	Н	Н	Н	Н	—	—	—	Н	—	Н	
SiO ₃ ²⁻	Н	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	—	Н	Н	—	—	—	—	Н	Н	—	—	—	Н	—	Н	
PO ₄ ³⁻	Р	Н	Р	Р	Р	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	
CrO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	Р	Н	Н	Н	—	—	—	Н	—	—	—	—	Н	—	М	
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	

 **Р** РАСТВОРИМЫЕ **М** МАЛОРАСТВОРИМЫЕ **Н** НЕРАСТВОРИМЫЕ **—** РАЗЛАГАЮТСЯ ВОДОЙ ИЛИ НЕ СУЩЕСТВУЮТ

Термодинамика процесса растворения

- Растворение-процесс самопроизвольный :

$$\Delta G < 0$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

- При растворении **твердого вещества в жидкости**

$$\Delta S > 0$$

$$\Delta H_{\text{раст.}} = \Delta H_{\text{кр.реш.}} + \Delta H_{\text{сольв.}} + \Delta H_{\text{диф}}$$

+

-

Растворение ЖИДКОСТИ В ЖИДКОМ растворителе.

- «подобное растворяется в подобном»
- ограниченная растворимость (вода-эфир, вода-хлороформ)
- неограниченная растворимость (вода-спирт)
- полная нерастворимость (вода-керосин)

$$\Delta H_{\text{раст.}} = \Delta H_{\text{фаз.пер.}} + \Delta H_{\text{сольв.}} + \Delta H_{\text{диф.}}$$

$$\Delta S \approx 0 \quad \overset{0}{\Delta H_{\text{раст.}}} < 0 \quad \overset{-}{\Delta G} < 0$$

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 Сеченова (1829 -1905)

Растворимость газов в жидкостях в присутствии электролитов понижается

$$In N_0 \setminus N = KC$$

N_0 - мольная доля газа в чистой воде

N - мольная доля газа в растворе соли

C - молярная концентрация соли
(моль \ л)

K - константа Сеченова (эмпирическая константа, зависящая от природы газа, электролита и температуры)



Процесс растворения может сопровождаться

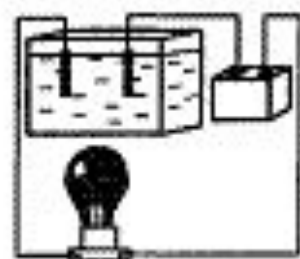
- ▣ Сольватацией (гидратацией)
- ▣ Диссоциацией
- ▣ Гидролизом

Теория Электролитической Диссоциации С. Аррениуса

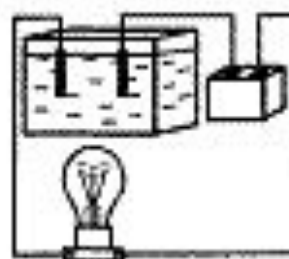
**Электролиты –
вещества,
распадающиеся в
растворах или в
расплавах на ионы**



ЭЛЕКТРОЛИТЫ И НЕЭЛЕКТРОЛИТЫ



Вещества



электролиты

Электролитами называются вещества, водные растворы и расплавы которых проводят электрический ток

вид связи:
ионная,
ковалентная сильнополярная

*растворы солей,
щелочей, кислот*

неэлектролиты

Неэлектролитами называются вещества, водные растворы и расплавы которых не проводят электрический ток

вид связи:
ковалентная неполярная,
малополярная

газы, твердые вещества, органические вещества (бензин, сахароза...)

примеры



**Константа диссоциации –
константа равновесия**

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

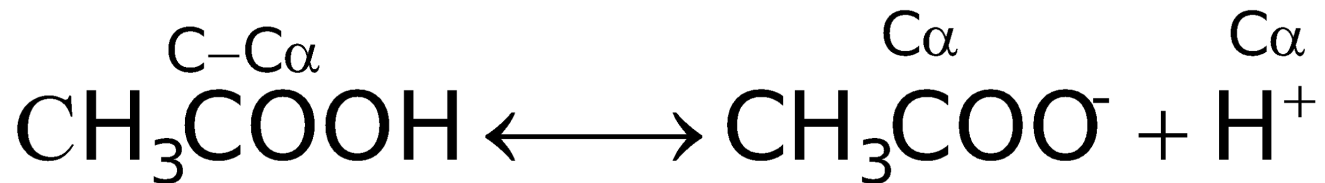
Константа диссоциации K ЗАВИСИТ ОТ:
природы электролита
температуры

$$\alpha = \frac{C_{\text{продиссоциированных}}}{C_{\text{всех молекул}}}$$

Степень диссоциации α зависит от:

- Природы растворителя и растворенного вещества
- Температуры
- Концентрации раствора
- Наличия в растворе одноименных ионов

Вывод закона разбавления Оствальда

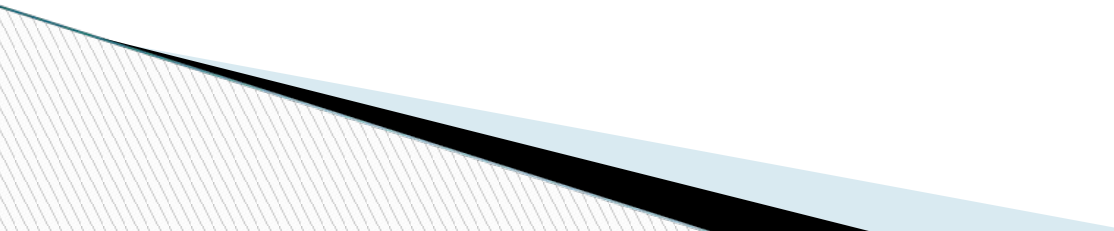


$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C\alpha C\alpha}{C - C\alpha} = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$$

При $\alpha \ll 1$ **$K_d = C \cdot \alpha^2$**

$$\alpha = \sqrt{K_d / C}$$

Коллигативные свойства растворов

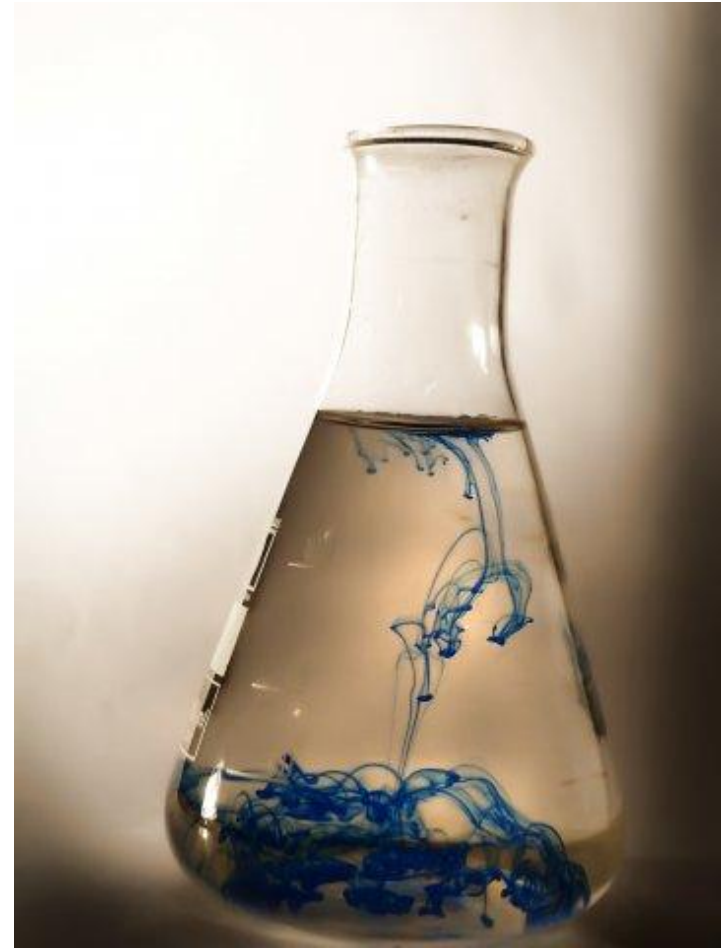
- ▣ Осмотическое давление
 - ▣ Давление насыщенного пара растворителя над раствором
 - ▣ Температура замерзания растворов
 - ▣ Температура кипения растворов
- 

Осмос

односторонняя диффузия молекул растворителя через полупроницаемую мембрану

Диффузия –

самопроизвольный процесс выравнивания концентрации вещества в растворе, протекающий в результате теплового движения молекул.



Осмотическое давление

– это давление, которое нужно приложить, чтобы привести раствор в равновесие с чистым растворителем, отделенным от него полупроницаемой мембраной

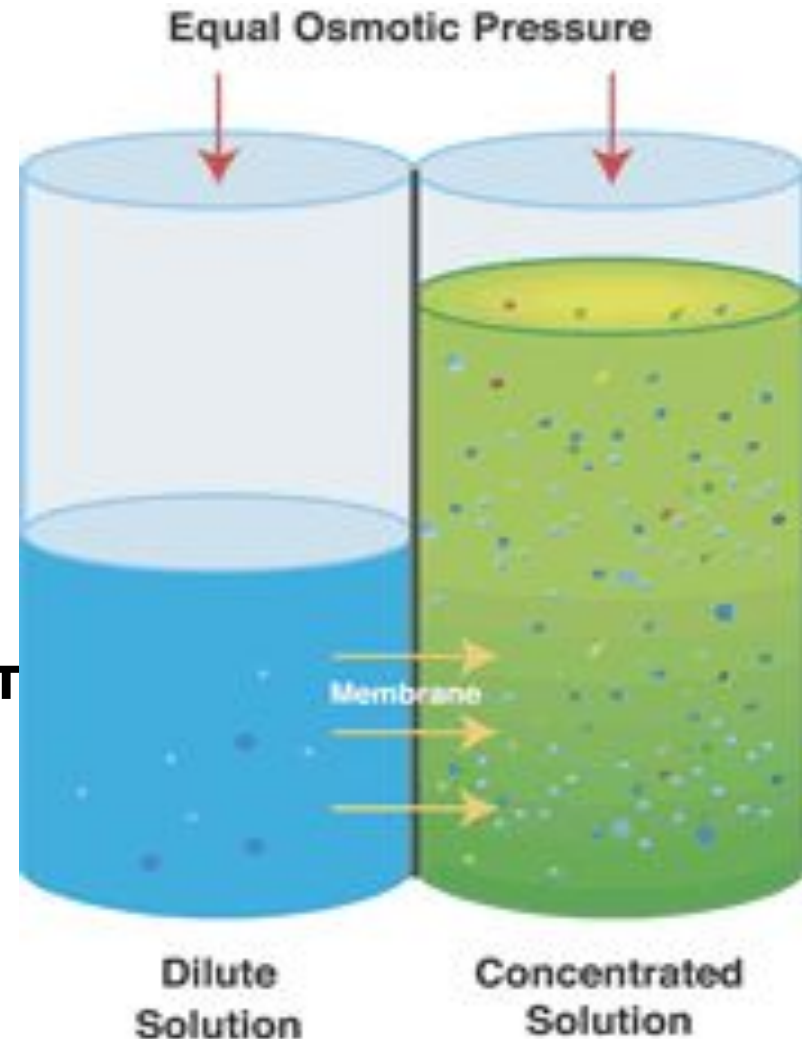
$$\pi = P_{\text{гидр.}}$$

π плазмы крови человека =
= **7.4-7.8 атм** (740 – 780 кПа)

π рыб до **15 атм**

π растений до **100 атм**

π прорастающих семян до **400 ат**



Закон Вант – Гоффа

$$\pi = C_m R T$$

- ▣ π – осмотическое давление (кПа)
- ▣ R – универсальная газовая постоянная 8,31 (л*кПа/моль*К)
- ▣ T - абсолютная температура (К)
- ▣ C_m – молярная концентрация (моль/л)

$$P = n/V RT \text{ или } PV = nRT$$



Изотонический коэффициент

(коэффициент Вант - Гоффа i)

i показывает, во сколько раз истинная концентрация кинетически активных частиц в растворе электролита больше, чем в растворе неэлектролита с той же концентрацией

$$\pi = i C_m R T$$

$$i = \frac{C_{\text{эл}}}{C_{\text{неэл}}} = \frac{\pi_{\text{эл.}}}{\pi_{\text{неэл.}}} = \frac{\Delta t_{\text{зам.эл.}}}{\Delta t_{\text{зам.неэл.}}} = \frac{\Delta t_{\text{кип.эл.}}}{\Delta t_{\text{кип.неэл.}}}$$

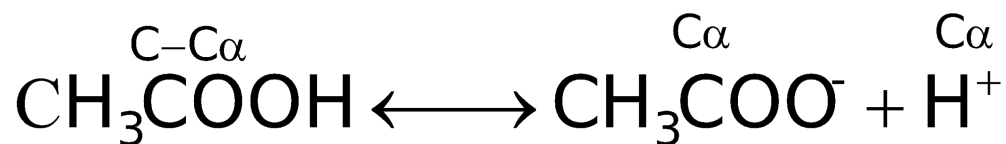
Изотонический коэффициент

$i = 1$ для НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

$i = n$ для *СИЛЬНЫХ* электролитов



$i = 1 + \alpha(n-1)$ для *слабых*
электролитов



$$1 < i < 2$$

Осмолярная концентрация

$$C_{осм} = iC_m$$

Осмолярная концентрация - суммарное молярное количество всех **кинетически активных** частиц, содержащихся в 1 литре раствора, независимо от их формы, размера и природы

(в организме человека - 290-300 моль/л)

Онкотическое давление - осмотическое давление за счет белков в биожидкостях.

Концентрационный гомеостаз – постоянство кислотности, концентраций солей и органических веществ в жидких средах организма



ОСМОС

$$\Pi = i c R T$$

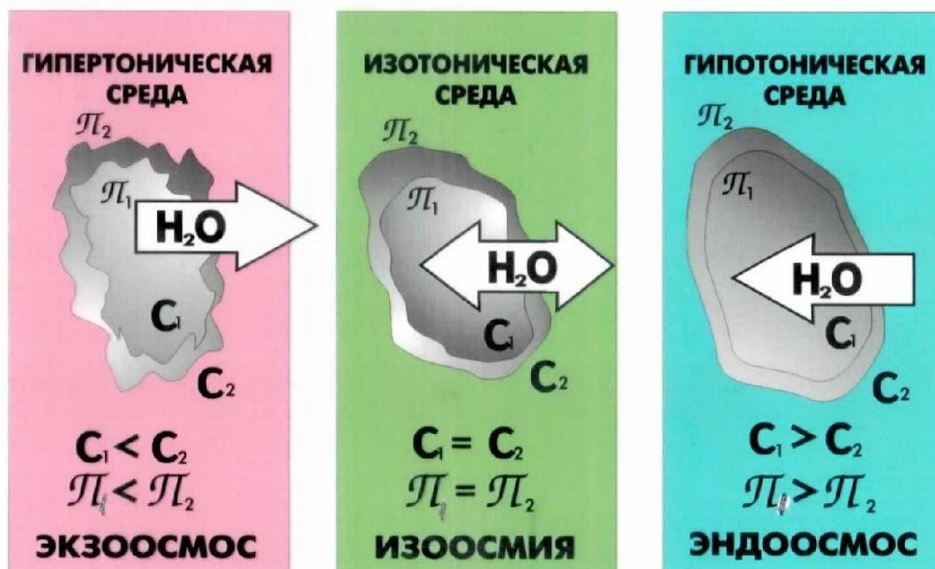
Π - осмотическое давление, кПа

C - молярная концентрация раствора $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$

R - молярная газовая постоянная $8,3 \frac{\text{л} \cdot \text{кПа}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$

T - температура, К

i - изотонический коэффициент



БИОЛОГИЧЕСКАЯ ЖИДКОСТЬ	ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ (АТМ)
КРОВЬ	7,7 - 8,1
ЛИМФА	7,3 - 9,6
СЛЮНА	0,9 - 4,7
ЖЕЛУДОЧНЫЙ СОК	4,2 - 11,4

БИОЛОГИЧЕСКАЯ ЖИДКОСТЬ	ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ (АТМ)
МОЧА	1,05 - 4,9
ПОТ	1,12 - 6,4

$$a_{осм} = i C$$

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

Изотонические растворы- с одинаковым осмотическим давлением

Гипертонический раствор - с большим осмотическим давлением

Гипотонический раствор - с меньшим осмотическим давлением



а)

Норма
0,9 % NaCl



б)

лизис (гемолиз)
0,3 % NaCl

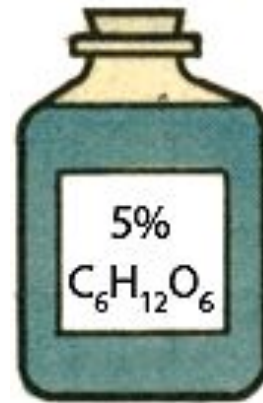
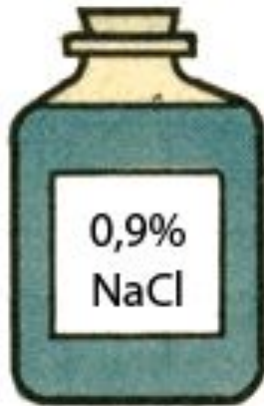


в)

плазмолиз
1.2 % NaCl

Физиологические растворы

0,9%-ный (0,15 М) раствор NaCl и 5% (0,3М) раствор глюкозы являются **ИЗОТОНИЧЕСКИМИ** по отношению к крови.



истинно физиологические растворы, включающие соли, белки и другие вещества в пропорциях, соответствующих их содержанию в крови человека и используемые в аппарате «искусственная почка»

Закон Рауля (1886)

Относительное понижение давления

насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего неэлектролита пропорционально мольной доле растворенного вещества

P_0 - давление насыщенного пара над чистым растворителем, Па

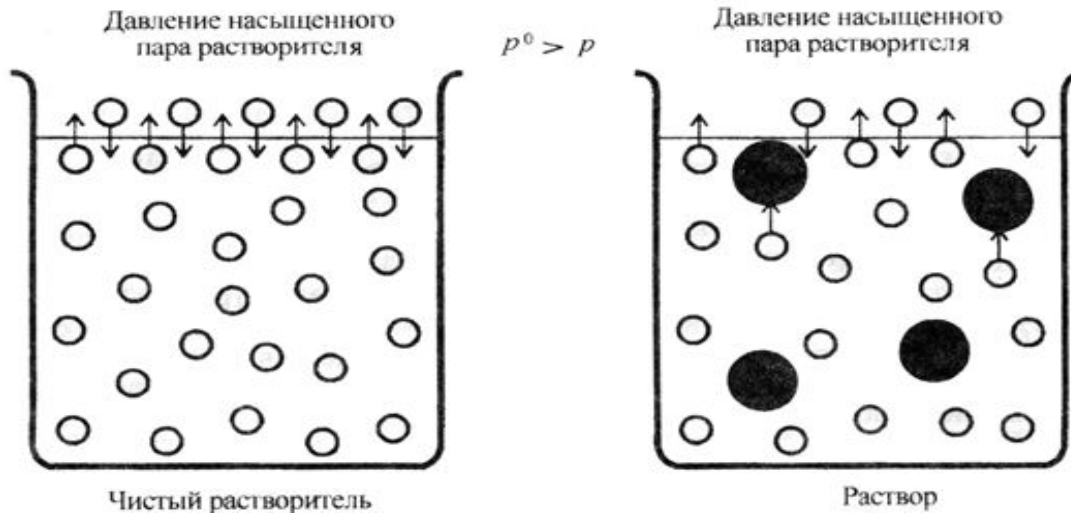
P - давление насыщенного пара растворителя над раствором, Па

N_2 - мольная доля растворенного вещества

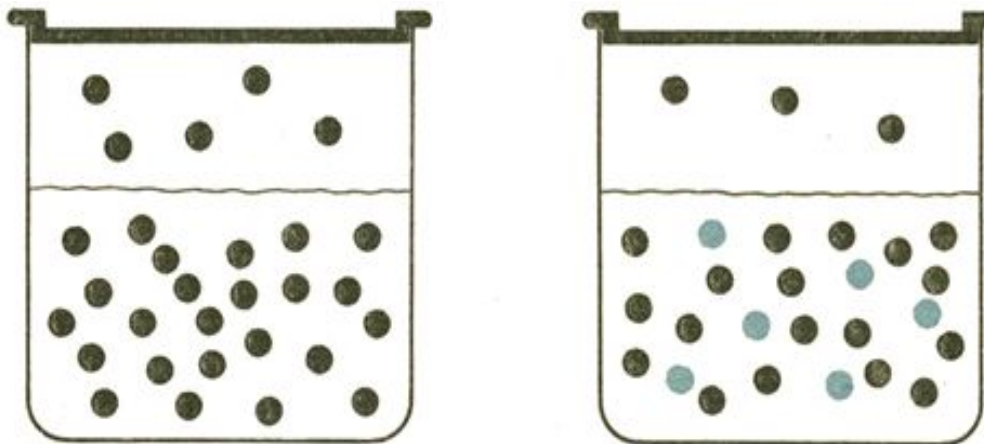
$$\frac{p^0 - p}{p^0} = N_{\text{раств.в-ва}}$$
$$N_A = \frac{n_a}{n_a + n_b}, \quad N_A + N_B = 1$$

Причины

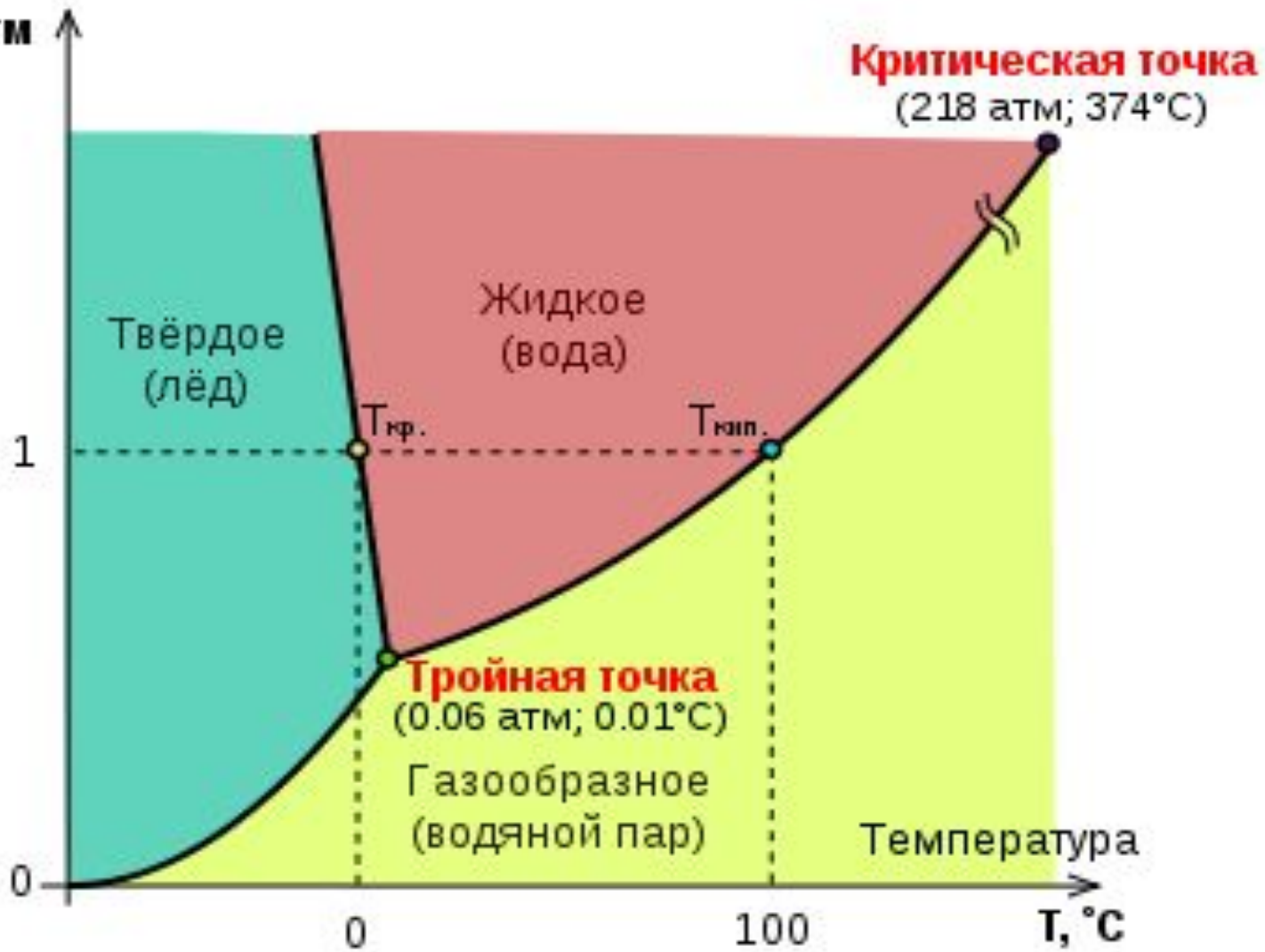
Уменьшение Поверхности Испарения



Уменьшение Концентрации Растворителя:



Давление
 P , атм



Критическая точка
(218 атм; 374°C)

Твёрдое
(лёд)

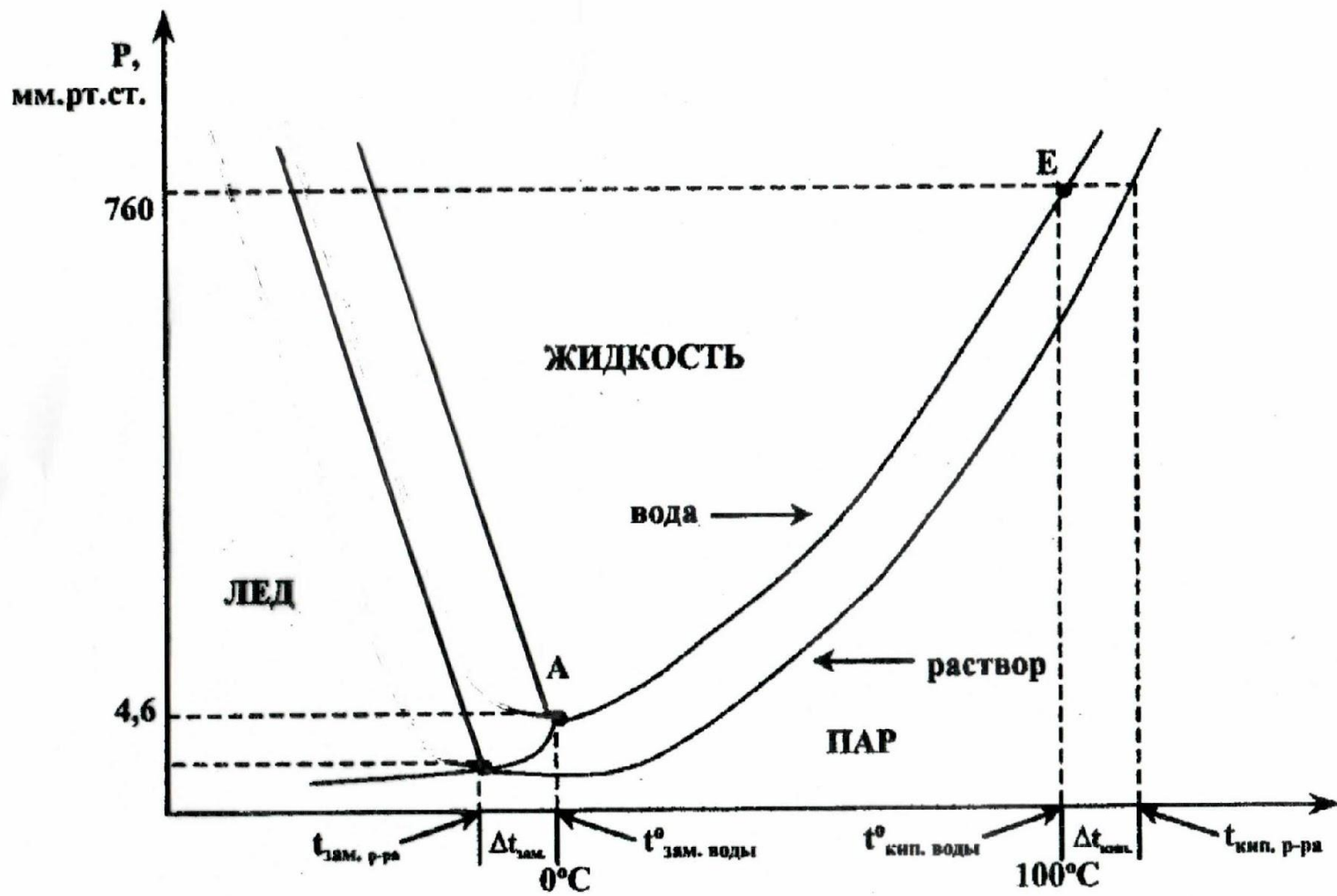
Жидкое
(вода)

Тройная точка
(0.06 атм; 0.01°C)

Газообразное
(водяной пар)

Температура
 T , °C

Диаграмма состояния воды и водного раствора нелетучего вещества.



Следствия закона Рауля

1. **Повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя**

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \times C_m$$



С учетом диссоциации

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип.р-ра}} - T_{\text{кип.р-ля}}$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = i E \times C_m$$

- E - эбулиоскопическая постоянная растворителя (кг*К*моль⁻¹)
- C_m - моляльная концентрация раствора (моль/кг)
- i – изотонический коэффициент

Моляльность C_m - число моль вещества в 1000 г растворителя

(не зависит от температуры, поэтому часто применяется в клинической практике)

$$m = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{р-ля}}}$$

2. Понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем

$$\Delta T_{\text{зам.}} = T_{\text{зам.р-ля}} - T_{\text{зам.р-ра}}$$
$$\Delta T_{\text{зам.}} = i K \times C_m$$

- K - криоскопическая константа растворителя
- C_m - моляльная концентрация раствора
(моль \ кг)

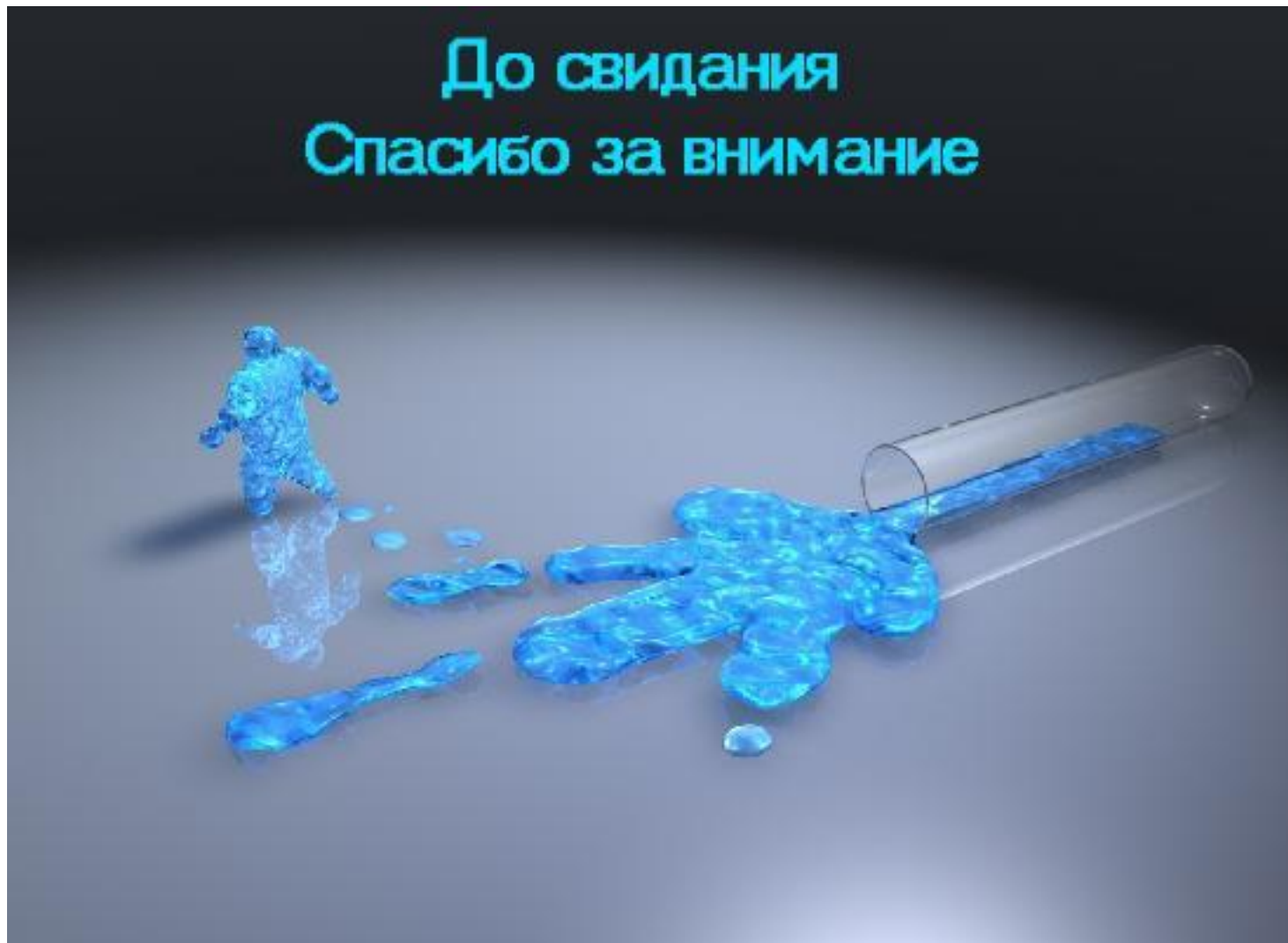
$$M = K_{\text{э}} \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{\Delta T_{\text{кип}} \cdot m_{\text{р-ля}}}$$

**Экспериментальное
определение молекулярной
массы: осмометрическое,
криометрическое,
эбулиометрическое**

Понижение температуры замерзания биосред по сравнению с водой

Биосреда	$\Delta T_{\text{зам.}}, ^\circ\text{C}$
Кровь	0.56
Тканевой сок	0.6 - 0.8
Спинномозговая жидкость	0.56
Слюна	0.19 - 0.49
Желудочный сок	0.49 - 0.65
Пот	0.13 - 0.65
Моча	1.12 - 2.30
Молоко	0.55 - 0.57
Желчь	0.54 - 0.61
Сок печени	0.81 - 0.96

До свидания
Спасибо за внимание



Скорость диффузии зависит

- ▣ **От температуры** (при увеличении температуры скорость диффузии **возрастает**)
 - ▣ **От градиента концентрации** (при увеличении градиента концентрации скорость диффузии **возрастает**)
 - ▣ **От вязкости растворителя** (чем больше вязкость, тем **меньше** скорость диффузии)
 - ▣ **От размера частиц** (чем больше радиус, тем **меньше** скорость диффузии)
- 