

**Воронежская государственная медицинская академия  
им. Н.Н.Бурденко**

**кафедра Химии**

**Зав. кафедрой д.х.н., профессор  
Пономарева Наталия Ивановна**



**Дисциплина: Химия**

**Лектор: к.х.н., доцент**

**Рябинина Елена Ивановна**

# Простые правила





Сванте Август  
Аррениус  
1859-1927



Фридрих  
Вильгельм  
Оствальд  
1853-1932

# Учение о растворах

## Из списка Нобелевских лауреатов

- 1901 г. – Вант-Гофф – первый Нобелевский лауреат, хим. кинетика, осмос
- 1903 г. – Аррениус – электролитическая теория, диссоциация
- 1909 г. – Оствальд – закон разведения
- 1925 г. – Зигмонди – коллоидная химия



Якоб Хендрик  
Вант-Гофф  
1852-1911



Рихард Адольф  
Зигмонди  
1865-1929

**Раствор** - гомогенная (однородная) система переменного состава, состоящая из двух и более компонентов.

## Компоненты раствора

### Растворитель

Компонент, агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора, а при одинаковом агрегатном состоянии компонентов находится в избытке.



### Растворенное вещество

вещество, равномерно распределенное в растворителе в виде молекул или ионов



Различают:

- ✓ *газообразные, жидкие и твердые* растворы;
- ✓ *молекулярные растворы* (неэлектролитов) и *растворы электролитов*.
- ✓ *разбавленные* (с небольшим содержанием) и *концентрированные* (с большим содержанием растворенного вещества).

# Способы выражения состава растворов

Состав раствора количественно характеризуется множеством показателей. Вот некоторые из наиболее важных:

## А. Концентрации (размерные величины)

1. *Молярная концентрация (молярность)* – количество молей растворенного вещества в литре раствора. [моль/л]

**Подробнее о способах выражения состава растворов и связи между ними вы познакомитесь на лабораторных занятиях**

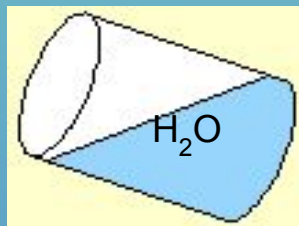
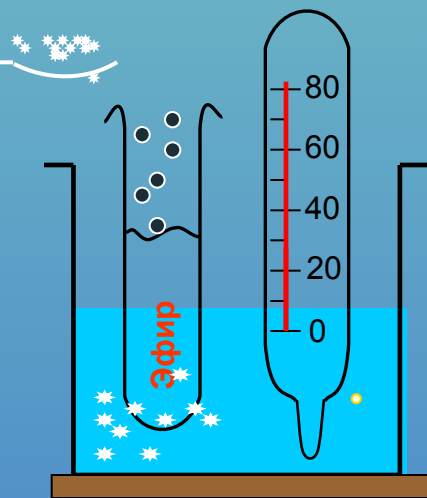
1. *Молярная доля* – отношение числа молей растворенного компонента к общему числу молей раствора.
2. *Массовая доля* – отношение массы растворенного компонента к общей массе раствора.
3. *Объемная доля (для смесей газов и растворов ж-ж)* – отношение объема растворенного компонента к сумме объемов растворителя и растворенного вещества *до начала процесса растворения*.

Доли могут быть выражены и в процентах.

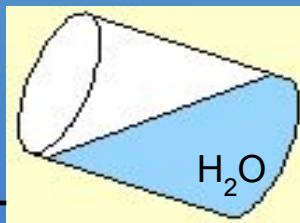
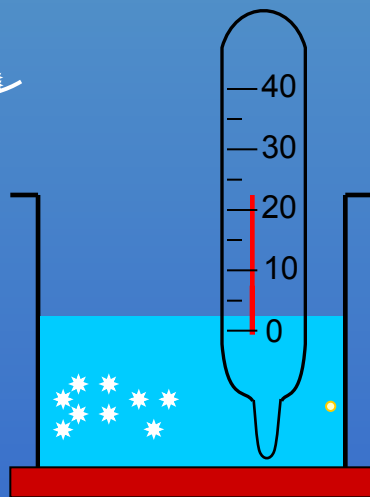
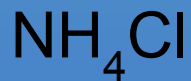
**Растворение** – физико-химический процесс, где происходит взаимодействие между частицами, образующими раствор.



# Тепловые эффекты растворения



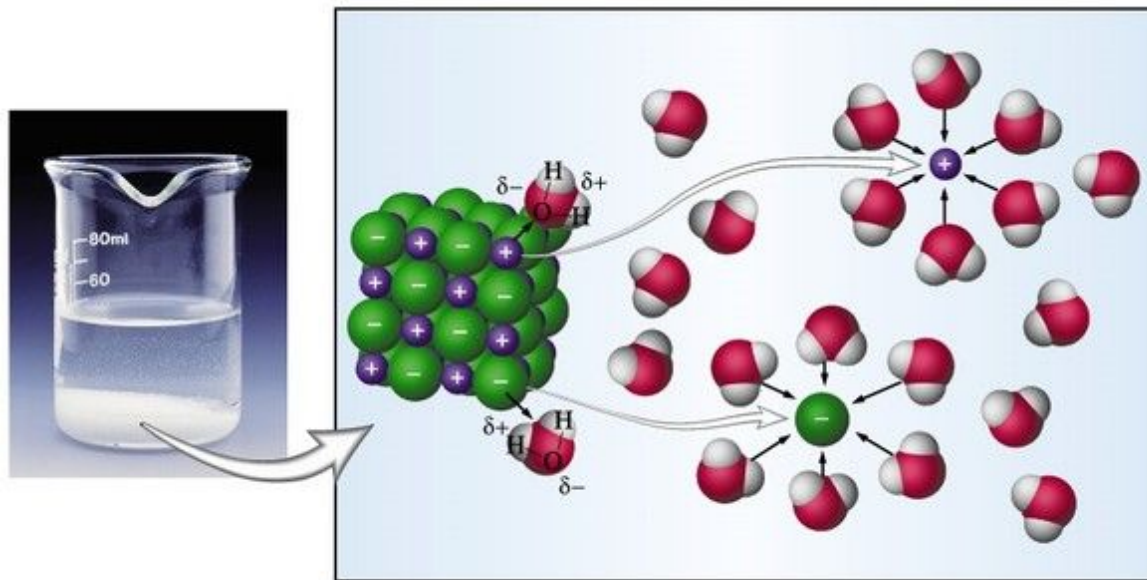
Экзотермическая  
 $Q > 0$ ,  $\Delta H < 0$



Эндотермическая  
 $Q < 0$ ,  $\Delta H > 0$



# Стадии растворения кристаллических веществ в воде:



1. Разрушение кристаллической решетки (физическая сторона процесса). Происходит с поглощением теплоты, т.е.  $\Delta H_1 > 0$ ;
2. Взаимодействие частиц вещества с молекулами воды - гидратация (химическая сторона процесса). Происходит с выделением теплоты, т.е.  $\Delta H_2 < 0$ .

**Суммарный тепловой эффект:  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$**

Температура жидкости, °С	Кислород $O_2$	Двуокись углерода $CO_2$	Сероводород $H_2S$
0	69,5	3350	7070
20	43,4	1690	3850
40	30,8	970	2360
60	22,8	580	1480
80	13,8	—	765

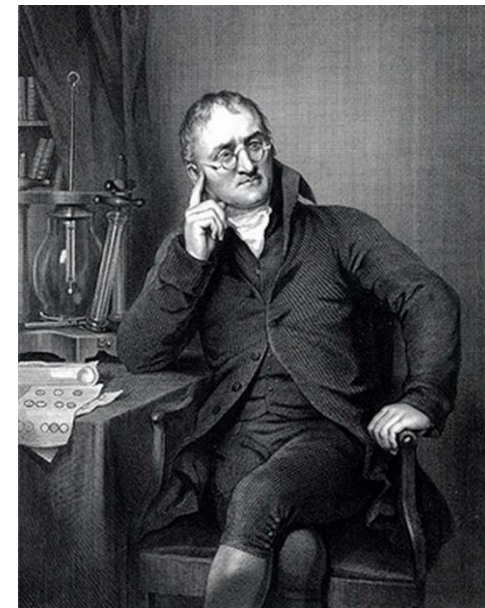
Примечание. При температуре жидкости  $100^\circ C$  и выше кислород, двуокись углерода и сероводород отсутствуют.



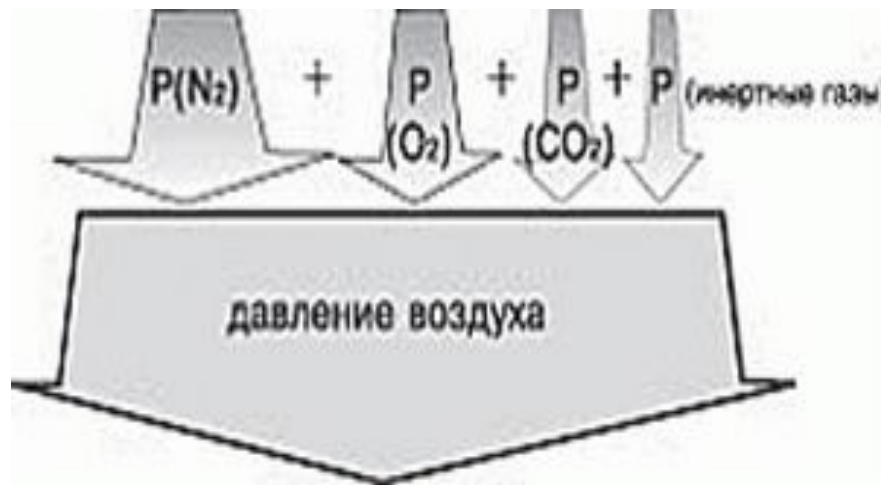
Растворимость газов увеличивается при  
повышении давления.

## Закон Дальтона:

*Растворимость каждого из компонентов газовой смеси при  $T = \text{const}$  пропорциональна парциальному давлению компонента над жидкостью и не зависит от общего давления смеси.*

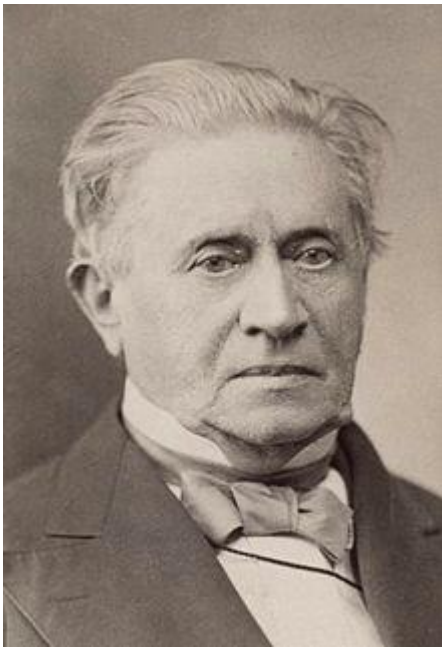


Джон Дальтон  
(1766-1844)



$$P_{\text{газа}} = \frac{P_{\text{смеси}} \cdot c(\%)}{100\%}$$

Для воздуха:  $P_{\text{атм}} = 760$  мм.рт.ст.;  $C(O_2) = 20,9\%$ ;  
 $P(O_2) = 159$  мм.рт.ст.



Джозеф Генри  
(1797-1878)

## Закон Генри:

*Растворимость (концентрация) газа в жидкости пропорциональна парциальному давлению этого газа над раствором:*

$$S = k \cdot p^0$$

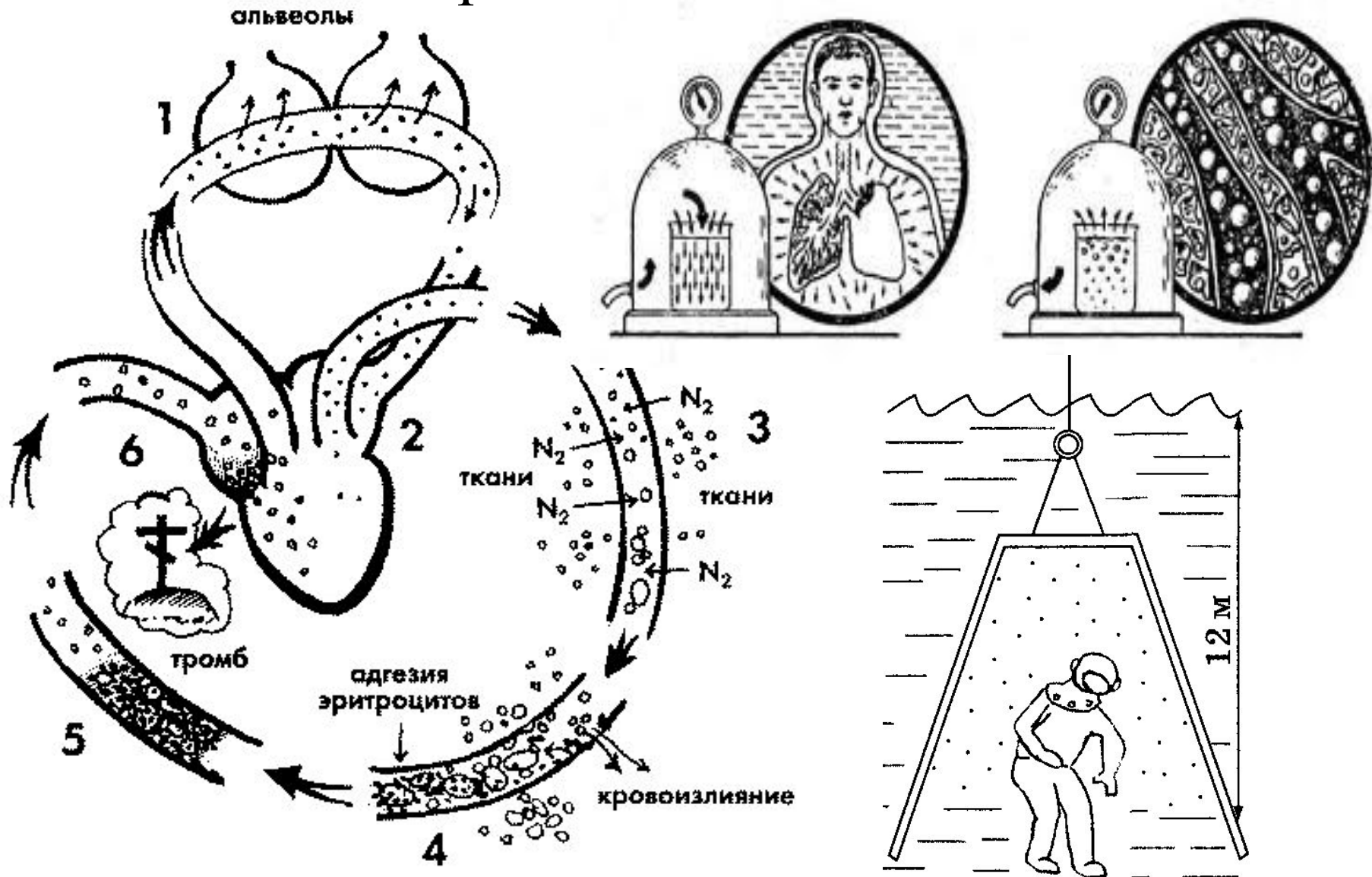
$S$  – растворимость (г/л),

$k$  – константа Генри (const  
растворимости),

$p^0$  - парциальное давление газа.

# Значение закона Генри.

1. Объясняет причины кессонной болезни.



## 2. Обосновывает применение барокамер.



Системы общей и местной кислородной терапии открытых ран. Основа действия — циклическое повышение давления увлажненного кислорода, за счет чего увеличивается градиент тканевой диффузии кислорода. Подавляется не только рост анаэробной инфекции — усиливается синтез коллагена, ангиогенез, значительно улучшается работа лейкоцитов. Барокамера применяется для лечения язв, ожогов, обморожений, последствий синдрома длительного сдавления.

## Закон Сеченова

*Растворимость газов в жидкостях в присутствии электролитов понижается; происходит высаливание газов:*

$$\lg \frac{S_0}{S} = k \cdot C$$

Сеченов И.М.  
(1829-1905)

где  $S$  и  $S_0$  – растворимость газа в растворе электролита и в чистом растворителе,  
 $k$  – константа Сеченова,  
 $C$  – концентрация раствора электролита.





- *Электролитами называются вещества, расплавы и растворы которых содержат подвижные ионы и проводят электрический ток.*
- *Явление распада вещества на составляющие их ионы получило название **электролитической диссоциации**.*
- *Полнота распада (сила электролита) характеризуется количественной величиной – **степенью диссоциации**.*

- Степень диссоциации ( $\alpha$ ) - отношение числа молекул, распавшихся на ионы ( $n$ ), к общему числу растворенных молекул ( $N$ ):

*Степень диссоциации*

$$\alpha = \frac{n}{N} \quad \alpha\% = \frac{n}{N} \cdot 100\%$$

В зависимости от  $\alpha$  электролиты условно делят на:

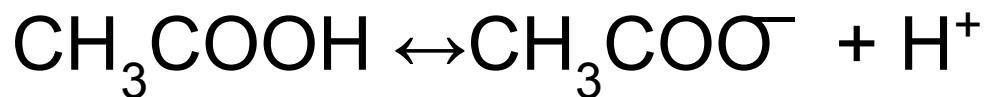
**сильные** (полностью диссоциирующие: все соли,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$  и т.д.) и

**слабые** (диссоциируют на ионы лишь частично: карбоновые кислоты, гидроксиды многовалентных металлов,  $\text{HF}$  и т.д.).

# Теория электролитической диссоциации электролитов Аррениуса – это теория растворов слабых электролитов

## Факторы, влияющие на $\alpha$ :

- природы электролита и растворителя: чем полярнее хим. связь в молекуле электролита и растворителя, тем выше значение  $\alpha$ .
- концентрации электролита ( $\uparrow C, \alpha \downarrow$ )
- температуры ( $\uparrow t, \alpha \uparrow$ )
- наличие одноименных ионов

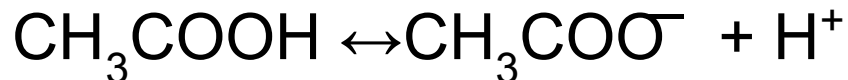


А)  $\text{H}^+$  х.р.  $\leftarrow, \alpha \downarrow$

Б)  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  х.р.  $\leftarrow, \alpha \downarrow$

В)  $\text{OH}^-$  х.р.  $\rightarrow, \alpha \uparrow$

- Электrolитическая диссоциация слабых электролитов, является обратимой реакцией, например:



- Константу равновесия такой реакции можно выразить уравнением:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_{\text{дис}}$$

- Константу равновесия применительно к реакции диссоциации называют **константой диссоциации ( $K_{\text{д}}$ )**.

На практике используют показатель константы диссоциации (pK):

$$pK = -\lg K_{\text{дис}}$$

**Чем больше pK, тем слабее электролит.**



Сванте Август  
Аррениус

# Связь константы диссоциации и степени диссоциации (закон разведения Оствальда)



Вильгельм Фридрих  
Оствальд

$$K_{дис} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}$$

для слабых электролитов  $\alpha \rightarrow 0$  и  $(1-\alpha) \rightarrow 1$ , тогда:

$$K_{дис} = \alpha^2 \cdot C$$

# Теория растворов сильных электролитов (1923 г., Дебай, Хюккель)

1. Сильные электролиты диссоциируют полностью, т.е.  $\alpha \approx 1$ , молекул электролита нет. Поэтому, ни  $\alpha$ , ни  $K_{\text{дис}}$  к сильным элетролитам неприменимы.
2. При увеличении концентрации число ионов в растворе увеличивается, сила взаимодействия их между собой и с растворителем возрастает, что приводит к снижению подвижности ионов и создает эффект уменьшения их концентрации.

*Количественно влияние межионного взаимодействия характеризуют:*

- **Активность иона ( $a$ )** – эффективная концентрация иона;
- **Коэффициент активности ( $\gamma$ )** мера отклонения активности иона от его истинной концентрации.

$$a = C \cdot \gamma$$

- В разбавленных растворах  $\gamma = 1$ , тогда  $a = C$ .
- Коэффициент активности иона ( $\gamma$ ) зависит:
  - ✓ температуры;
  - ✓ общей концентрации всех ионов в растворе (ионной силы раствора – ввел Г.Льюис)

- **Ионная сила раствора (I)** - величина, характеризующая силу электростатического взаимодействия ионов в растворе, которая равна полусумме произведений концентраций всех ионов на квадрат их заряда:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2$$

Ионная сила плазмы равна 0,167;

все кровезаменители готовят с I равной плазме

Уравнение Дебая-Хюккеля устанавливает связь между  $\gamma$  и I

$$\ln \gamma = -A \cdot z_+ \cdot z_- \sqrt{I}$$

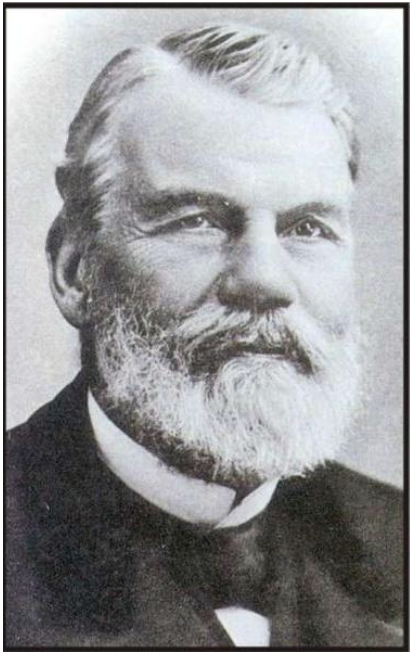


# Коллигативные свойства растворов

Определяются только числом растворенных частиц, а не их природой

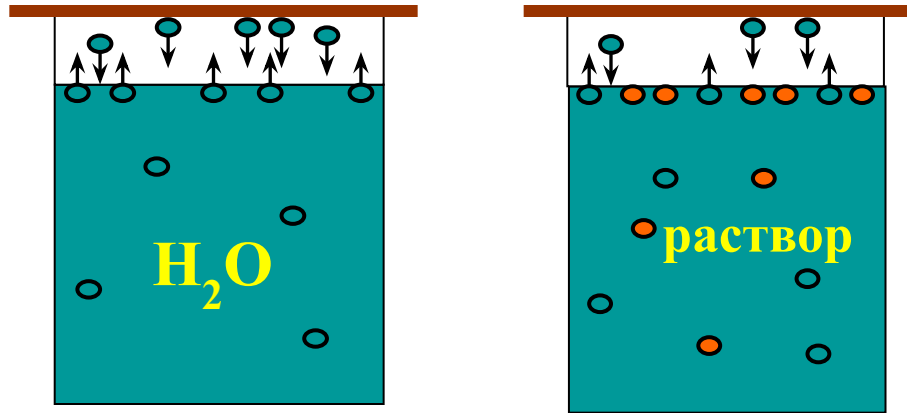
1. Давление пара над раствором.
2. Понижение температуры замерзания.
3. Повышение температуры кипения.
4. Осмотическое давление.

# Давление насыщенного пара (ДНП) над раствором



Франсуа Мари Рауль

$$p^0 > p$$



$$X(\text{H}_2\text{O}) = 1$$

$$X(\text{H}_2\text{O}) + X(\text{в-ва}) = 1$$

**Закон Рауля:** давление пара растворителя над раствором ( $p$ ) прямо пропорционально давлению пара над чистым растворителем ( $p^0$ ) и его мольную долю:

$$p = p^0 \cdot X(\text{H}_2\text{O})$$

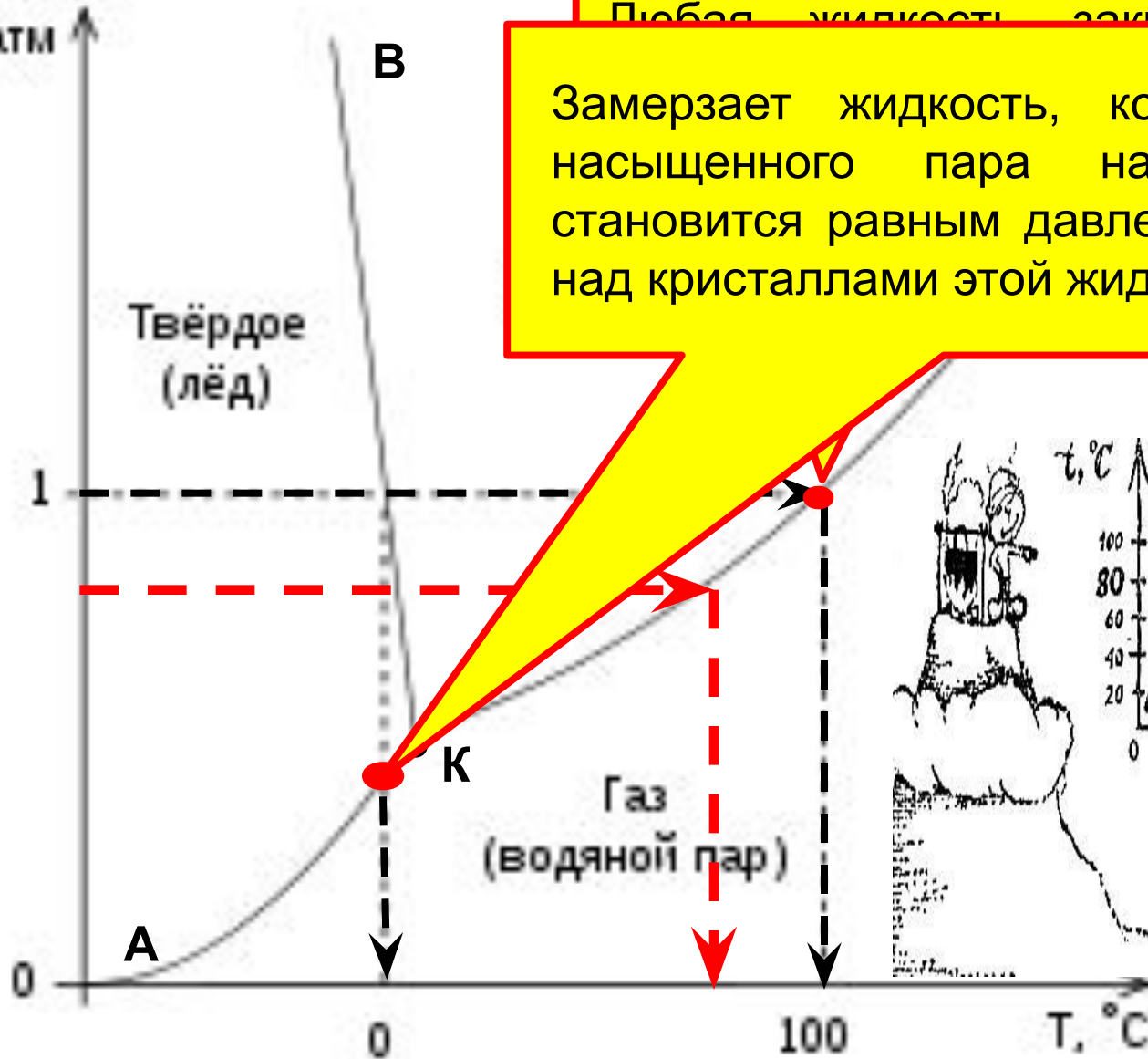
## **Вторая формулировка закона Рауля:**

**относительное понижение давления насыщенного пара растворителя ( $p^0$ ) над раствором ( $p$ ) нелетучего неэлектролита пропорционально мольной доле ( $X$ ) растворенного вещества:**

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = X(v - va)$$

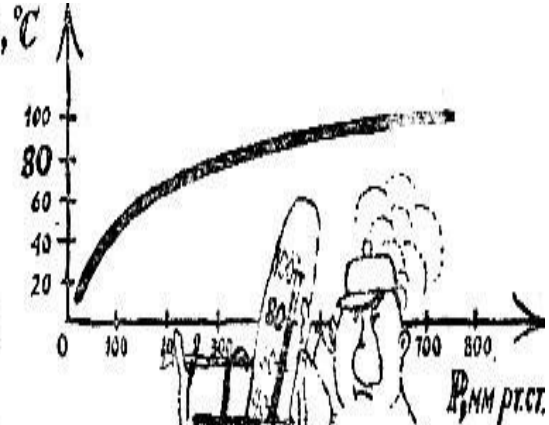
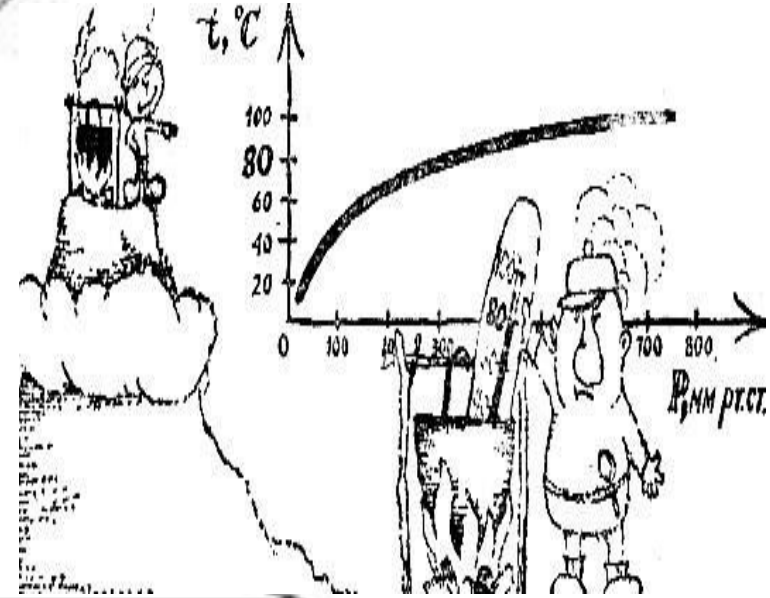
# Диаграмма состояния воды

Давление  
 $P$ , атм



Любая жидкость закипает, когда

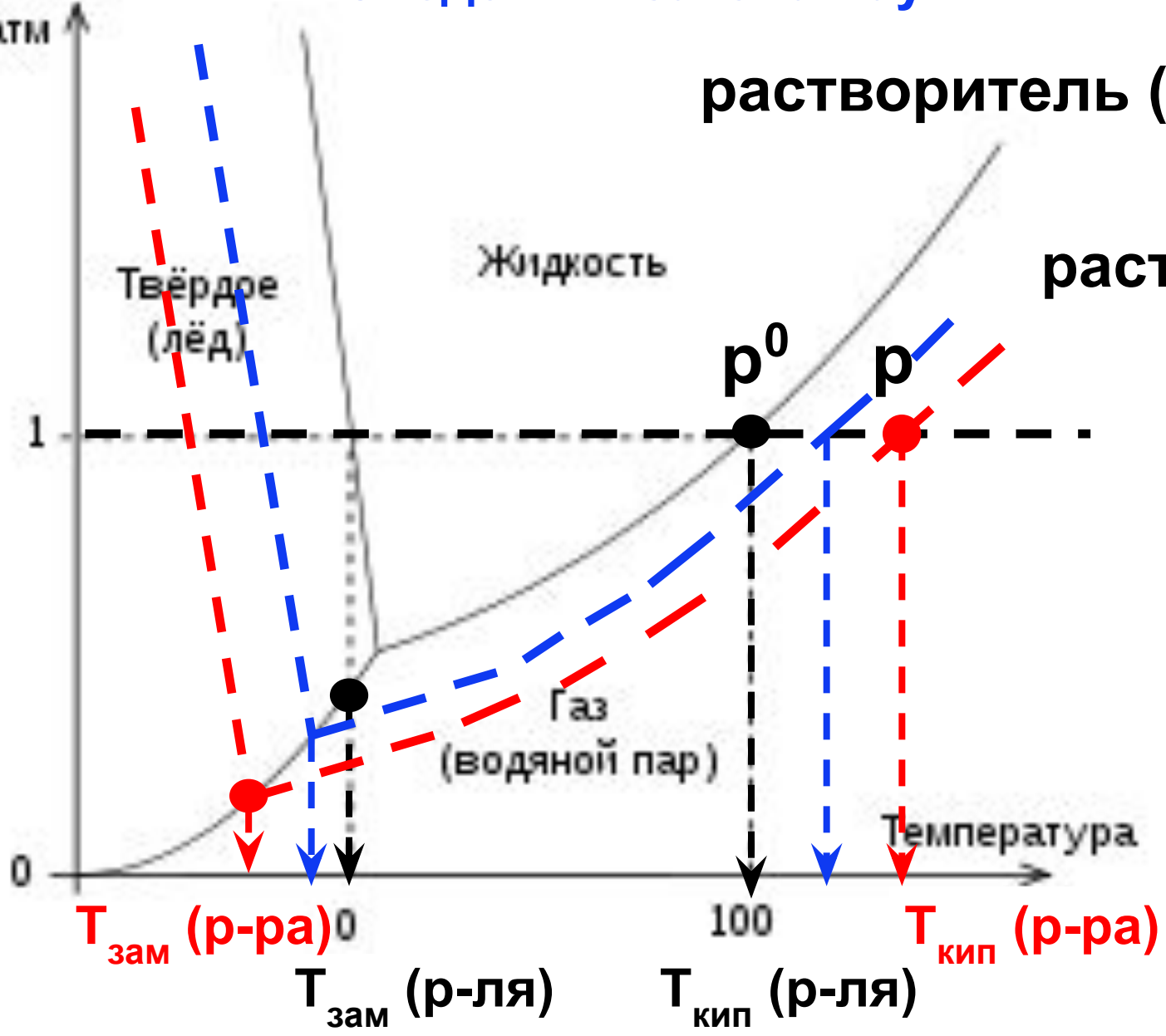
Замерзает жидкость, когда давление насыщенного пара над жидкостью становится равным давлению нас. пара над кристаллами этой жидкости – льдом.

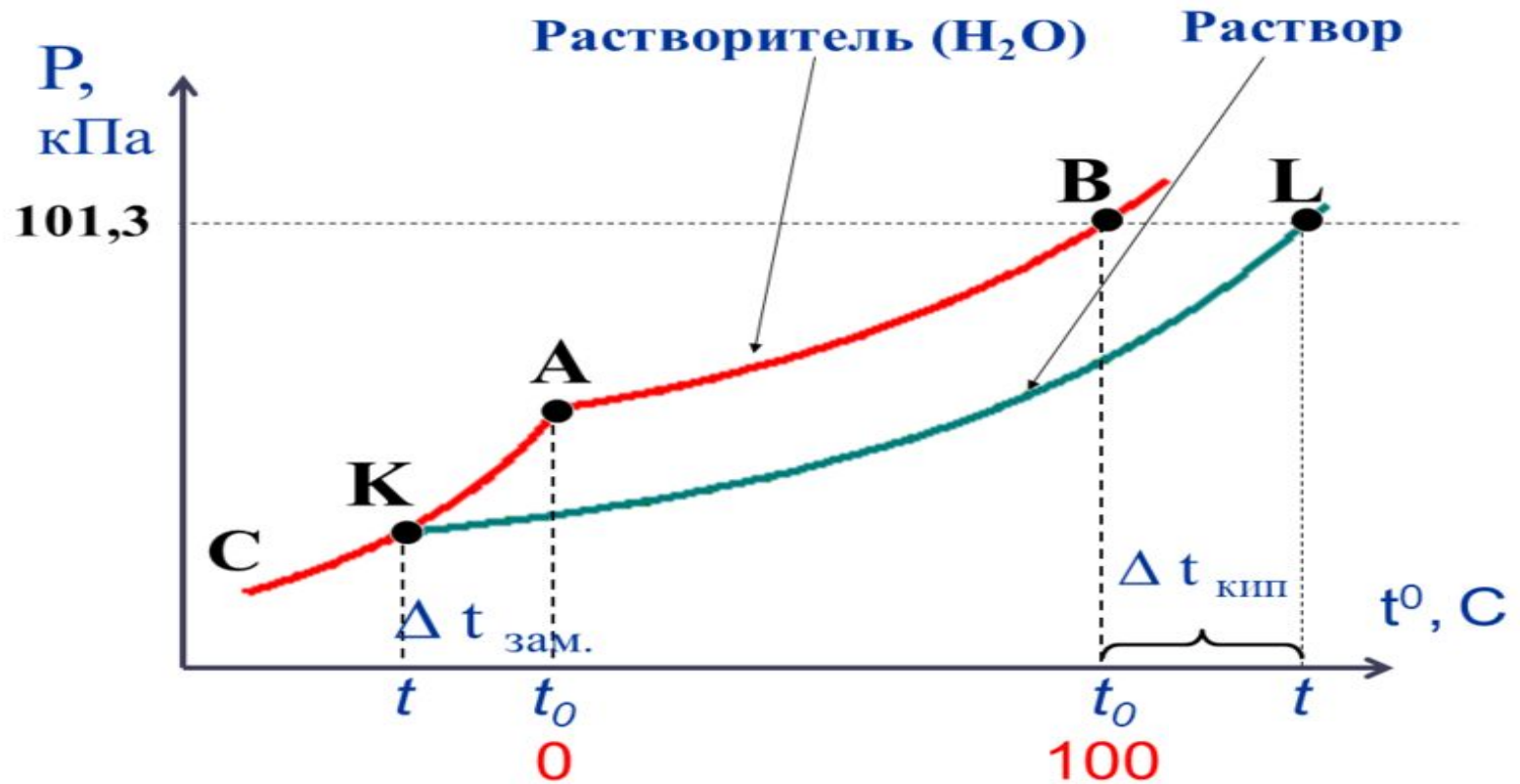


Давление  
 $P$ , атм

# Следствия закона Рауля

растворитель ( $H_2O$ )





Растворы кипят при более высоких температурах

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}}(\text{р-ра}) - T_{\text{кип}}(\text{р-ля}),$$

замерзают при более низких

$$\Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам}}(\text{р-ля}) - T_{\text{зам}}(\text{р-ра})$$

# Понижение $T_{зам}$ и повышение $T_{кип}$ растворов пропорционально моляльности раствора:

$$\Delta T_{зам} = K_{кр} \cdot C_m,$$

$$\Delta T_{кип} = K_{эб} \cdot C_m,$$



Мраморная нототения

$K_{кр}$  – криоскопическая постоянная,  
 $K_{эб}$  - эбулиоскопическая постоянная,  
 $C_m$  – моляльность раствора (моль/кг).

Для  $H_2O$ :  $K_{кр} = 1,86$  кг·К/моль,  
 $K_{эб} = 0,52$  кг·К/моль.



«Снежная блоха» -  
ногохвостка

## Криоскопические и эбулиоскопические константы некоторых растворителей

Растворитель	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$E$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$K$
Вода, $\text{H}_2\text{O}$	100	0,52	0	1,86
Бензол, $\text{C}_6\text{H}_6$	80,1	2,53	5,5	5,12
Хлороформ, $\text{CHCl}_3$	61,7	3,63	-63,5	4,70
Сероуглерод, $\text{CS}_2$	46,2	2,34	-111,5	3,83
Тетрахлорид углерода, $\text{CCl}_4$	76,5	5,03	-23	30

ЭТИ КОНСТАНТЫ ЗАВИСЯТ ОТ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ

при  $m_{\text{C}} = 1$  моль/кг;  $K_{\text{кр}} = \Delta T_{\text{зам}}$ ;  $K_{\text{эб}} = \Delta T_{\text{кип}}$ .



В растворах электролитов число частиц больше из-за диссоциации. Вант-Гофф ввел поправочный

***изотонический коэффициент (i),***

который учитывает диссоциацию электролитов.

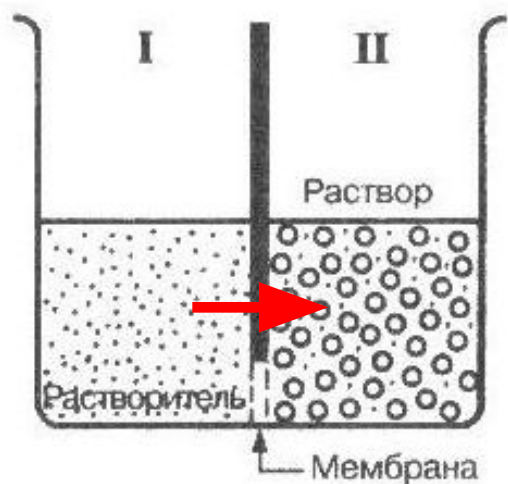
$$i = 1 + \alpha \cdot (n - 1)$$

↙ ↘  
степень диссоциации      число частиц из 1 молекулы

Изменение температуры кипения и замерзания для растворов электролитов рассчитывается с учетом изотонического коэффициента (i) по уравнениям:

$$\Delta T_{зам} = i \cdot K_{кр} \cdot C_m \quad \Delta T_{кип} = i \cdot K_{эб} \cdot C_m$$

## Осмоз. Осмотическое давление



**Осмоз** — односторонняя диффузия воды через полупроницаемую мембрану из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией.



**Осмотическое давление ( $\pi$ )** — минимальное гидростатическое давление, которое надо приложить к раствору, чтобы предотвратить осмос.



## Закон Вант-Гоффа:

– для растворов неэлектролитов

$$\pi = C_m \cdot R \cdot T, [\text{кПа}]$$

– для растворов электролитов

$$\pi = i \cdot C_m \cdot R \cdot T, [\text{кПа}]$$

$C_m$  - молярная концентрация (моль/л),

$R$  - универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/моль·К),

$T$  – температура (К),

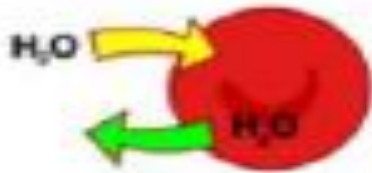
$i$  - изотонический коэффициент.

В организме осмотическое давление должно быть постоянным (ИЗООСМИЯ):

$$\pi_{\text{(плазмы)}} = 7,7 \text{ атм} = 740-780 \text{ кПа} = 280-310 \text{ мОсм/л}$$

Изотонический

$$C_{\text{осм}} = C_{\text{М}} \cdot i, [\text{Осм/л}]$$



В медицинской практике применяют **изотонические растворы**.

Это растворы, осмотическое давление которых равно  $\pi$  (плазмы) (0,9 % NaCl – физраствор, 5% раствор глюкозы).

$$\pi_{\text{р-ра}} =$$

$\pi$

Растворы, у которых  $\pi$  больше, чем у  $\pi$  (плазмы), называются **гипертоническими**.

В медицине они применяются для очистки ран от гноя (10 % NaCl), для удаления аллергических отеков (10 % CaCl<sub>2</sub>, 20 % – глюкоза), в качестве слабительных лекарств (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O).

Гипертонический



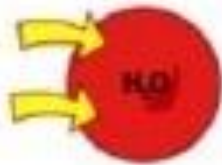
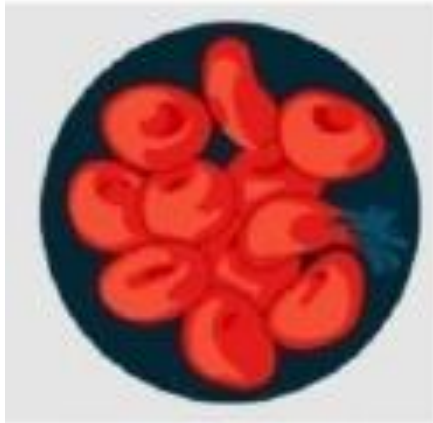
**Экзоосмос** (движение воды из клетки в плазму) приводит к сморщиванию оболочки клетки вызывая **ПЛАЗМОЛИЗ**

$\pi_{p-ра} >$

$\pi$

Растворы, у которых  $\pi$  меньше, чем у  $\pi$  (плазмы), называются **гипотоническими**. В медицине они практически не применяются.

Гипотонический раствор



$$\pi_{\text{р-ра}} <$$

$$\pi_{\text{плазмы}}$$

**Эндоосмос** (движение воды в клетку из плазмы) приводит к набуханию оболочки клетки с появлением напряженного состояния – **тургора**. При большой разнице концентраций происходит разрушение клеточной мембраны и **ЛИЗИС** клетки, что является причиной **гемолиза**.

# Значение осмоса

- 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.

Методы, основанные на изучении коллигативных свойств растворов

- ❖ **осмометрия** – измерение  $\pi$ ,
- ❖ **криоскопия** – измерение  $\Delta T_{\text{зам}}$  (р-ра),
- ❖ **эбулиоскопия** – измерение  $\Delta T_{\text{кип}}$  (р-ра).



## Применяются для определения :

- ✓ молекулярных масс различных веществ, чаще всего биополимеров (белков);
- ✓ суммарной концентрации всех растворенных частиц;
- ✓ изотонического коэффициента, степени и константы диссоциации.

- **Криоскопическому методу** исследования отдается предпочтение, поскольку температуру замерзания можно измерить с большой точностью и при низких температурах не происходит изменений в структуре растворенных веществ и растворителя.
- При выборе растворителя предпочтение следует отдавать растворителю с большей криоскопической константой.