

**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

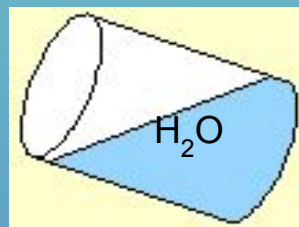
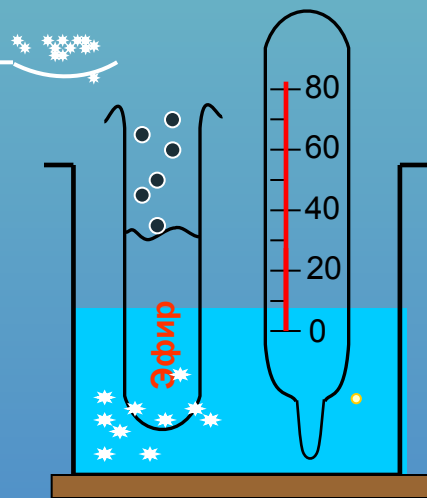
1. *Молярная доля* – отношение числа молей растворенного компонента к общему числу молей раствора.
2. *Массовая доля* – отношение массы растворенного компонента к общей массе раствора.
3. *Объемная доля (для смесей газов и растворов ж-ж)* – отношение объема растворенного компонента к сумме объемов растворителя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

Доли могут быть выражены и в процентах.

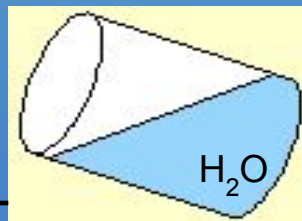
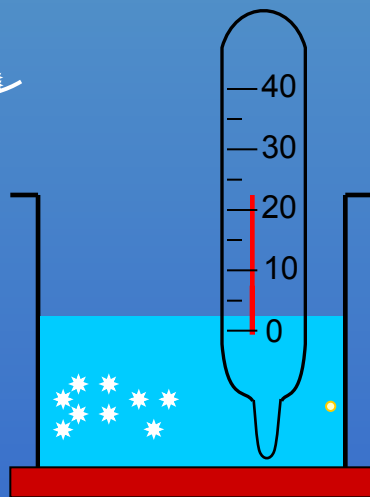
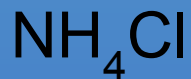
Растворение – физико-химический процесс, где происходит взаимодействие между частицами, образующими раствор.



Тепловые эффекты растворения

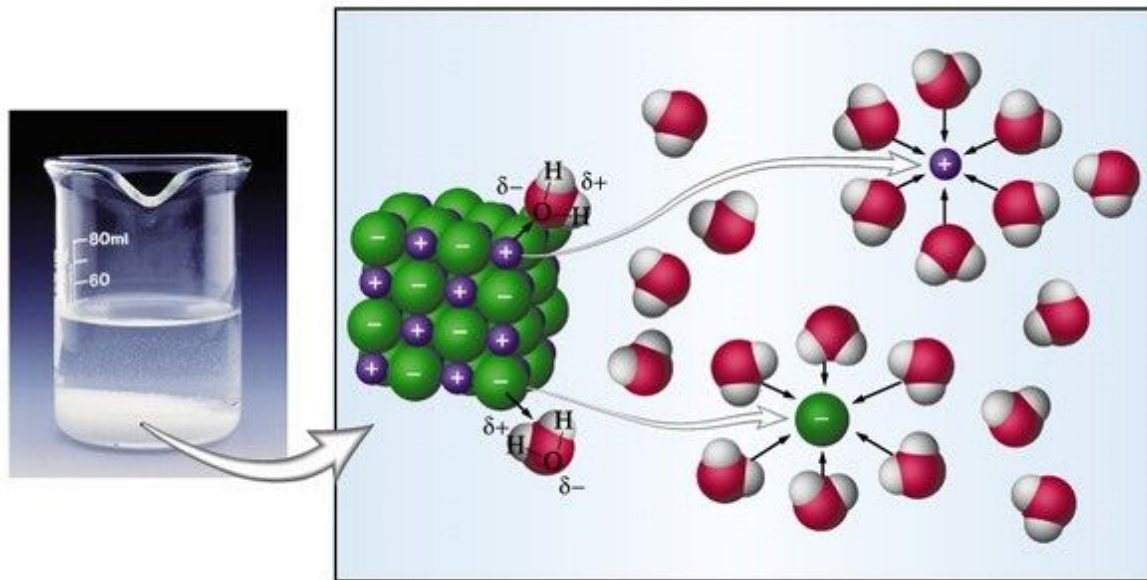


Экзотермическая
 $Q > 0$, $\Delta H < 0$



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 ₂ S
0	69,5	3350	7070
20	43,4	1690	3850
40	30,8	970	2360
60	22,8	580	1480
80	13,8	—	765

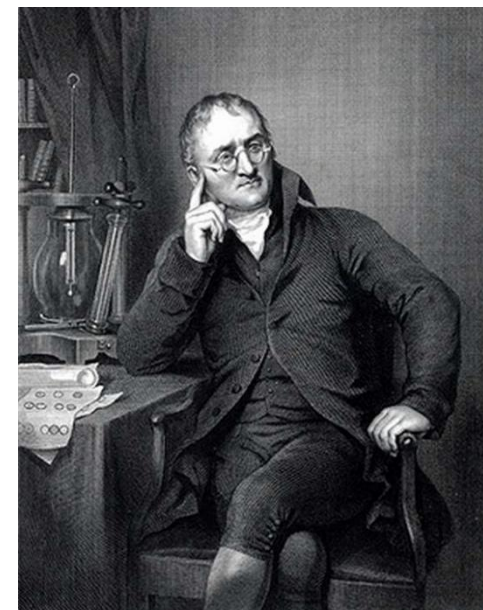
Примечание. При температуре жидкости 100°С и выше кислород, двуокись углерода и сероводород отсутствуют.



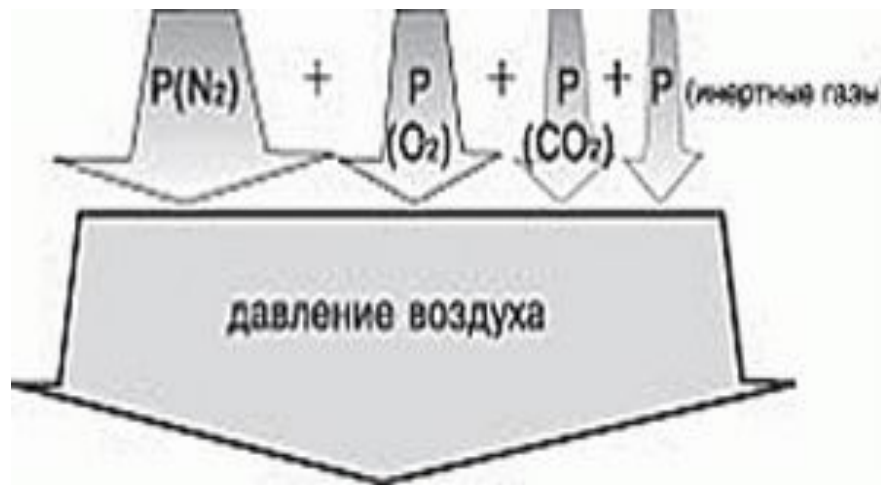
Растворимость газов увеличивается при
повышении давления.

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.

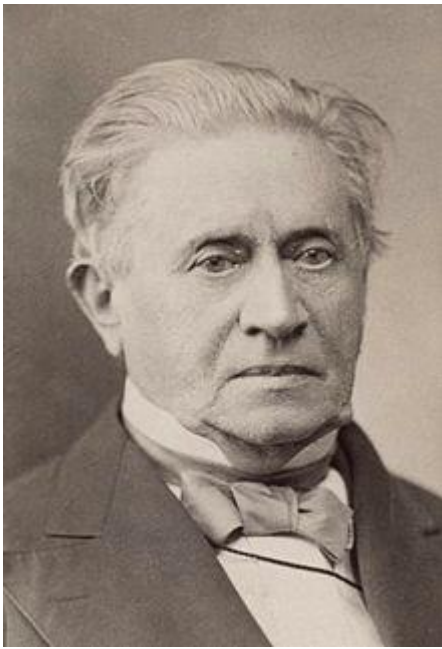


Джон Дальтон
(1766-1844)



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

Для воздуха: $P_{\text{атм}} = 760$ мм.рт.ст.; $C(\text{O}_2) = 20,9\%$;
 $P(\text{O}_2) = 159$ мм.рт.ст.



Джозеф Генри
(1797-1878)

Закон Генри:

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

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

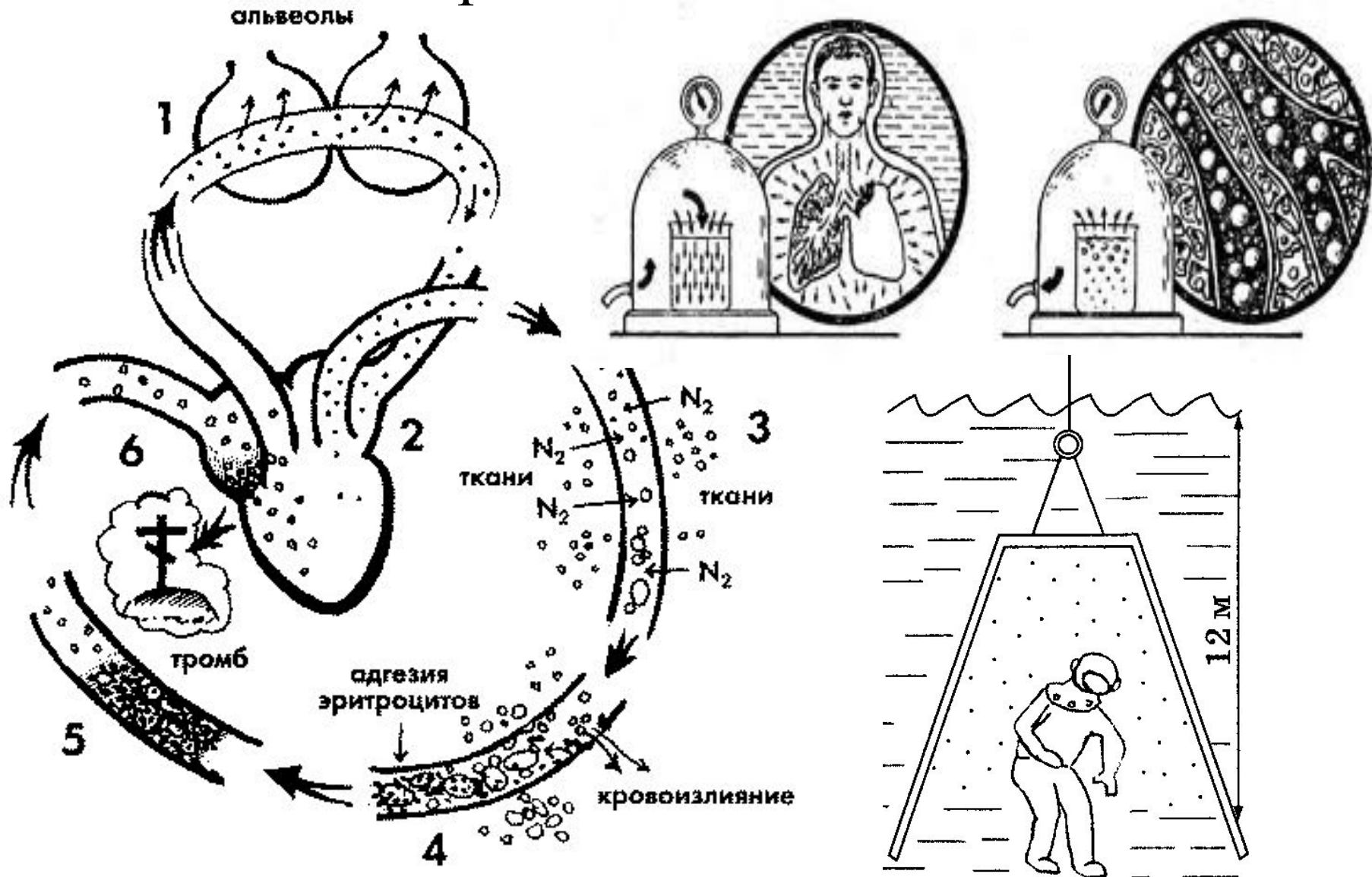
S – растворимость (г/л),

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 (α) - 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 α электролиты условно делят на:

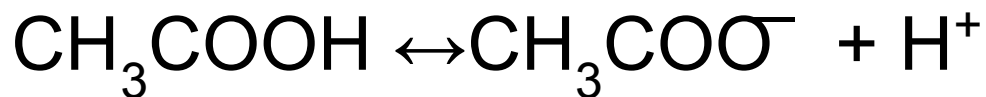
сильные (полностью диссоциирующие: все соли, H_2SO_4 , HCl , NaOH и т.д.) и

слабые (диссоциируют на ионы лишь частично: карбоновые кислоты, гидроксиды многовалентных металлов, HF и т.д.).

Теория электролитической диссоциации электролитов Аррениуса – это теория растворов слабых электролитов

Факторы, влияющие на α :

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

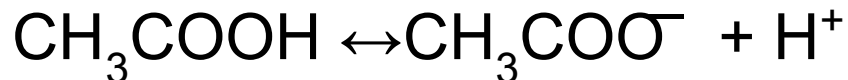


А) H^+ х.р. $\leftarrow, \alpha \downarrow$

Б) CH_3COO^- х.р. $\leftarrow, \alpha \downarrow$

В) 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 α , ни $K_{\text{дис}}$ к сильным электролитам 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 (γ)** мера отклонения активности иона от его истинной концентрации.

$$a = C \cdot \gamma$$

- В разбавленных растворах $\gamma = 1$, тогда $a = C$.
- Коэффициент активности иона (γ) 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 γ и I

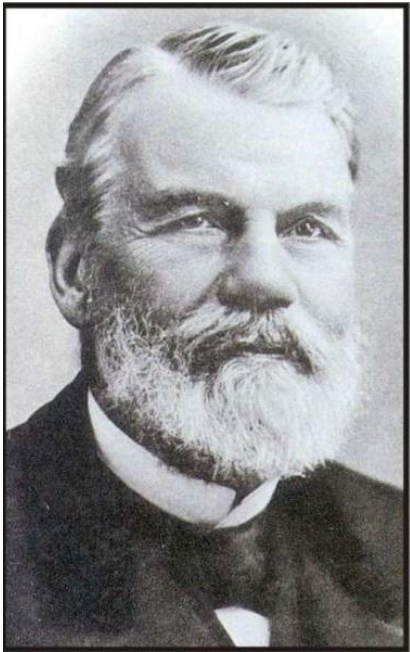
$$\ln \gamma = -A \cdot z_+ \cdot z_- \sqrt{I}$$

Коллигативные свойства растворов

Определяются только числом растворенных частиц, а не их природой

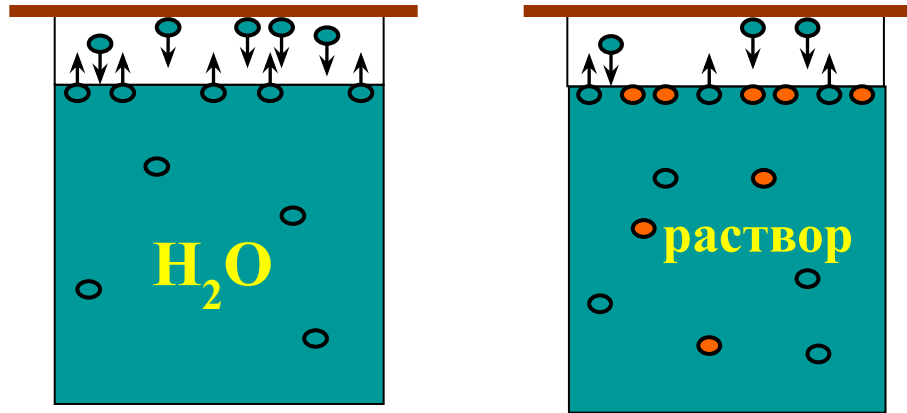
1. Давление пара над раствором.
2. Понижение температуры замерзания.
3. Повышение температуры кипения.
4. Осмотическое давление.

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:

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

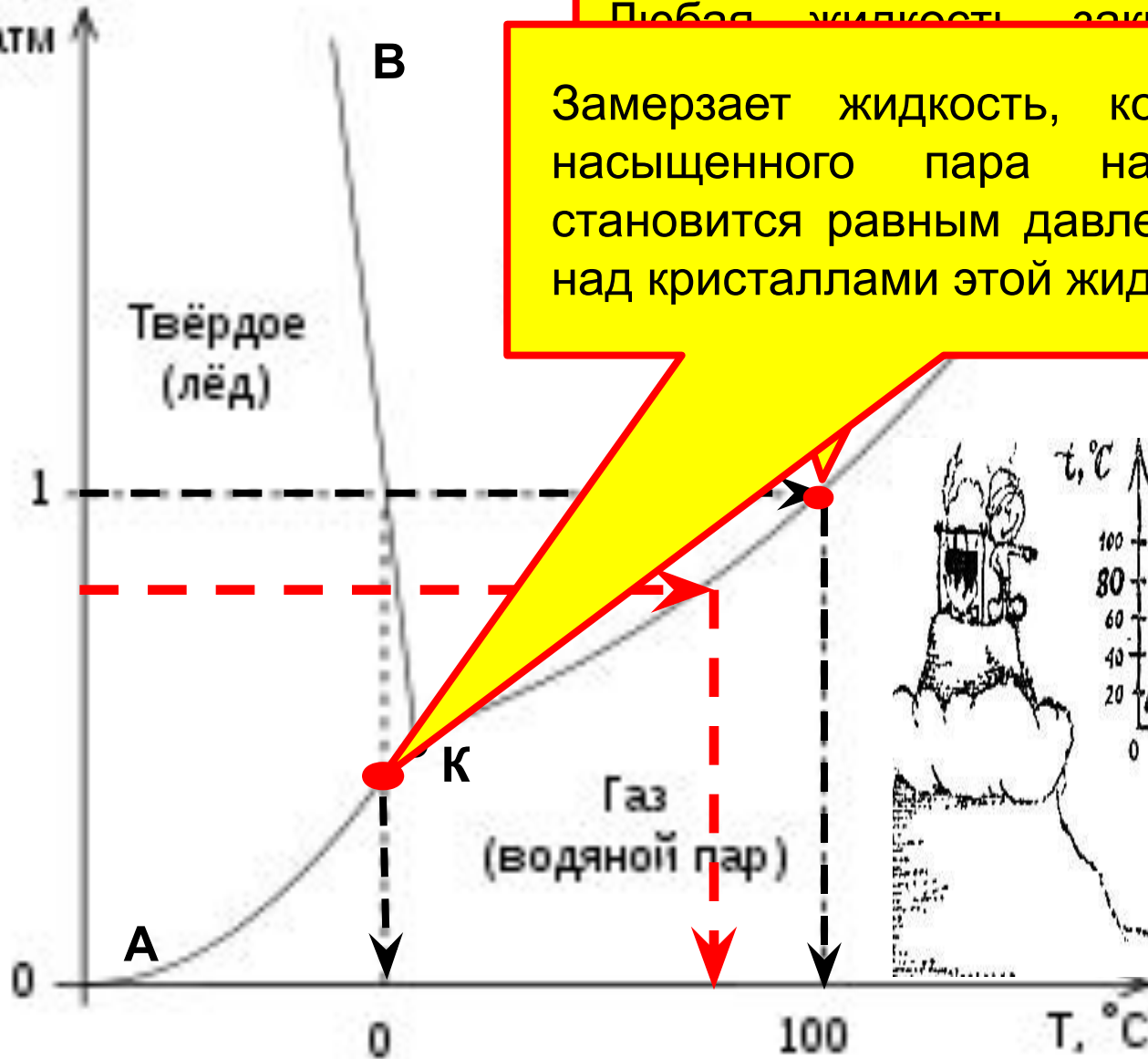
Вторая формулировка закона Рауля:

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

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

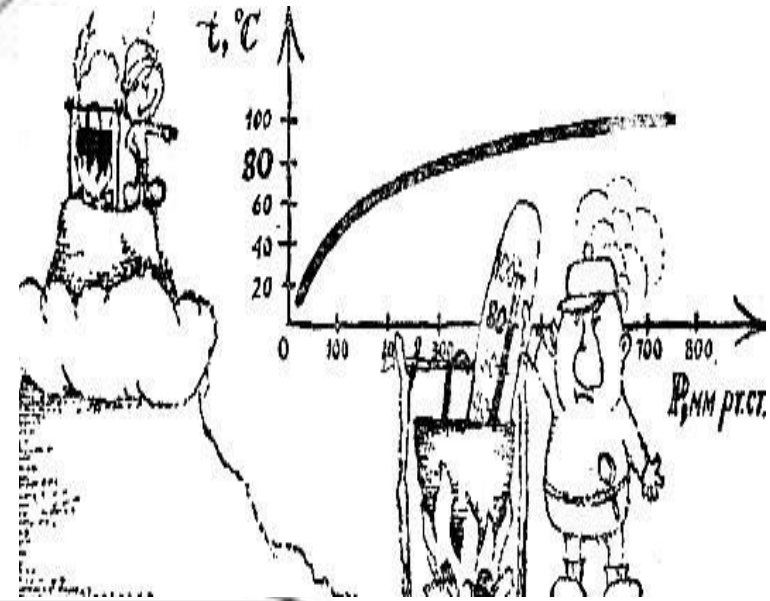
Диаграмма состояния воды

Давление
 P , атм



Любая жидкость закипает, когда

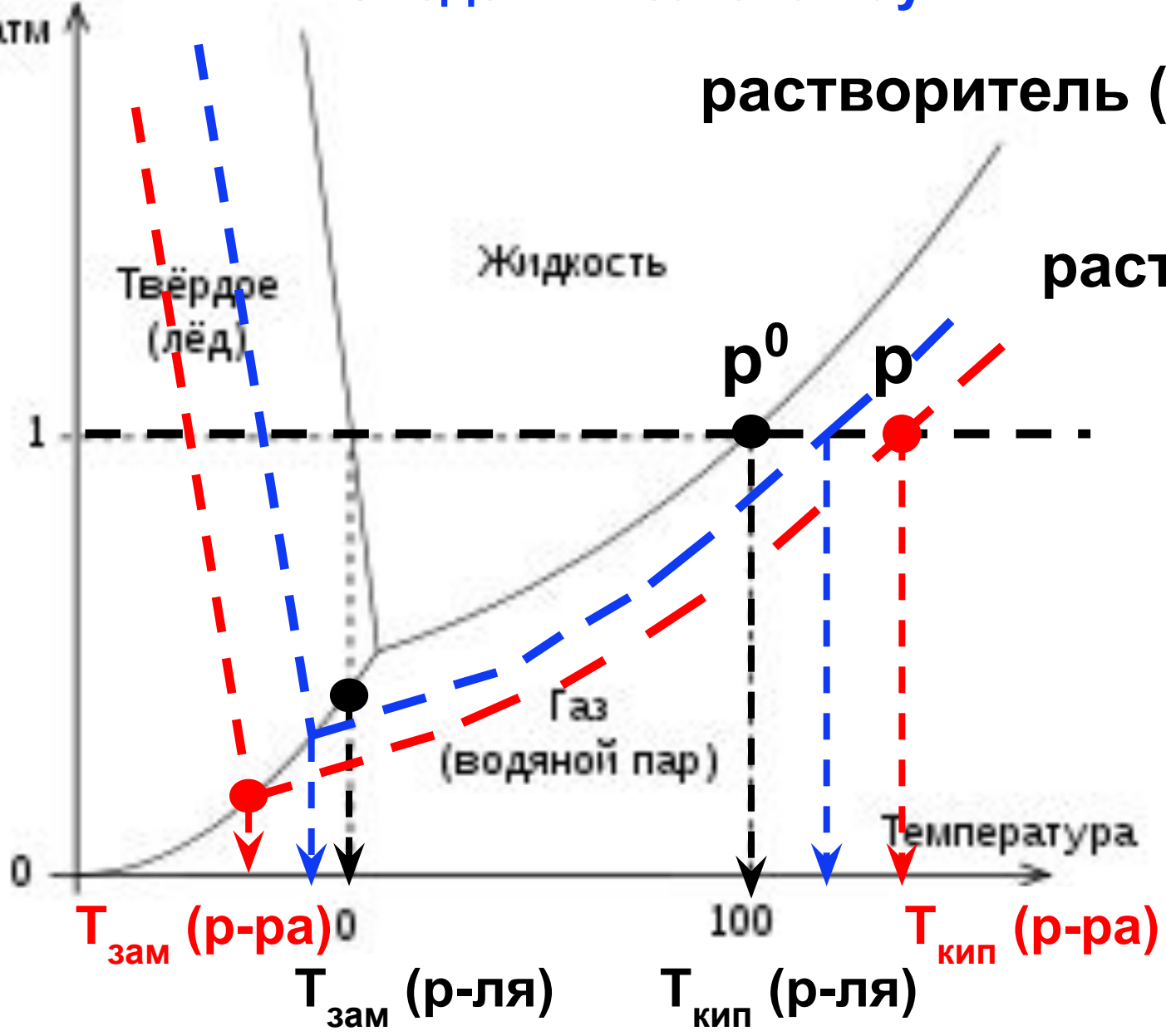
Замерзает жидкость, когда давление насыщенного пара над жидкостью становится равным давлению нас. пара над кристаллами этой жидкости – льдом.

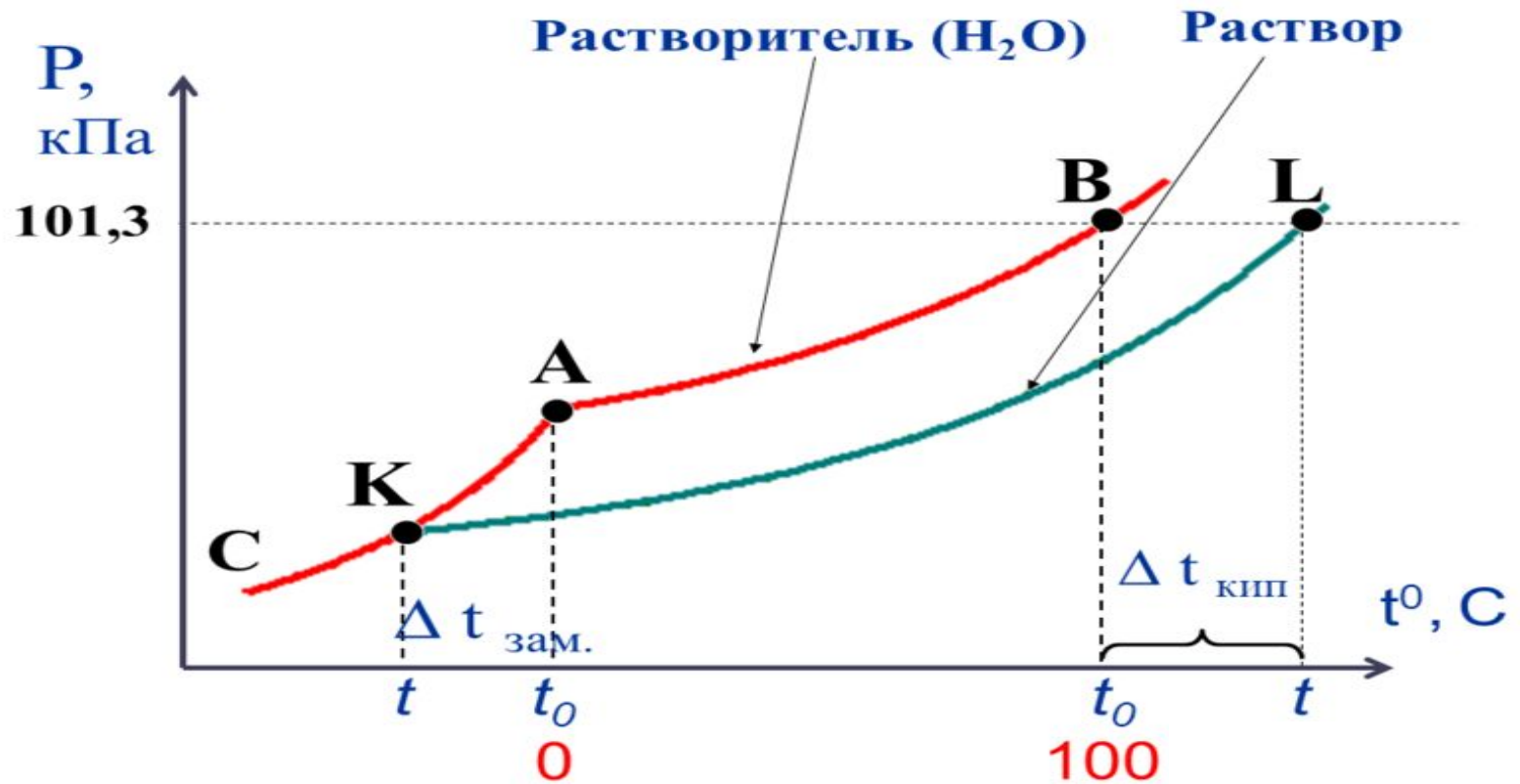


Давление
 P , атм

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:

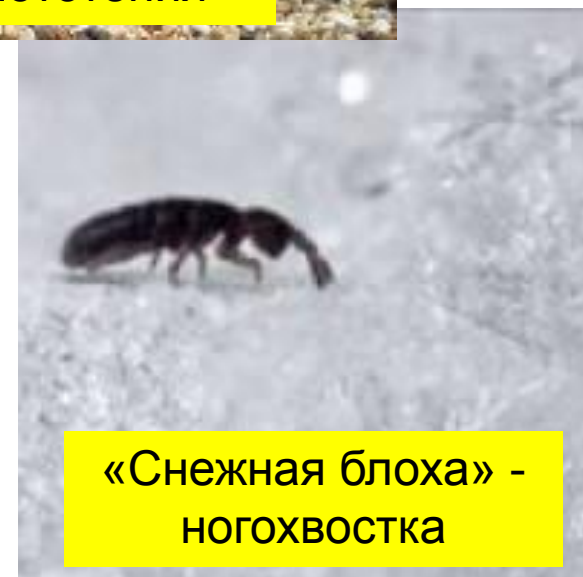
$$\Delta T_{зам} = K_{кр} \cdot C_m,$$

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



$K_{кр}$ – 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.



Криоскопические и эбулиоскопические константы некоторых растворителей

Растворитель	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	E	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	K
Вода, H_2O	100	0,52	0	1,86
Бензол, C_6H_6	80,1	2,53	5,5	5,12
Хлороформ, CHCl_3	61,7	3,63	-63,5	4,70
Сероуглерод, CS_2	46,2	2,34	-111,5	3,83
Тетрахлорид углерода, 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.

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

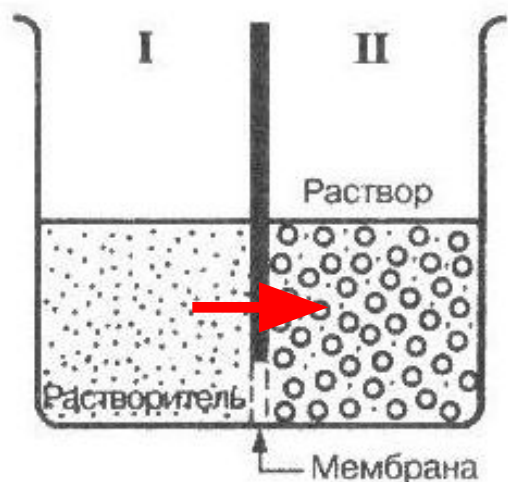
 ↙ ↘

степень число частиц
диссоциации из 1 молекулы

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

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

Осмоз. Осмотическое давление



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



Осмотическое давление (π) — 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),

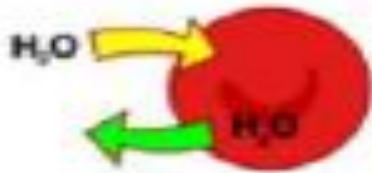
i - изотонический коэффициент.

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

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



В медицинской практике применяют **изотонические растворы**.

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

$$\pi_{\text{р-ра}} =$$

π

Растворы, у которых π больше, чем у π (плазмы), называются **гипертоническими**.

В медицине они применяются для очистки ран от гноя (10 % NaCl), для удаления аллергических отеков (10 % CaCl₂, 20 % – глюкоза), в качестве слабительных лекарств (Na₂SO₄·10H₂O, MgSO₄·7H₂O).

Гипертонический



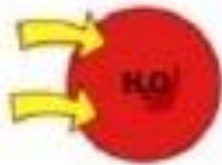
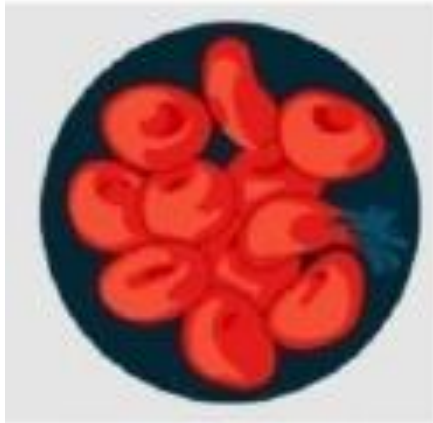
Экзоосмос (движение воды из клетки в плазму) приводит к сморщиванию оболочки клетки вызывая **ПЛАЗМОЛИЗ**

$\pi_{p-ра} >$

π

Растворы, у которых π меньше, чем у π (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 π ,
- ❖ **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.