

***Водные растворы
и их
коллигативные
свойства***

План:

- **1. Количественный состав растворов. Типы концентраций.**
- **2. Коллигативные свойства.**

Важнейшим биогенным растворителем является вода.

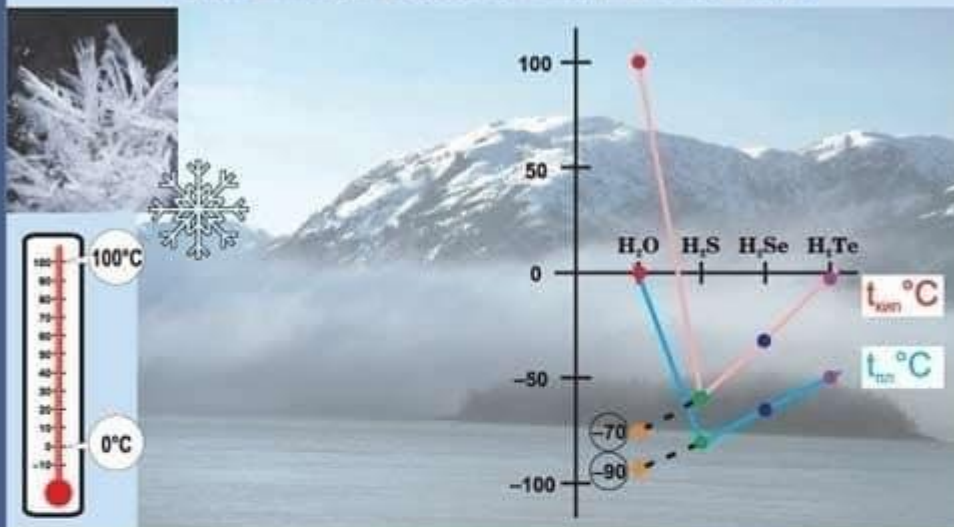
- **Вода - самое распространенное на Земле вещество.**
- **Общий объем воды в биосфере $1,5 \times 10^9 \text{ км}^3$.**
- **В живых организмах - $2,3 \times 10^3 \text{ км}^3$.**
- **Считают, что большая часть воды имеет биогенное происхождение, т.е. проходит через метаболические превращения организмов.**

2

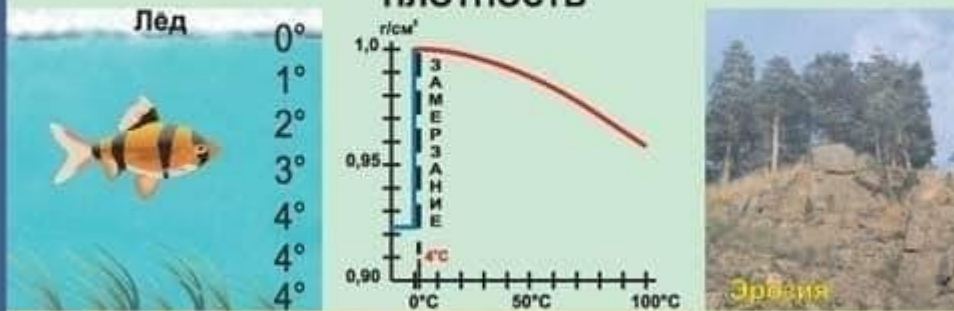
РАСТВОРЫ. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

СВОЙСТВА ВОДЫ

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ И КИПЕНИЯ



ПЛОТНОСТЬ



УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМОСТЬ



По отношению к воде различают гидрофильные и гидрофобные вещества.

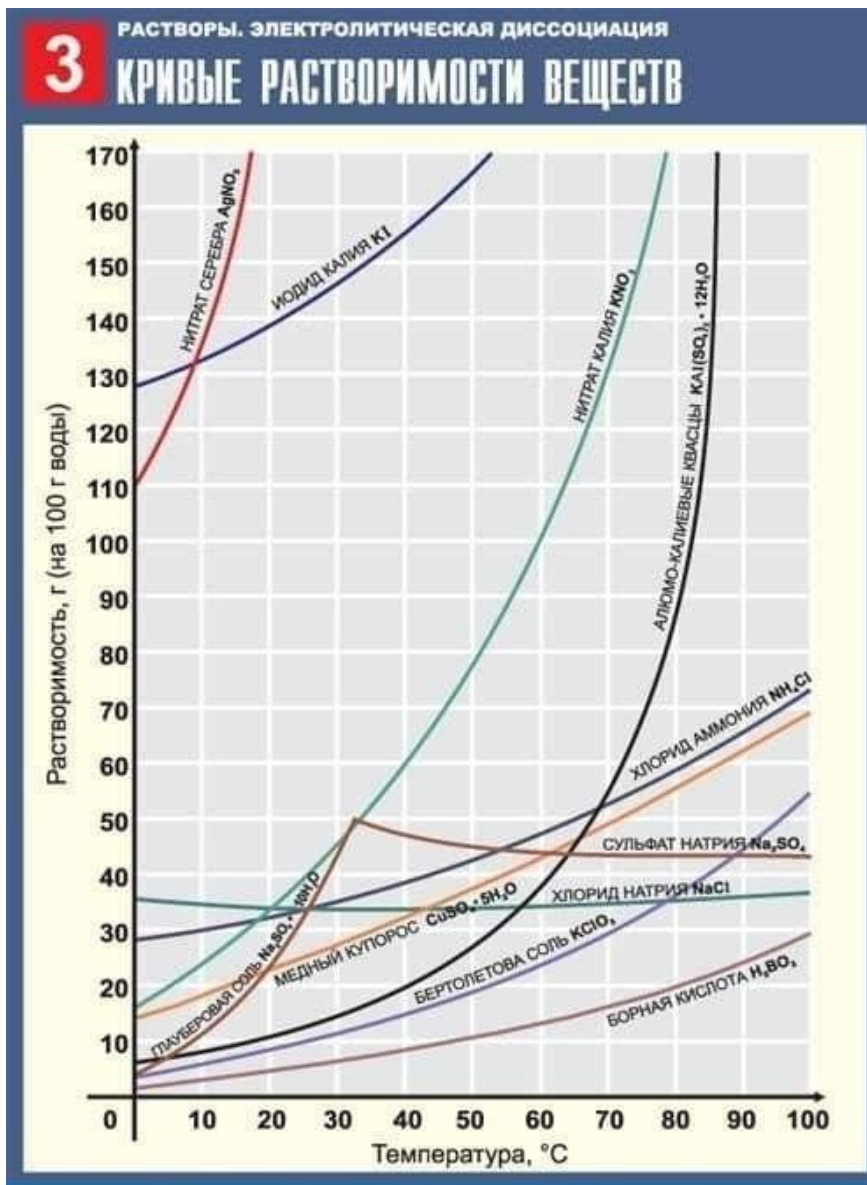
По агрегатному состоянию растворы классифицируются на:

- газообразные;**
- жидкие;**
- твёрдые.**

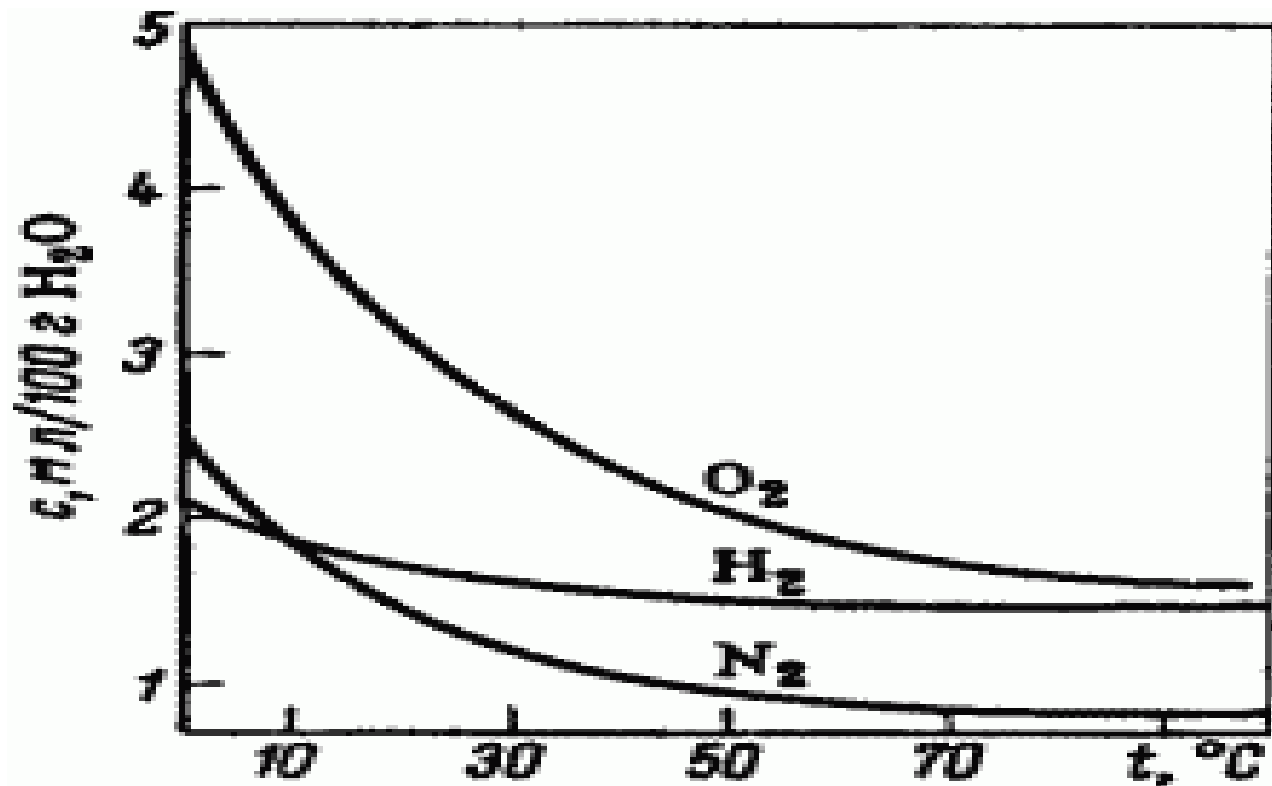
Растворимость некоторых веществ в воде при 20°C

Вещество	Растворимость, г на 100 г H₂O
C₆H₁₂O₆ (глюкоза)	200
NaCl	26
H₃BO₃	5
CaCO₃	0,0013
AgI	0,00000013

Зависимость растворимости в воде некоторых солей от температуры



Зависимость растворимости некоторых газов в воде при 101 кПа от температуры

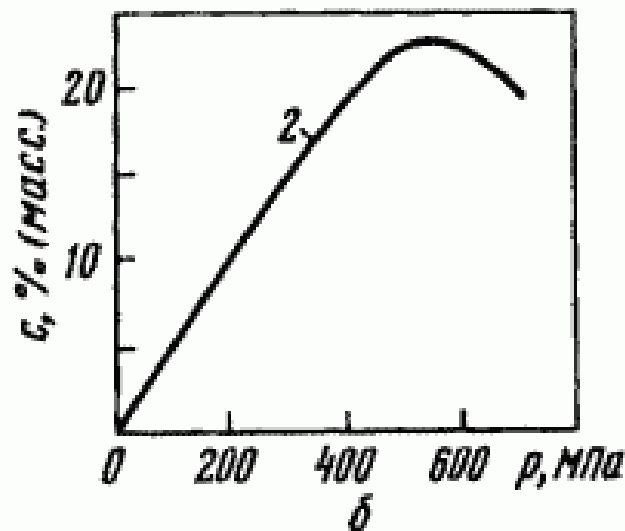
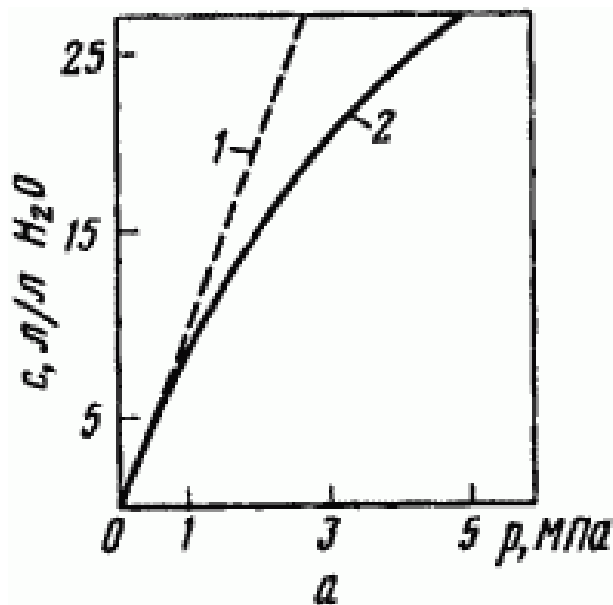


Зависимость растворимости CO_2 в воде при 15°C (а)

и N_2 в жидком диоксиде серы при 25°C (б)

от давления:

1 – по закону Генри; 2 – экспериментальные данные.



Растворение - самопроизвольный процесс, поэтому $\Delta G_{\text{растворения}} < 0$.

Величина и знак $\Delta G_{\text{растворения}}$ определяются **энтропийным** и **энтальпийным** факторами:

$$\Delta G_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{растворения}} - T\Delta S_{\text{растворения}}$$

Например, при растворении гидроксида калия в воде наблюдается сильное разогревание раствора.



Экзотермический: растворение NaOH , AgNO_3 , H_2SO_4 , ZnSO_4 .

а при растворении нитрата аммония - охлаждение:



При внесении в почву азотных удобрений почва охлаждается.

Эндотермический: NaNO_3 , KCl , K_2SO_4 , KNO_2 , NH_4Cl .

1. Количественный состав растворов. Типы концентраций.

- **Содержание компонентов в растворе может непрерывно изменяться в некоторых пределах. Количественной характеристикой растворов является **концентрация**.**
- ***Концентрация*** – это количество растворенного вещества, содержащееся в единице массы или объеме раствора.

Массовая доля вещества (ω) – отношение массы данного вещества $m(x)$ в растворе к массе всего раствора m : $\omega(x) = m(x) / m(p-ra)$.

Объёмная доля вещества (φ) выражается в долях единицы или % и численно равна отношению объёма жидкого или газообразного вещества к общему объёму раствора или смеси.

$$\varphi(x) = V(x) / V(p-ra).$$

Молярная доля растворённого вещества (χ)

численно равна отношению химического количества растворённого вещества к суммарному числу моль всех компонентов раствора или смеси.

$$\chi(x) = n(x) / \sum n_i.$$

Молярная концентрация $C(x)$ - это химическое количество (моль) растворенного вещества, которое содержится в 1 л раствора.

$$C(x) = n(x) / V(\text{р-ра}), \text{ моль/л}$$

$$m(x) = C(x) \cdot M(x) \cdot V(x)$$

Моляльность раствора (b или C_m) – это число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя.

$$b(x) = n(x) \cdot 1000 / m(\text{р-ля}).$$

Молярная концентрация эквивалента $C(1/z(x))$ (нормальность) показывает химическое количество эквивалента растворенного вещества в молях, которое содержится в 1 л раствора.

$$C(1/z(x)) = n(1/z(x)) / V(\text{р-ра}), \text{ моль/л}$$

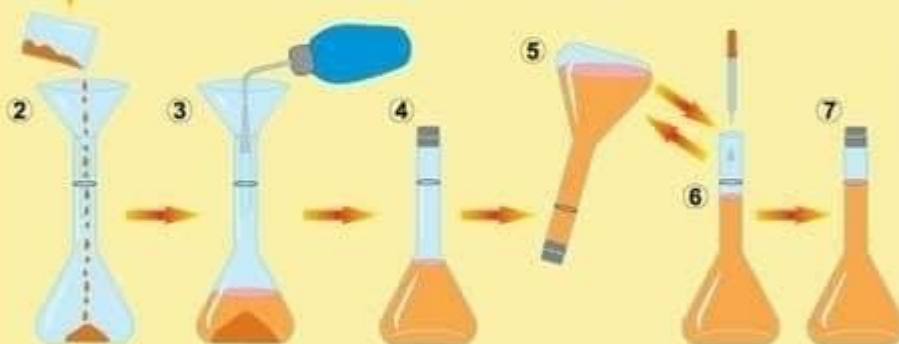
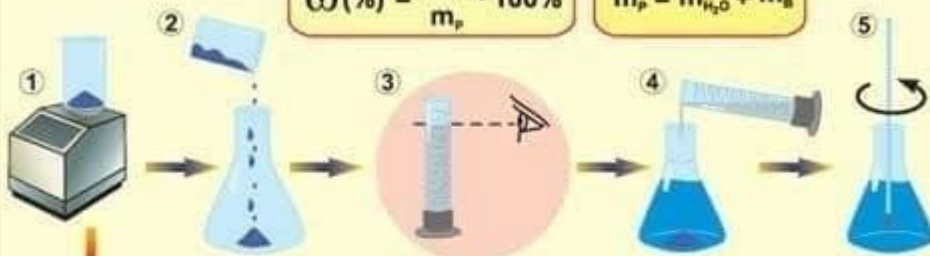
СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

Массовая доля –

отношение массы растворенного вещества к массе раствора (доли, %)

$$\omega(\%) = \frac{m_n}{m_p} \cdot 100\%$$

$$m_p = m_{H_2O} + m_n$$

**Молярная концентрация –**

отношение количества растворенного вещества к объему раствора (моль/л)

$$n = \frac{m_n}{M}$$

$$C = \frac{n}{V}$$

$$C = \frac{m_n}{M \cdot V}$$

 m_n – масса растворенного вещества, (г) m_p – масса раствора, (г) m_{H_2O} – масса воды, (г) V – объем раствора, (л) n (моль) – количество растворенного вещества (моль) M – молярная масса растворенного вещества, (г/моль)

2. Коллигативные свойства

Коллигативными свойствами

называются свойства растворов, которые не зависят от природы частиц растворенного вещества, а зависят только от концентрации частиц в растворе.

Разбавленные растворы характеризуются отсутствием взаимодействия между частицами растворенного вещества.

***Коллигативными
свойствами растворов
являются:***

- **диффузия, осмос, осмотическое давление;**
- **давление насыщенного пара растворителя над раствором;**
- **температура кристаллизации (замерзания) раствора;**
- **температура кипения раствора.**

Диффузией в растворе

*называется самопроизвольный
направленный процесс переноса
частиц растворенного вещества и
растворителя, который
осуществляется
от большей концентрации к меньшей
и приводит к выравниванию
концентрации этого вещества по
всему объему раствора.*

*Количество вещества, переносимого за счет диффузии через единичную площадь поверхности в единицу времени, называется **скоростью диффузии.***

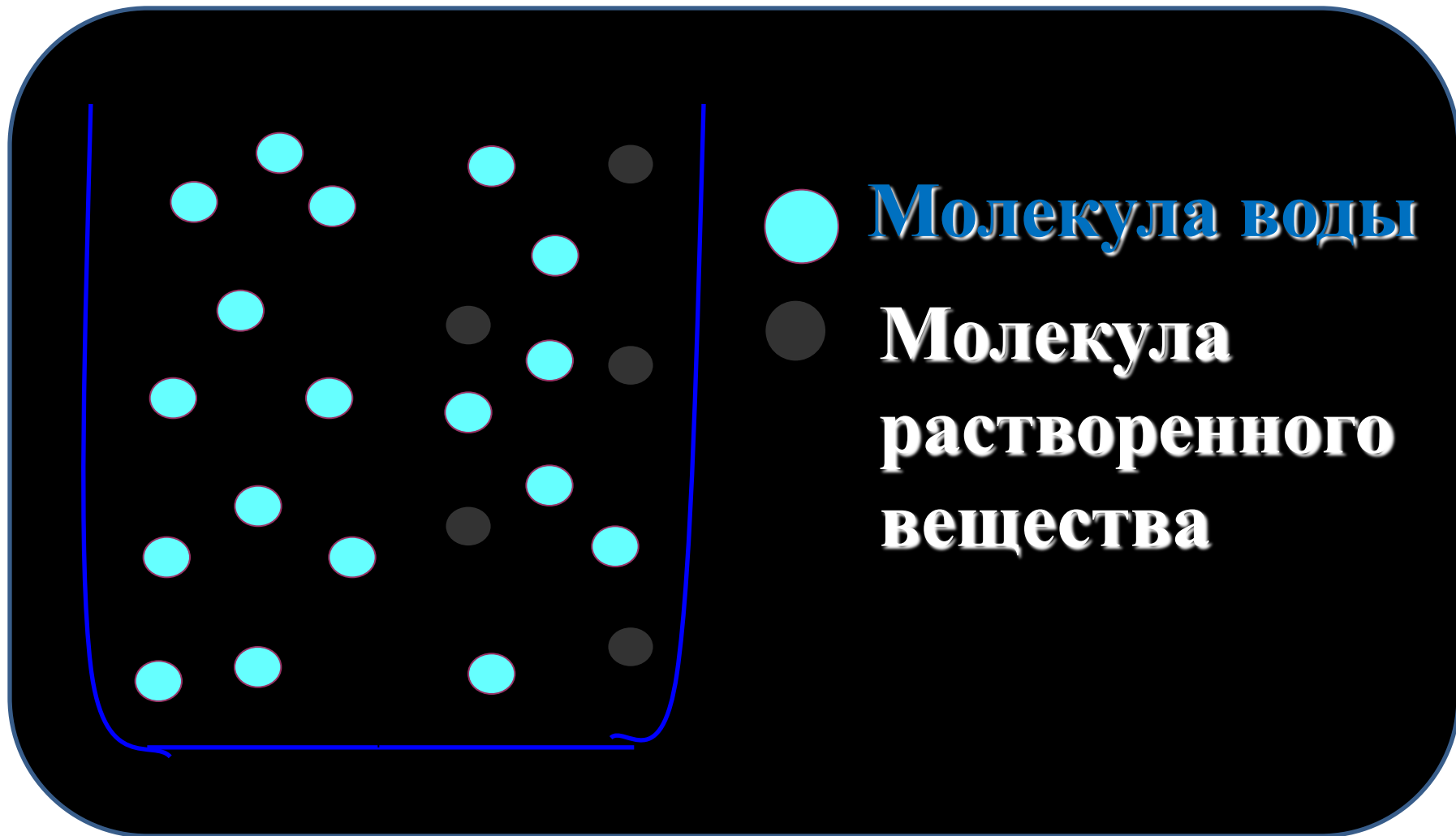
Все растворы обладают способностью к диффузии.

Диффузия - это равномерное распределение вещества по всему объему раствора, протекающая по всем направлениям. Ее движущая сила - стремление к максимуму энтропии.

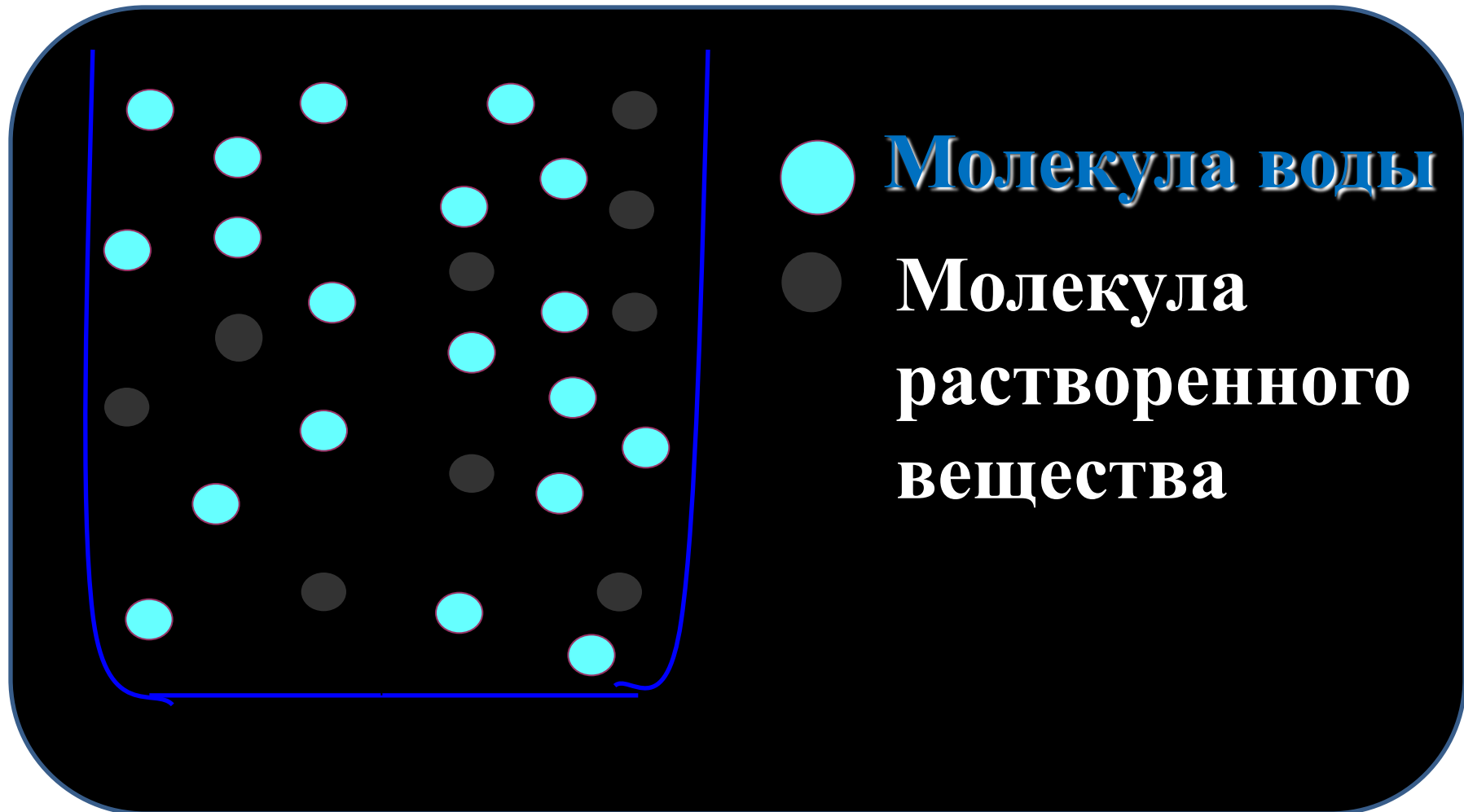
Осмос –

это односторонняя диффузия молекул растворителя сквозь мембрану с избирательной проницаемостью, разделяющую раствор и чистый растворитель или два раствора различной концентрации.

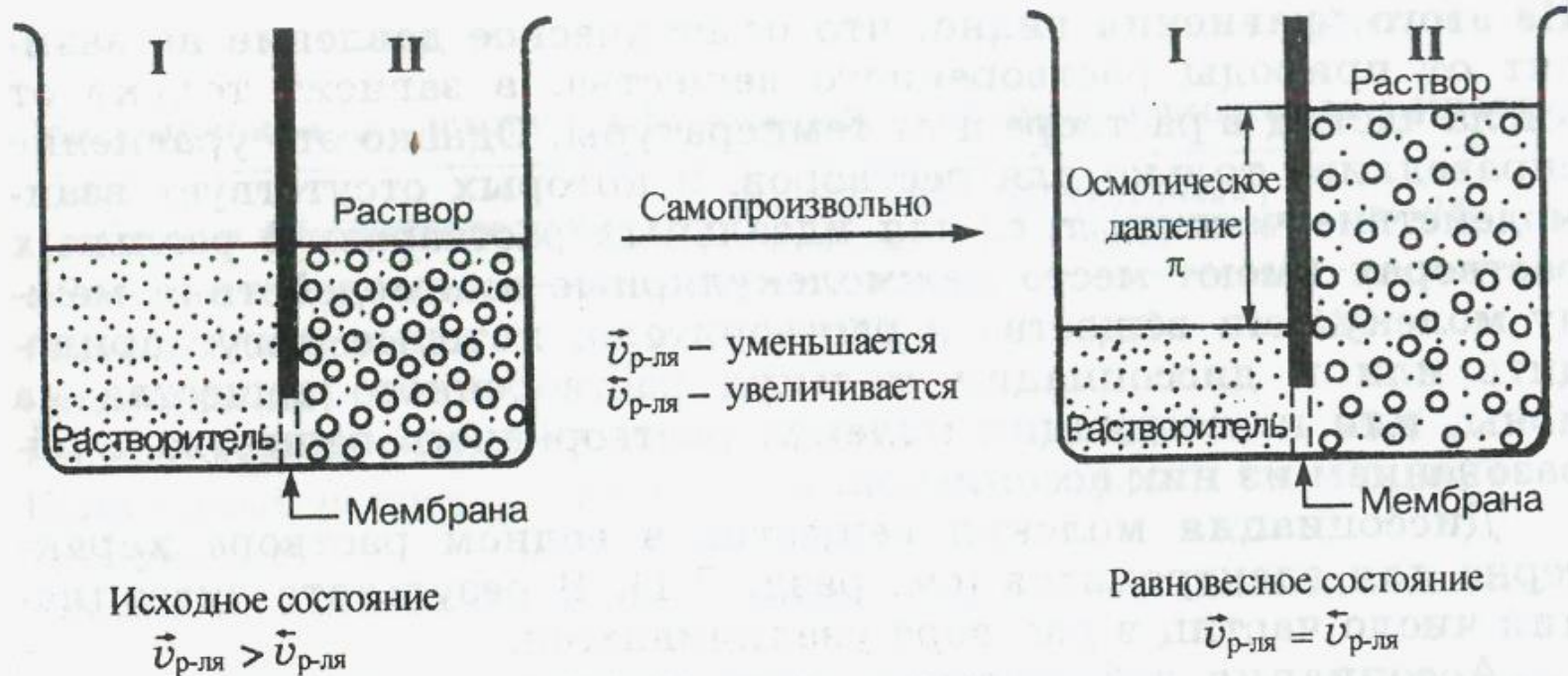
Осмоз воды из растворителя в раствор



Осмоз воды из разбавленного раствора в более концентрированный раствор



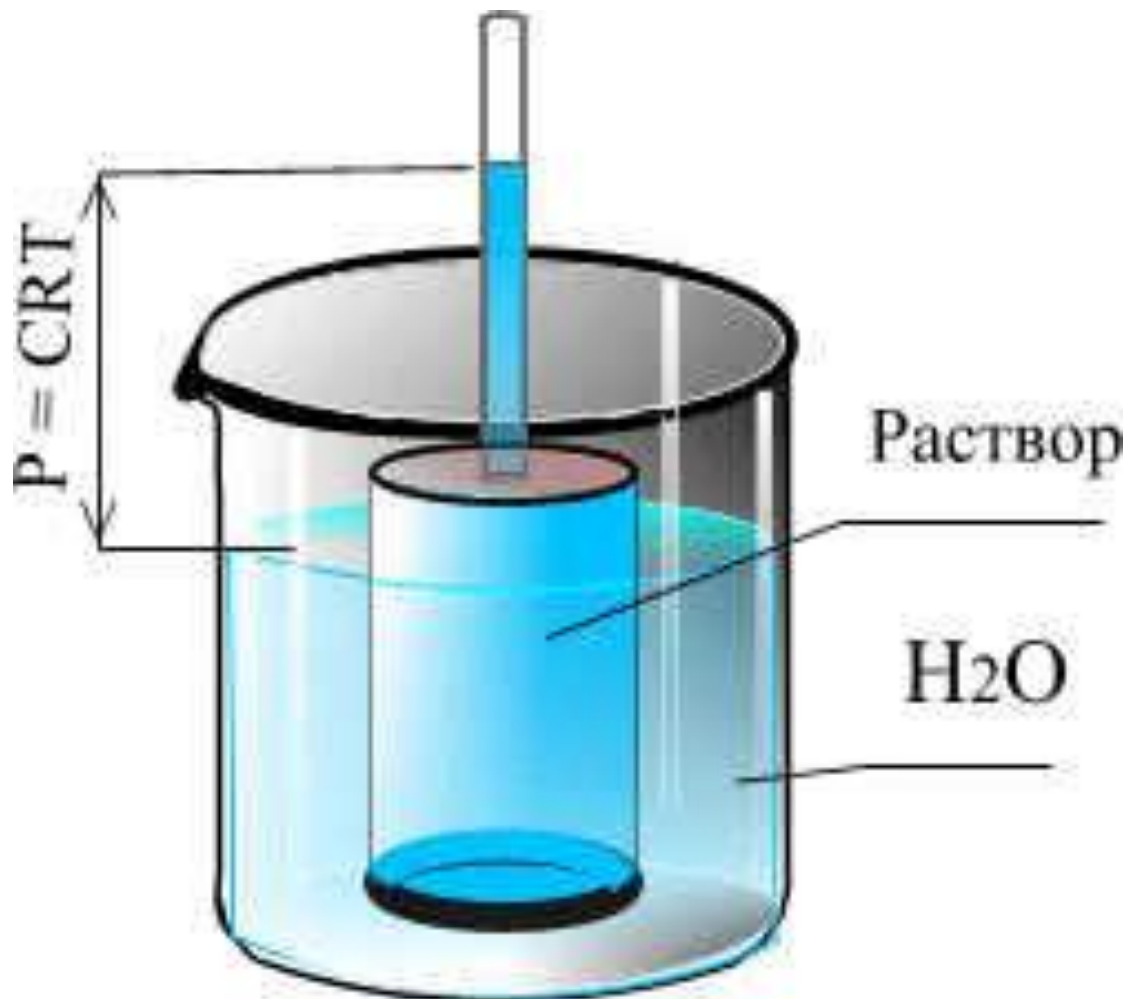
Осмос в системе растворитель — раствор, разделенные мембраной с избирательной проницаемостью



- ***Осмотическим давлением ($\pi(P_{осм})$)***
называют избыточное гидростатическое давление, возникающее в результате осмоса и приводящее к выравниванию скоростей взаимного проникновения молекул растворителя сквозь мембрану с избирательной проницаемостью.
- ***Количественная зависимость осмотического давления от внешних факторов подчиняется объединенному газовому закону Менделеева - Клапейрона:***

$$\mathbf{\pi}(P_{осм}) = cRT$$

Прибор для определения осмотического давления



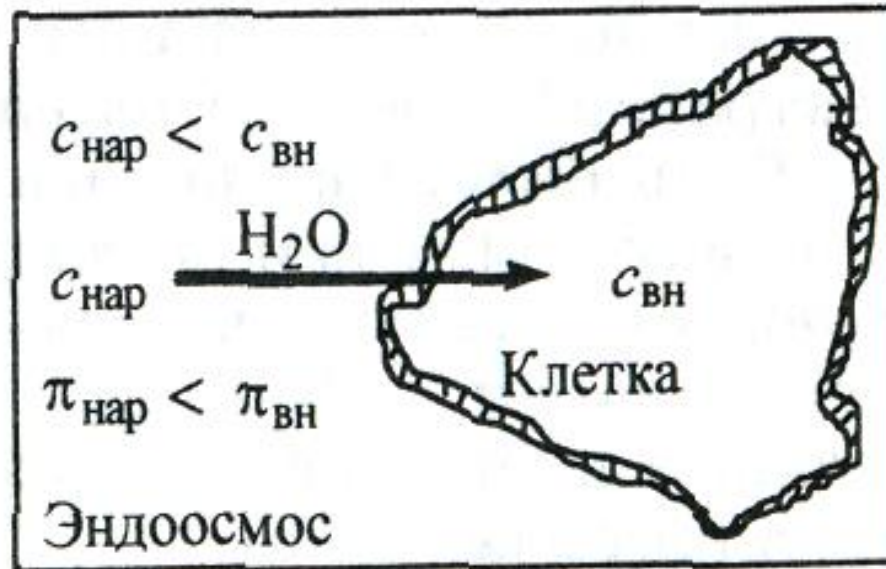
Осмотическая ячейка - это система, отделенная от окружающей среды мембраной с избирательной проницаемостью.

Все клетки живых существ являются осмотическими ячейками, которые способны всасывать растворитель из окружающей среды или, наоборот, его отдавать, в зависимости от концентраций растворов, разделенных мембраной.

Клеточные мембраны животных и растительных организмов являются проницаемыми для воды и небольших ионов. Проходя через них вода создает осмотическое давление.

ЭНДООСМОС - движение растворителя в осмотическую ячейку из окружающей среды.

Условие эндоосмоса: $C_{нар} < C_{вн}$ ($\pi_{нар} < \pi_{вн}$)



В результате эндоосмоса вода диффундирует в клетку, происходит набухание клетки с появлением напряженного состояния клетки называемого *тургор*.

В растительном мире тургор помогает растению сохранять вертикальное положение и определенную форму.

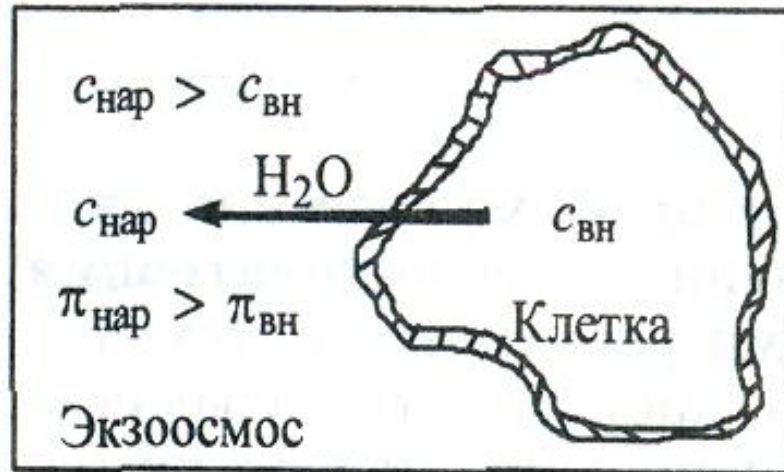
Если разница в концентрациях наружного и внутреннего раствора достаточно велика, а прочность оболочки клетки небольшая, то эндоосмос приводит к разрушению клеточной мембраны и *лизису клетки*.

Именно эндоосмос является причиной *гемолиза* эритроцитов крови с выделением гемоглобина в плазму.

Эндоосмос происходит, если клетка оказывается в гипотоническом растворе

ЭКЗООСМОС – движение растворителя из осмотической ячейки в окружающую среду.

Условие экзоосмоса: $C_{нар} > C_{вн}$ ($\pi_{нар} > \pi_{вн}$).



В результате экзоосмоса вода диффундирует из клетки в плазму и происходит сжатие и сморщивание оболочки клетки, называемое *плазмолизом*.

Экзоосмос имеет место если клетка оказывается в гипертонической среде. Явление экзосмоса наблюдается, например, при посыпании ягод или фруктов сахаром, а овощей, мяса или рыбы - солью. При этом происходит консервирование продуктов питания благодаря уничтожению микроорганизмов вследствие их плазмолиза

Растворы, которые имеют одинаковое осмотическое давление, называются

изотоническими по отношению друг к другу.

Если два раствора имеют различное осмотическое давление, то раствор *с большим осмотическим давлением* называется

гипертоническим, по отношению ко второму,

а раствор *с меньшим осмотическим давлением* - *гипотоническим* по отношению к первому.

**Изотонические растворы содержат одинаковое количество осмотически активных “частиц”.
Осмотическое давление крови 760-800 кПа при 37°C.**

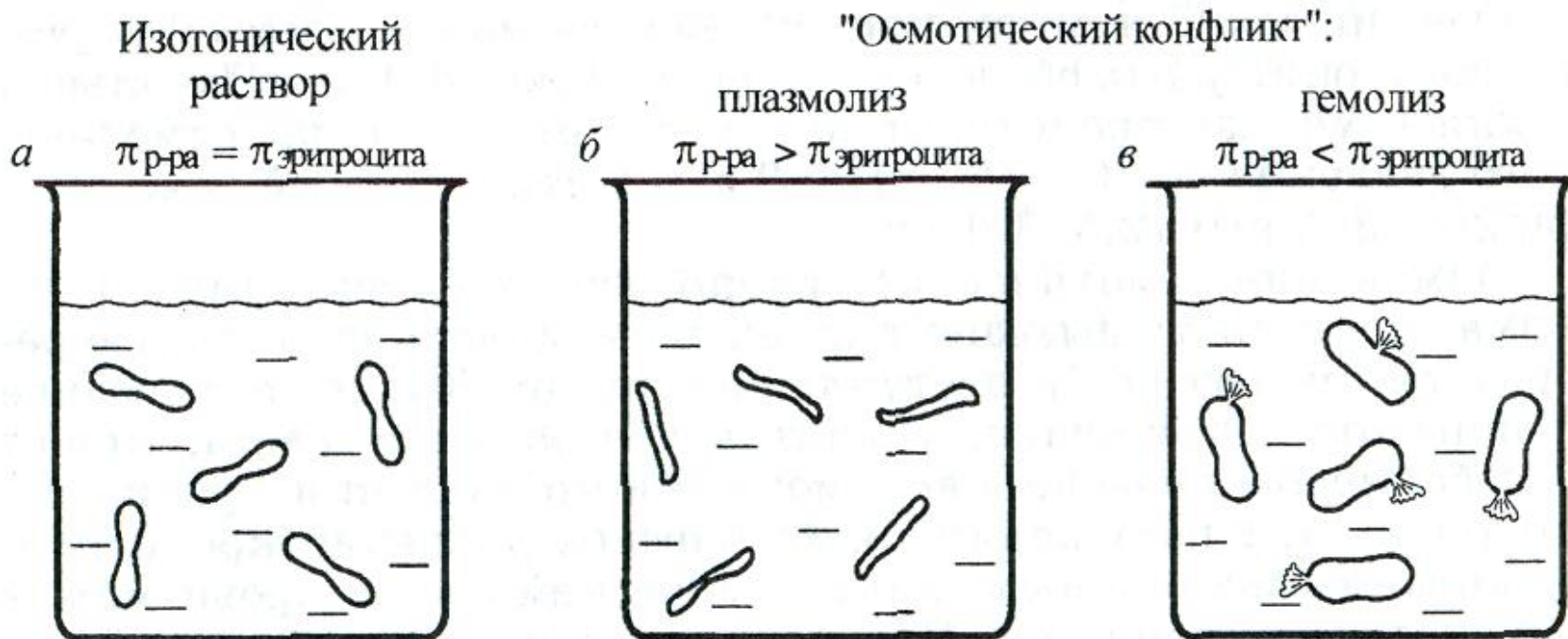
Изотоничные крови - растворы хлорида натрия с массовой долей NaCl 0,85-0,90%, (0,15 моль/л) или растворы глюкозы с массовой долей глюкозы 4,5-5%, (0,30 моль/л).

Изменение эритроцита в растворах с различным осмотическим давлением :

а - изотонический раствор (0,9 % NaCl);

б - гипертонический раствор (2 % NaCl);

в - гипотонический раствор (0,1 % NaCl)

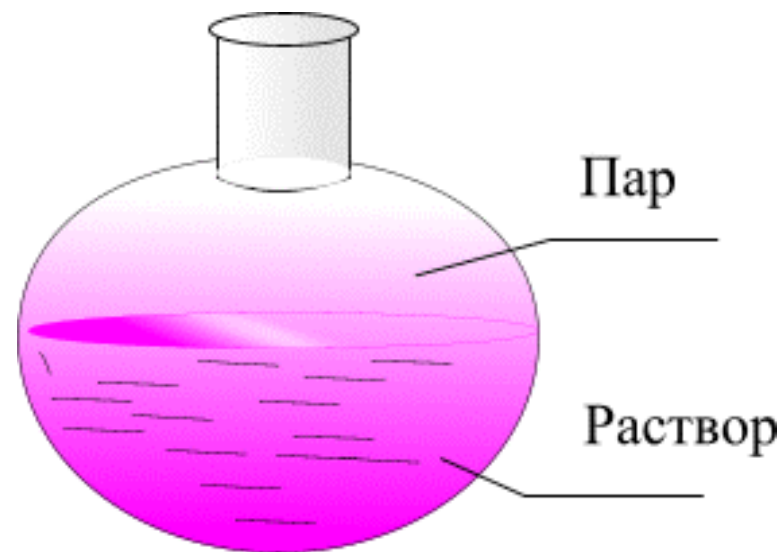


Давление насыщенного пара над раствором

Давление пара, при котором при данной температуре в системе жидкость - пар наступает динамическое равновесие, характеризующееся равенством скоростей испарения и конденсации ($v_{\text{исп}} = v_{\text{конд}}$), называется *давлением насыщенного пара.*

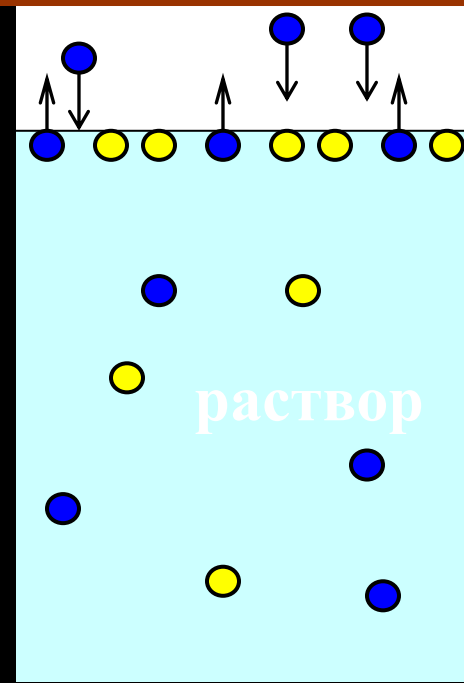
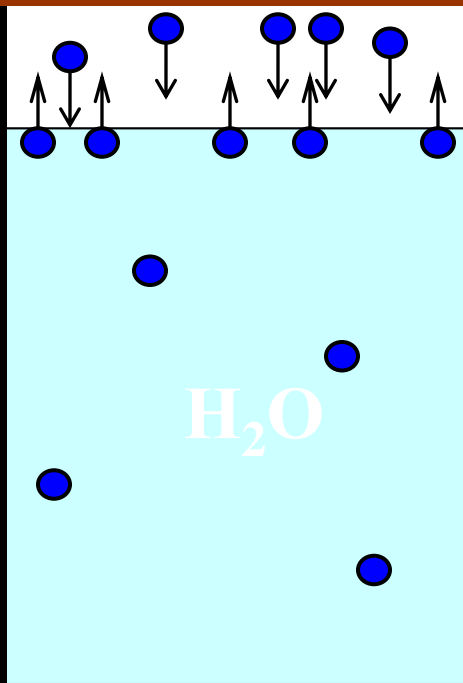
Устанавливается динамическое физико-химическое равновесие, при котором число молекул, переходящих в единицу времени с единицы поверхности в пар (скорость испарения $v_{\text{исп}}$), равна числу молекул, возвращающихся из пара в жидкость (скорость конденсации $v_{\text{конд}}$)

$$v_{\text{исп}} = v_{\text{конд}}^*$$



**Схема равновесия
двухфазной системы
раствор - пар**

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

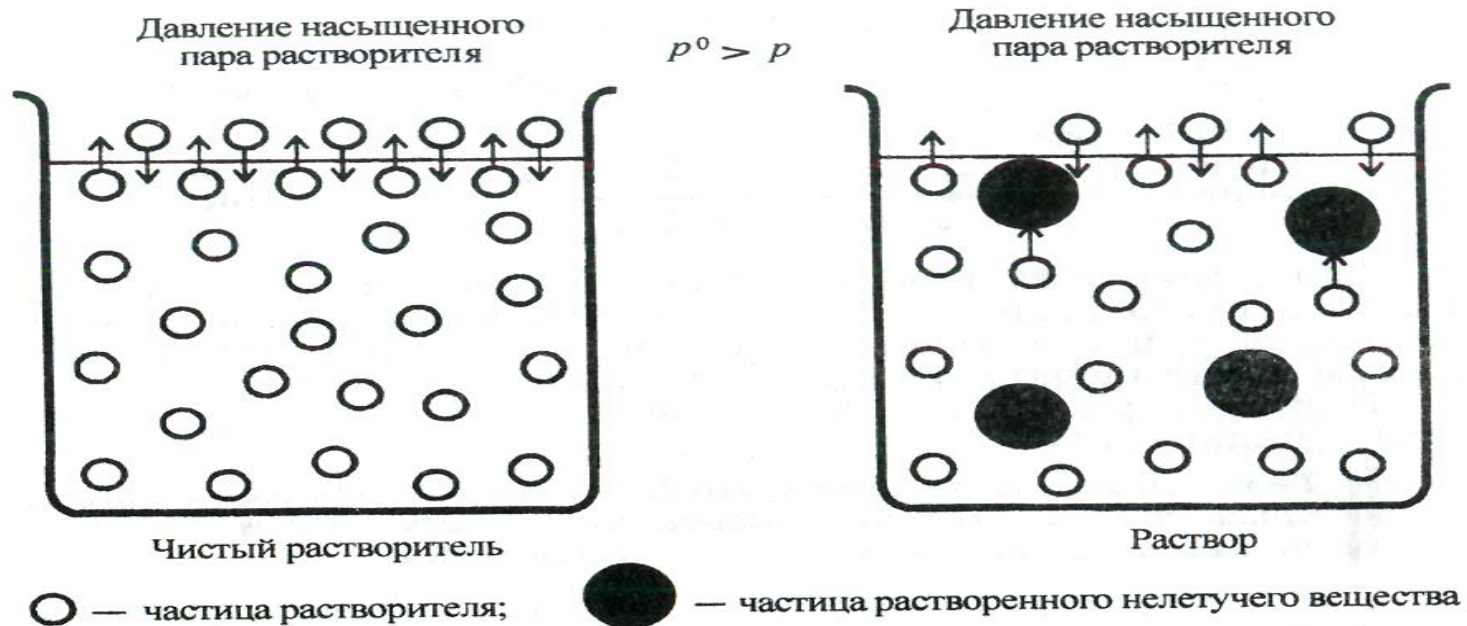


$$p_0 > p$$

Первый закон Рауля:

При постоянной температуре относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего вещества равно молярной доле растворенного вещества:

$$(p_0 - p)/p_0 = n/(n + N)$$



. Испарение чистого растворителя и испарение растворителя из раствора

Под стеклянный колпак ставят стакан с растворителем и другой стакан с таким же количеством раствора. Спустя некоторое время уровень жидкости в стакане с растворителем понижается, а уровень раствора повышается. Происходит перенос растворителя в стакан с раствором, что обусловлено более низким давлением пара над раствором

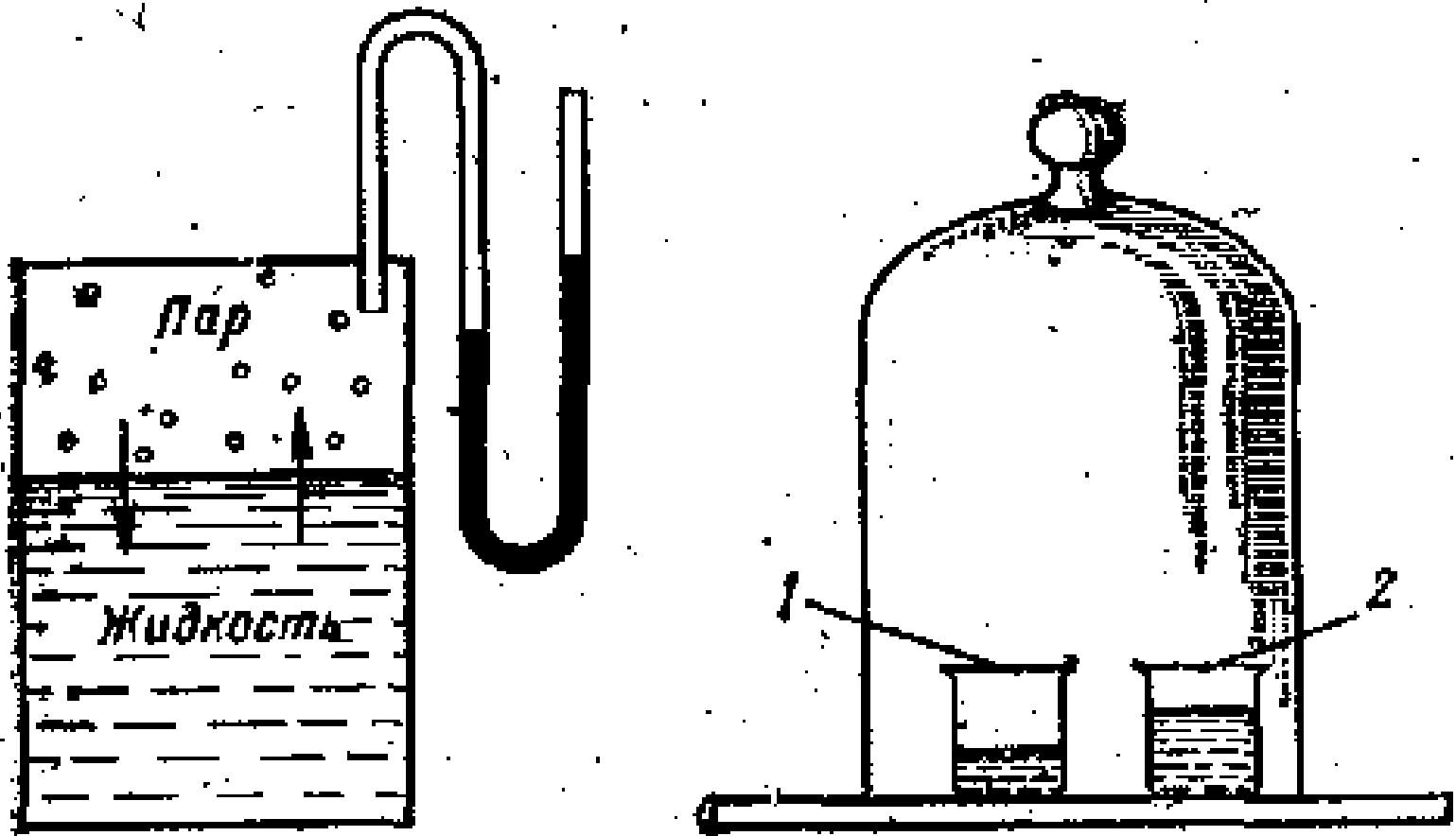


Схема измерения давления насыщенного пара

*Положение фазовых равновесий зависит от температуры и внешнего давления.
Переходы жидкости в другие фазовые состояния - паробразное и твердое – характеризуются соответственно температурами кипения и плавления.*



Температура кипения жидкости –

**это температура, при которой
давление насыщенного пара
над жидкостью становится равным
внешнему давлению.**

- *При температуре кипения в равновесии сосуществуют две фазы: жидкая и пар.*

Температура замерзания жидкости -

**это температура, при которой
давление насыщенного пара
над жидкостью становится равным
давлению насыщенного пара
над кристаллами этой жидкости.**

*При температуре замерзания в равновесии
сосуществуют три фазы:
твёрдая, жидкая и пар.*

Второй закон Рауля:

Повышение температуры кипения или понижение температуры замерзания растворов нелетучих веществ прямо пропорционально моляльной концентрации раствора:

$$\bullet \Delta T_{\text{зам}} = K \cdot C_m,$$

где K – криоскопическая постоянная растворителя;
 C_m – моляльная концентрация раствора, моль/1000г
раств-ля.

$$\bullet \Delta T_{\text{кип}} = E \cdot C_m,$$

где E – эбулиоскопическая постоянная растворителя;
 C_m – моляльная концентрация раствора, моль/1000г
раств-ля

Криоскопические и эбулиоскопические константы некоторых растворителей

Растворитель	E (кг·град/моль)	K (кг·град/моль)
Вода	0,52	1,86
Бензол	2,57	5,12
Уксусная кислота	3,1	5,12
Нитробензол	5,27	6,9

Эбулиоскопия и криоскопия - это методы, позволяющие экспериментально определить молярные массы растворенных веществ, а также некоторые другие характеристики растворов.

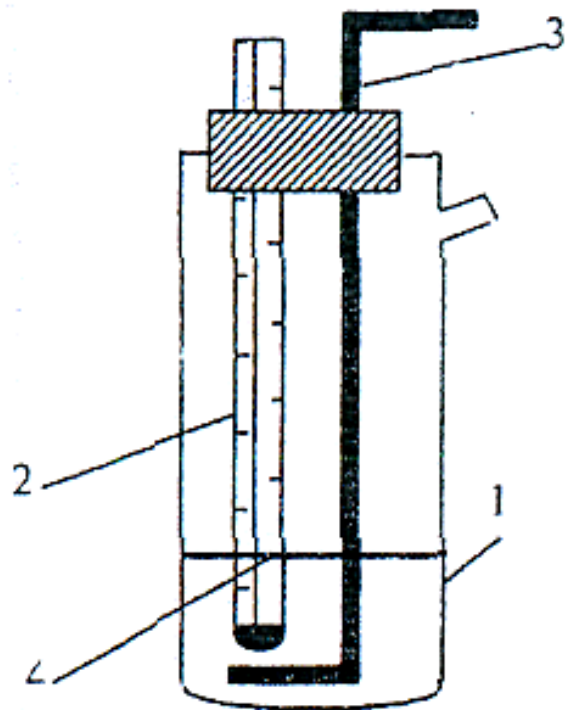
$$\Delta t_{\text{кип}} = E_{\text{кип}} \cdot C_m = E_{\text{кип}} \cdot \frac{m \cdot 1000}{M \cdot A}, \quad \text{отсюда } M = \frac{E_{\text{кип}} \cdot m \cdot 1000}{\Delta t_{\text{кип}} \cdot A} \text{ г/моль}$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{зам}} \cdot C_m = K_{\text{зам}} \cdot \frac{m \cdot 1000}{M \cdot A}, \quad M = \frac{K_{\text{зам}} \cdot m \cdot 1000}{\Delta t_{\text{зам}} \cdot A} \text{ г/моль}$$

$$P_{\text{осм}} = CRT = \frac{m}{M \cdot V} RT, \quad M = \frac{m \cdot R \cdot T}{P \cdot V} \text{ г/моль}$$

$$\Delta P = P_0 \cdot \frac{n}{N + n}, \quad M = \frac{(P_0 - \Delta P) \cdot m}{\Delta P \cdot N} \text{ г/моль}$$

Схема криоскопа



1 - пробирка с боковым отверстием, закрываемая пробкой

2-термометр (шкала от-5 до+30°C, цена деления 0,1)

3- мешалка

4 - метка, показывающая уровень исследуемой жидкости

Для учета межмолекулярных взаимодействий в реальных растворах Вант-Гофф предложил использовать **изотонический коэффициент i** .

Для молекул растворенного вещества физический смысл изотонического коэффициента:

$$i = \frac{\text{число частиц растворенного вещества}}{\text{число частиц исходного вещества}}$$

число частиц исходного вещества

Для растворов неэлектролитов, молекулы которых не диссоциируют и мало склонны к ассоциации,

$$i = 1.$$

- При приготовлении физиологических растворов необходимо учитывать их осмотические свойства, поэтому их концентрацию выражают через ***осмолярную концентрацию (осмолярность)***.

Осмолярная концентрация - суммарное молярное количество всех кинетически активных, т. е. способных к самостоятельному движению, частиц, содержащихся в 1 литре раствора, независимо от их формы, размера и природы.

Осмолярная концентрация раствора связана с его молярной концентрацией через изотонический коэффициент

$$C_{осм} = iC_{(X)}$$

Для сильных электролитов ($\alpha \approx 1$):

$$\alpha = (i-1)/(n-1)$$



2 иона $\Rightarrow n=2, i=2$ при $\alpha = 1$



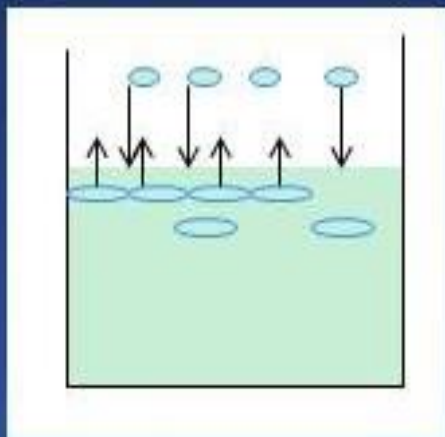
3 иона $\Rightarrow n=3, i=3$ при $\alpha = 1$

Коллигативные свойства

Вант-Гофф

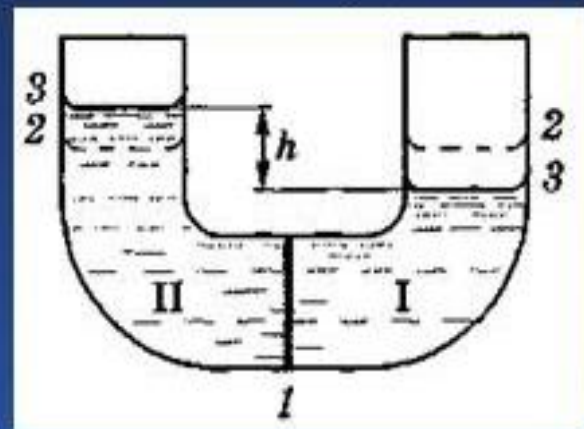
Давление пара над раствором

Осмотическое давление



1 закон Рауля:

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} \text{ или } \frac{\Delta P}{P_0} = X_2.$$



Температуры кипения и кристаллизации растворов

$$\Delta t_{\text{кип}} = E \cdot C_m$$

$$\Delta t_{\text{крист}} = K \cdot C_m$$

– 2 закон Рауля.

Схема возникновения осмоса:
1 – полупроницаемая перегородка;
2 – начальный уровень растворов I и II ($C_{II} > C_I$);
3 – равновесный уровень растворов.

$$P_{\text{осм}} = C_M \cdot R \cdot T.$$

E – эбулиоскопическая;
 K – криоскопическая постоянная растворителя;
 C_m – моляльная концентрация раствора.

Спасибо за внимание!