




РАСТВОРЫ: СОСТАВ И ИХ КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА

План:

- **1. Основные понятия. Растворимость.**
- **2. Термодинамика процесса растворения.**
- **3. Количественный состав растворов. Типы концентраций.**
- **4. Коллигативные свойства.**



1. Основные понятия. Растворимость.

Истинные растворы

– гомогенные, термодинамические, устойчивые системы, которые состоят из растворённого вещества и растворителя, а также продуктов их взаимодействия.

Раствор всегда состоит из 2-х и более компонентов.

Растворитель – это компонент, фазовое состояние которого не изменяется при растворении.

Основной растворитель – это вода.



▪ ***Раствор*** - одна из наиболее распространенных систем в природе.

Воздух, водоемы, горные породы, продукты питания - это газообразные, жидкие и твердые растворы.

Все физиологические жидкости организма человека, животных, растений являются растворами.

Растворы играют важнейшую роль в биосфере:

- **1) жизнь зародилась в мировом океане; современные животные и человек унаследовали от океанических предков неорганический состав крови, сходный с составом морской воды;**
- **2) усвоение питательных веществ и лекарственных препаратов происходит в растворенном виде;**
- **3) в растворах протекают биохимические реакции.**

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.

По отношению к воде различают гидрофильные и гидрофобные вещества.

По агрегатному состоянию растворы классифицируются на:

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

По качественному составу растворы подразделяются на:

концентрированные, разбавленные;

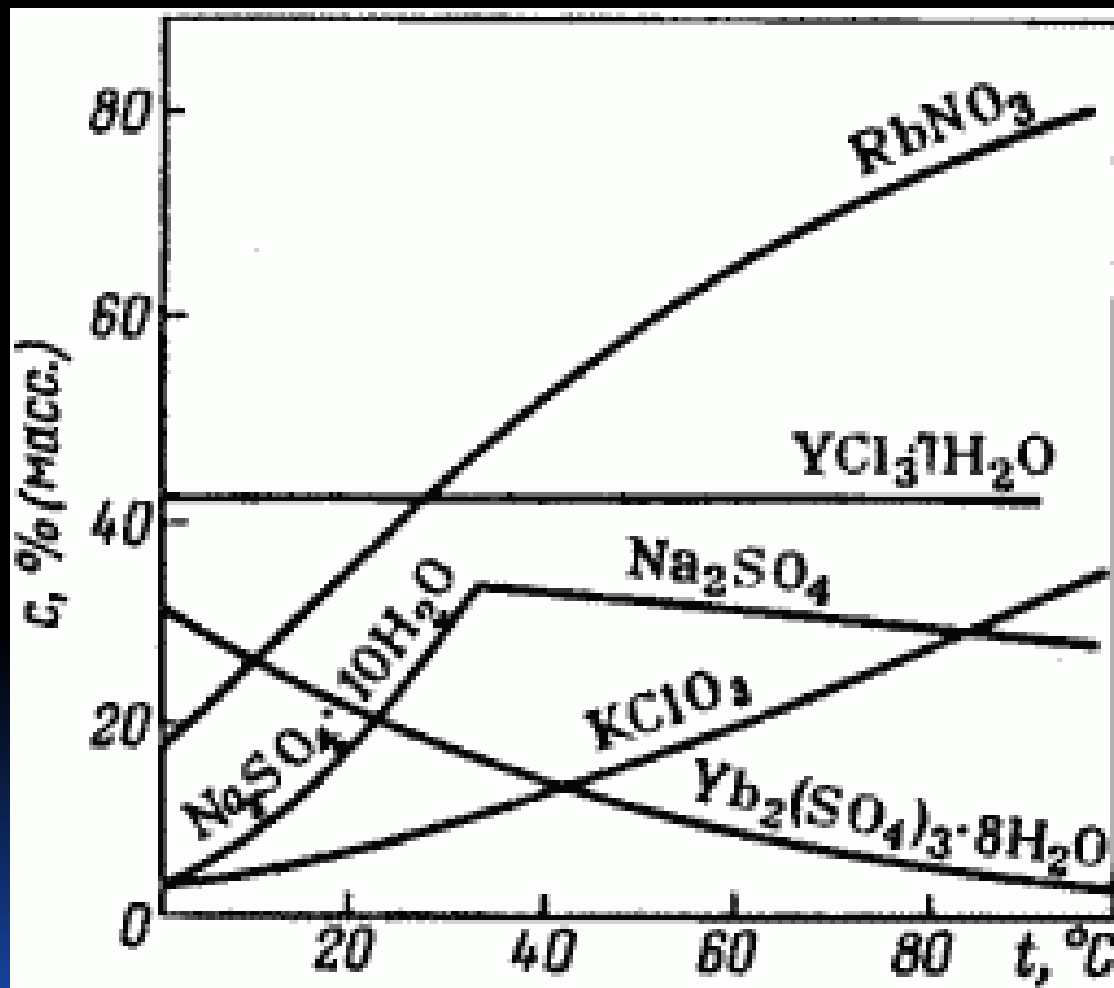
- **• насыщенные - равновесные, термодинамические, малоустойчивые системы, характеризующиеся максимальным (предельным) растворением вещества без образования осадка;**
- **• перенасыщенные - растворённое вещество выпадает в осадок;**
- **• ненасыщенные - вещество ещё может раствориться).**

Растворимость – это способность веществ растворяться друг в друге, количественно характеризуется ***коэффициентом растворимости (к или р)*** – это масса растворённого вещества, приходящаяся на 100 или 1000г растворителя, в насыщенном растворе при определённой температуре.

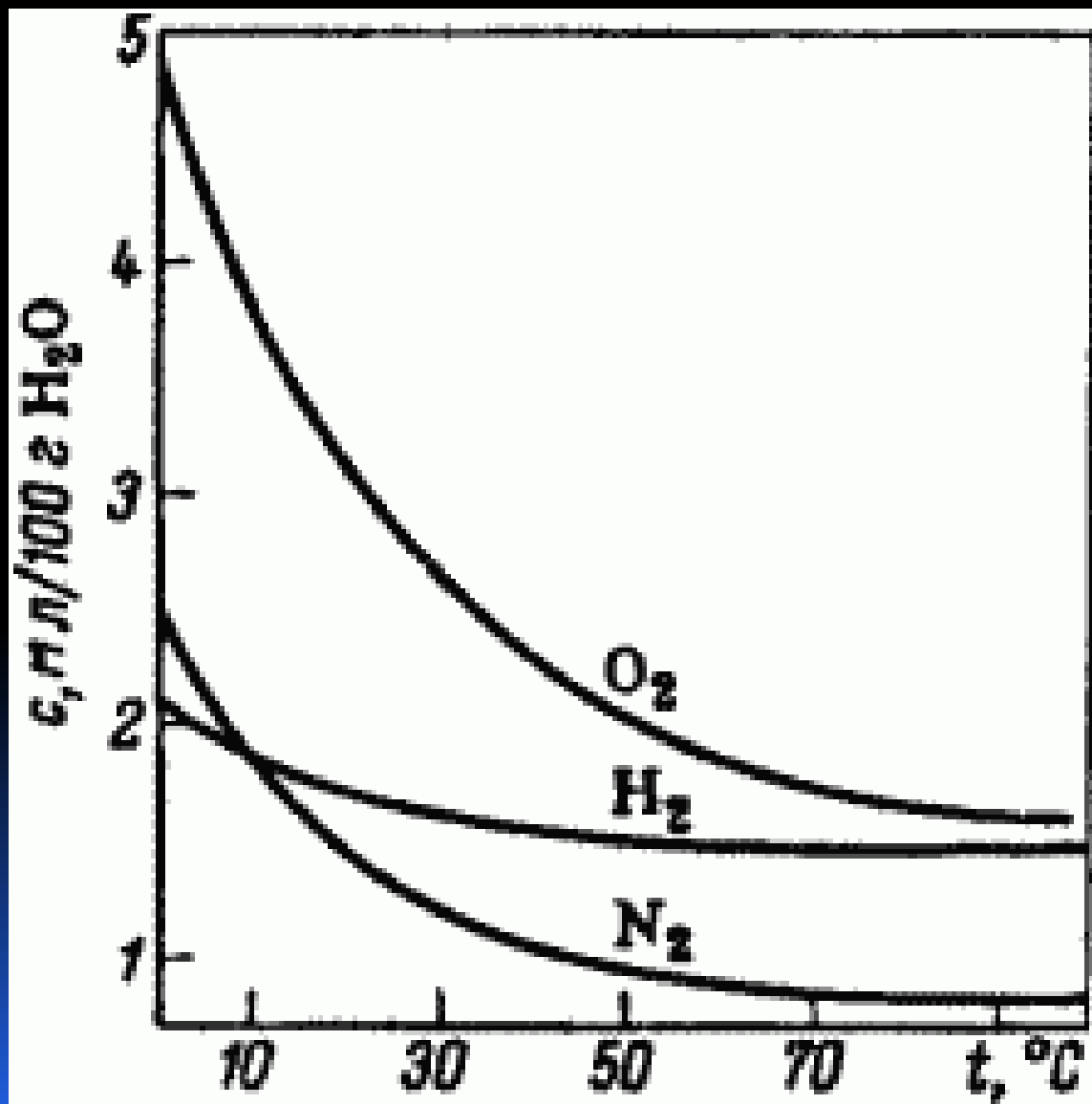
Растворимость некоторых веществ в воде при 20°C

Вещество	Растворимость, г на 100 г H ₂ O
$C_6H_{12}O_6$ (глюкоза)	200
NaCl	26
H_3BO_3	5
$CaCO_3$	0,0013
AgI	0,00000013

Зависимость растворимости в воде некоторых солей от температуры



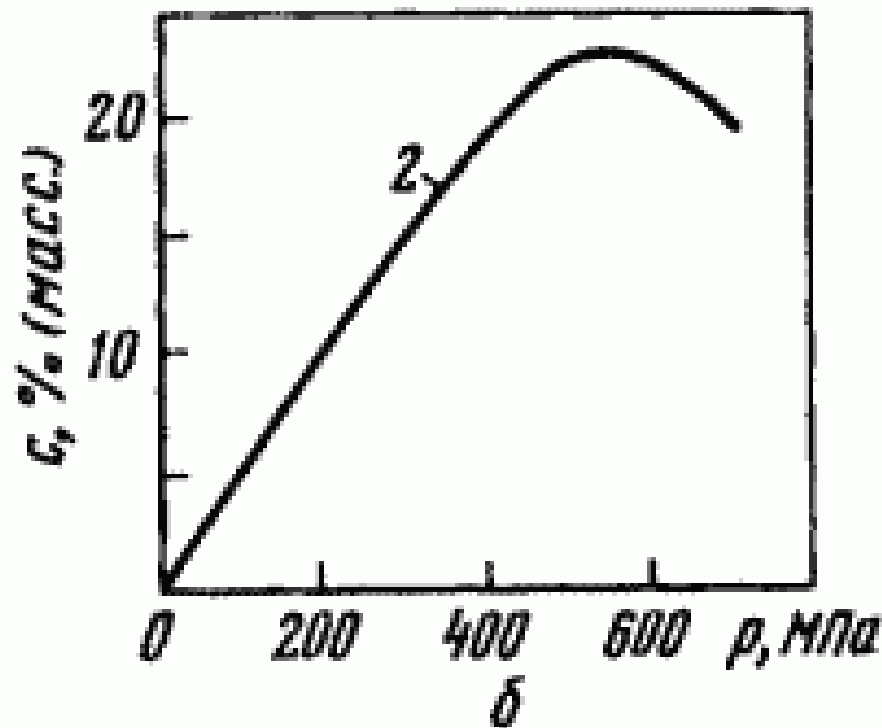
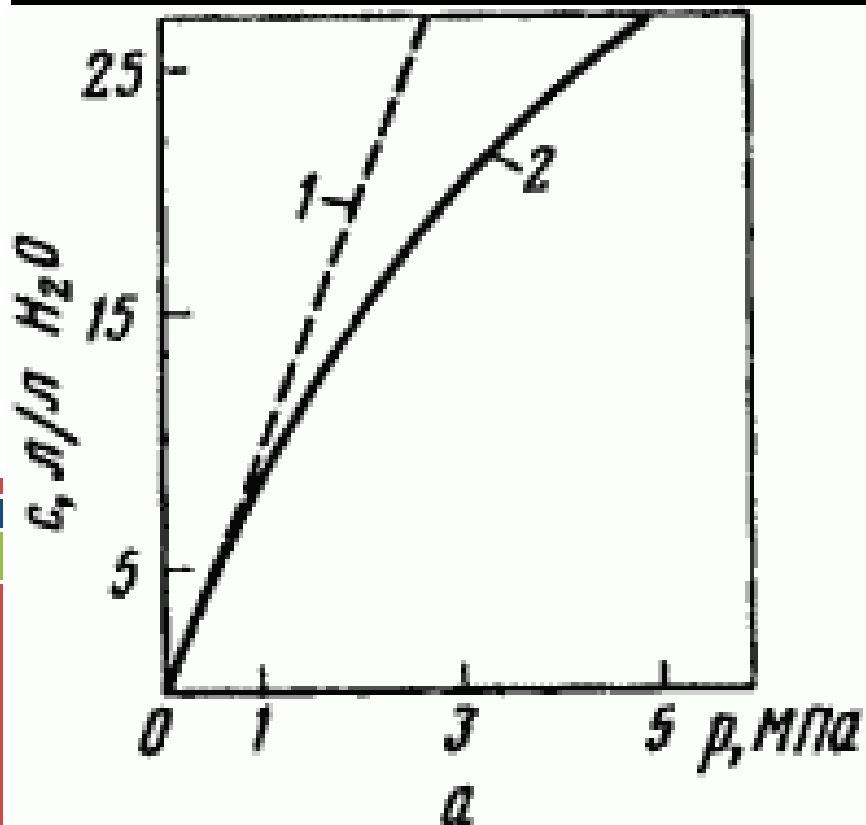
Зависимость растворимости некоторых газов в воде при 101 кПа от температуры




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.

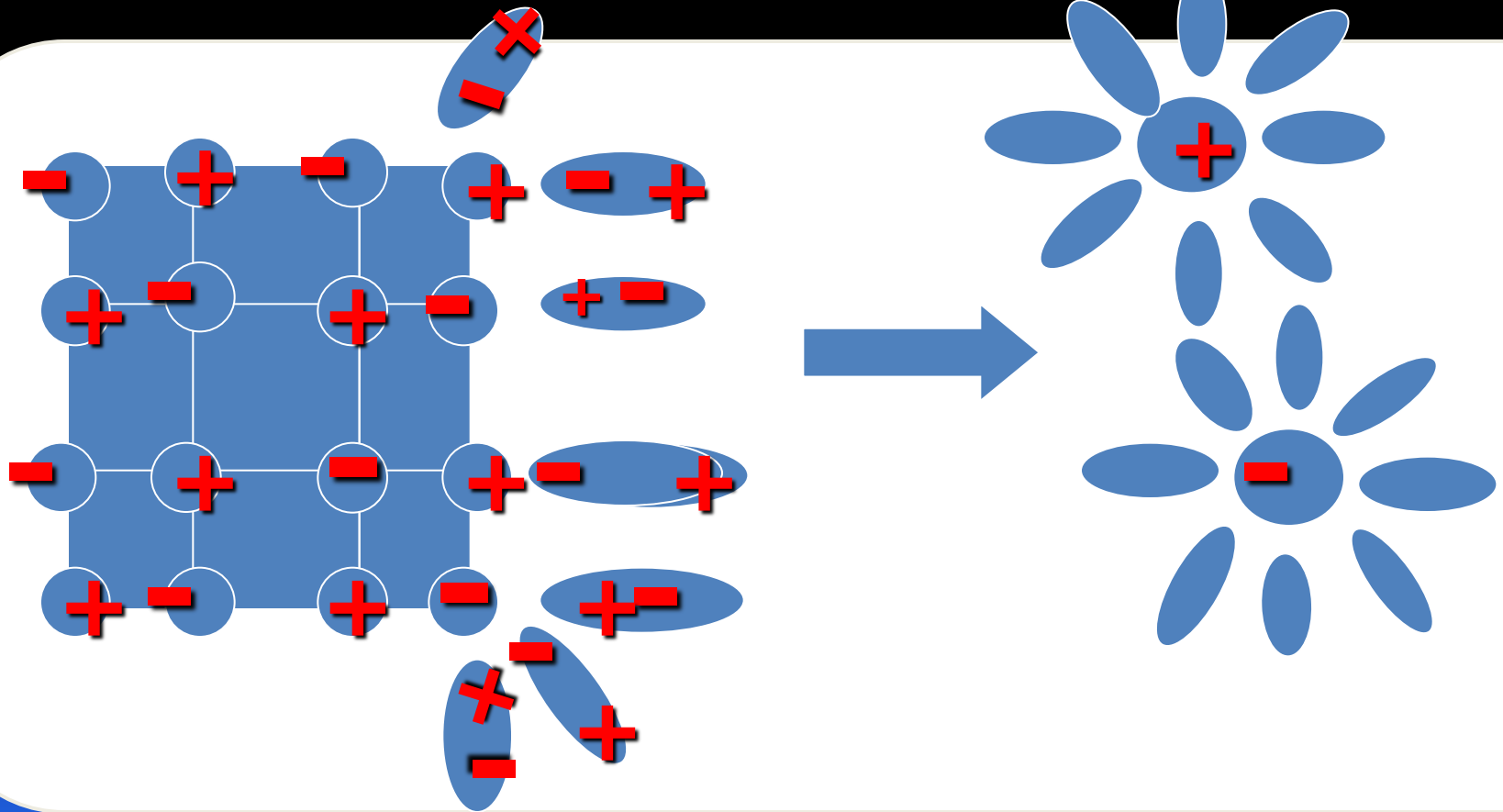




2. Термодинамика процесса растворения

- **Растворение** – сложный самопроизвольный физико – химический процесс, который сопровождается двумя основными явлениями:

- 1) разрушение кристаллической решетки (т.е. **фазовым переходом**) (эндотермический тепловой эффект $\Delta H_{\text{ф.п.}} > 0$).
- 2) **гидратация ионов** (экзотермический тепловой эффект $\Delta H_{\text{гидр.}} < 0$). $\Delta H_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{ф.п.}} + \Delta H_{\text{гидр.}}$.



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

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

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

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 .

3. 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 : **$\omega(x) = m(x)/m(p-ра)$** .

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

$$\varphi(x) = V(x)/V(p-ра).$$

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.

$$b(x) = n(x)/m(p\text{-ля}).$$

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

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

4. 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

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.***

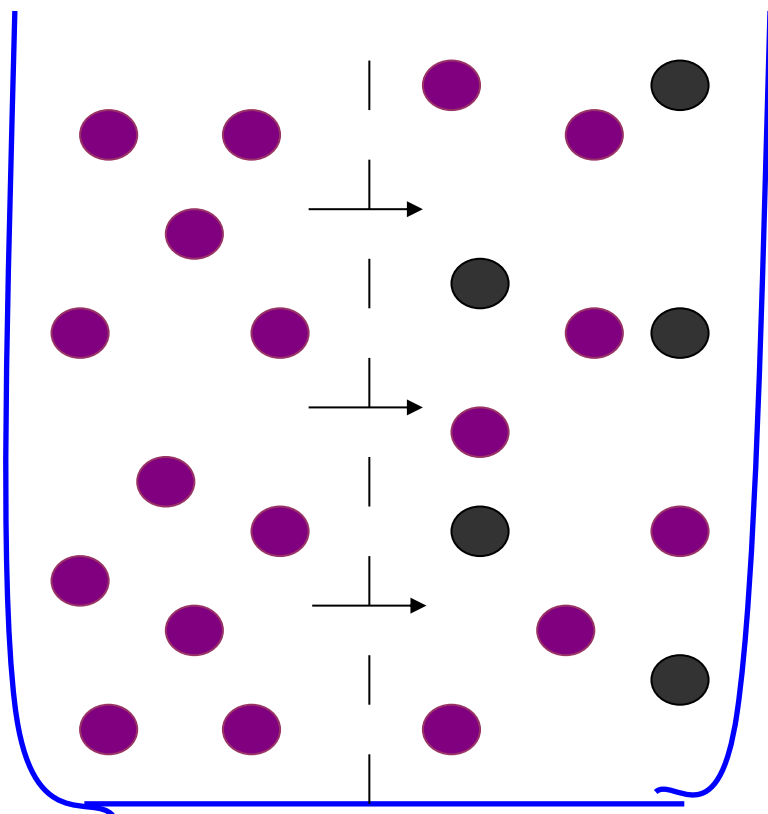
Все растворы обладают способностью к диффузии.

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

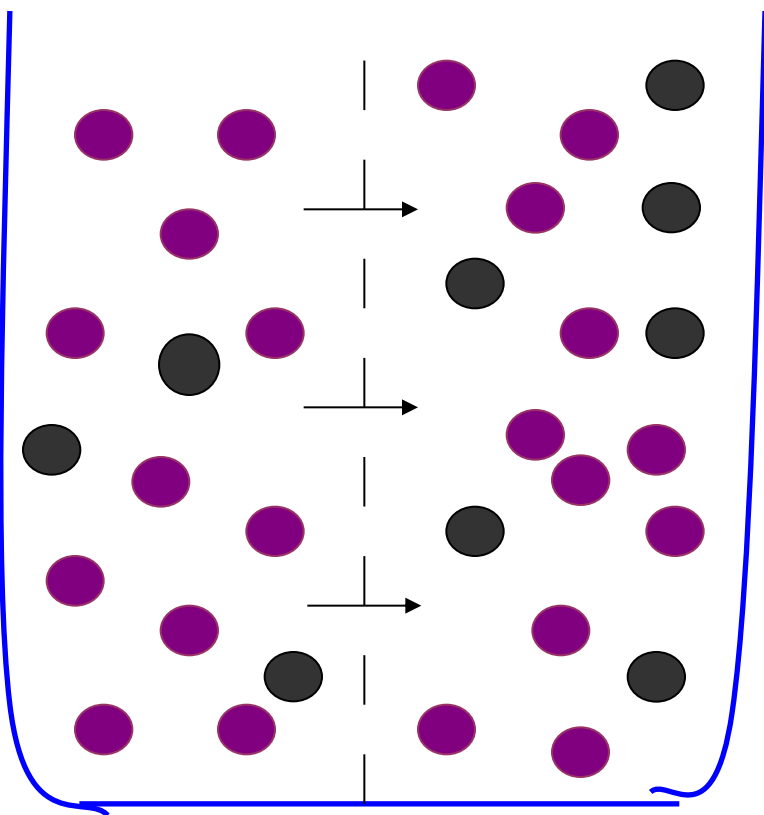


Молекула воды



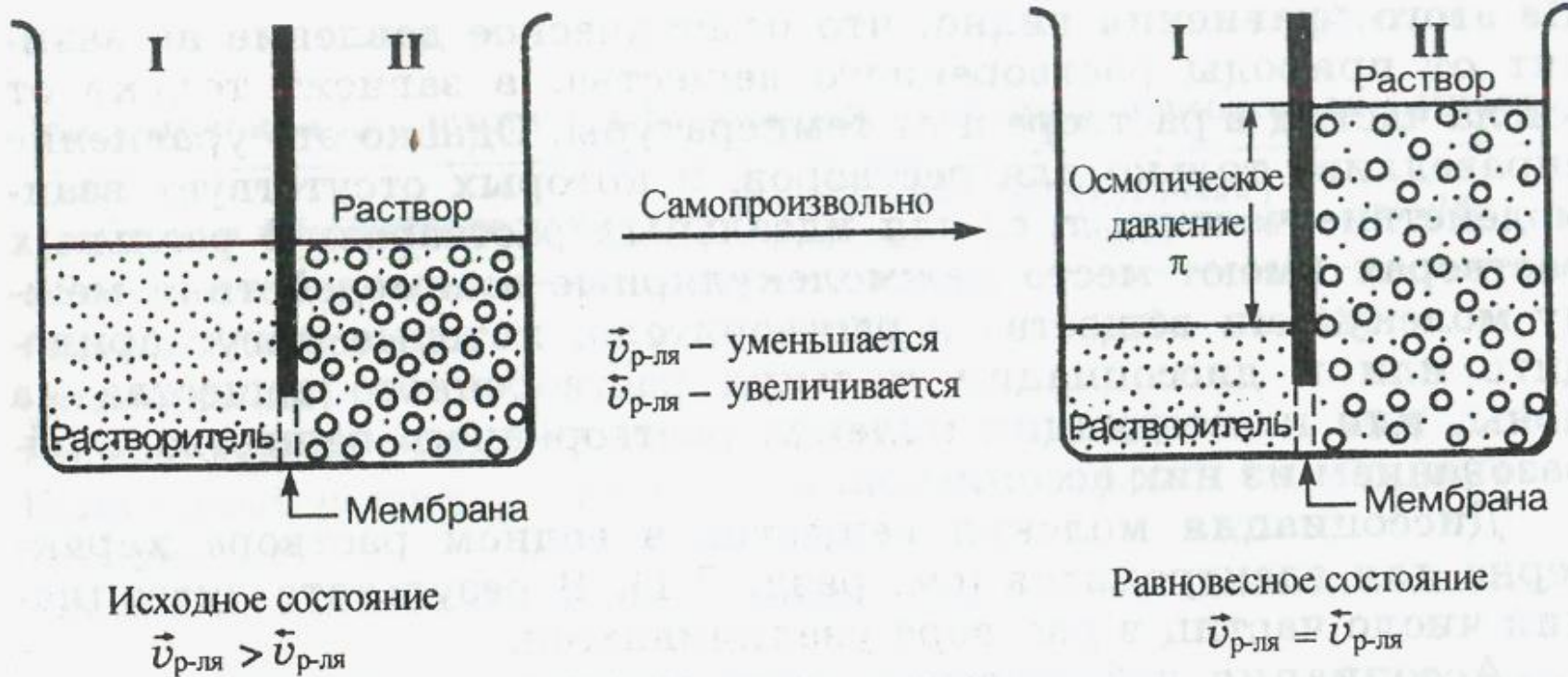
**Молекула
растворенного
вещества**

Осмоз воды из разбавленного раствора в более концентрированный раствор



- Молекула воды
- Молекула растворенного вещества

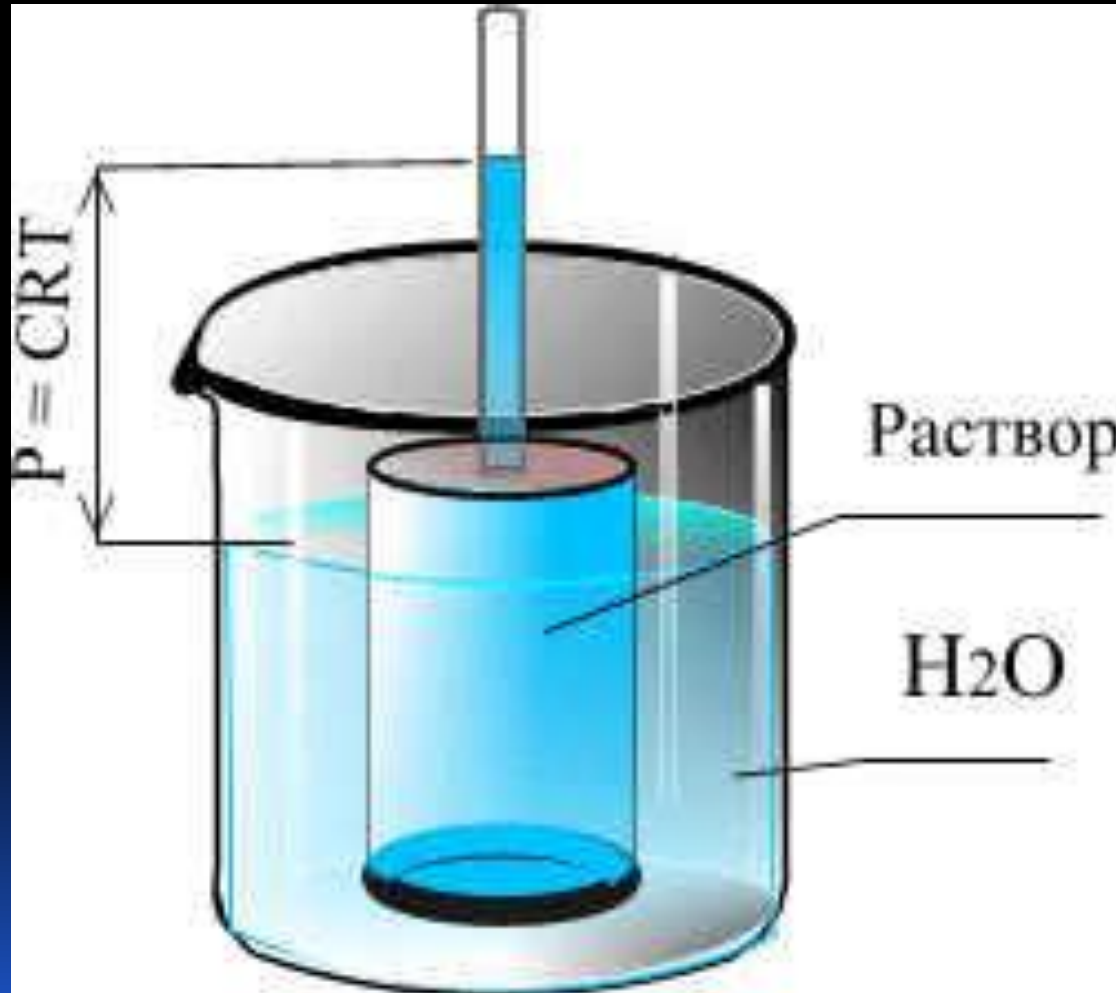
Осмоз в системе растворитель — раствор, разделенные мембраной с избирательной проницаемостью



- **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:**

$$\pi(P_{осм}) = cRT$$

Прибор для определения осмотического давления



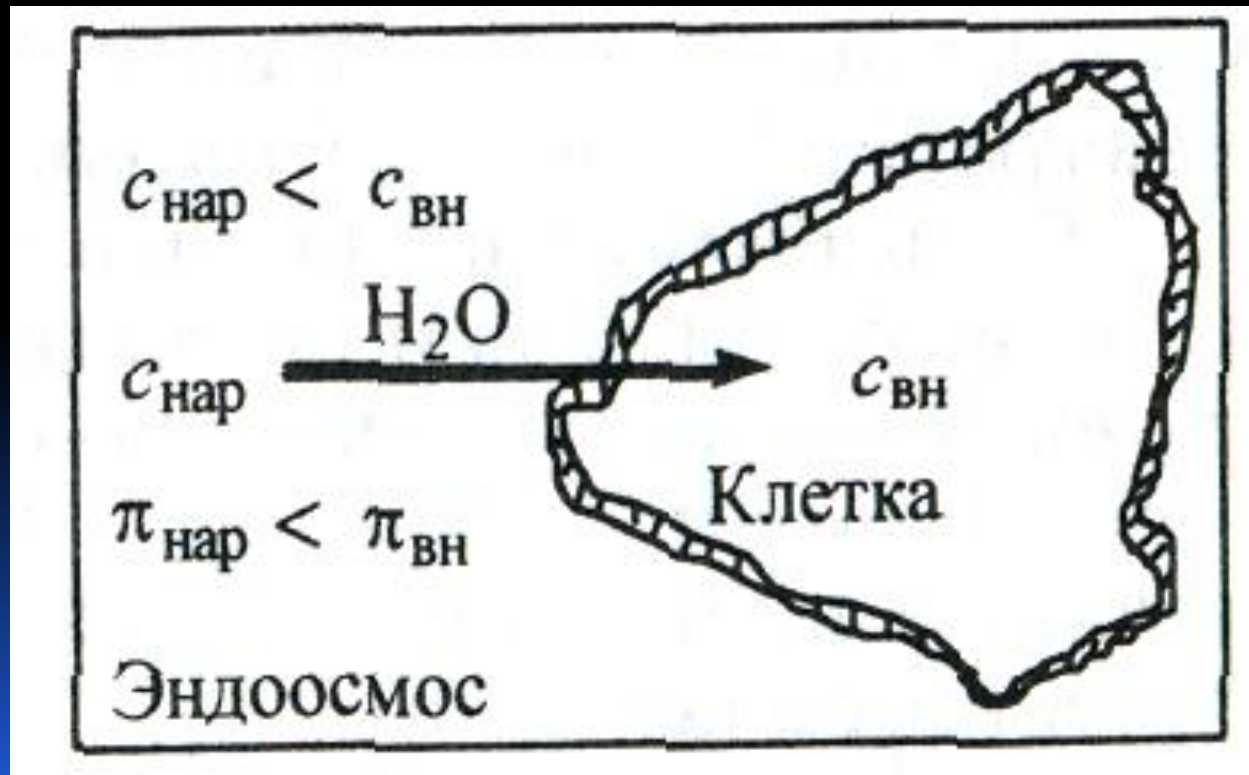
Осмотическая ячейка - это система, отделенная от окружающей среды мембраной с избирательной проницаемостью.

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**.

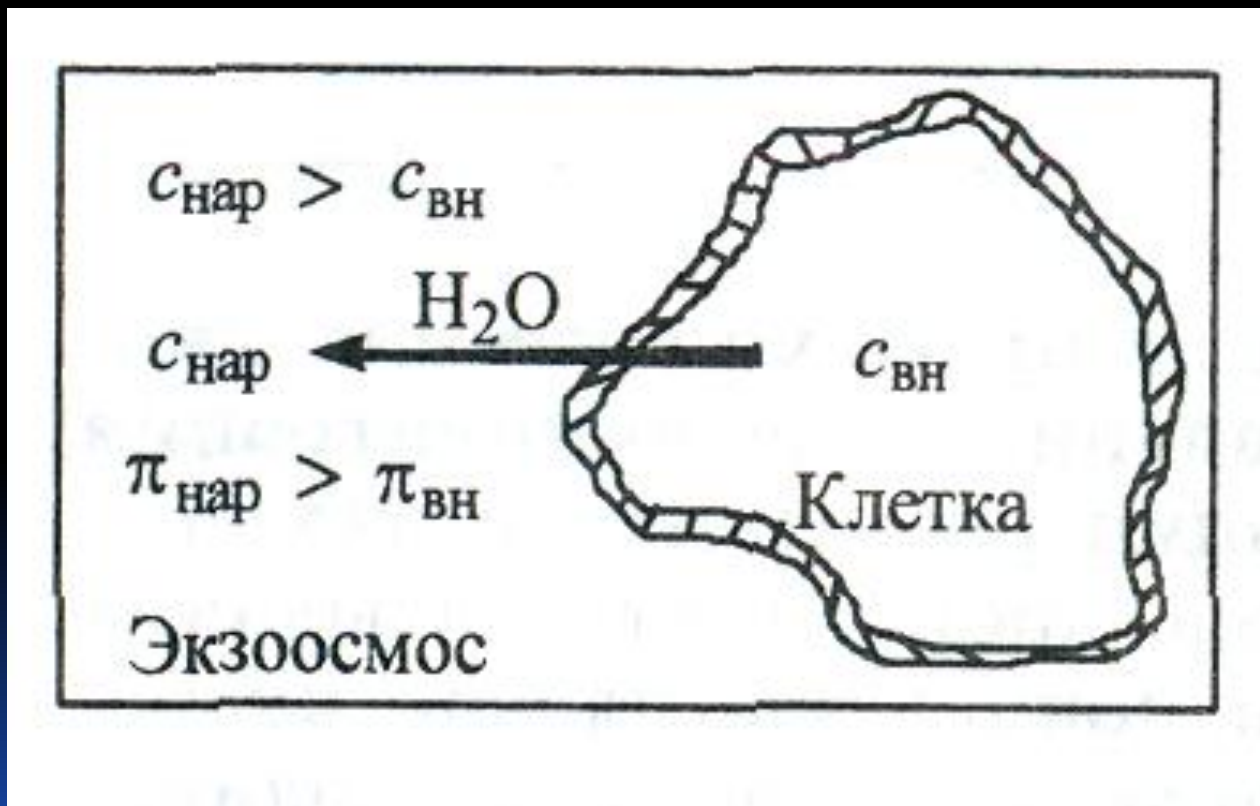
В растительном мире тургор помогает растению сохранять вертикальное положение и определенную форму.

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.

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).

Если два раствора имеют различное осмотическое давление, то раствор *с большим осмотическим давлением* называется *гипертоническим*, по отношению ко второму,

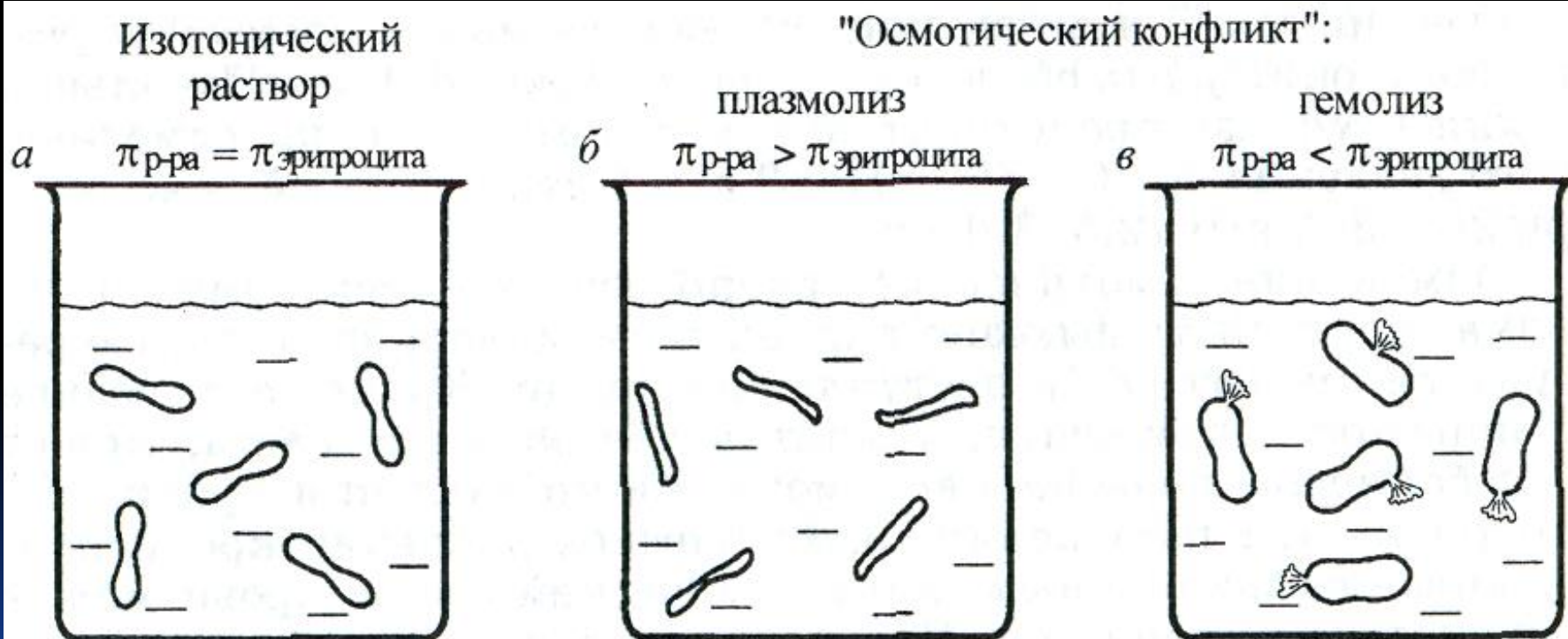
а раствор *с меньшим осмотическим давлением* - *гипотоническим* по отношению к первому.

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.***

■ ***Онкотическое давление*** – это осмотическое давление, создаваемое за счет наличия белков в биожидкостях организма. Онкотическое давление крови составляет 0,5 % (2,5–4,0 кПа) суммарного осмотического давления плазмы крови, но его величина соизмерима с гидростатическим давлением в кровеносной системе.

■ **Гидростатическое давление крови падает от артериальной части кровеносной системы к венозной.**

■ Если в артериальной части капилляров гидростатическое давление больше онкотического давления, то в венозной – меньше. Это обеспечивает перемещение воды из артериальных капилляров в межклеточную жидкость тканей, а венозные капилляры, наоборот, втягивают межклеточную жидкость.

Причем интенсивность такого переноса воды прямо пропорциональна разности между $p_{\text{гидр}}$ и $\pi_{\text{онк}}$.

- При понижении онкотического давления крови, которое наблюдается при гипопроотеинемии (понижение содержания белка в плазме), вызванной голоданием, нарушением пищеварения или выделением белка с мочой при болезни почек, указанное соотношение давлений $p_{гидр}$ и $\pi_{онк}$ нарушается. Это приводит к перераспределению жидкости в сторону тканей, и в результате возникают *онкотические отеки* («голодные» или «почечные»). Начальная стадия гемолиза происходит при местном снижении осмотического давления до 360–400 кПа (3,5–3,9 атм), а полный гемолиз – при 260–300 кПа (2,5–3,0 атм).

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 $v_{\text{конд}}$)

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

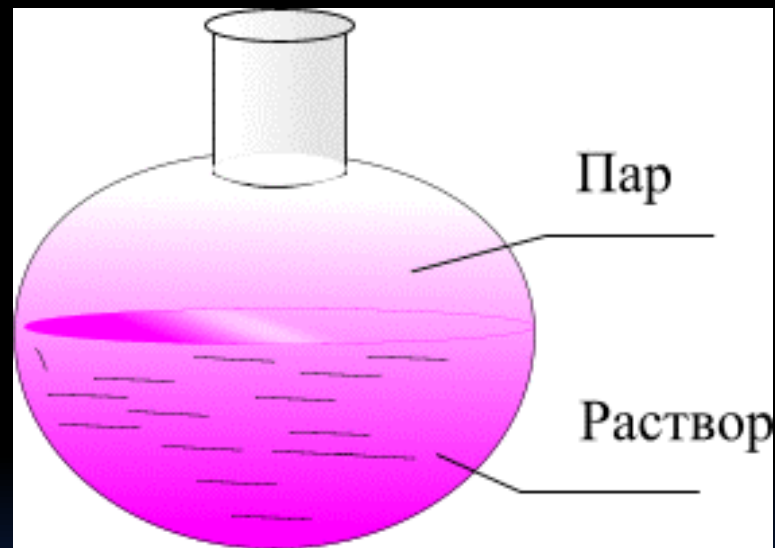
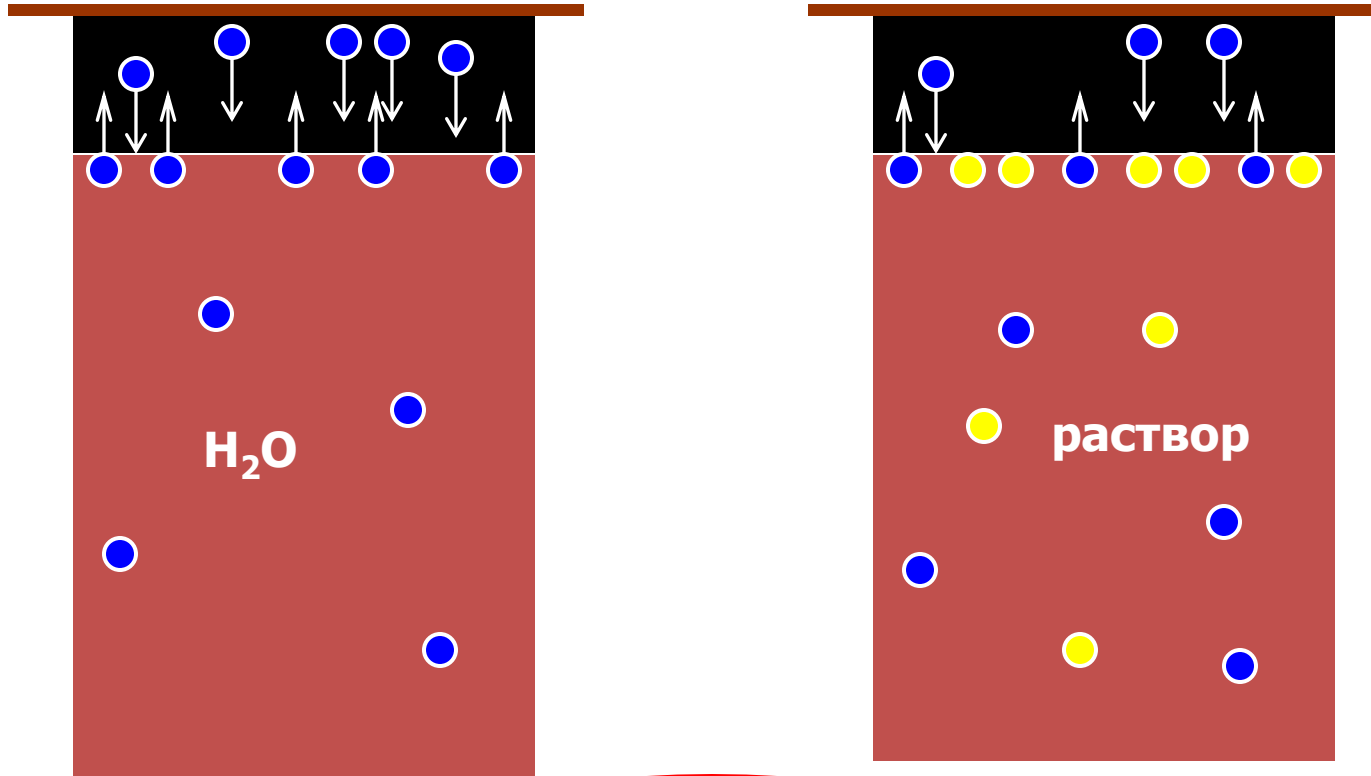


Схема равновесия
двухфазной системы
раствор - пар

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

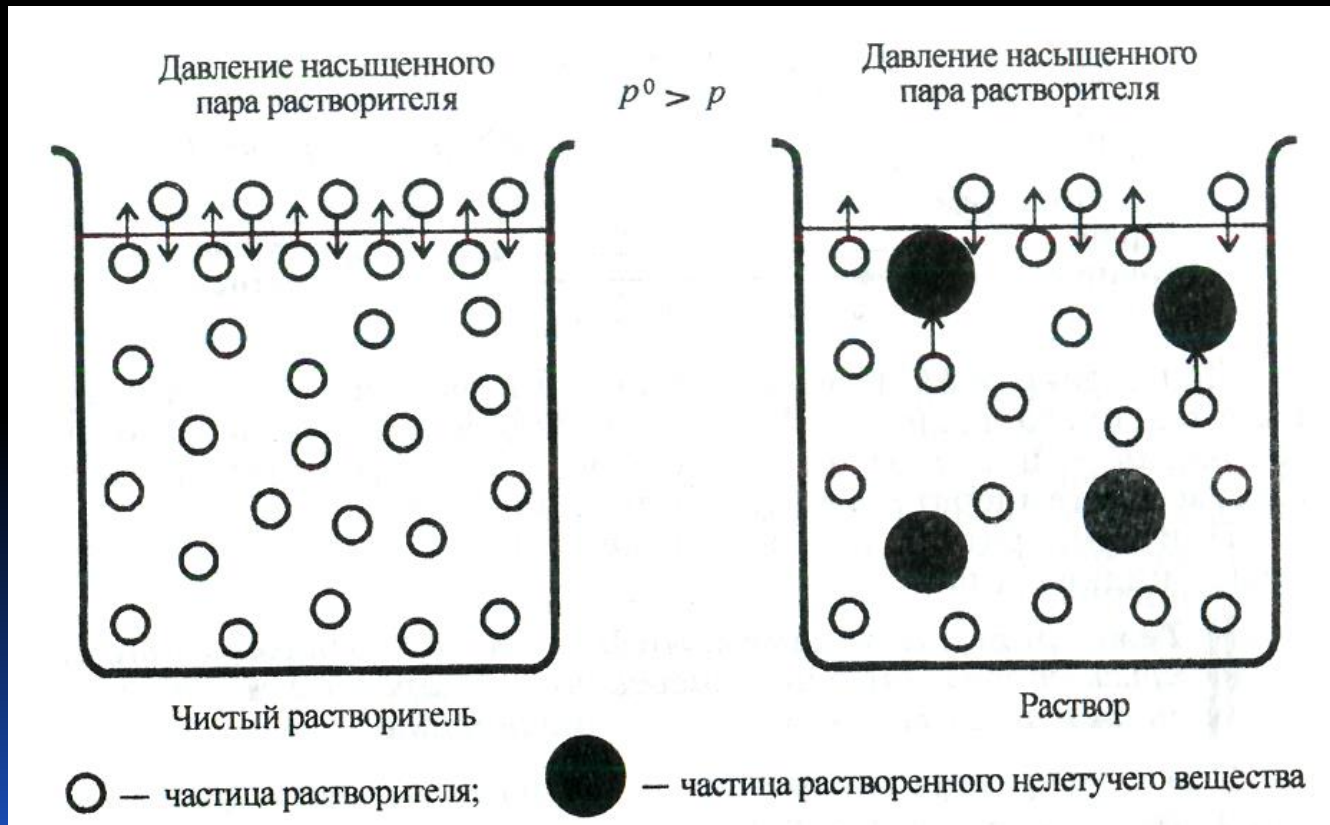


$$p_0 > p$$

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

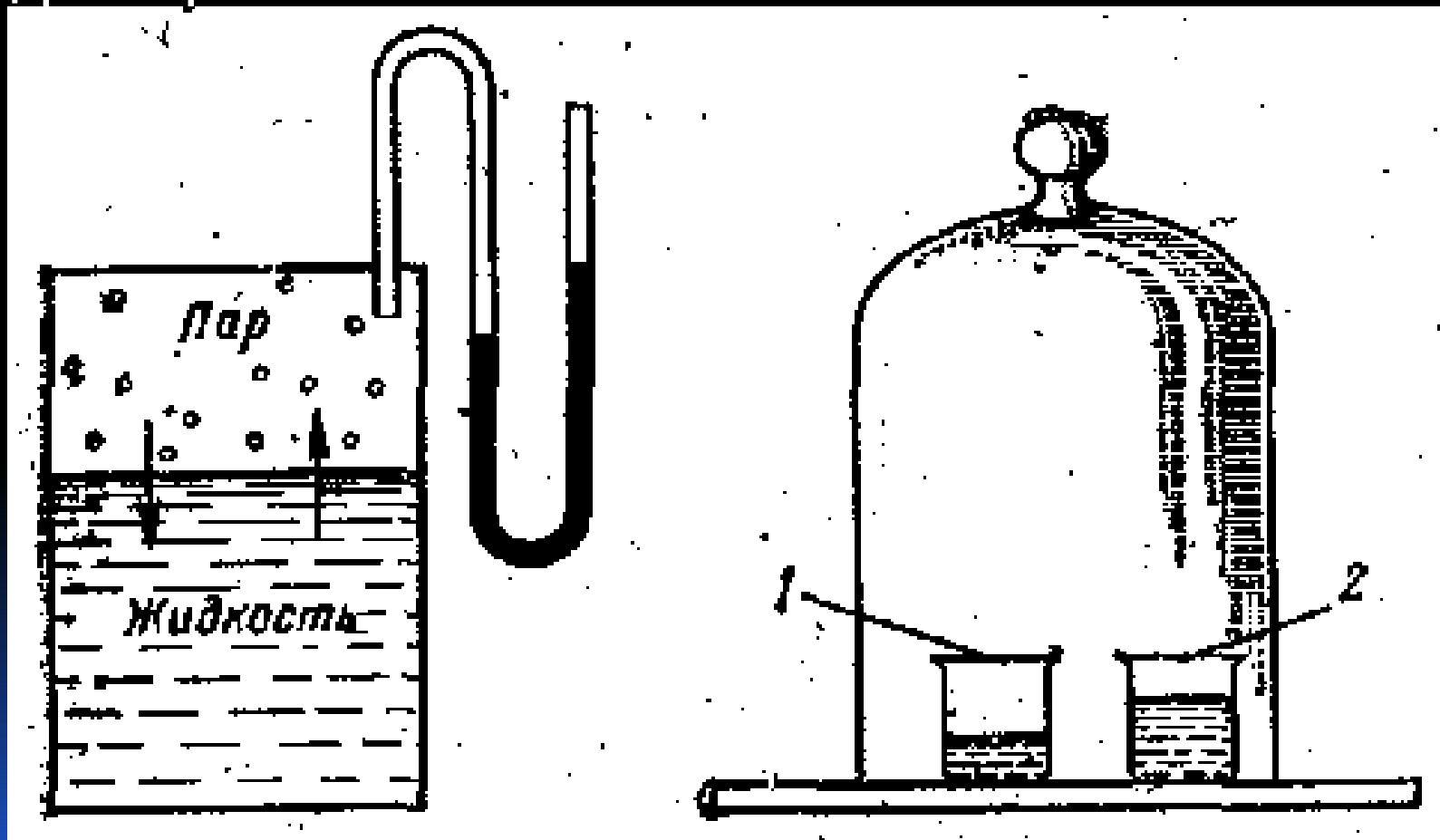


Схема измерения давления насыщенного пара

Положение фазовых равновесий зависит от температуры и внешнего давления.

Переходы жидкости в другие фазовые состояния - парообразное 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: твердая, жидкая и пар.

Второй закон Рауля:

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

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

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

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

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.

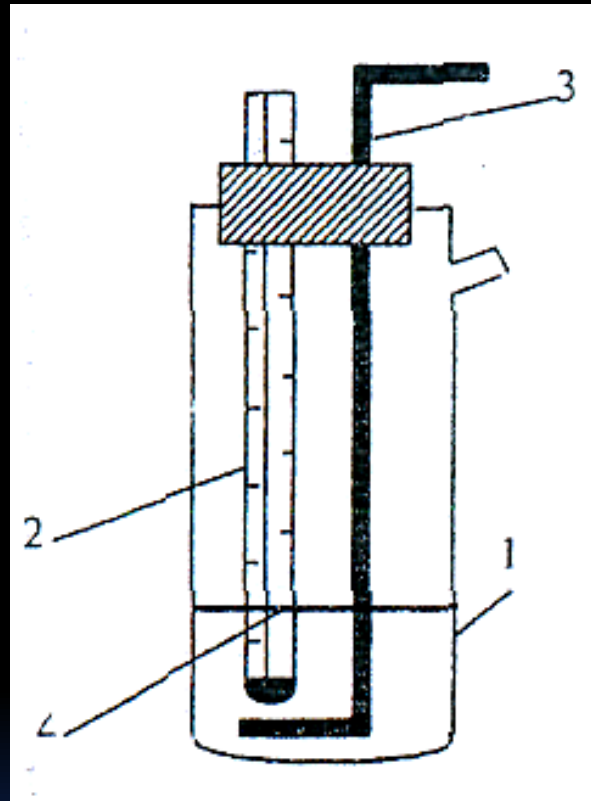
$$\Delta t_{\text{кип}} = E_{\text{кип}} \cdot C_m = E_{\text{кип}} \cdot \frac{m \cdot 1000}{M \cdot A}, \quad \text{отсюда } M = \frac{E_{\text{кип}} \cdot m \cdot 1000}{\Delta t_{\text{кип}} \cdot A} \text{ г/моль}$$

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

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

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

Схема криоскопа



1 - пробирка с боковым отростком, плотно закрытая 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:

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

Для растворов неэлектролитов, молекулы которых не диссоциируют и мало склонны к ассоциации, $i = 1$.

- Между α и i существует зависимость:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$

- 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 $\alpha = 1$



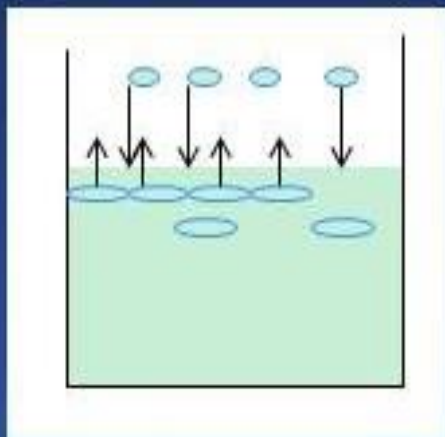
3 иона $\Rightarrow n=3$, $i=3$ при $\alpha = 1$

Коллигативные свойства

Вант-Гофф

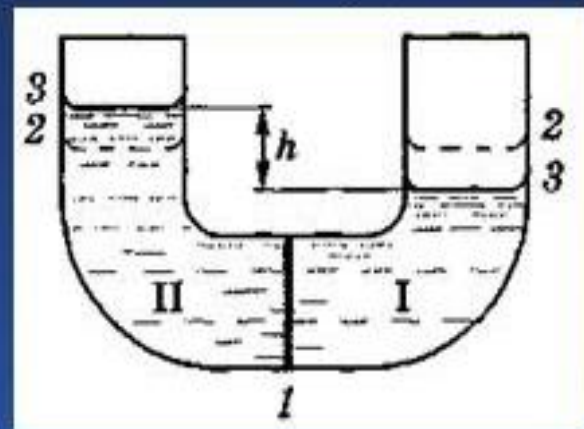
Давление пара над раствором

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

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

– 2 закон Рауля.

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

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

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

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



Спасибо за внимание!