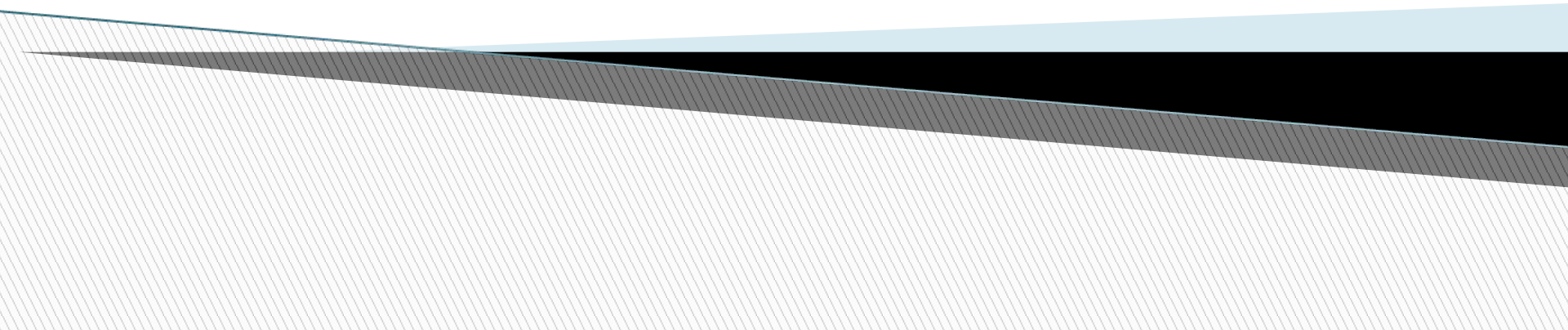


Лекция №2

# 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.

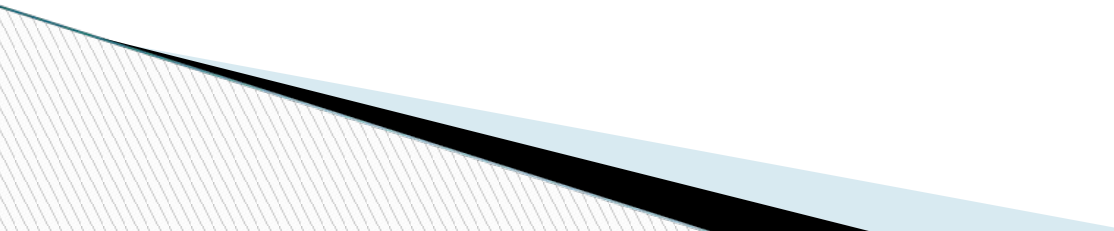
- ▣ **Обеспечение процессов всасывания и механического передвижения питательных веществ**
- ▣ **Поддержание оптимального осмотического давления**
- ▣ **Поддержание температуры тела**
- ▣ **Среда для функционирования биологически активных ВМС (белков, НК, полисахаридов)**
- ▣ **Участник жизненно важных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

# Что такое раствор:

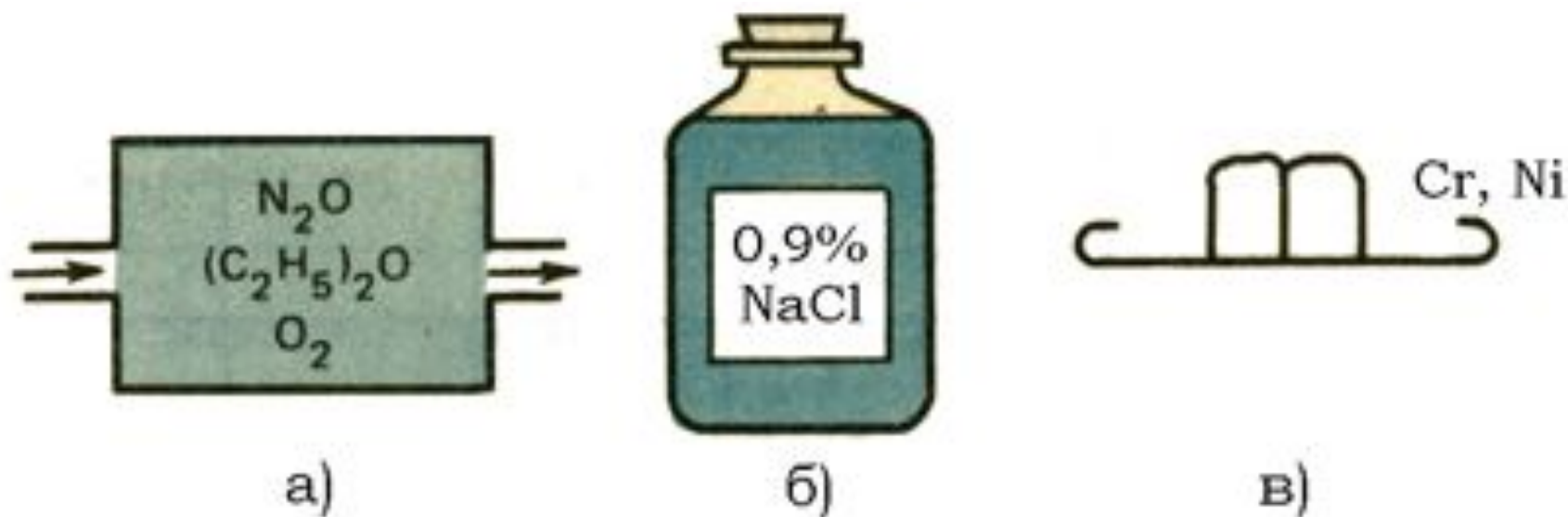
## Физическая смесь?

- ▣ 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:



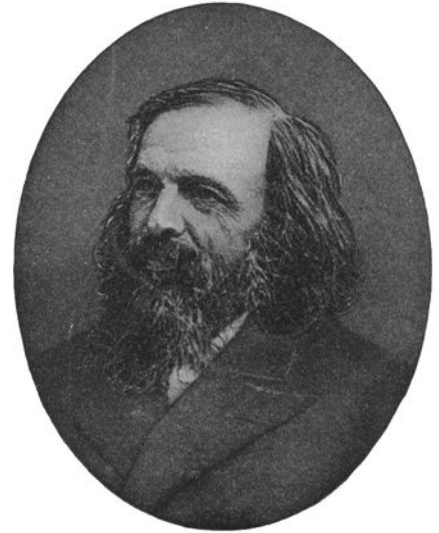
- а) закись азота и эфир в кислороде (газовый наркоз);
- б) натрий хлорид в воде (физиологический раствор);
- в) хром в никеле (зубной протез)

# 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

$$C = n / V = m / M V$$

▣ 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 <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Hg <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>
OH <sup>-</sup>		Р	Р	Р	Р	—	Р	М	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	М
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р
F <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	М	М	Н	—	Н	М	Н	М	Р	Р	Р	Н	Р	М
Cl <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	М	Р	Р	Р	Р	—	Р	Р
Br <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Н	М	М	Р	Р	Р	Р	—	Р	Р
I <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	—	—	Н	—	Н	Р	Р	Р	—	—	М	Р	
S <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Н	—	—	—	Н	Н	Н	—	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	Н	Н	Р
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	М	М	М	Н	—	Н	Н	—	Н	М	—	—	—	Н	Н	Н
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Р	Р	Р	Р	Р	М	—	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	Н	М	—	Н	—	—	Н	Н	Н	Н	—	—	—	Н	—	Н
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Н	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	—	Н	Н	—	—	—	—	Н	Н	—	—	—	Н	—	Н
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Р	Н	Р	Р	Р	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	Р	Н	Н	Н	—	—	—	Н	—	—	—	—	Н	—	М
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	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 (  $\text{NH}_3$  или  $\text{SO}_2$  )  
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

$$p_{\text{No}} \setminus N = KC$$

**No** - 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

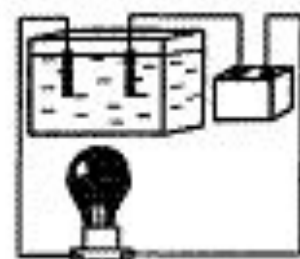


# Теория Электролитической Диссоциации С. Аррениуса

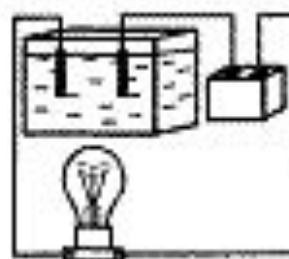
**Электролиты –  
вещества,  
распадающиеся в  
растворах или в  
расплавах на ионы**



# 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**

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

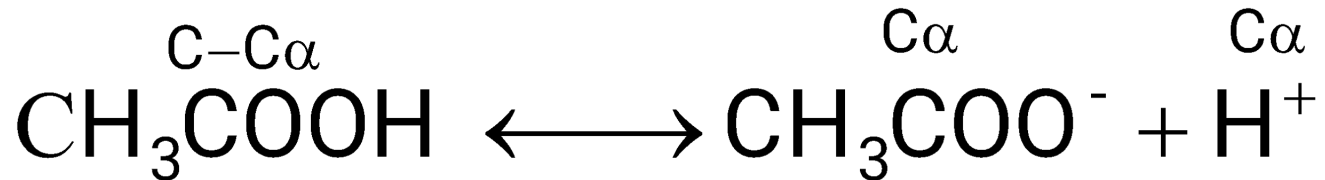
**Константа диссоциации  $K$  ЗАВИСИТ ОТ:**  
**природы электролита**  
**температуры**

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

Степень диссоциации  $\alpha$  зависит от:

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

# Вывод закона разбавления Оствальда

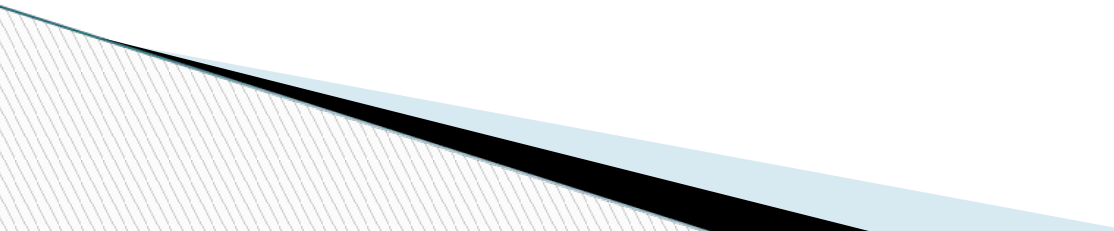


$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C\alpha C\alpha}{C - C\alpha} = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$$

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

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

# Коллигативные свойства растворов

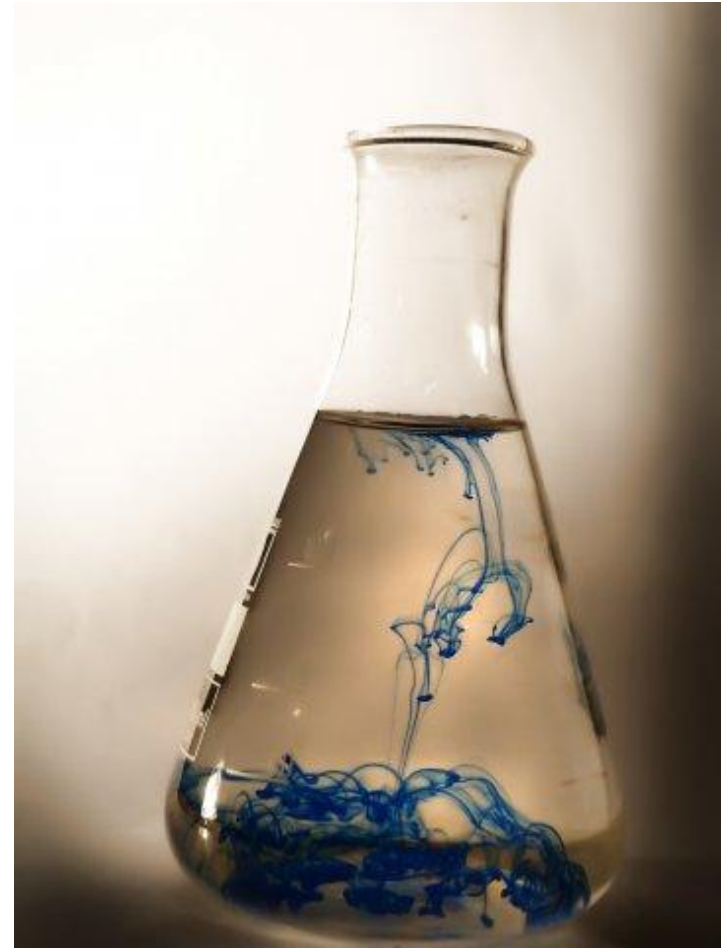
- ▣ Осмотическое давление
  - ▣ Давление насыщенного пара растворителя над раствором
  - ▣ Температура замерзания растворов
  - ▣ Температура кипения растворов
- 

# 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

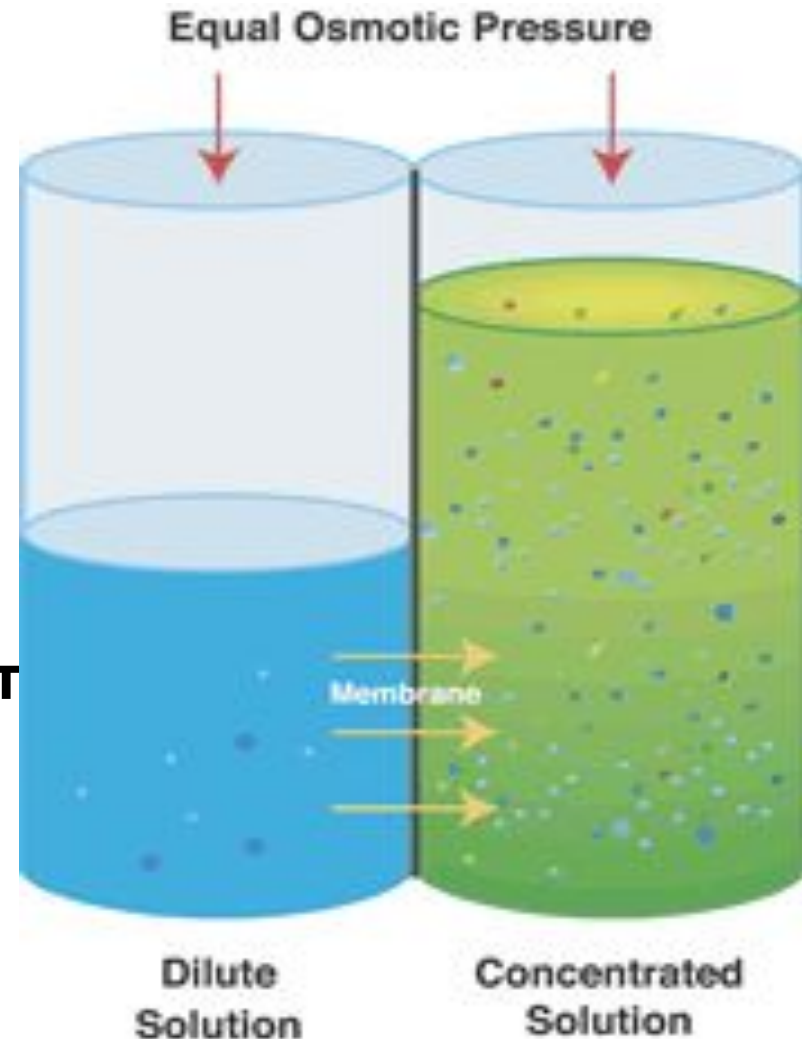
$$\pi = P_{\text{гидр.}}$$

$\pi$  плазмы крови человека =  
= **7.4-7.8 атм** ( 740 – 780 кПа)

$\pi$  рыб до **15 атм**

$\pi$  растений до **100 атм**

$\pi$  прорастающих семян до **400 ат**





# Закон Вант – Гоффа

$$\pi = C_m R T$$

- ▣  $\pi$  – 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

$$\pi = i C_m R T$$

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

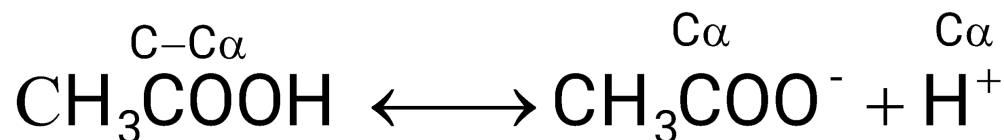
# Изотонический коэффициент

**$i = 1$**  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

$$\Pi = i c R T$$

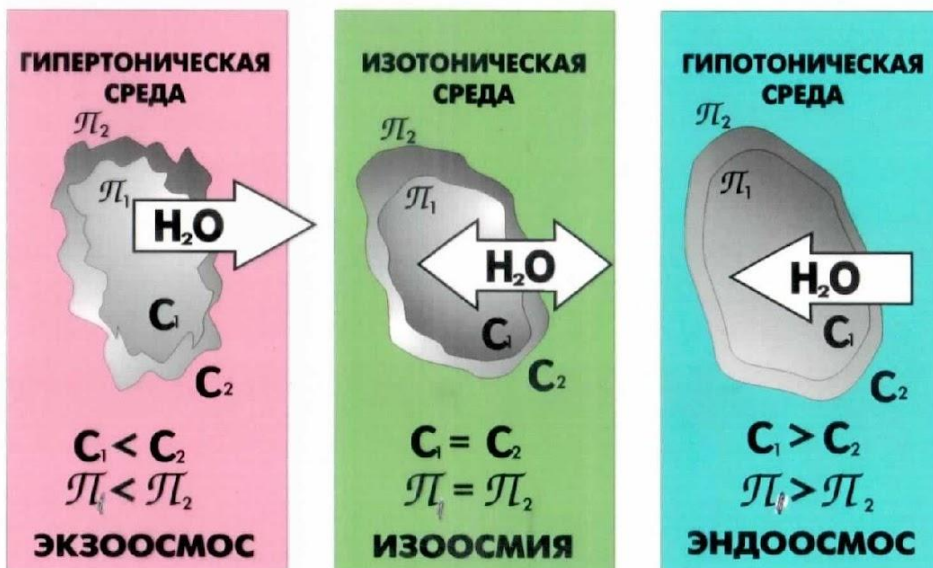
$\Pi$  - осмотическое давление, кПа

$C$  - 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

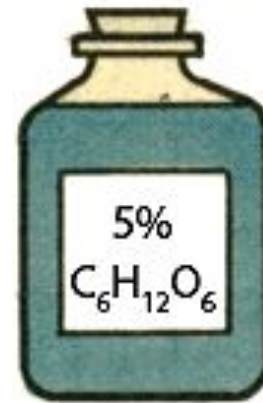
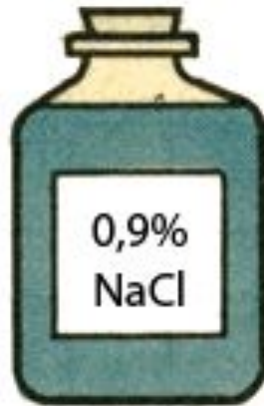


в)

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

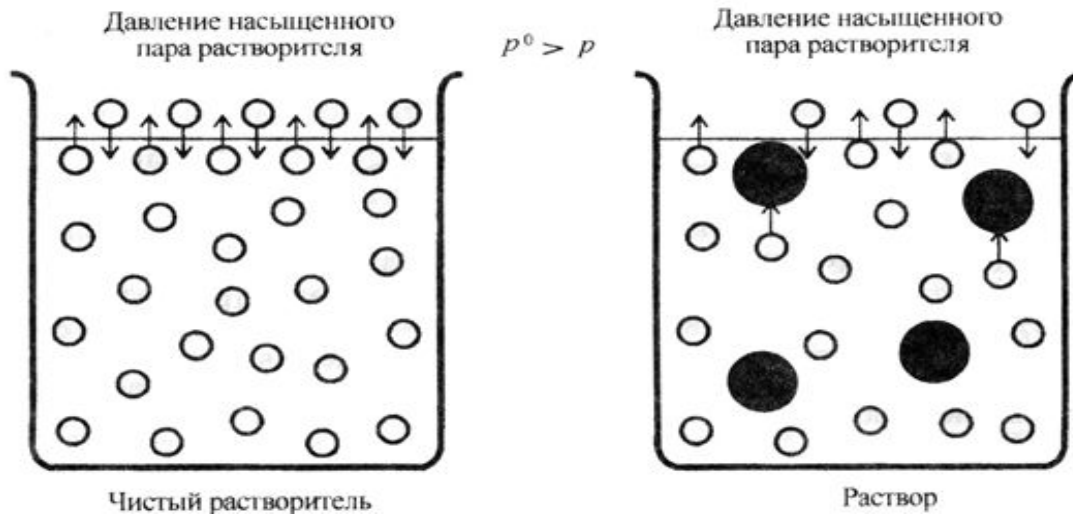
$N_2$  - мольная доля растворенного вещества

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

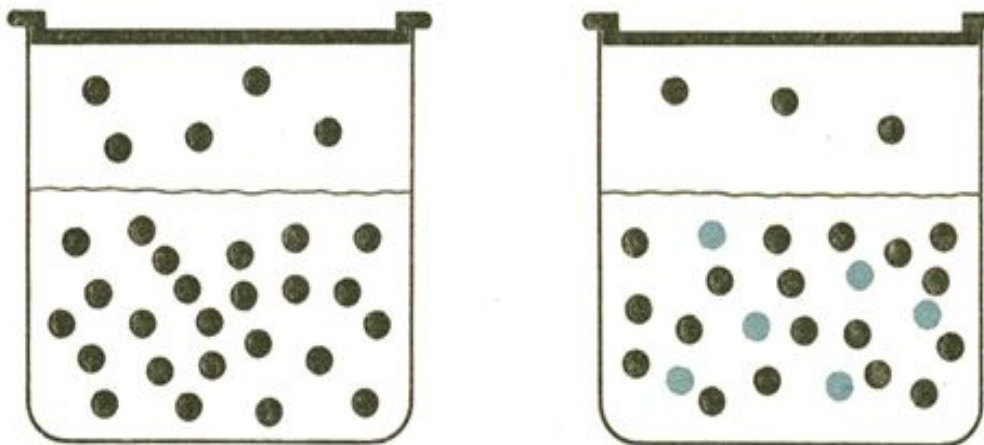


# Причины

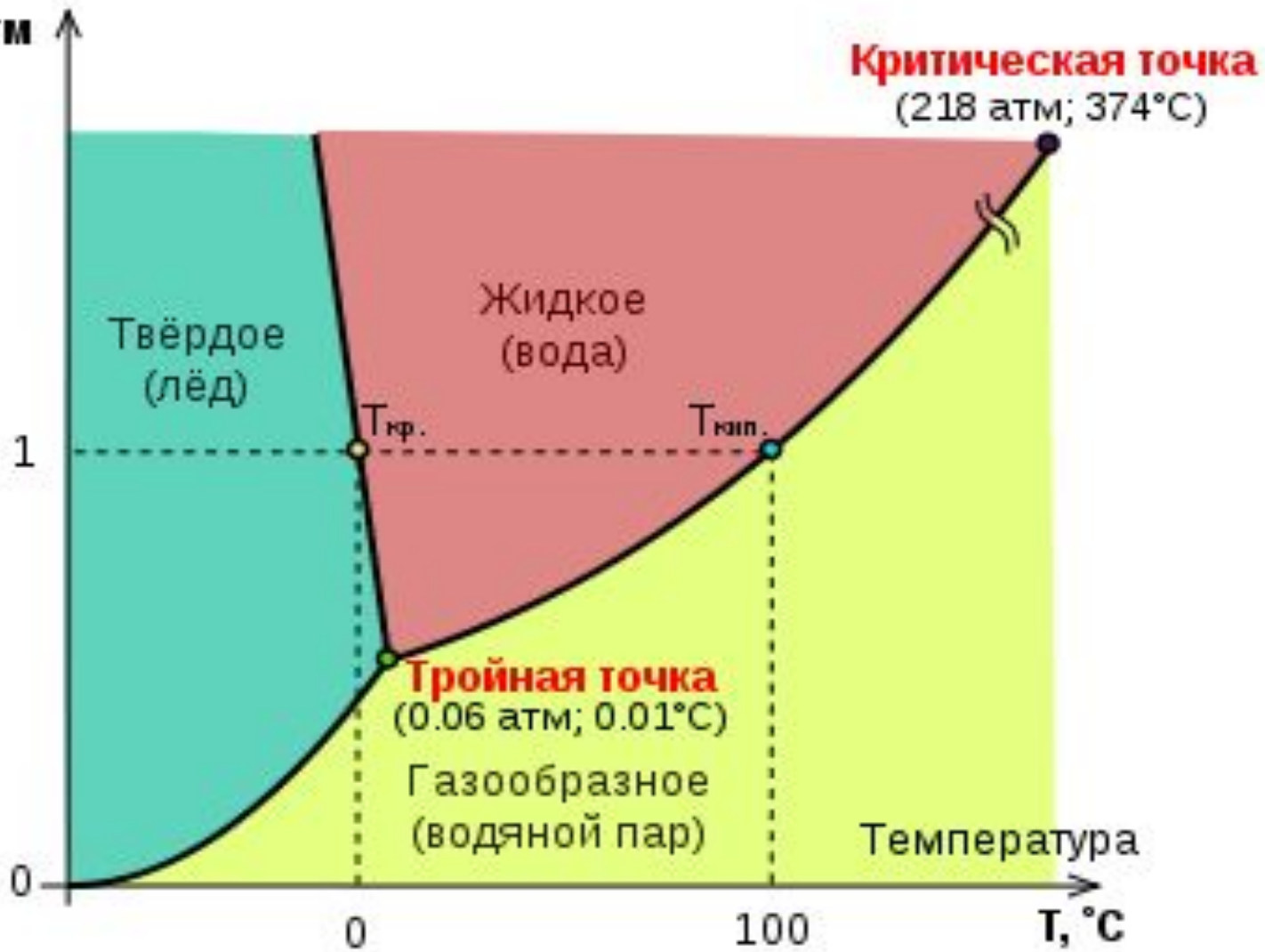
## Уменьшение Поверхности Испарения



## Уменьшение Концентрации Растворителя:



Давление  
 $P$ , атм



**Критическая точка**  
(218 атм; 374°C)

Твёрдое  
(лёд)

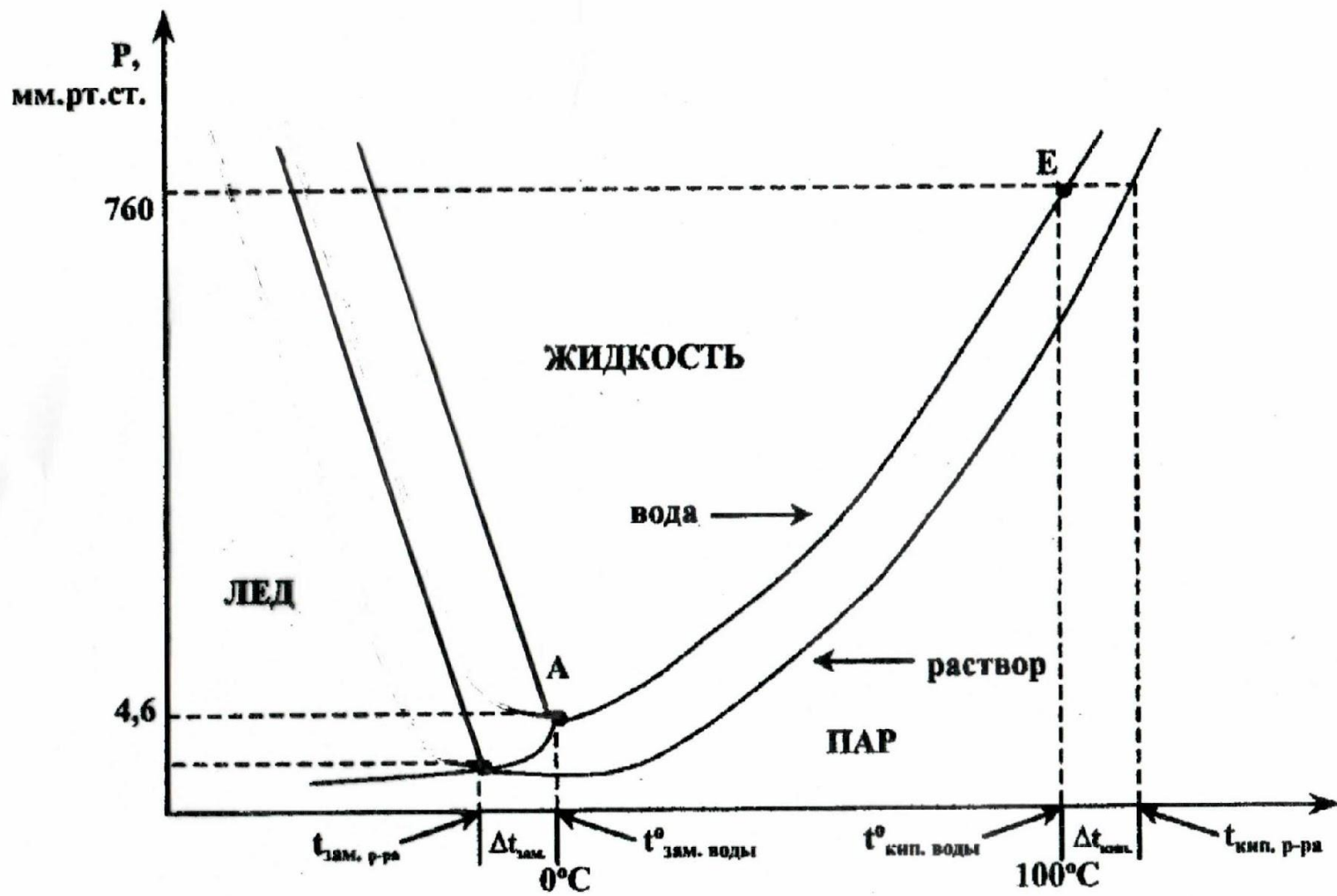
Жидкое  
(вода)

**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<sup>-1</sup>)
- C<sub>m</sub> - 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 )

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

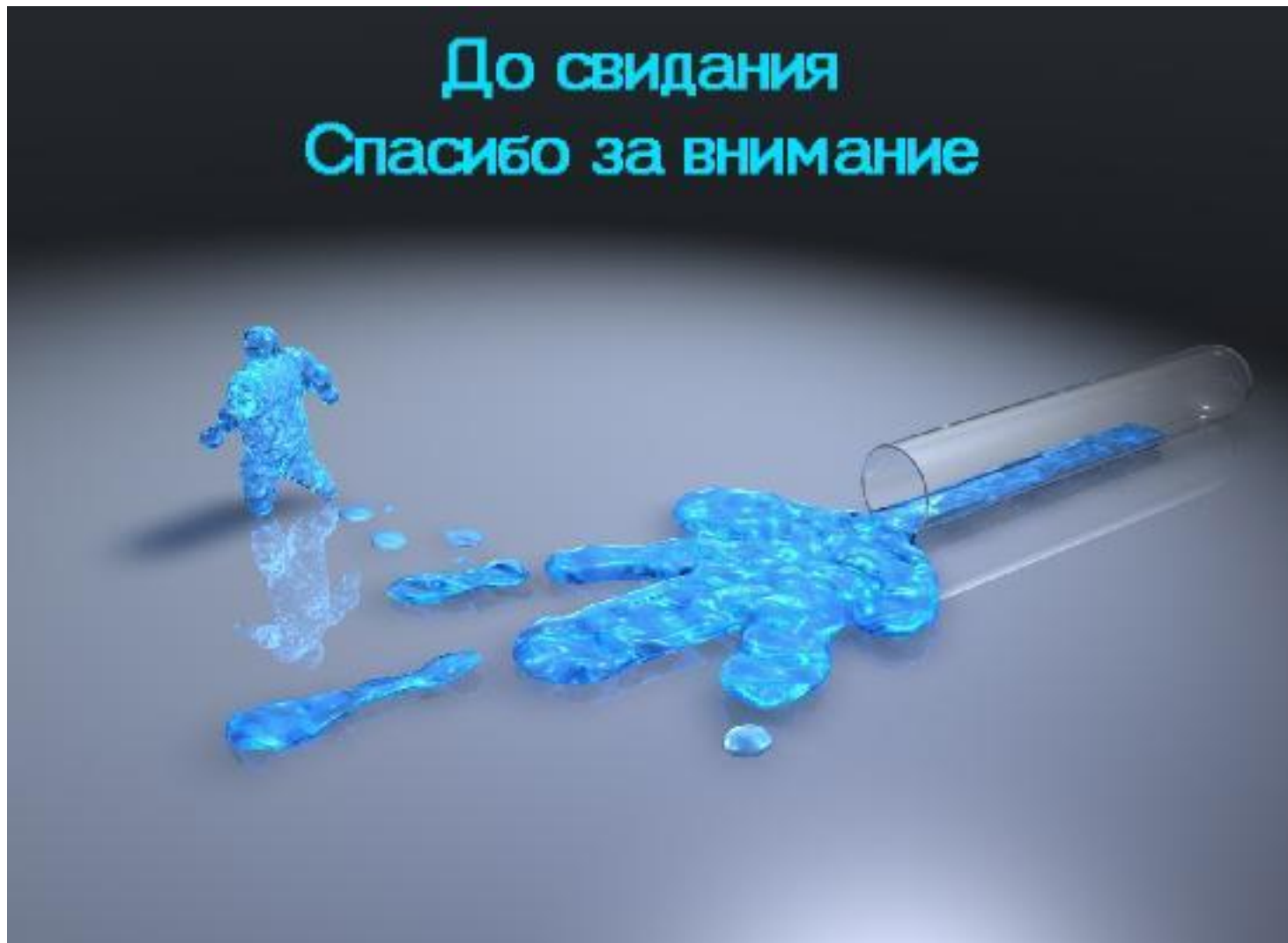
**Экспериментальное  
определение молекулярной  
массы: осмометрическое,  
криометрическое,  
эбулиометрическое**



## 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)
- 