



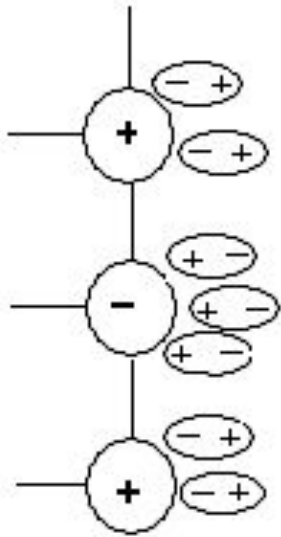
Свойства растворов

- *Растворы* – гомогенные системы переменного состава, состоящие из растворителя (S), растворенного вещества (X) и продуктов их взаимодействия.
- *Идеальный раствор* – раствор, образование которого не сопровождается химическим взаимодействием, изменением объема и тепловыми эффектами
- $\Delta V_{\text{смешения}} = 0$
- $\Delta H_{\text{смешения}} = 0$
- $E_{S-S} = E_{S-X} = E_{X-X}$

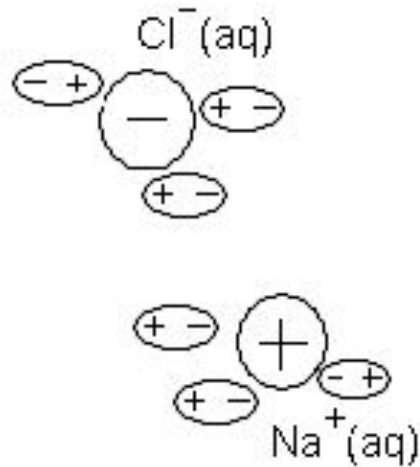
Термодинамика растворения

∠ NaCl (крист.)

раствор

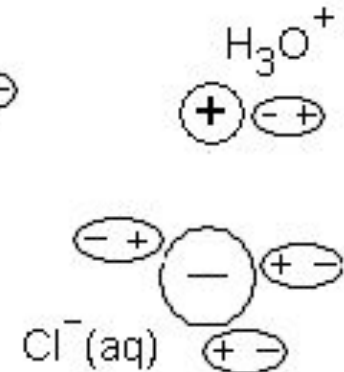
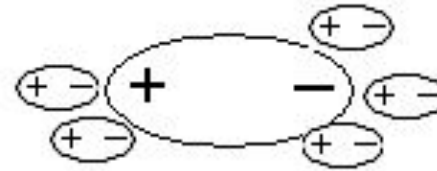


(a)




HCl

раствор



(б)

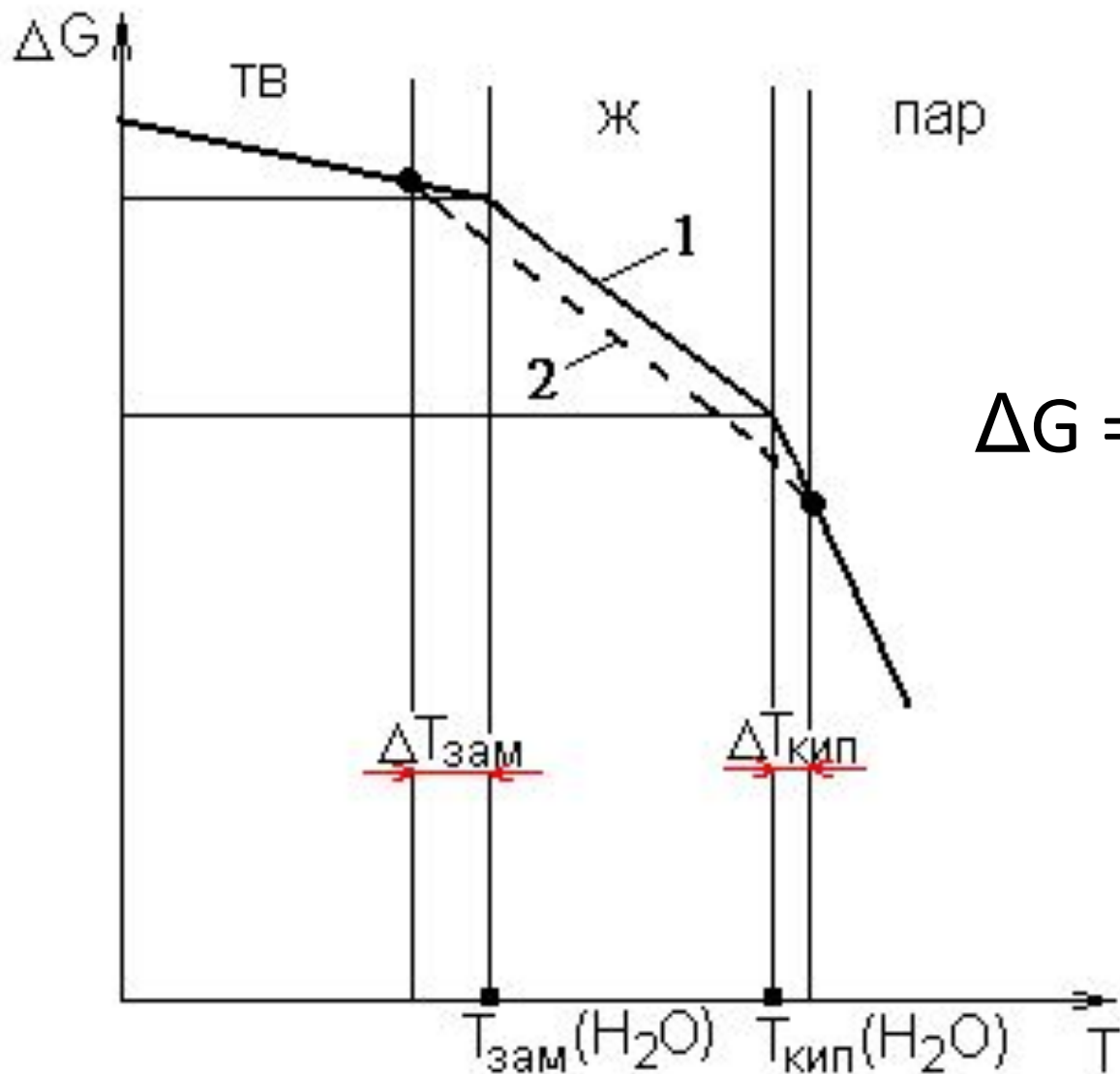
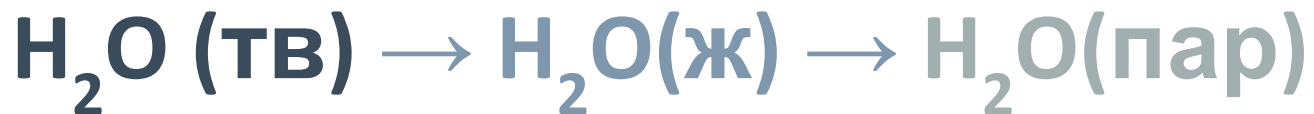
 - молекула (диполь)
воды

$$\Delta H_{\text{дестр}} > 0$$

$$\Delta S_{\text{в-ва}} \geq 0$$

$$\Delta H_{\text{сольв}} < 0$$

$$\Delta S_{\text{вод}} < 0$$



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln x(\text{H}_2\text{O})$$

Изменение энергии Гиббса при нагревании воды (1) и

$$\Delta T_{\text{зам}} = K(S) \cdot b(x)$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = E(S) \cdot b(x)$$

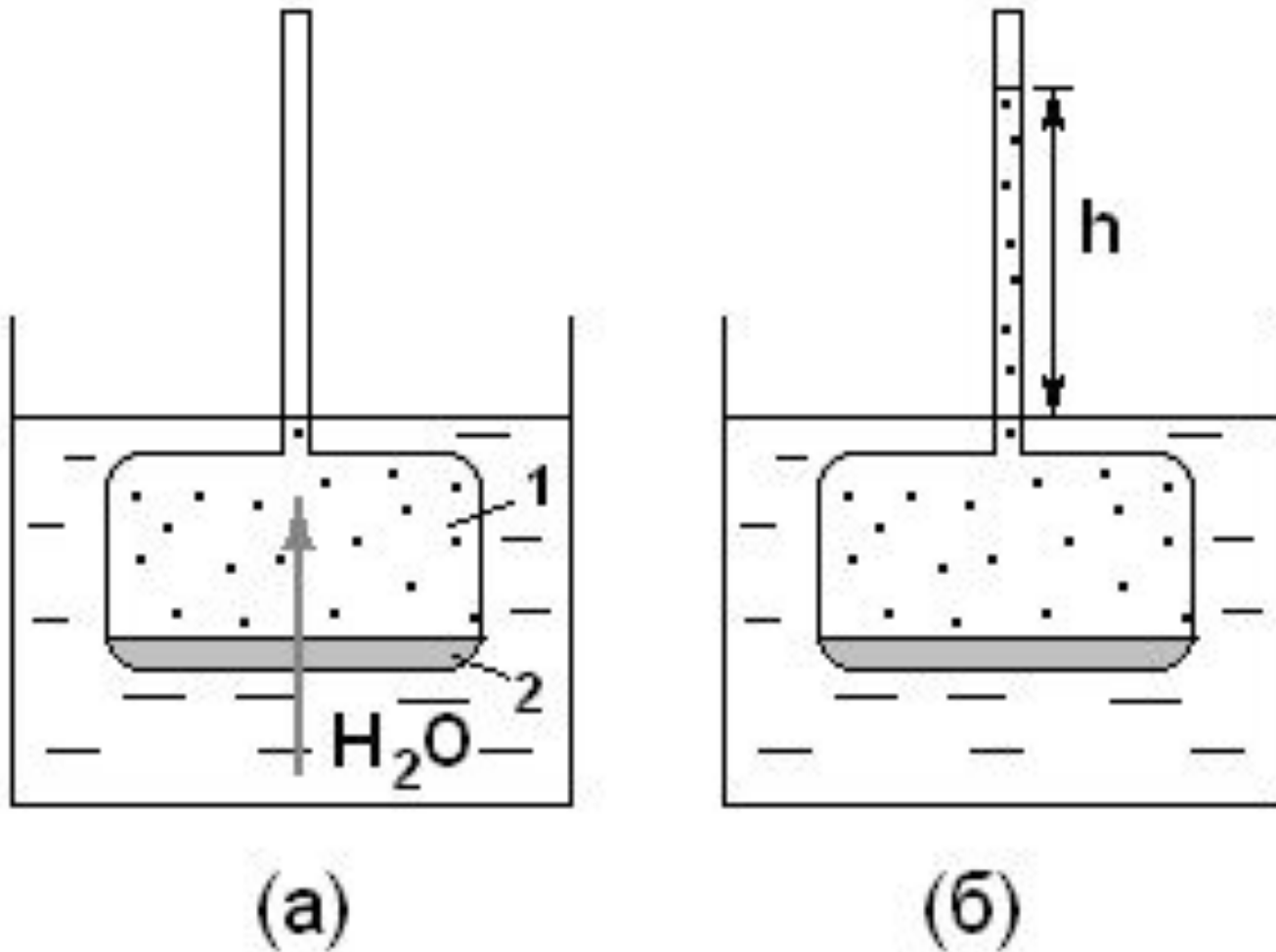
где $b(x)$ – моляльная концентрация растворенного вещества (моль/кг);

$K(S)$ – криоскопическая постоянная растворителя

$E(S)$ – эбулиоскопическая постоянная растворителя

Эти постоянные характеризуют растворитель и не зависят от природы

ОСМОС



1 – раствор, 2 - полупроницаемая мембрана (а) и осмотическое давление (б)

уравнение Вант-Гоффа:

$$\pi = CRT$$

$$\pi = 740 - 780 \text{ кПа}$$

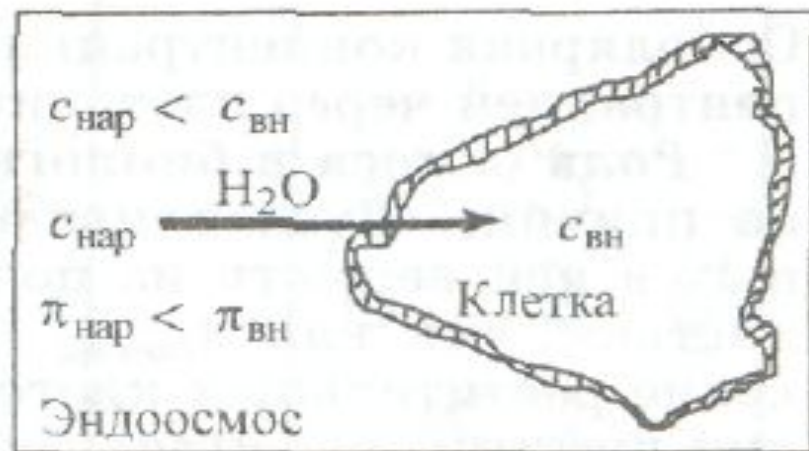
(плазмы)
крови

Коллигативными называются такие свойства растворов, которые зависят только от концентрации растворенных частиц и не зависят от их природы.

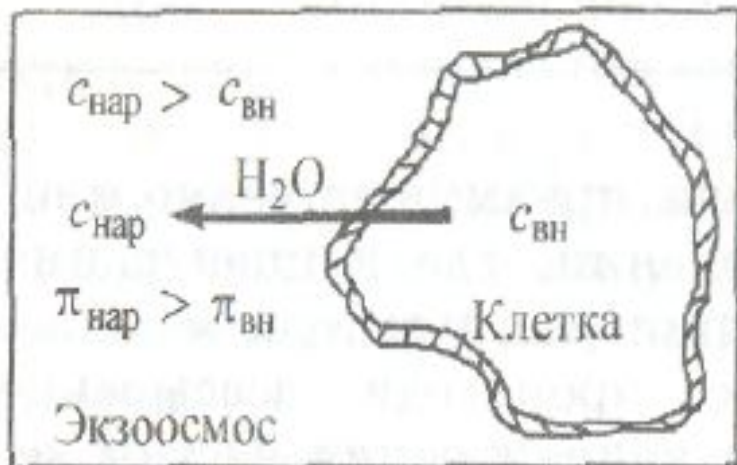
Биожидкости организма

Эндоосмос – движение растворителя в осмотическую ячейку из окружающей среды.
Условие эндоосмоса: $c_{\text{нар}} < c_{\text{вн}}$ ($\pi_{\text{нар}} < \pi_{\text{вн}}$),

где $c_{\text{нар}}$ и $c_{\text{вн}}$ – концентрации вещества в наружном растворе и во внутреннем растворе ячейки; $\pi_{\text{нар}}$ и $\pi_{\text{вн}}$ – осмотические давления соответствующих растворов.



давления соответствующих растворов.



Экзоосмос – движение растворителя из осмотической ячейки в окружающую среду.

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

Отклонения коллигативных свойств растворов электролитов

$$i = \frac{\Delta T_{\text{зам. реальный}}}{\Delta T_{\text{зам. идеальный}}} = \frac{\pi_{\text{реальный}}}{\pi_{\text{идеальный}}} = \frac{\Delta T_{\text{изп. реальный}}}{\Delta T_{\text{изп. идеальный}}}$$

$$\Delta T_3 = iK \cdot b$$

$$\Delta T_K = iE \cdot b$$

$$\pi = iCRT$$

закон разбавления

Оствальда



$$K = \frac{[A^+] [B^-]}{[A B]}$$

Концентрация $[A^+] = [B^-] = c \cdot \alpha$, концентрация недиссоциированных молекул $[AB] = c - c \cdot \alpha = c(1 - \alpha)$

$$K = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1 - \alpha)} = \frac{c \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Для слабых электролитов ($\alpha \ll 1$)

$$K \approx \alpha^2 c$$

или

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{c}}$$

Степень диссоциации слабого электролита возрастает с разбавлением раствора

Теория сильных электролитов

- *активность* a – эффективная концентрация, в соответствии с которой электролит участвует в различных процессах.

$$a_i = f_i \cdot c_i$$

где a – активность иона ; c – его концентрация;

f – коэффициент активности иона

- Коэффициент активности f выражает отклонение раствора с концентрацией c от

Ионная сила (I) раствора - величина, равная полусумме произведения концентраций всех находящихся в растворе ионов (c_i) на квадрат их z_i :

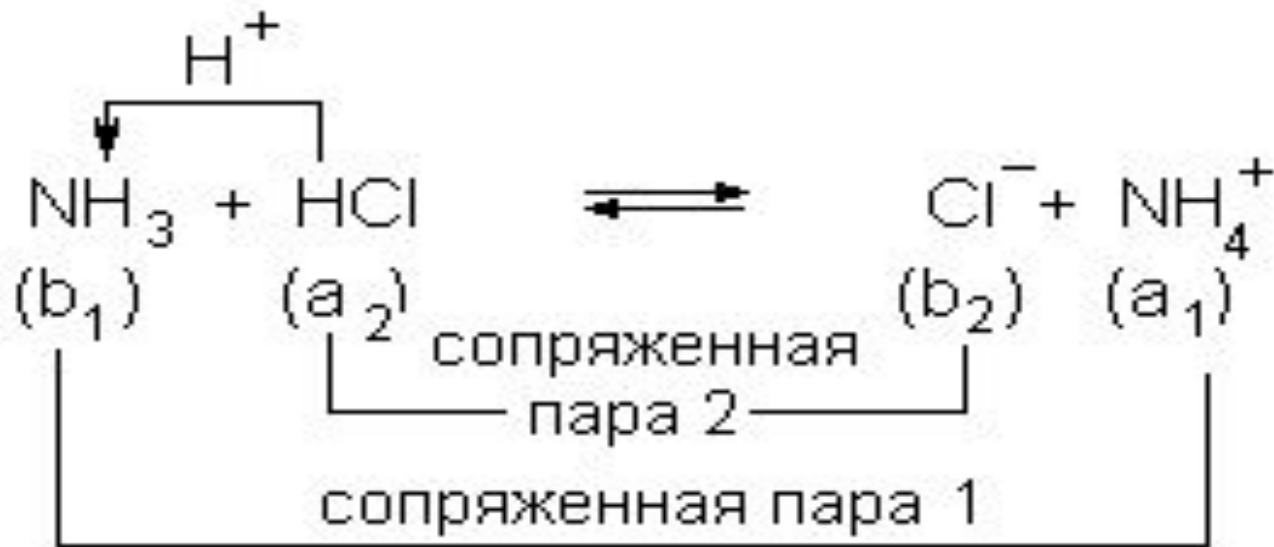
$$I = 0,5 \sum_i c_i z_i^2$$

Для очень разбавленн **$\lg f_i = -0,5 z_i^2 \sqrt{I}$** (с ионной силой $I \leq 0,01$):

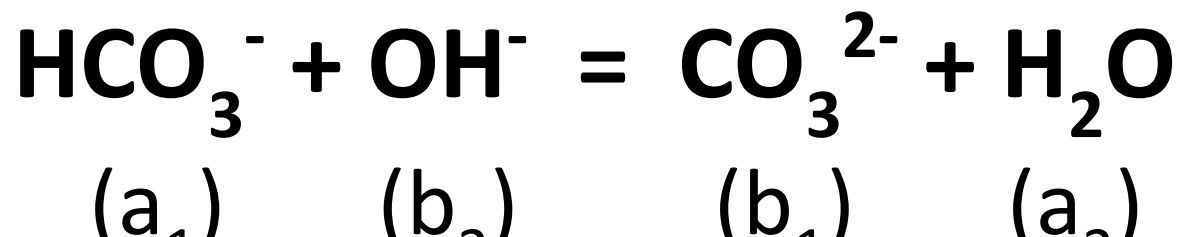
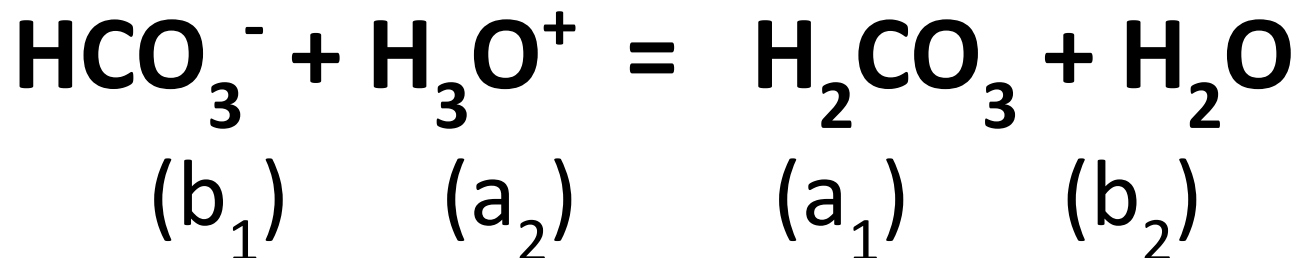
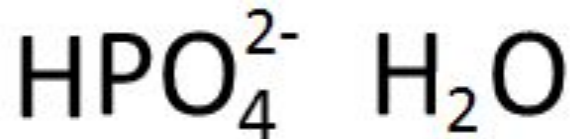
кажущаяся степень диссоциац **$\alpha = \frac{i-1}{n-1}$**

Протолитическая теория кислот и оснований Бренстеда - Лоури

- **кислота** (a) – это молекула или ион – донор протона; H_3PO_4 H_3O^+ NH_4^+
- **основание** (b) – это молекула или ион – акцептор протона. PO_4^{3-} OH^- NH_3



- **Амфолит** – молекула или ион, способный быть как донором, так и акцептором протона:



□ Любая протолитическая реакция представляет собой конкуренцию оснований за протон.

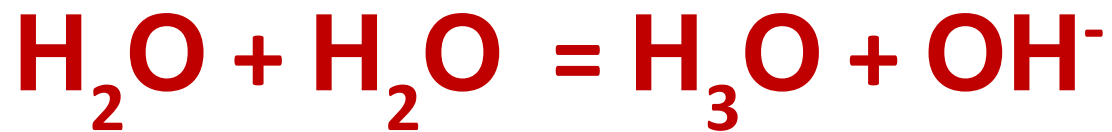
□ Кислотно-основные свойства вещества проявляются только при взаимодействии его с другими веществами или растворителем. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$



□ В водном растворе самой сильной кислотой является ион гидроксония H_3O^+ ,

Типы протолитических процессов

Процесс	Уравнение реакции (пример)
Нейтрализация	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{NH}_2 = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{NH}_3^+$
Ионизация	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
Автоионизация (автопротолиз)	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ $\text{NH}_3 + \text{NH}_3 = \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$
Гидролиз (ионный)	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OH})^+ + \text{H}_3\text{O}^+$



$$K = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{OH}^-)}{a^2(\text{H}_2\text{O})}$$

Константа автопротолиза воды:

$$K_w = a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{OH}^-) = 1 \cdot 10^{-14}$$

(при 298K)

Условие нейтральности:

$$a(\text{H}_3\text{O}^+) = a(\text{OH}^-)$$

Водородный показатель:

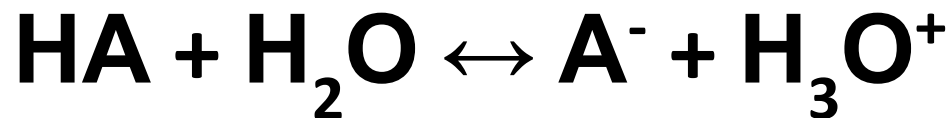
Гидроксильный

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+)$$

показатель:

$$\text{pOH} = -\lg a(\text{OH}^-)$$

Расчет pH в растворах слабых кислот и оснований



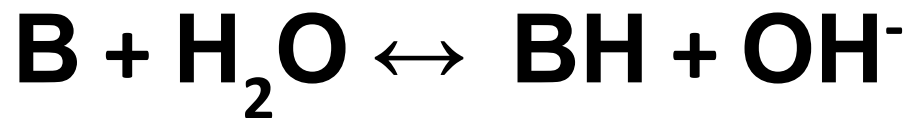
$$K_a = \frac{c(\text{A}^-) c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HA})}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K_a \cdot c(\text{HA})}$$

$$-\lg c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,5 (-\lg K_a - \lg c(\text{HA}))$$

$$\text{pH} = 0,5 (\text{p}K_a - \lg c(\text{HA}))$$

Для слабого основания:



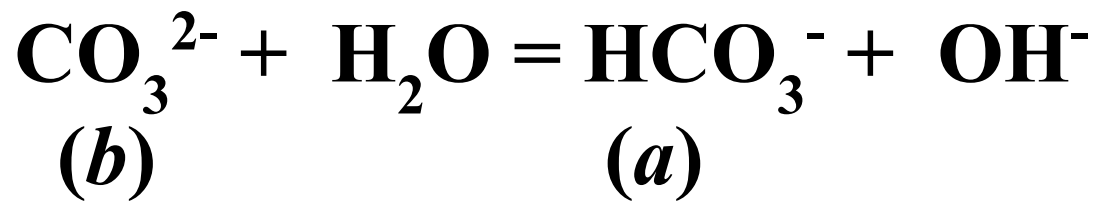
$$\mathbf{pH = 14 - 0,5 (pK_b - \lg c(B))}$$

$pK_a = -\lg K_a$ – показатель кислотности

$pK_b = -\lg K_b$ – показатель основности

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

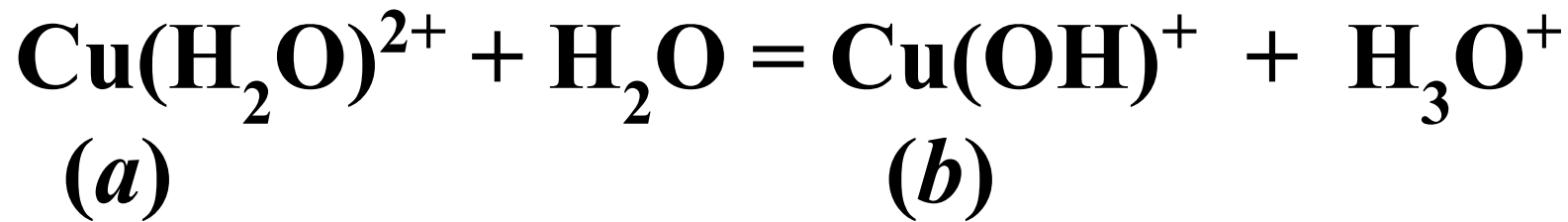
Ионный гидролиз



$$K_h = K_b = \frac{K_w}{K_a(\text{HCO}_3^-)}$$

pH в растворе соли, гидролизующейся по аниону

$$\mathbf{pH = 7 + 0,5 (pK_a + \lg c(\text{An}^-))}$$



$$K_h = K_a(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})^{2+})$$

pH в растворе соли, гидролизующейся по катиону

$$\text{pH} = 7 - 0,5 (\text{p}K_b - \lg c(\text{Kat}^{n+}))$$

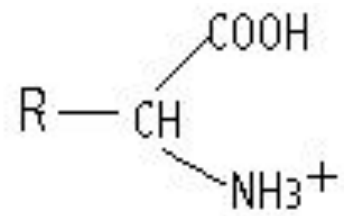
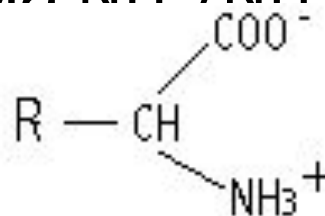
$$K_a \cdot K_b = K_w$$

Буферные системы

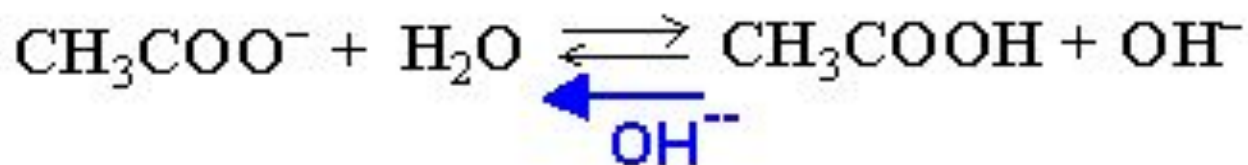
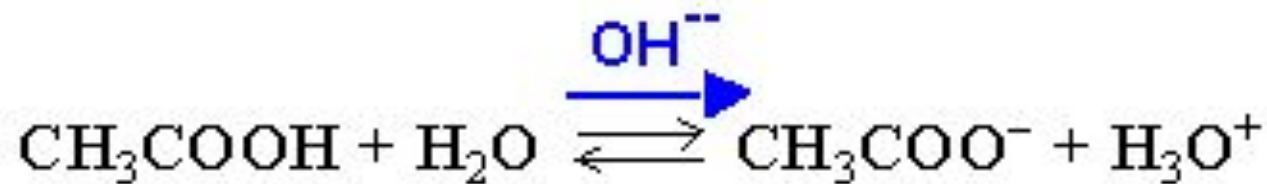
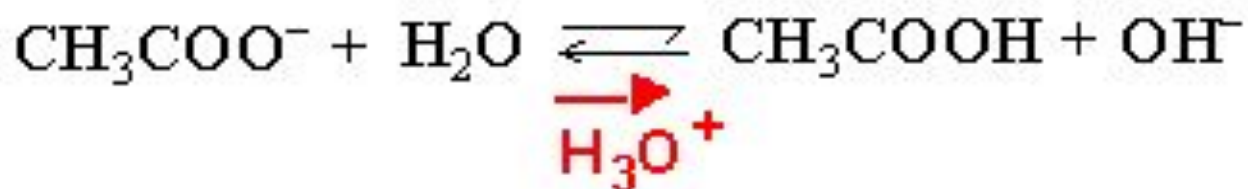
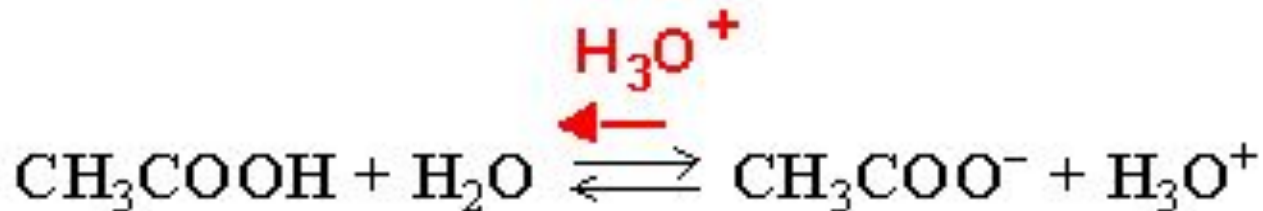
- **Буферная система** – это равновесная система, способная поддерживать на постоянном уровне pH при разбавлении или добавлении небольших количеств сильных протолитов

Классификация кислотно-основных буферных систем:

- *Слабая кислота и ее анион* HA/A⁻. Например, ацетатная CH₃COO⁻/CH₃COOH, гидрокарбонатная HCO₃⁻/H₂CO₃.
- *Слабое основание и его катион* B/ BH⁺. Например, аммиачная буферная система NH₃/NH₄⁺
- *Ионы и молекулы амфолитов*
HPO₄²⁻/H₂PO₄⁻.



Механизм буферного действия



$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COONa})}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

В общем виде :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c(b)}{c(a)}$$

Интервал значений водородного показателя (ΔpH), в котором буферная система обладает буферными свойствами, называется **зоной буферного действия**:

$$\Delta\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$$

Или:

$$0,1 < \frac{c(b)}{c(a)} < 10$$

Буферная емкость

Величина, характеризующая способность буферной системы противодействовать изменению рН при добавлении сильных протолитов

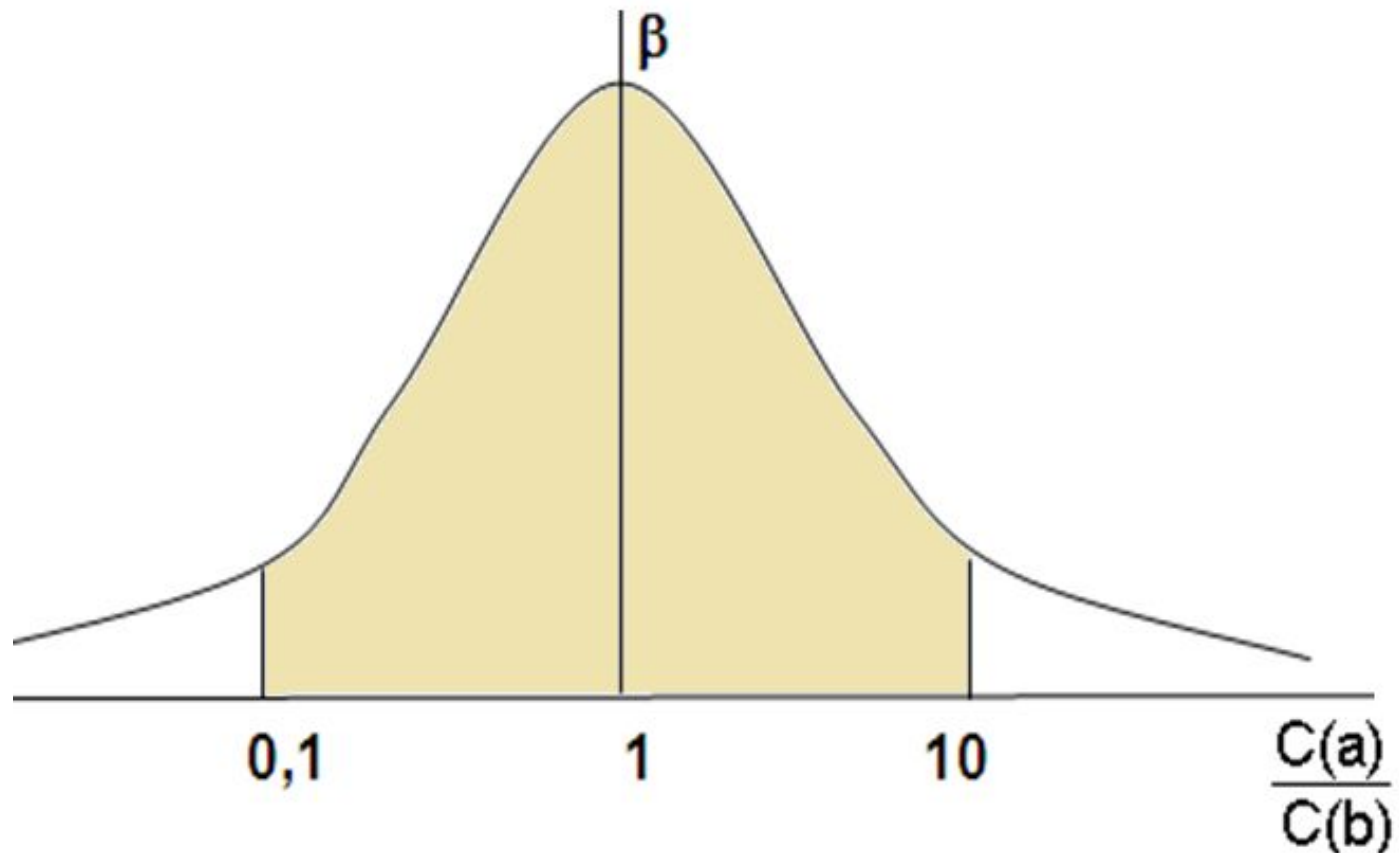
Буферная емкость (β) измеряется количеством сильной кислоты или щелочи, добавление которого к 1 л буферного раствора изменяет его рН на единицу

- Буферная емкость по кислоте (моль/л):

$$\beta_a = \frac{c(\text{HA}) \cdot V(\text{HA})}{\Delta \text{pH} \cdot V(\text{буф. раств.})}$$

- Буферная емкость по основанию
(моль/л)·

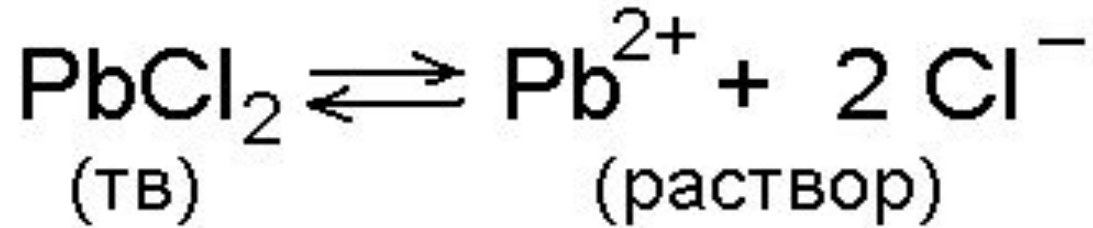
$$\beta_b = \frac{c(B) \cdot V(B)}{\Delta \text{pH} \cdot V(\text{буф. раств.})}$$



Буферные системы крови

Буферная система	Буферная емкость, ммоль/л	Доля общей буферной емкости, %	Функционирование
Гидрокарбонатная $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$	$\beta_a = 40$ $\beta_b = 2$	53	Плазма, эритроциты, межклеточная жидкость, слюна
Гемоглобиновая Hb / Hb^- $\text{HbO}_2 / \text{HbO}_2^-$	$\beta_a = 25$	35	Основная буферная система эритроцитов
Гидрофосфатная $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$	$\beta_a = 2$ $\beta_b = 0,5$	5	Плазма крови, эритроциты, почечная ткань, слюна
Белковая $\text{HProt} / \text{Prot}^-$	$\beta_a = 10$ (альбуминовая) $\beta_a = 3$ (глобулиновая) $\beta_a = 1$ (фибриноген)	7	Плазма крови

Гетерогенные равновесия



Константа растворимости

$$K_s = c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c^2(\text{Cl}^-)$$

Растворимость (S)

$$K_s = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

В общем виде для малорастворимого электролита



$$S = \sqrt[n+m]{\frac{K_s}{n^n \cdot m^m}}$$

Условие образования и растворения осадков

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_c}{K_s}$$

$P_c > K_s$ - образование осадка

$P_c < K_s$ - растворение осадка

$P_c = K_s$ - образование насыщенного раствора

I гетерогенные процессы в

организма

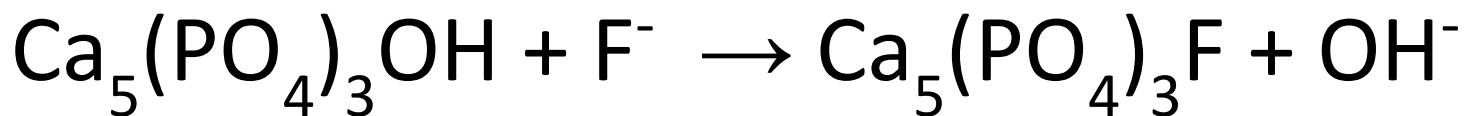


основным минеральным веществом костной ткани является кристаллическая основная соль –

пентакальций трифосфат гидроксид $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$

или ***гидроксиапатит***

Изоморфизм - замещение ионов в узлах кристаллической решетки другими ионами, имеющими схожие кристаллохимические характеристики



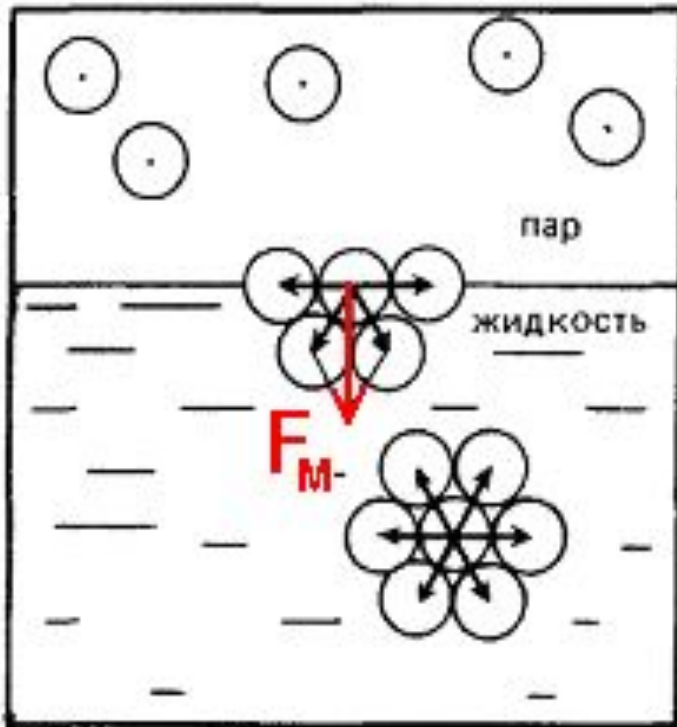


Поверхностные явления

Поверхностные явления

- Поверхностные явления – совокупность явлений и процессов на границе раздела фаз, обусловленных свойствами поверхности.

- пс энергия Гиббса



равнодействующая
молекулярных сил
 $F_M \neq 0$

$$G_s = \sigma \cdot S$$

$$\Delta G_s = \sigma \cdot \Delta S$$

σ - поверхностная плотность энергии Гиббса поверхности раздела фаз –
поверхностное натяжение

$$\sigma = \frac{\Delta G}{\Delta S} \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} \right]$$

самопроизвольные поверхностные явления ($\Delta G_s < 0$) возможны:

- за счет уменьшения площади поверхности раздела фаз ($\Delta S < 0$) – *коалесценция и коагуляция*
- за счет уменьшения поверхностного натяжения ($\Delta \sigma < 0$) – *адсорбция*

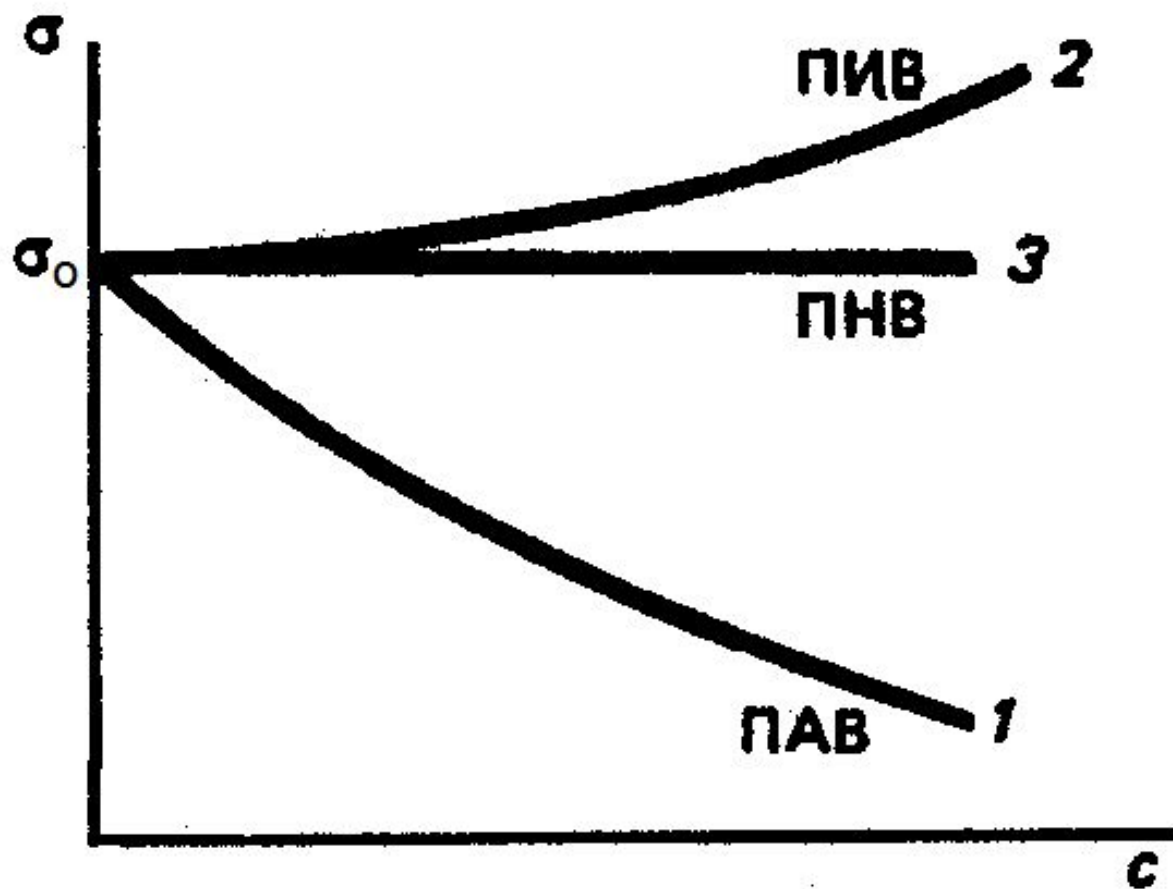
Поверхностная активность (g) – способность растворенного вещества изменять величину поверхностного натяжения растворителя

$$g = -\frac{\Delta \sigma}{\Delta C}$$

1) ПАВ: $\sigma_{p-p} < \sigma_o ; g > 0$

2) ПИВ: $\sigma_{p-p} > \sigma_o ; g < 0$

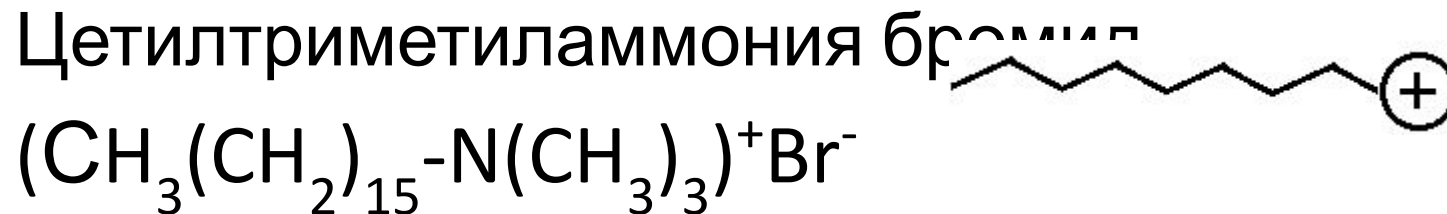
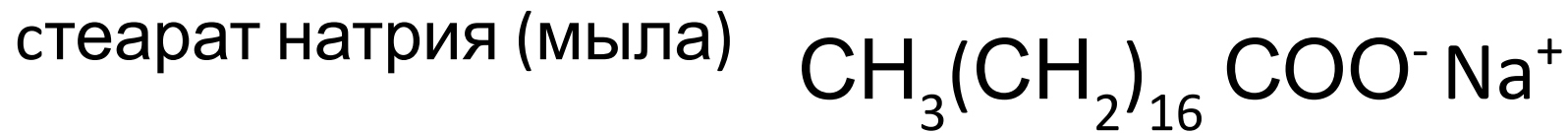
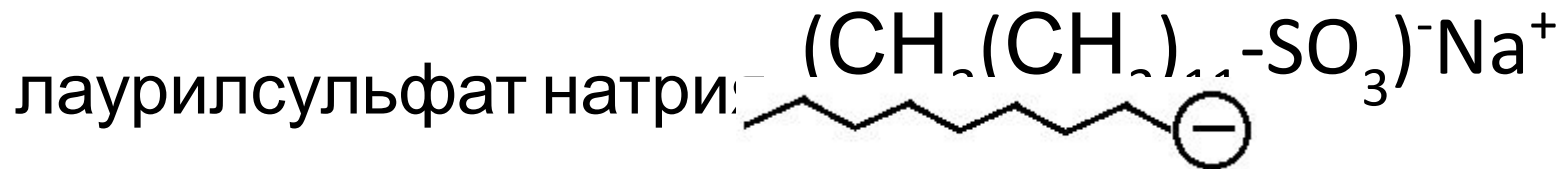
3) ПНВ: $\sigma_{p-p} = \sigma_o ; g = 0$



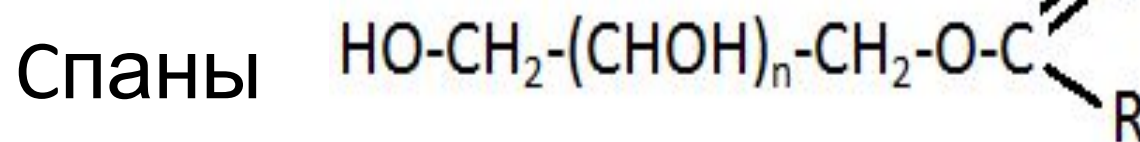
Поверхностно-активные вещества

Дифильное строение молекул

- **ИОНОГЕННЫЕ (электролиты)**



- **НЕИОНОГЕННЫЕ (неэлектролиты)**



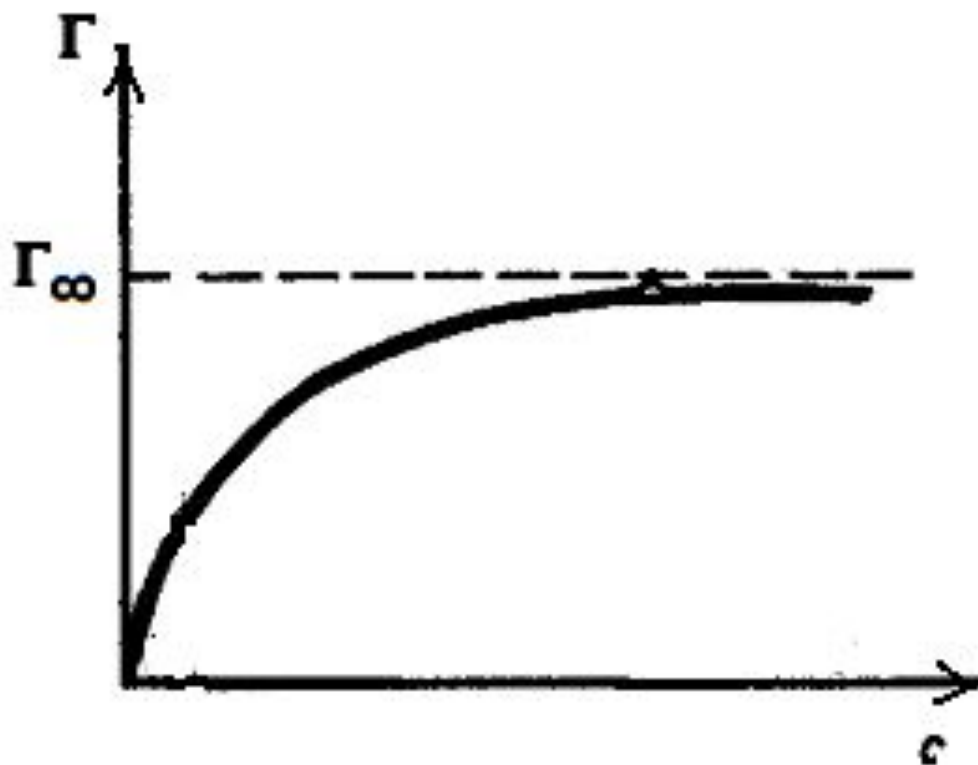
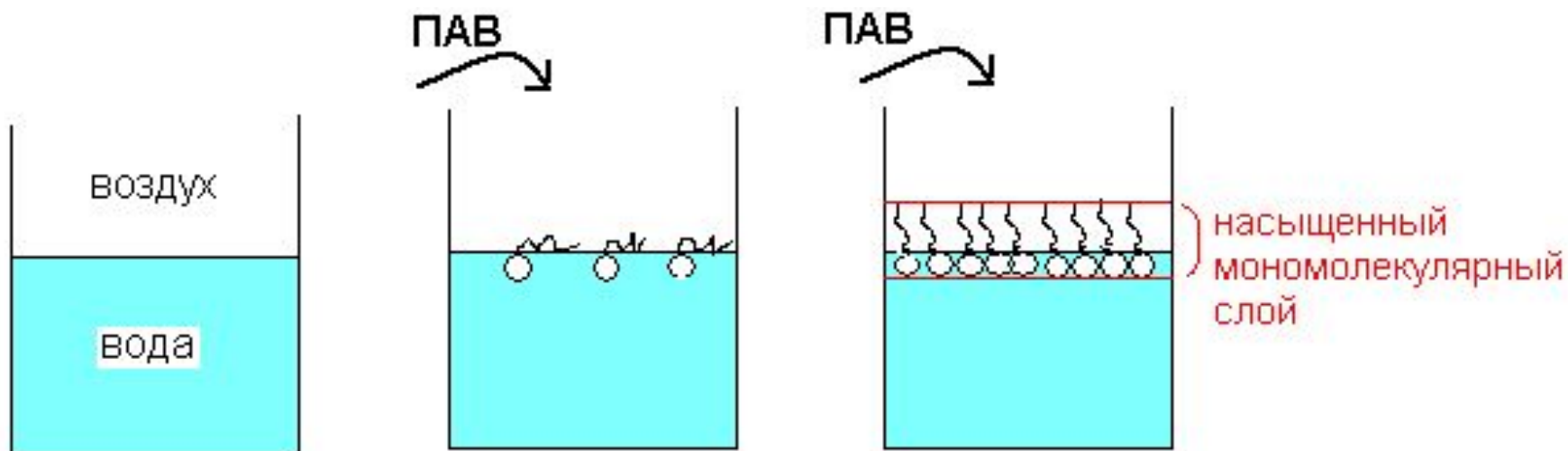
Классификация поверхностей раздела фаз

Неподвижные	Подвижные
Г – Г	Ж – Ж
Г – Ж	Ж – Г

Адсорбция на подвижной поверхности

- **Адсорбция** (Γ , моль/м²) – самопроизвольное перераспределение молекул растворенного вещества между объемом фазы и поверхностным слоем.
- **Уравнение Гиббса:** $\Gamma = \frac{C_p}{RT} \cdot g$ адсорбции

Изотерма адсорбции



- Длина молекулы ПАВ

$$l_{\text{молек}} = \frac{\Gamma_{\infty} M}{\rho}$$

- Площадь поперечного сечения молекулы ПАВ

$$S_{\text{молек}} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A}$$

Правило Траубе

- В гомологических рядах ПАВ поверхностная активность увеличивается в 3 – 3,5 раза при переходе к каждому следующему гомологу

Адсорбция на неподвижной поверхности

Адсорбент – твердое тело, на поверхности которого происходит адсорбция

Адсорбат – вещество, которое адсорбируется на поверхности адсорбента

Молекулярная адсорбция

Определяется количеством вещества адсорбата, приходящимся на единицу массы адсорбента (моль/г)

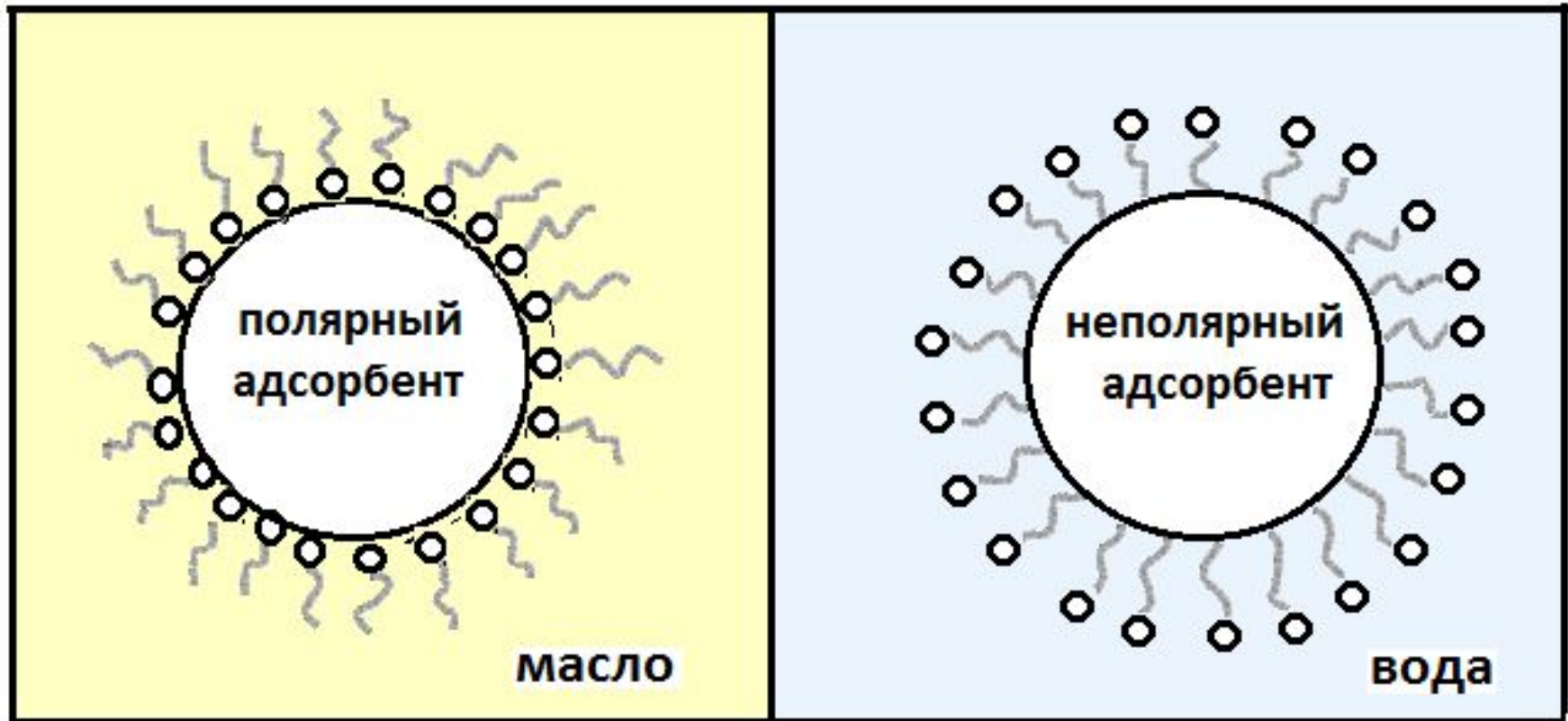
$$a = \frac{(c_0 - c) V}{m}$$

Правило Ребиндера

Адсорбция идет в сторону выравнивания полярностей контактирующих фаз и тем сильнее, чем больше исходная разность полярностей

- На полярных адсорбентах лучше адсорбируются полярные адсорбаты из малополярных растворителей; на неполярных адсорбентах – неполярные адсорбаты из полярных растворителей.
- Чем лучше в данном растворителе растворяется данный адсорбат, тем он хуже адсорбируется;

Адсорбция ПАВ



**адсорбция
не подчиняется
правилу Траубе**

**адсорбция
подчиняется
правилу Траубе**

Ионная адсорбция

- Чем выше заряд и радиус иона, тем лучше он адсорбируется (исключение составляет ион H^+).
- По способности к адсорбции ионы образуют **лиотропные ряды:**

Катионы: $Na^+ < K^+ < NH_4^+ < Mg^{2+} < Ba^{2+} < Al^{3+} < H^+$

Анионы: $F^- < Cl^- < Br^- < I^- < SCN^- < SO_4^{2-}$

Правило избирательной адсорбции (правило Панета – Фаянса):

из раствора преимущественно адсорбируются ионы, которые входят в состав кристаллической решетки твердой фазы (адсорбента), или изоморфные им