Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет им. акад. И. П. Павлова

Кафедра общей и биоорганической химии

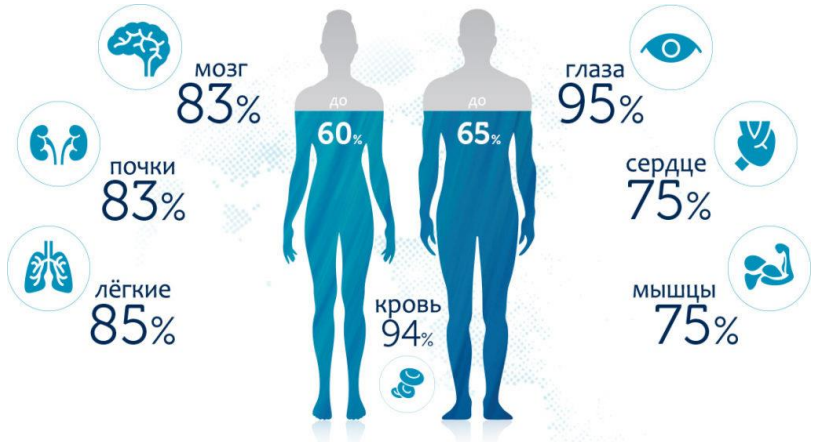
Растворы. Способы выражения концентрации. Растворы электролитов и неэлектролитов. Коллигативные свойства

Вода в организме человека

Взрослый человек состоит на 60% воды.

В организме человека массой 70 кг содержится 42 л H_2O.

Распределение воды в организме человека:



За 70 лет жизни человек потребляет около 50 тонн воды

Потеря организмом 20% воды смертельна.

- Почками за сутки выводится 1,2 - 1,5 л воды

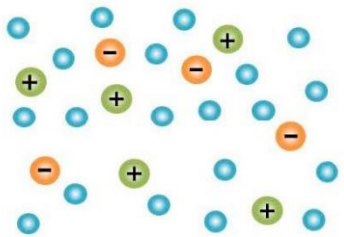
- Пóтовыми жéлезами - 500 - 700 мл в сутки;

- Лёгкими в виде водяного пара - 350 мл;

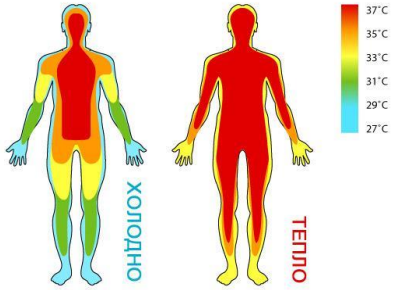
- Через кишечник - 100 - 150 мл.

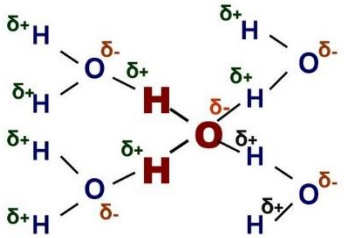
Физические свойства воды

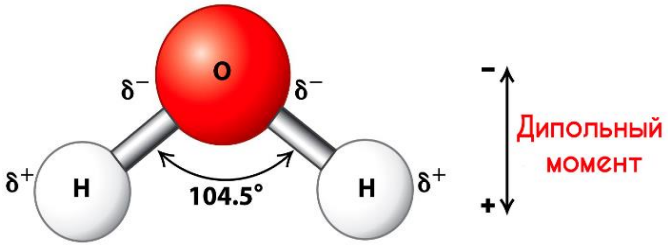
- Высокое значение теплоёмкости (C_p = 75.3 Дж/моль·К)
- Высокая теплота испарения ($\Delta H_{исп}$ = 40.8 кДж/моль)
- Высокая диэлектрическая проницаемость (ε = 78.5)

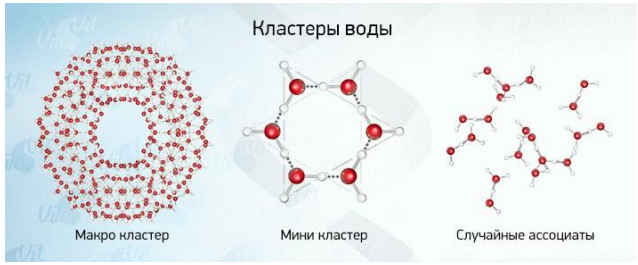


-высокие скорости протекания биохимических реакций
-быстрая миграция ионов через биологические мембраны
-мгновенная передача нервных импульсов

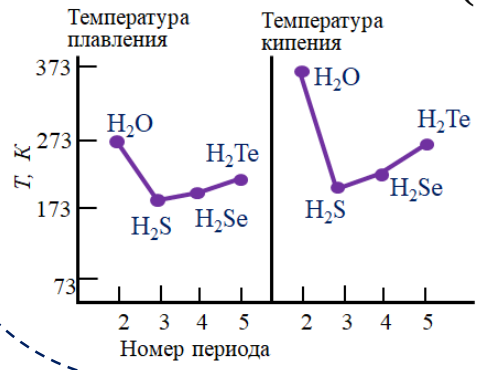


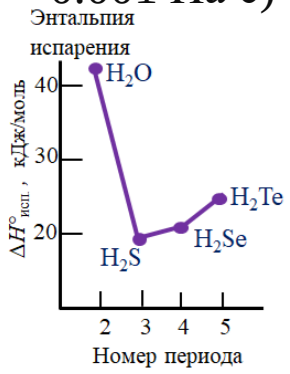


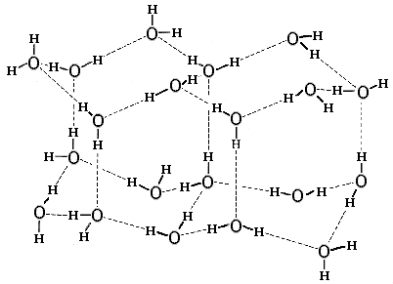


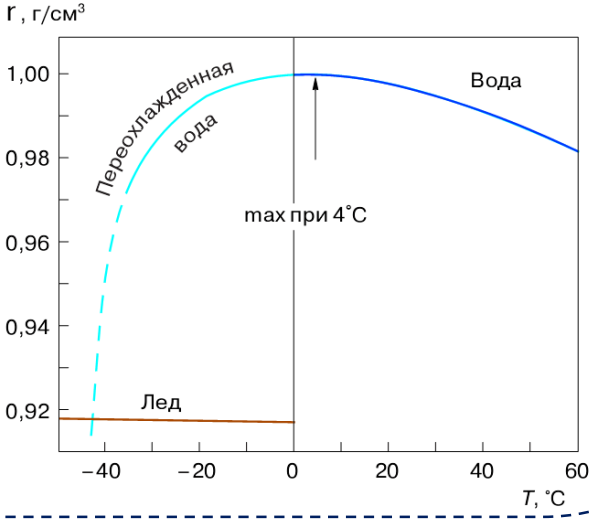


- Способность образовывать 4 связи с водородом (E = 20-25 кДж/моль)
- Высокий дипольный момент (μ = 1.82 Д)
- Низкая вязкость (η = 0.001 Па·с) → транспортная функция









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, нуклеиновых кислот, полисахаридов);
- **участие в жизненно важных реакциях** (биосинтез, гидролиз, ферментативный катализ и др.)

Классификация растворов

Растворы **— гомогенные (однородные) системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов (независимых друг от друга веществ)**

Компоненты раствора

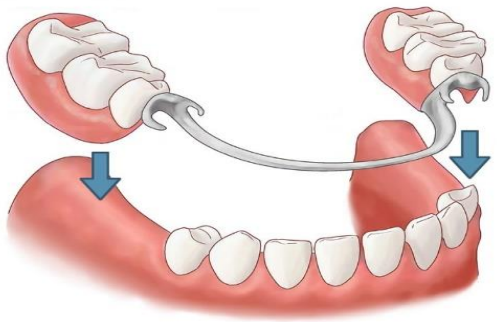
- **растворитель;**
- **растворенные вещества;**
- **продукты их взаимодействия**

Типы растворов

- **твёрдые, жидкие и газовые смеси;**
- **водные и неводные;**
- **разбавленные, насыщенные, пересыщенные;**
- **электролитов, неэлектролитов;**
- **истинные, коллоидные**

а) раствор закиси азота (N_2O) и эфира в кислороде (газовый наркоз);

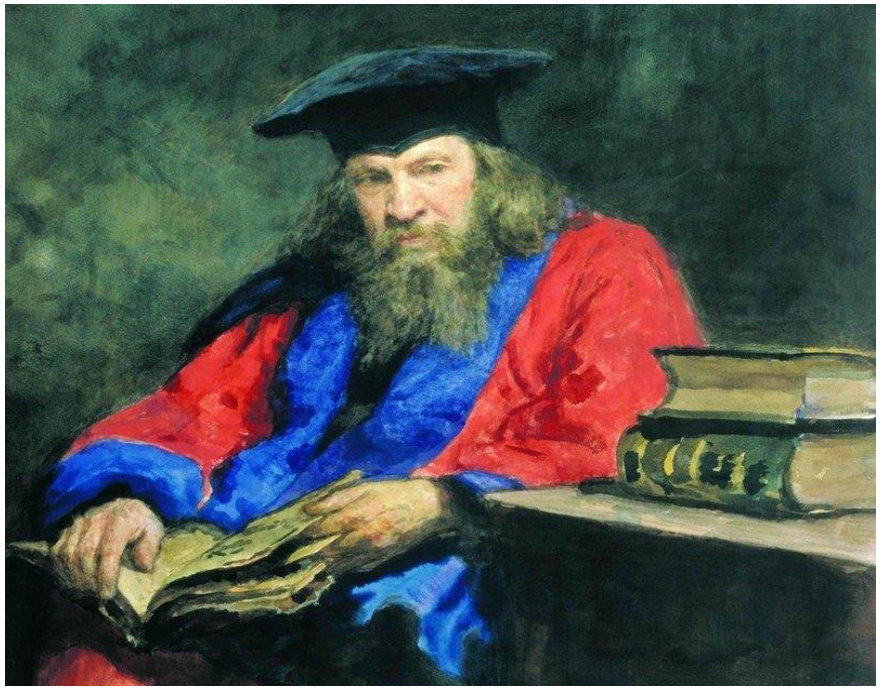
б) раствор хлорида натрия в воде (физиологический раствор, 0.9 %);



в) раствор хрома в никеле (зубной протез)

Определение раствора по Д.И.Менделееву:

Раствор – это гомогенная физико-химическая система, состоящая из частиц растворителя, растворенного вещества и продуктов их взаимодействия



1834–1907
профессор Санкт-Петербургского университета, член-корреспондент Императорской Санкт-Петербургской Академии наук. Автор периодического закона химических элементов и классического труда «Основы химии»

Способы выражения концентрации раствора

Массовая доля – масса растворенного вещества (г) в 100 г раствора

$$\omega = \frac{m_{(р.в-ва)}}{m_{(ра)}}$$

Молярная концентрация – количество вещества (моль) в 1 л раствора

$$C_M = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}$$

Молярная концентрация эквивалента *(нормальная концентрация)* – количество растворенного вещества в молях эквивалента, содержащихся в 1 л раствора

$$C_M = \frac{n_{(экв.)}}{V} = \frac{m}{M_{(экв.)} \cdot V} \qquad M_{(экв.)} = \frac{1}{z} M \qquad C_N = zC_M$$

Химический эквивалент — реальная или условная частица, соответствующая 1 протону в кислотно-основной реакции или 1 электрону в ОВР.

Фактор эквивалентности **($f_{экв}$ =1/z)** показывает, во сколько раз химический эквивалент меньше реальной частицы.

В окислительно-восстановительных реакциях: z — количество электронов, принятых (отданных) молекулой или ионом окислителя (восстановителя)

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

$$H_2 - 2e \rightarrow 2H^+ \qquad z(H_2)=2$$

$$O_2 + 4e \rightarrow 2O^{2-} \qquad z(O_2)=4$$

В кислотно-основных реакциях

-z для **кислоты** — количество атомов водорода, которое замещается в реакции

$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$, $f_{экв}(H_3PO_4) = 1$, $z(H_3PO_4) = 1$
$H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$, $f_{экв}(H_3PO_4) = 1/2$, $z(H_3PO_4) = 2$
$H_3PO_4 + 3NaOH = Na_3PO_4 + 3H_2O$, $f_{экв}(H_3PO_4) = 1/3$, $z(H_3PO_4) = 3$

Если реакция не указана, то z = основности кислоты

- z **для основания** — количество гидроксильных групп, замещаемых в данной реакции

$Al_2(SO_4)_3 + 6KOH = 2\ A1(OH)_3 + 3\ K_2SO_4$, $f_{экв}(Al_2(SO_4)_3) = 1/6$, z = 6

$Al_2(SO_4)_3 + 8KOH(изб) = 2\ K[Al(OH)_4\ ] + 3\ K_2SO_4$, $f_{экв}(Al_2(SO_4)_3) = 1/8$, z = 8

$Al_2(SO_4)_3 + 12KOH(изб) = 2K_3[Al(OH)_6] + 3\ K_2SO_4$, $f_{экв}(Al_2(SO_4)_3) = 1/12$, z = 12

Если реакция не указана, то z = кислотности основания

-z **для соли** — произведение количества катионов на модуль заряда катионов (или количество анионов на модуль заряда анионов) в структурной единице соли

$Al_2(SO_4)_3$ $z = |+3|\cdot 2 = |-2|\cdot 3 = 6$

Моляльная концентрация – количество растворённого вещества (моль), содержащееся в 1000 г растворителя

$$C_m = \frac{n}{m_{(р-ля)}}$$

$$Cm = \frac{m_{в\text{-}ва} \cdot 1000}{M \cdot m_{р\text{-}ля}}$$

Растворимость — концентрация растворённого вещества в его насыщенном растворе

Анионы \ Катионы	H^+	Li^+	NH_4^+	K^+	Na^+	Ag^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Hg^{2+}	Sr^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	Cr^{3+}
OH^-		Р	Р	Р	Р	–	Р	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	–	М	Н	Н	Н	Н
F^-	Р	М	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	Р	Р	Р	Р	Н	Р	–	Н	Н	Н	М	Н
Cl^-	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Br^-	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р
I^-	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	?	Н	Р	Р	?	Р	?
S^{2-}	Р	Р	Р	Р	Р	Н	–	–	–	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	–	–	–
HS^-	Р	Р	Р	Р	Р	?	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	?	?	Р	?	?	?	?
SO_3^{2-}	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	М	?	М	Н	?	Н	?	Н	Н	Н	?	?	–
SO_4^{2-}	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	–	Н	Р	Р	Р	Р
HSO_4^-	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	Н	?	?	–	?	?	?	?
NO_3^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	–	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
NO_2^-	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	?	?	Р	?	?	?	?	Р	?	?	?	?
PO_4^{3-}	Р	Н	–	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
HPO_4^{2-}	Р	?	Р	Р	Р	?	Н	Н	М	Н	?	?	Н	М	?	?	Н	Н	?	?	?
$H_2PO_4^-$	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	–	?	?	Р	Р	?	?	?
CO_3^{2-}	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	?	Н	Н	Н	Н	Н	–	?	?
HCO_3^-	Р	Р	Р	Р	Р	?	Р	Р	Р	?	?	?	?	Р	?	?	Р	Р	?	?	?
CH_3COO^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	–	Р	Р	Р	Р	Р	–	–	Р
SiO_3^{2-}	Н	Н	?	Р	Р	?	Н	Н	Н	Н	Н	?	?	Н	?	?	Н	Н	?	?	?
MnO_4^-	Р	Р	Р	Р	Р	?	Р	Р	Р	?	Р	?	?	?	?	?	Р	?	?	Р	?
$Cr_2O_7^{2-}$	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	?	?	?	?	?	М	Р	Н	Н	?	Р	?	?
CrO_4^{2-}	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	?	Н	?	?
ClO_3^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	Р	Р	Р	Р	?	?	Р	Р
ClO_4^-	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р

Задача. Рассчитайте массовую долю хлорида натрия в растворе, если 40 г его растворено в 250 мл воды.

Задача. Рассчитайте массу вещества, содержащегося в 200 мл 0,125 М раствора хлорида кальция.

Задача. Рассчитайте молярную и моляльную концентрации и молярную концентрацию эквивалента карбоната натрия (Na_2CO_3), если в 500 мл раствора растворено 50,9 г вещества, а плотность раствора составляет 1,07 г/мл.

Термодинамика процесса растворения

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

1. Растворение твёрдого вещества в жидкости:

$\Delta S > 0$

$\Delta H_{раст.} = \Delta H_{кр.реш.} + \Delta H_{сольв.} + \Delta H_{диф}$

$\Delta H_{кр.реш.} > 0$ $\Delta H_{сольв.} < 0$ $\Delta H_{диф.} = 0$

Эндотермический процесс
(нитрат аммония, нитрат калия и т.д.)

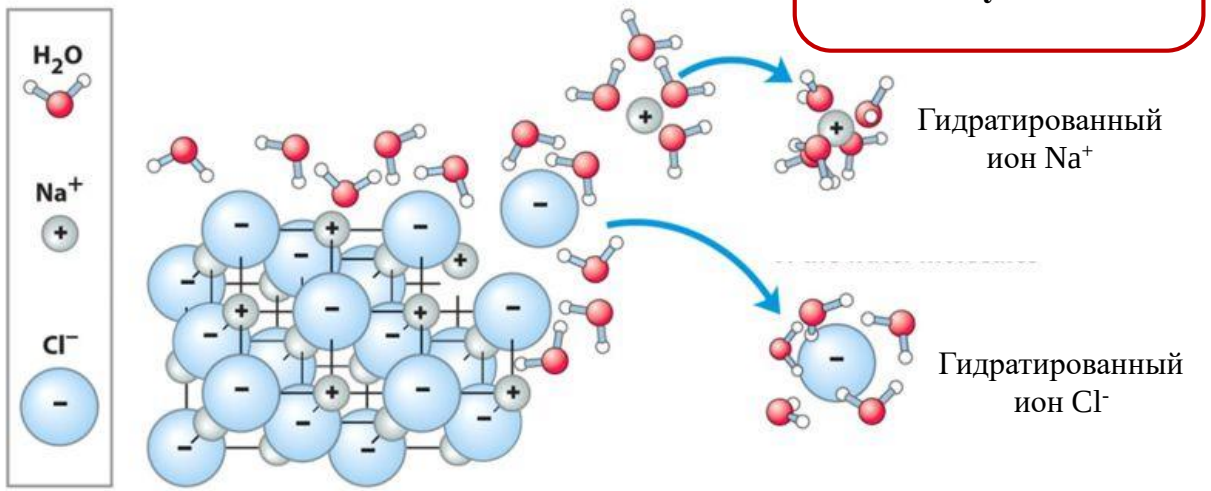
$|\Delta H_{кр.реш.}| > |\Delta H_{сольв.}| \Rightarrow |\Delta H_{раст.} > 0|$

Экзотермический процесс
(растворение щелочей, солей лития, магния и т.д

$|\Delta H_{кр.реш}| < |\Delta H_{сольв.}| \Rightarrow |\Delta H_{раст.} < 0|$

Растворение кристалла поваренной соли в воде

Обратите внимание на ориентацию молекул воды



2. Растворение жидкого вещества в жидком растворителе: «подобное растворяется в подобном»

-ограниченная растворимость (вода-эфир, вода-хлороформ); $\Delta S=0$

-неограниченная растворимость (вода-этанол);

-полная нерастворимость (вода-керосин)

$\Delta H_{раст.} = \Delta H_{фаз.пер.} + \Delta H_{сольв.} + \Delta H_{диф.}$ $\Delta H_{фаз.пер.}=0$ $\Delta H_{сольв.}<0$ $\Delta H_{диф}=0$

$\Delta H_{раст.}<0$ и $\Delta G<0$

3. Растворение газа в жидком растворителе: $\Delta S<0$

-природа газа:

химическое взаимодействие с водой (NH_3 или SO_2), диссоциация на ионы (HCl)

-природа растворителя («подобное растворяется в подобном»).

$\Delta H_{фаз.пер.}<0$ **(конденсация);** $\Delta H_{сольв.}<0$

-повышение температуры уменьшает растворимость газов;

-повышение давления увеличивает растворимость газов

Растворимость газов в жидкостях (закон Генри)

При постоянной температуре растворимость газа в определённом объёме жидкости прямо пропорциональна давлению газа над жидкостью:

$$c\,(X) = K_{Г}\,(X) \cdot p\,(X)$$

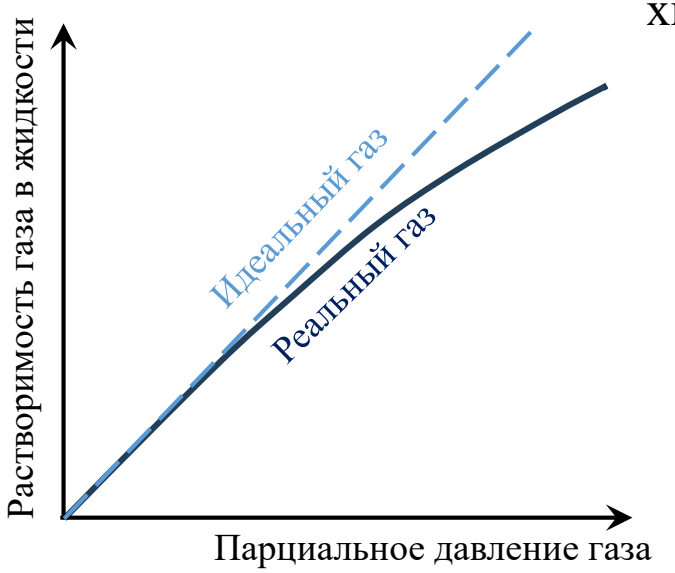
c (X) – концентрация газа в насыщенном растворе (моль/л);

p(X) – давление газа над раствором;

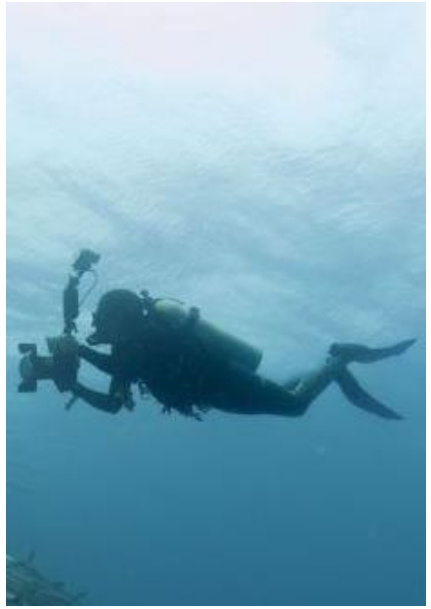
$K_{Г}$ (X) – постоянная Генри для газа X (моль/л·Па) **(зависит от природы газа, растворителя и температуры)**

(1774-1836) британский химик

Область применимости:
-только для разбавленных растворов;
-небольшие парциальные давления газов (10^4 – 10^5 Па);
-отсутствие взаимодействий между газом и раствором



Кессонная болезнь



Глубина
более 12,5 м

С увеличением глубины
на каждые 10 м давление
среды возрастает на 1 атм.

В крови и тканях увеличивается парциальное давление газов и, следовательно, их растворимость

Результат: Глубинное опьянение (отравление кислородом) — судороги, галлюцинации.
Предупреждение: подбор газовой смеси (замена азота гелием, меньшая концентрация O_2)

Быстрый подъём

Результат: Азот «вскипает» (пузырьки азота закупоривают сосудов и разрывают ткани) — ломота в суставах, паралич рук и ног, общая слабость, иногда смерть.

Предупреждение: медленный подъём, избытки газа выводятся без образования пузырьков.

Лечение: Срочно поместить в барокамеру.

Закон Сеченова

взаимосвязь между растворимостью газа в воде (S_o) и в растворе электролита (S) с концентрацией растворенного вещества (c)

$$S = S_0 e^{-kc}$$

$$\ln\left(\frac{S}{S_0}\right) = -kc$$

k = константа Сеченова (зависит от природы газа и температуры)

Вывод: $S < S_0$

Растворимость кислорода в плазме крови < **Растворимость кислорода в воде**

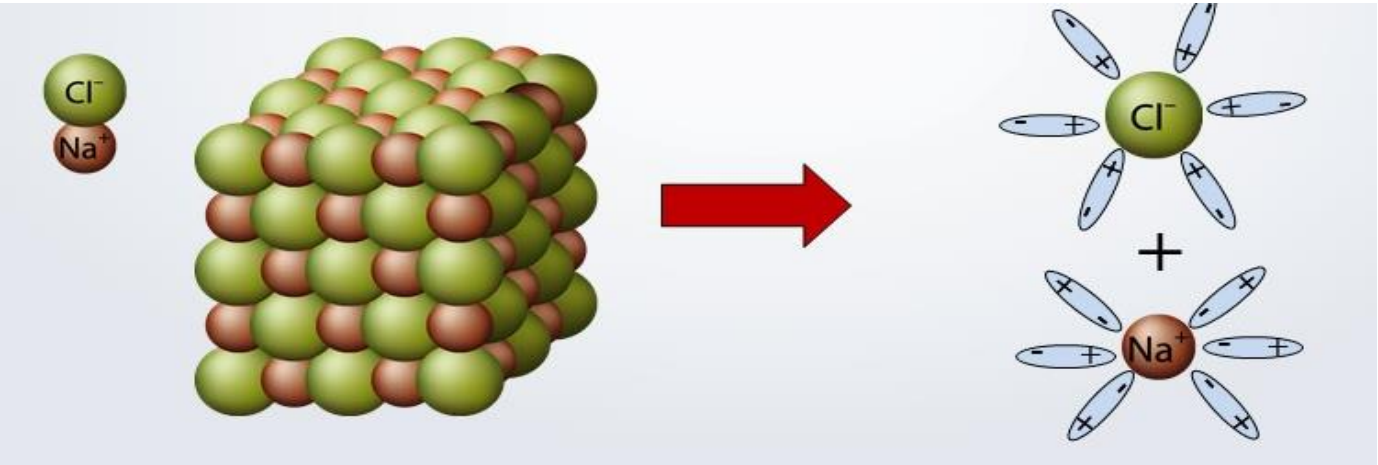
(1829—1905)
медик, биолог, физико-химик, заслуженный профессор Московского университета, один из основоположников психологии

«Физиолог — физико-химик живого организма»
И. М. Сеченов

Теория электролитической диссоциации С. Аррениуса

Процесс растворения может сопровождаться:
-сольватацией (гидратацией);
-диссоциацией;
-гидролизом

Электролиты — вещества, распадающиеся в растворах или в расплавах на ионы



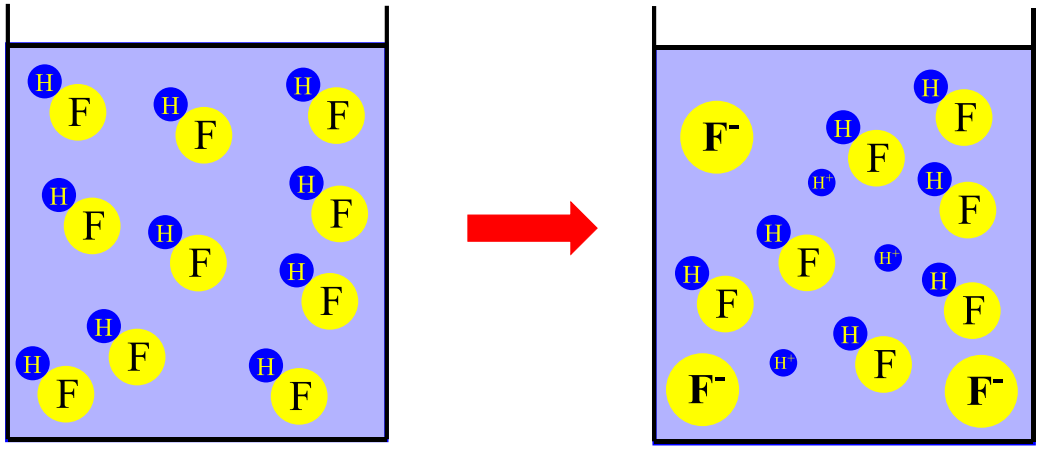
(1859-1927)
шведский физико-химик, автор теории электролитической диссоциации, лауреат Нобелевской премии по химии (1903)

Слабые электролиты диссоциируют обратимо, ступенчато

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

Степень диссоциации (ионизации) — отношение количества молекул, распавшихся на ионы, к общему количеству молекул в растворе

$$\alpha = \frac{C_{\text{диссоц.}}}{C_{\text{общ.}}}, \quad 0 < \alpha \le 1$$



***α зависит от*:**

-природы вещества и растворителя;
-концентрации;
-температуры;
-присутствия одноименного иона

$$\alpha = \frac{n_{\text{диссоц.}}}{n_{\text{общ.}}} = \frac{[H^+]}{[H^+]+[HF]} = \frac{[F^-]}{[H^+]+[HF]}$$

Для сильных $\alpha \to 1$, для слабых $\alpha < 1$

Электролитическая теория Аррениуса

Кислоты – соединения, при электролитической диссоциации образующие катионы водорода **H^+** (ионы гидроксония **H_3O^+**)

$HA = H^+ + A^-$ ($HA + H_2O = H_3O^+ + A^-$)

Основания – соединения, при электролитической диссоциации образующие гидроксид-ионы (**OH^-**)

$KOH = K^+ + OH^-$

Ограниченность теории Аррениуса:

Невозможность объяснить, что некоторые соединения, не содержащие H^+/OH^- обладают кислотными/основными свойствами.

Например:

1. Кислотные оксиды: CO_2, P_2O_5, SO_2, SO_3
2. Галогениды неметаллов: PCl_3, PCl_5, $AlCl_3$
3. Катионы слабых оснований: Zn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}

Примеры кислотно-основных взаимодействий, которые не учитывает теория Аррениуса

вышеперечисленные вещества вступают в реакции с сильными основаниями, проявляя при этом **кислотные** свойства:

$$CO_2 + 2\ NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$$

$$PCl_5 + 8\ NaOH = Na_3PO_4 + 5\ NaCl + 4\ H_2O$$

$$Fe^{2+} + 2\ OH^- = Fe(OH)_2$$

Оксиды металлов (Na_2O, CaO, Fe_2O_3), аммиак NH_3, амины (CH_3NH_2, $C_6H_5NH_2$), анионы слабых кислот (CH_3COO^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}) проявляют **основные** свойства при взаимодействии с кислотами:

$$CaO + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O$$

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

$$CO_3^{2-} + 2H^+ = CO_2 + H_2O$$

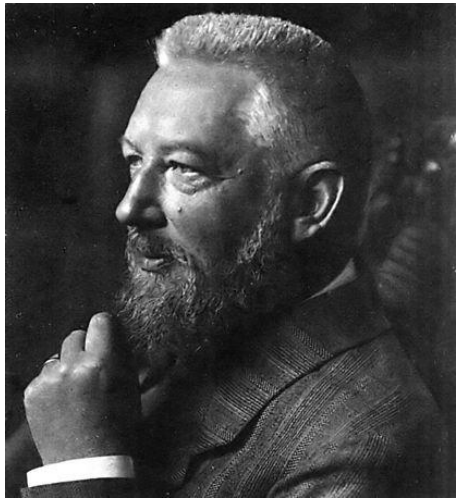
Закон разбавления Оствальда

$$\overset{C-C\alpha}{CH_3COOH} \rightleftharpoons \overset{C\alpha}{CH_3COO^-} + \overset{C\alpha}{H^+}$$

$$K_д = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{C\alpha C\alpha}{C - C\alpha} = \boxed{\frac{C\alpha^2}{1-\alpha}} \quad (0 < \alpha < 1)$$

При α<<1 $K_д = C\alpha^2$

$$\boxed{\alpha = \sqrt{\frac{K_д}{C}}}$$



(1853-1932)
латышский, русский и немецкий физико-химик

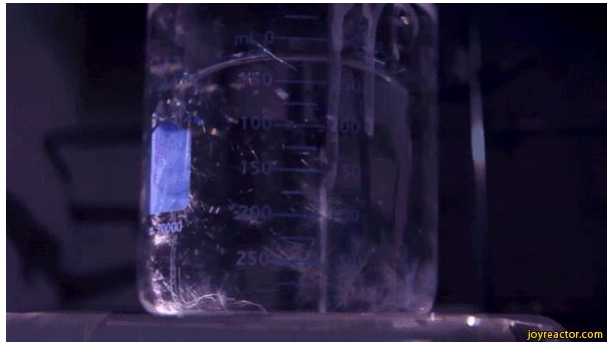
Нобелевская премия (1909 г.)
«в знак признания работ по катализу, а также за исследования основных принципов управления химическим равновесием и скоростями реакций»

Задача. Рассчитайте степень диссоциации масляной кислоты в 0,005 М растворе при 25 °С ($К_{дисс.}$ (масляной кислоты)=1,5 $\cdot 10^{-5}$).

Свойства растворов

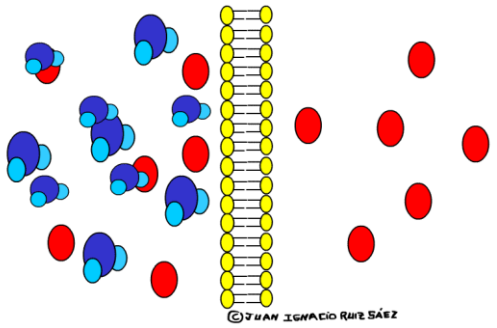
Зависящие от природы растворенных веществ

-электропроводность;
-кислотно-основные свойства

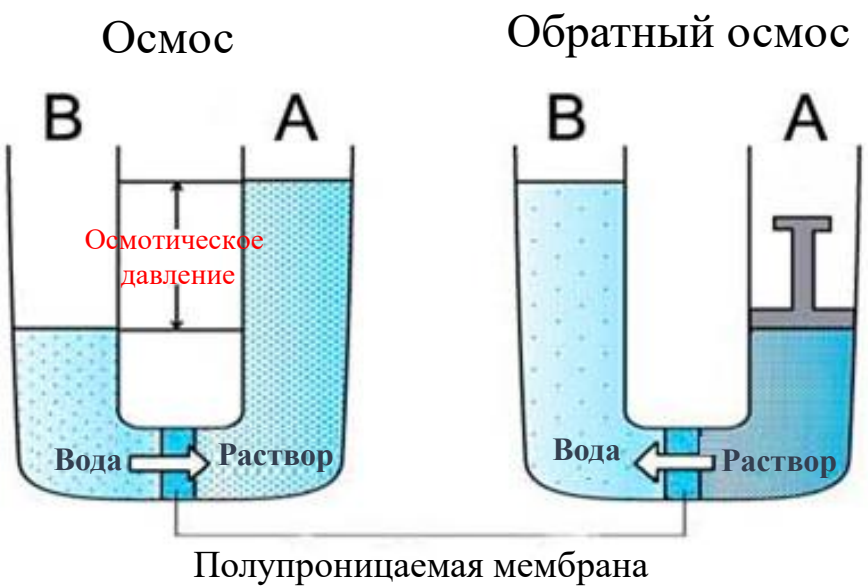


Зависящие от количества частиц в растворе (коллигативные)

-давление насыщенного пара растворителя над раствором;
-повышение температуры кипения;
-понижение температуры замерзания;
-осмотическое давление



Диффузия и осмос



Диффузия — самопроизвольный процесс выравнивания концентрации вещества в растворе, протекающий в результате теплового движения молекул.

Осмос — односторонняя диффузия молекул растворителя через полупроницаемую мембрану

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)

Осмотическое давление

– это давление, которое нужно приложить, чтобы привести раствор в равновесие с чистым растворителем, отделенным от него полупроницаемой мембраной

При достижении определенной разности жидкостей скорость диффузии воды в обоих направлениях станет одинаковой и в системе установится динамическое равновесие: гидростатическое давление левого столба уравновесится осмотическим давлением π

$$\pi = P_{гидр.} = \rho g h$$

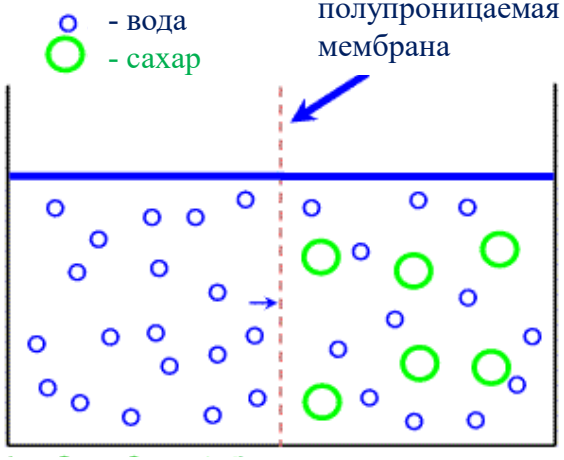
π плазмы крови человека = **7.4-7.8 атм**(740 – 780 кПа)

π плазмы крови рыб **до 15 атм**

π плазмы растений **до 100 атм**

π плазмы прорастающих семян **до 400 атм**

Осмос



Низкая концентрация сахара
Высокая концентрация воды

Высокая концентрация сахара
Низкая концентрация воды

Закон Вант-Гоффа

Осмотическое давление вещества в растворе равно тому давлению, которое оно оказывало бы, если находилось в том же объёме, будучи в газообразном состоянии

$$\pi = C_M RT$$

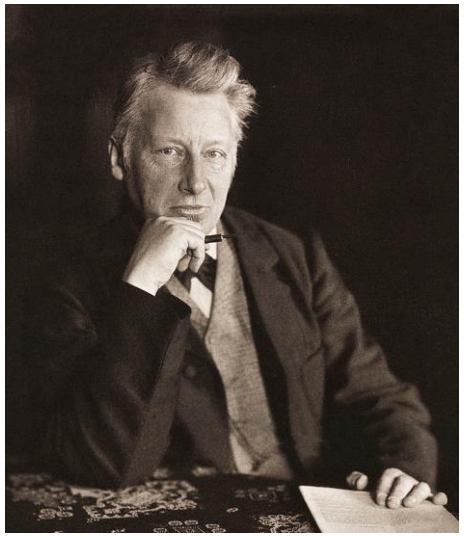
π – осмотическое давление (кПа);

R – универсальная газовая постоянная 8.31 л·кПа/моль·К);

T - абсолютная температура (К);

$C_м$ – молярная концентрация (моль/л)

	i	π, кПа
$Al_2(SO_4)_3$, 1%	>1	390
сахар, 1%	1	79,5
As_2S_3, 1%	<1	0,0034



(1852-1911)

голландский химик, один из основателей стереохимии и химической кинетики, **первый лауреат Нобелевской премии по химии (1901 год)** *«В знак признания огромной важности открытия законов химической динамики и осмотического давления в растворах»*

Изотонический коэффициент (*i*)

показывает, во сколько раз истинная концентрация кинетически активных частиц в растворе электролита больше, чем в растворе неэлектролита с той же концентрацией

$$\pi = iC_M RT$$

$$i = \frac{n}{n_0}$$

n — общее количество присутствующих в растворе частиц

n_0 — начальное количество частиц

***i* = 1 для неэлектролитов;**
***i* = *n* для сильных электролитов;**
***i* = *α*+1 для слабых электролитов**

Для бинарного электролита

AB	**=**	**A^+**	**+**	**B^-**
n_0		0		0
$(1-\alpha)n_0$		αn_0		αn_0

Общее количество частиц $(1-\alpha)n_0 + 2\alpha n_0 = n_0(1+\alpha)$

Тогда $$i = \frac{(1+\alpha)n_0}{n_0} = 1+\alpha$$

Общая формула для расчёта изотонического коэффициента (*i*) слабого электролита

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

Задача. Рассчитайте изотонический коэффициент уксусной кислоты в 0,01М растворе при t=25°C. $K_{дисс.}$ (CH_3COOH) = $1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

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)

$$C_{осм} = \sum_n i_n C_n$$

Онкотическое давление — осмотическое давление за счет белков в биожидкостях

Концентрационный гомеостаз — постоянство кислотности, концентраций солей и органических веществ в жидких средах организма

Пассивный транспорт: осмос

Изотонические растворы — растворы с одинаковым осмотическим давлением

Гипертонический раствор — с большим осмотическим давлением

Гипотонический раствор — с меньшим осмотическим давлением

Закон Рауля

Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего неэлектролита пропорционально мольной доле растворённого вещества

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \chi_2 \qquad \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \chi_2 \qquad \chi_1 + \chi_2 = 1$$

P_0 – давление насыщенного пара над чистым растворителем, Па

P – давление насыщенного пара растворителя над раствором, Па

χ_2 – мольная доля растворённого вещества

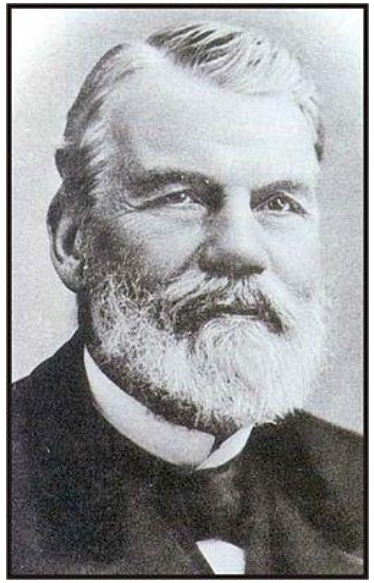
Если вещество в растворе подвергается диссоциации или ассоциации, необходимо ввести изотонический коэффициент:

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = i\frac{n}{n + N}$$

***i* >1** для электролитов;

***i* =1** для неэлектролитов;

***i* <1** для веществ, склонных к диссоциации



(1830-1901)

французский химик и физик, член-корреспондент Парижской академии наук

Причины

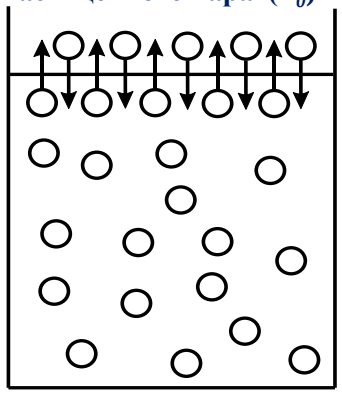
уменьшения давления паров растворителя над раствором:

-уменьшение поверхности испарения

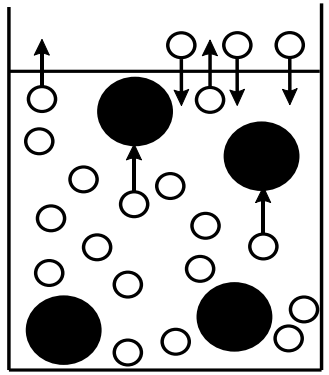
Давление насыщенного пара (P_0)

$P_0 > P$

Давление насыщенного пара (P)

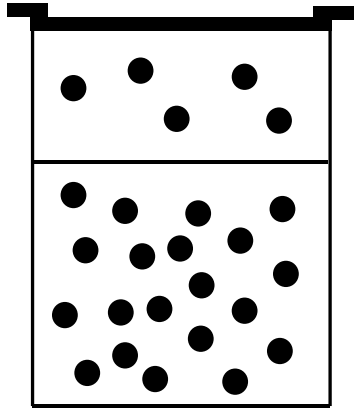


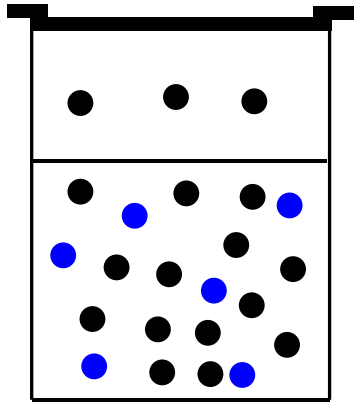
Чистый растворитель



Раствор нелетучего вещества

-уменьшение концентрации растворителя:

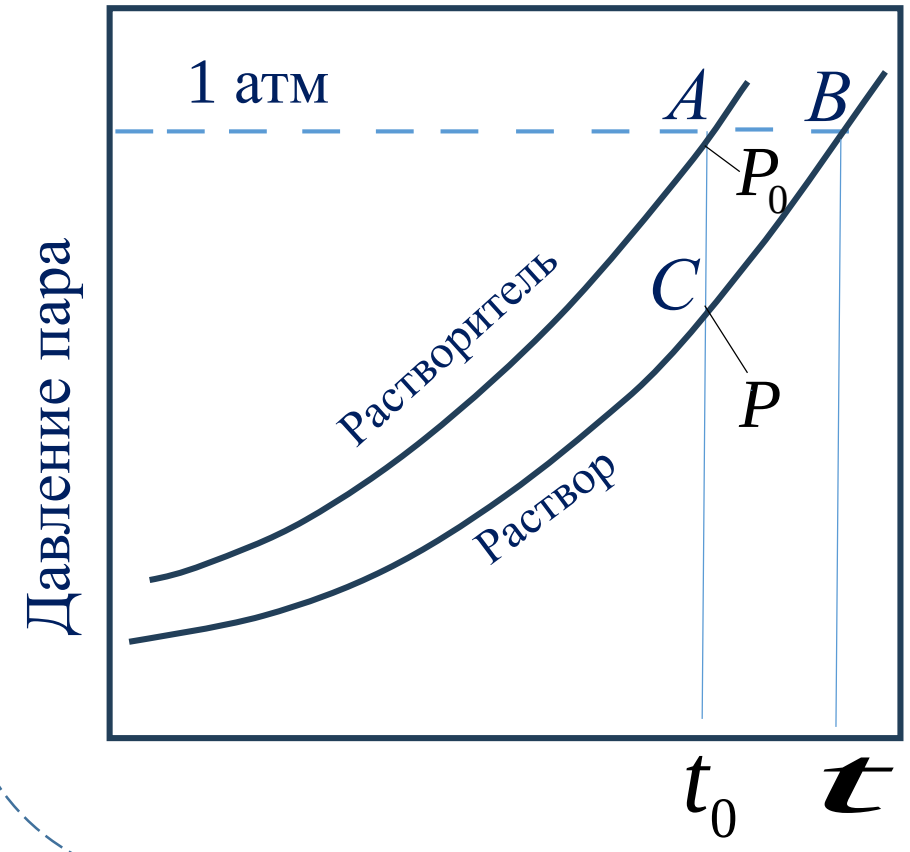




Эбулиоскопия

Присутствие растворённого вещества повышает температуру кипения раствора

Температура кипения – температура, при которой давление насыщенного пара равно внешнему давлению



р-ль(ж) + нелетучее в-во = р-ль(г) – Q

$$\Delta T_{кип} = EC_m$$ (для неэлектролита)

С учётом диссоциации электролита:

$$\Delta T_{кип} = iEC_m$$

E- эбулиоскопическая постоянная растворителя (кг·К/моль);
C_m - моляльная концентрация раствора (моль/кг);
i – изотонический коэффициент

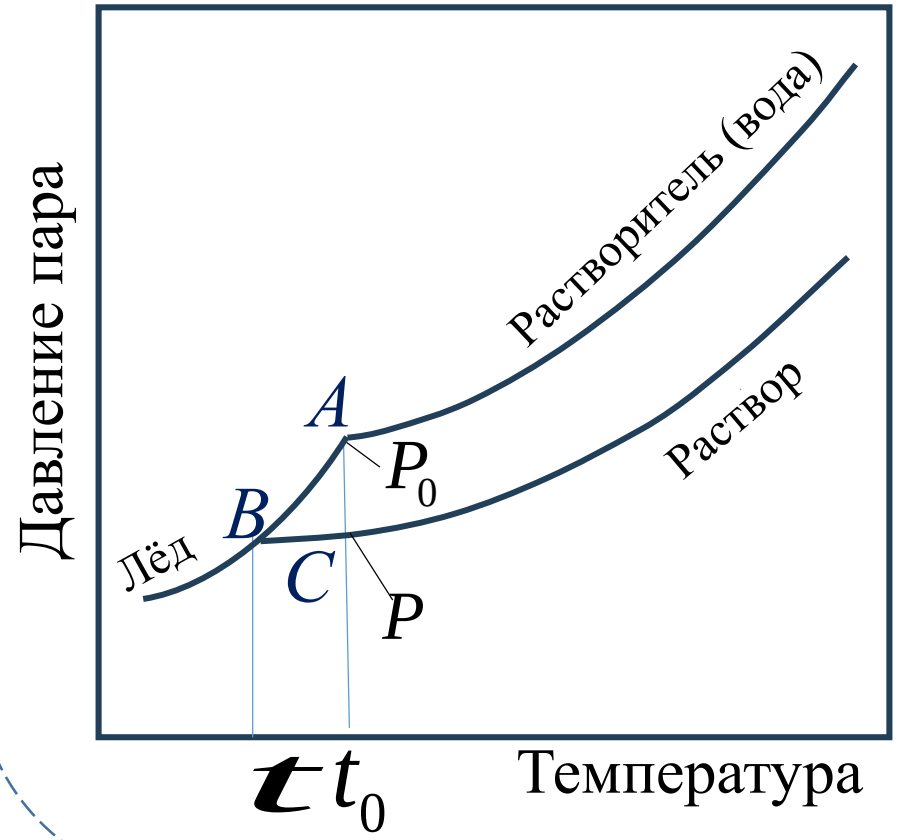
Расчёт молярной массы неэлектролита по результатам повышения температуры кипения его раствора по сравнению с температурой чистого растворителя:

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

Криоскопия

понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем

Температура кристаллизации (замерзания) жидкости — температура, при которой давление насыщенного пара над жидкостью равно давлению насыщенного пара над выпадающими кристаллами твёрдой фазы



р-ль(ж) + нелетучее в-во = р-ль(тв) + Q

$$\Delta T_{зам} = KC_M$$

С учётом диссоциации электролита:

$$\Delta T_{зам} = iKC_M$$

К- криоскопическая постоянная растворителя (кг·К/моль);
C_m - моляльная концентрация раствора (моль/кг);
i – изотонический коэффициент

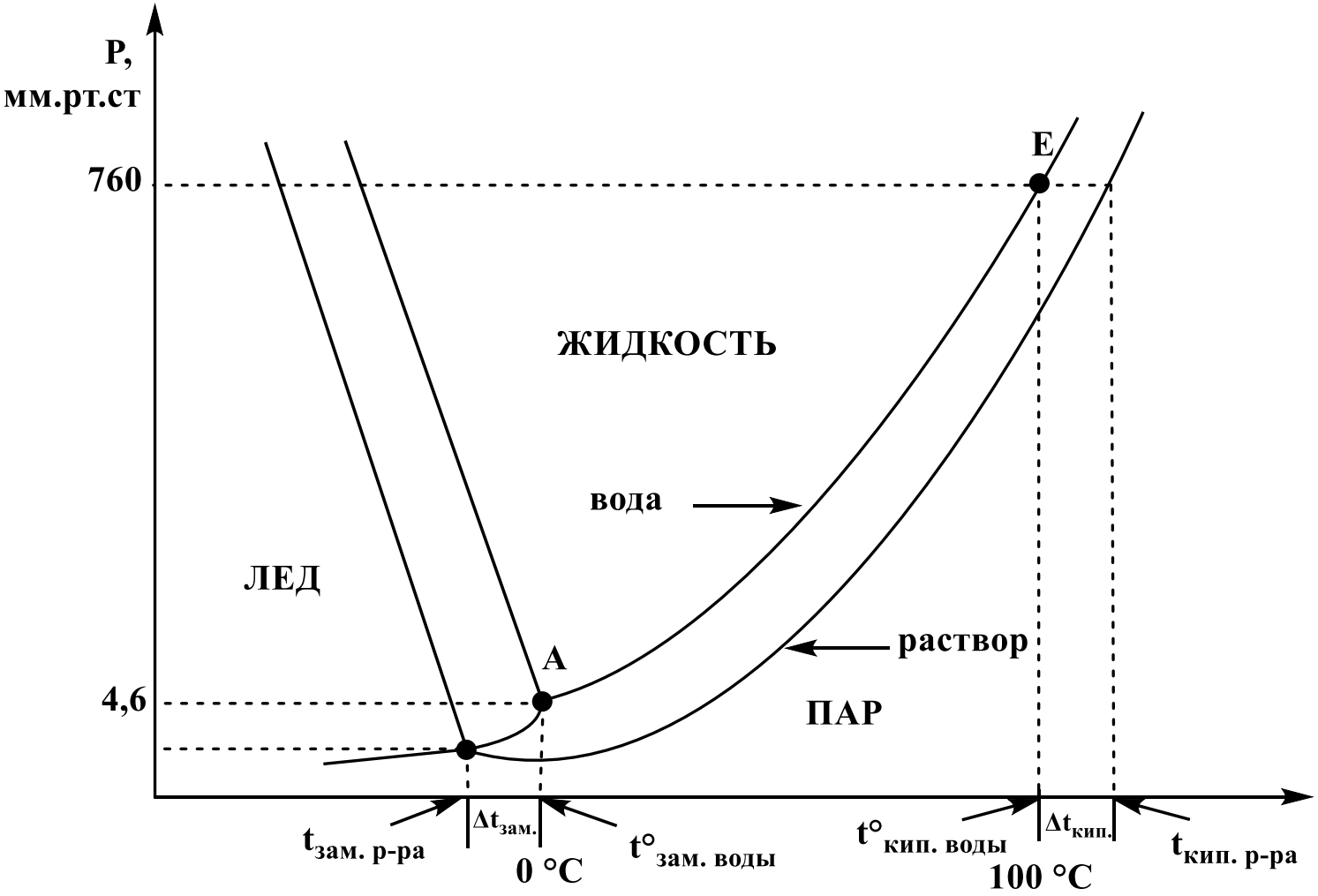
Расчёт молярной массы неэлектролита по результатам уменьшения температуры замерзания его раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя:

$$M = K\frac{m_{в-ва}\cdot 1000}{\Delta T_{замерз.}\cdot m_{р-ля}}$$

Понижение температуры замерзания биосред по сравнению с водой

Биосреда	$\Delta T_{зам.}$, °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

Фазовая диаграмма воды и раствора нелетучего вещества



Задача. При 37°С давление насыщенного пара над чистой водой равно 6,275 кПа. Рассчитайте, на сколько понизится давление насыщенного водяного пара, если при указанной температуре в 540 г воды растворить 36 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$.

Задача. Рассчитайте давление насыщенного пара растворителя над водным раствором сахарозы при 100 °C, если мольная доля сахарозы ($C_{12}H_{22}O_{11}$) в растворе составляет $5 \cdot 10^{-3}$

Задача. Рассчитайте температуру кипения водного раствора глюкозы с массовой долей растворённого вещества 1 %.

Задача. Раствор, содержащий 1,05 г некоторого неэлектролита в 30 г воды, замерзает при –0,7°С. Рассчитайте молярную массу этого неэлектролита.

Задачи на усвоение темы

1. Массовая доля децимолярного раствора глюкозы равна_____. Плотность раствора 1 г/мл.
2. Молярная концентрация 1,1 % раствора хлорида кальция равна____. Плотность раствора 1 г/мл.
3. 10 мл раствора сульфата натрия (ρ = 1,150 г/см^3) с массовой долей вещества 16 % разбавить до 200 мл. Рассчитать массовую долю, молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалентов и моляльную концентрацию полученного раствора (ρ = 1,0065 г/см^3).
4. 10 мл 0,77 М раствора сульфата натрия (ρ = 1,091 г/см^3) разбавить до 100 мл. Рассчитать массовую долю, молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалентов и моляльную концентрацию полученного раствора (ρ = 1,002 г/см^3).
5. Рассчитать, какой объем 0,15 н раствора гидроксида натрия потребуется для полной нейтрализации 9,8 г ортофосфорной кислоты.
6. Рассчитать нормальную концентрацию 2 % раствора гидроксида натрия (плотность раствора 1,05 г/см^3).
7. Рассчитать, какую массу воды нужно взять для приготовления 2М раствора этилового спирта (плотность раствора 0,98 г/мл), исходя из 93 г абсолютного спирта.
8. Определить, нормальность какого раствора больше, если массовая доля веществ во всех растворах одинакова: а) раствор ортофосфорной кислоты; б) раствор соляной кислоты; в) раствор серной кислоты.
9. Имеется раствор глюкозы с массовой долей 0,01. Рассчитайте массовую долю примеси хлорида натрия в растворе необходимую для того, чтобы осмотическое давление увеличилось в 2 раза. Плотность раствора считать неизменной 1 г/мл.
10. Рассчитайте осмотическое давление раствора, содержащего 35 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$ в 350 г воды, при 20 °С. Плотность раствора примите равной 1 г/мл.

Задачи на усвоение темы

11. Рассчитайте, какую массу хлорида натрия должен содержать каждый литр водного раствора, чтобы он был изотоничен раствору, содержащему в 1 л 9 г глюкозы при той же температуре.

12. Понижение температуры замерзания плазмы крови равно 0,56 °С. Рассчитайте массу воды, которую необходимо добавить к 100 мл 12 % раствора глюкозы $C_6H_{12}O_6$ (ρ = 1,046 г/мл) для получения раствора, изотоничного крови при 300 К. $K_{воды}$ =1,86 К·кг/моль.

13.Давление пара над чистой водой при 30 °С составляет 4245,2 Па. Рассчитайте, какую массу сахарозы следует растворить в 900 г воды для получения раствора, давление водяного пара над которым на 33,3 Па меньше давления пара над чистой водой.

14. Рассчитайте температуру кипения и замерзания раствора, содержащего 1 г йода в 100 г этанола. Эбулиоскопическая и криоскопическая постоянные этанола соответственно равны 1,22 и 1,99 К·кг/моль. Температура кипения чистого этанола равна +78,4 °С, температура замерзания -114,6 °С.

15. Рассчитайте количество этиленгликоля (в граммах на каждый кг воды), необходимое для приготовления антифриза с температурой замерзания –15 °С ($K_{воды}$ = 1,86 К·кг/моль).