Образование раствора:

- Физическая теория
- Химическая

Взаимодействие частиц:

Силы Ван-дер-Ваальса

Ион-дипольное

Специфичное

Растворы газов в газах:

$$P_{общ} = \sum P_i = \frac{RT}{V} \sum \nu_i$$

$$P_i = \frac{P\nu_i}{\sum \nu_i} = X_i P$$

Общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений всех входящих в неё газов.

Растворимость газов в жидкостях

Растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна его давлению над жидкостью

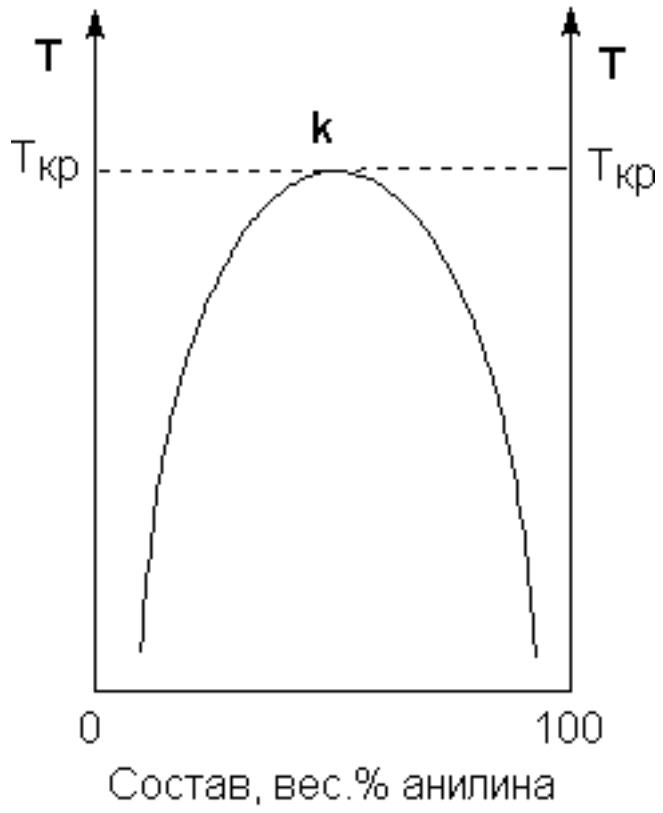
$$C = kP$$

Закон Генри – Дальтона справедлив только для разбавленных растворов при малых давлениях, когда газы можно считать идеальными.

Растворимость газов в жидкостях существенно зависит от температуры; количественно данная зависимость определяется уравнением Клапейрона – Клаузиуса (X – мольная доля газа в растворе, λ – тепловой эффект растворения 1 моля газа в его насыщенном растворе):

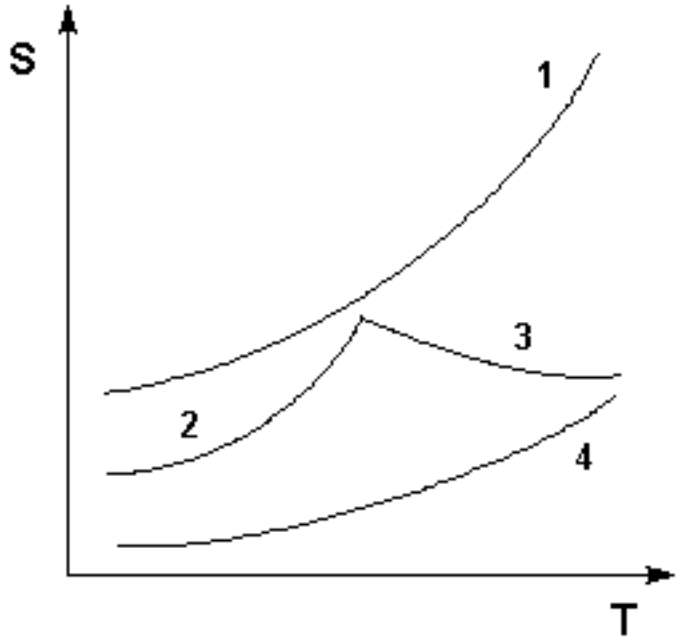
$$\frac{X_1}{X_2} = \frac{\lambda}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Взаимная растворимость жидкостей



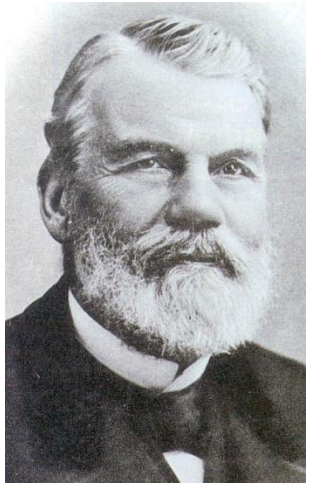
Растворимость твердых веществ в жидкостях

Качественным обобщением экспериментальных данных по растворимости является принцип "подобное в подобном»

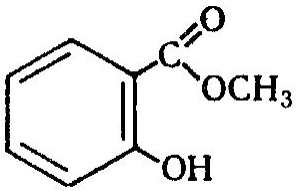


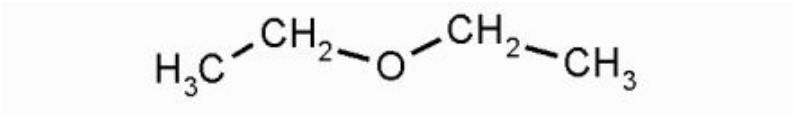
Кривые растворимости некоторых солей в воде.
1 – KNO_3, 2 – $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, 3 – Na_2SO_4, 4 – $Ba(NO_3)_2$

Закон Рауля



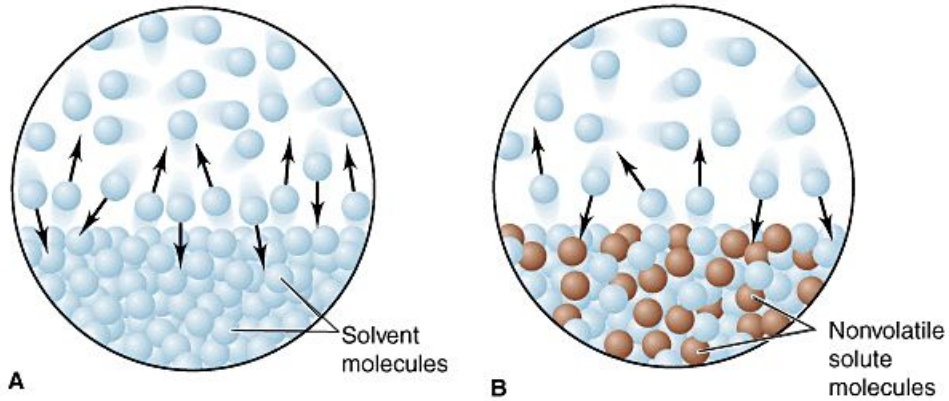
Франсуа
Рауль
1887





$$P_1 = P_1^0 x_1$$

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = x_2$$



Закон Рауля

Для раствора двух летучих компонентов:

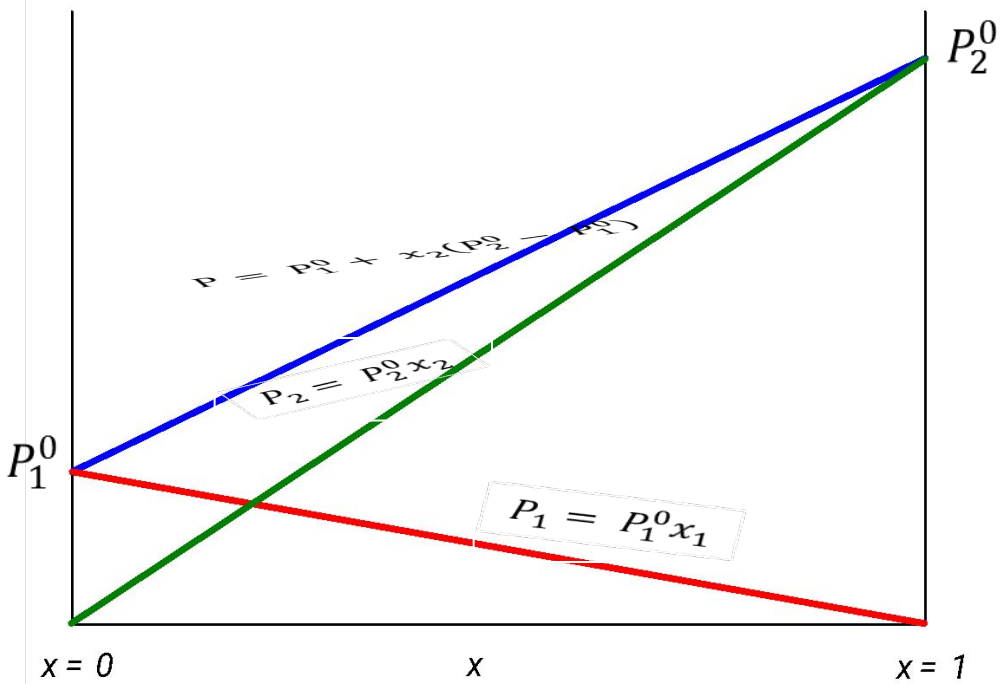
$$P_1 = P_1^0 x_1 \qquad P_2 = P_2^0 x_2$$

$$P = P_1 + P_2$$

$$P = P_1^0 x_1 + P_2^0 x_2$$

$$P = P_1^0 (1 - x_2) + P_2^0 x_2$$

$$P = P_1^0 + x_2 (P_2^0 - P_1^0)$$

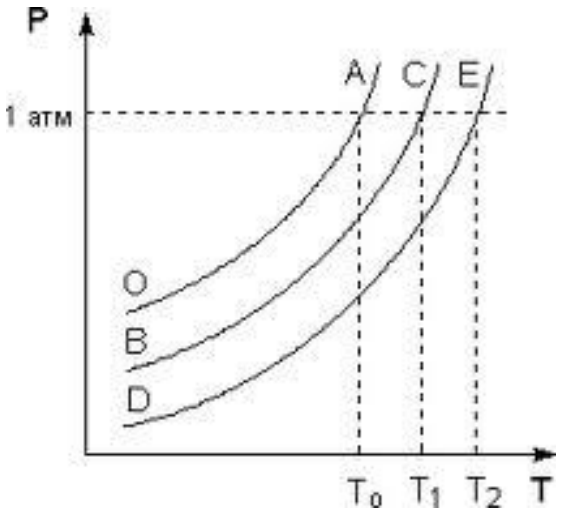


Температура кипения и замерзания идеального раствора

$$P_1 = P_1^0 x_1 = P_{\text{вн}}$$

$$\frac{\partial \ln P_1}{\partial T} = \frac{\partial \ln P_1^0}{\partial T} + \frac{\partial \ln x_1}{\partial T} = \frac{\partial \ln P_{\text{вн}}}{\partial T} = 0$$

$$\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} = -\frac{\partial \ln P_1^0}{\partial T}$$



$$\boxed{\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_v H}{R T_b^2}}$$

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса

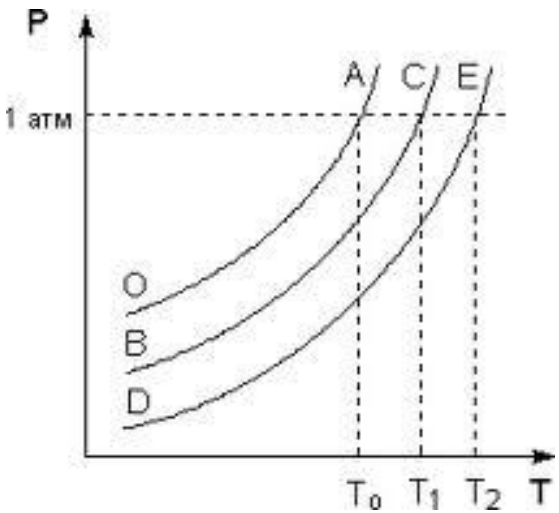
$$\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} = -\frac{\Delta_V H}{R T^2}$$

Температура кипения и замерзания идеального раствора

$$\boxed{\frac{d\ln P}{dT} = \frac{\Delta_v H}{RT_b^2}}$$

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса

$$\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} = -\frac{\Delta_V H}{RT^2}$$



$$\ln x_1 = -\frac{\Delta_V H \Delta T_K}{RT_1^0 T_1}$$

$$\Delta T_K = T_1 - T_1^0$$

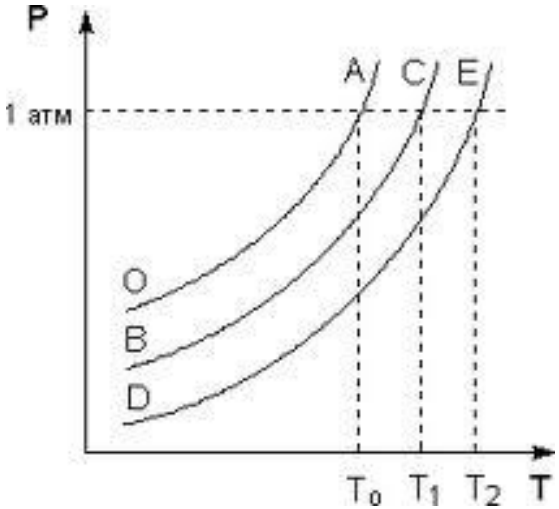
$$\Delta T_K = -\frac{RT_1^0 T_1}{\Delta_V H}\ln x_1$$

Температура кипения и замерзания идеального раствора

$$\Delta T_K = -\frac{RT_1^0 T_1}{\Delta_V H} \ln x_1$$

$$x_1 = 1 - x_2 \quad => \quad \ln(1 - x_2) \sim x_2$$

$$x_2 = \frac{\Delta_V H \Delta T_K}{RT_1^0 T_1} \qquad \Delta T_K = \frac{RT_1^0 T_1}{\Delta_V H} x_2$$



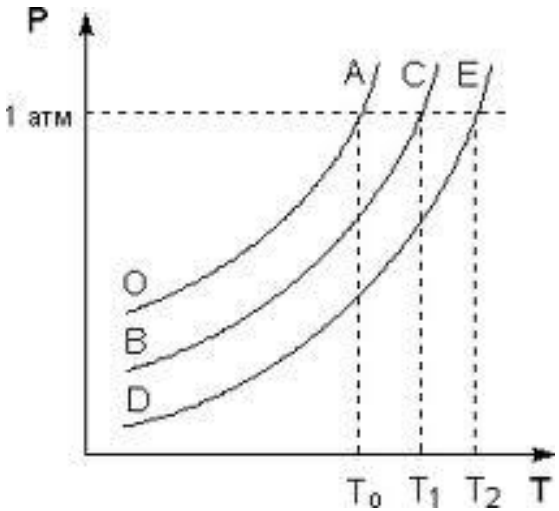
$$T_1 \sim T_1^0 \qquad T_1^0 T_1 = (T_1^0)^2 \qquad \Delta T_K = \frac{R(T_1^0)^2}{\Delta_V H} x_2$$

Температура кипения и замерзания идеального раствора

$$\Delta T_K = \frac{R(T_1^0)^2}{\Delta_V H} x_2$$

$$x_2 = \frac{mM_1}{1000}$$

$$\Delta T_K = \frac{R}{1000} \frac{(T_1^0)^2 M_1}{\Delta_V H} m = Em$$



$$\boxed{E = \frac{R}{1000} \frac{(T_1^0)^2 M_1}{\Delta_V H}}$$

Эбуллиоскопическая постоянная

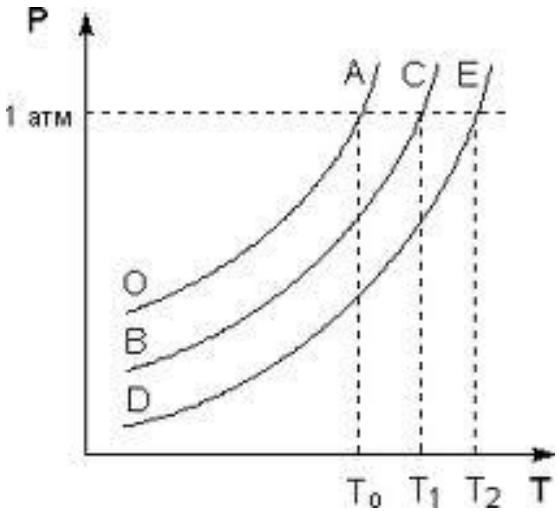
Температура кипения и замерзания идеального раствора

$$\Delta T_K = \frac{R(T_1^0)^2}{\Delta_V H} x_2$$

$$x_2 = \frac{mM_1}{1000}$$

$$\Delta T_K = \frac{R}{1000} \frac{(T_1^0)^2 M_1}{\Delta_V H} m = Em$$

$$M_2 = \frac{g_2 1000}{g_1 m} = \frac{g_2 1000E}{g_1 \Delta T_K}$$



Температура кипения и замерзания идеального раствора

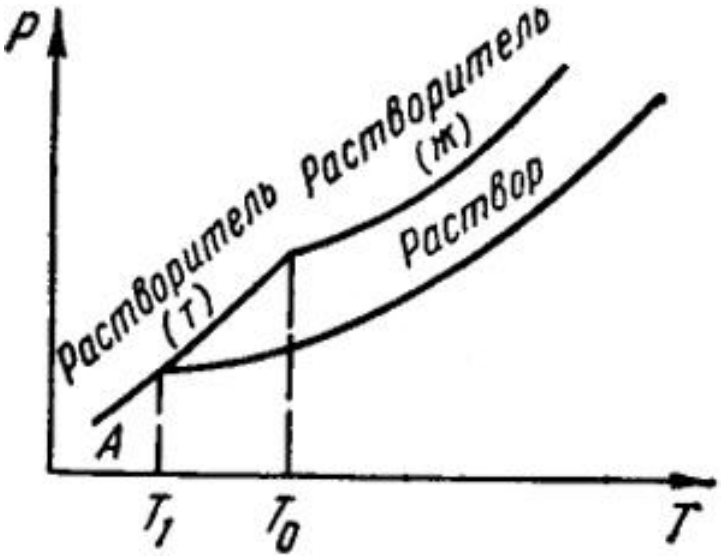
$$P_1 = P_1^0 x_1 = P_{1(\text{тв})}^0$$

$$x_1 = \frac{P_{1(\text{тв})}^0}{P_1^0}$$

$$\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} = \frac{\Delta_M H}{RT^2}$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = -\frac{RT_1^0 T_1}{\Delta_M H} \ln x_1$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = \frac{R(T_1^0)^2 M_1}{1000\,\Delta_M H} m = Km$$

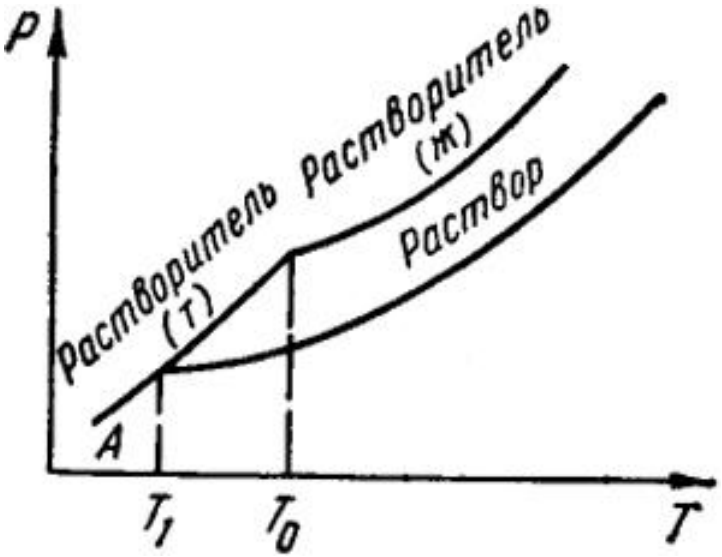


Температура кипения и замерзания идеального раствора

$$\Delta T_{\text{зам}} = \frac{R(T_1^0)^2 M_1}{1000\,\Delta_M H} m = Km$$

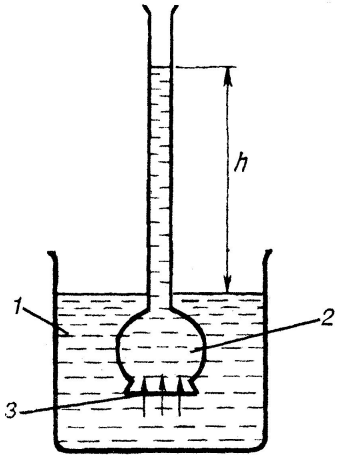
$$\boxed{K = \frac{R(T_1^0)^2 M_1}{1000\,\Delta_M H}}$$

Криоскопическая постоянная

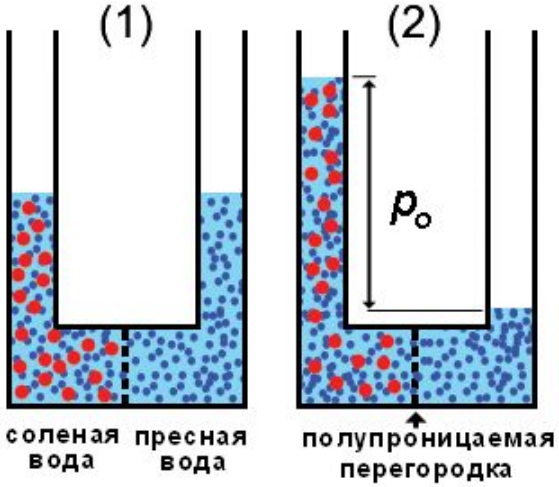


$$M_2 = \frac{g_2 1000}{g_1 m} = \frac{g_2 1000K}{g_1 \Delta T_{\text{зам}}}$$

Осмотическое давление



Якоб Х. Вант-Гофф
1887

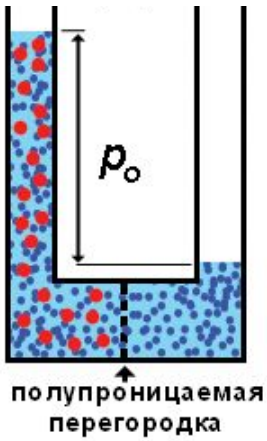


$$\pi = RTc$$

Жан А. Нолле

Вильгельм Пфеффер
1877

Осмотическое давление



При установлении равновесия

$$\mu_1^0 = \mu_1$$

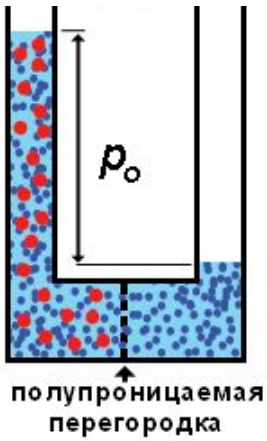
$$\mu_1 = f(P_1, x_1) \qquad P_1 = P + \pi$$

$$d\mu_1 = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P_1}\right)_{x_1} dP_1 + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{P_1} dx_1$$

$$d\mu_1^0 = d\mu_1 = 0$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P_1}\right)_{x_1,T} dP_1 = -\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{P_1,T} dx_1$$

Осмотическое давление



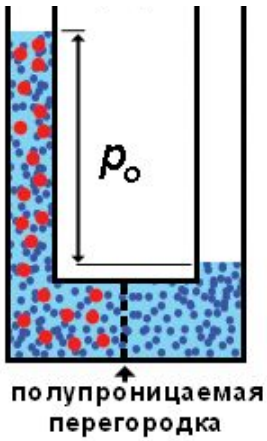
$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P_1}\right)_{x_1,T} dP_1 = -\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{P_1,T} dx_1$$

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{P,T}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P_1}\right)_{x_1,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial P \partial n_1}\right)_{P,T,x_1} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{P,T,x_1} = \bar{V}_1$$

$$\bar{V}_1 \sim V_1^0 \qquad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \qquad \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} = RT\left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial x_1}\right)_{P,T}$$

Осмотическое давление



$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P_1}\right)_{x_1,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial P \partial n_1}\right)_{P,T,x_1} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{P,T,x_1} = \bar{V}_1$$

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} = RT\left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial x_1}\right)_{P,T}$$

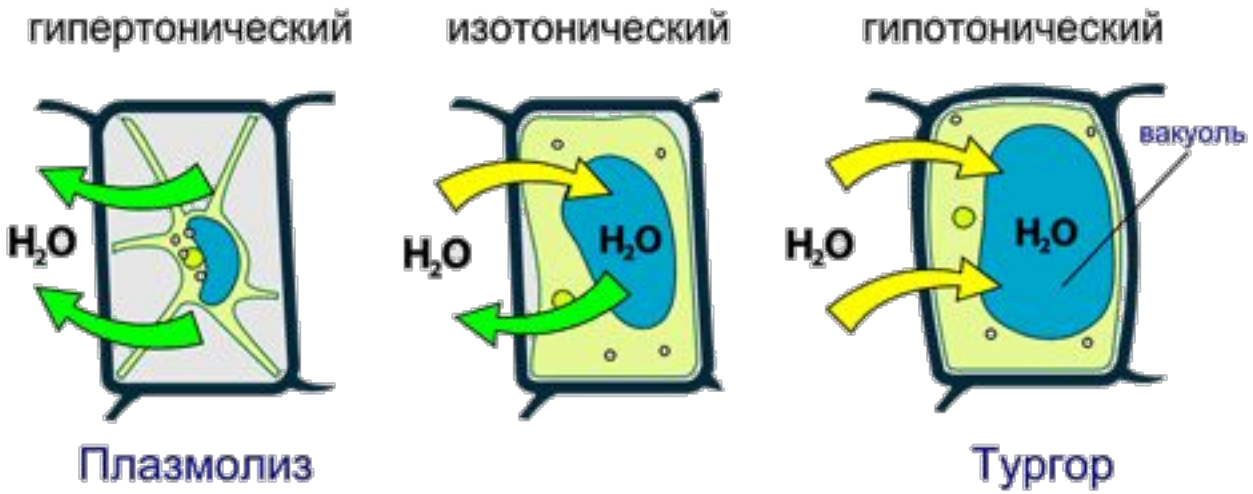
$$V_1^0 dP_1 = -\frac{RT}{x_1} dx_1$$

$$\int_P^{P+\pi} dP_1 = -\frac{RT}{V_1^0}\int_1^{x_1} d\ln x_1 \qquad \pi = -\frac{RT}{V_1^0}\ln x_1 \qquad \pi = \frac{RT}{V_1^0} x_2$$

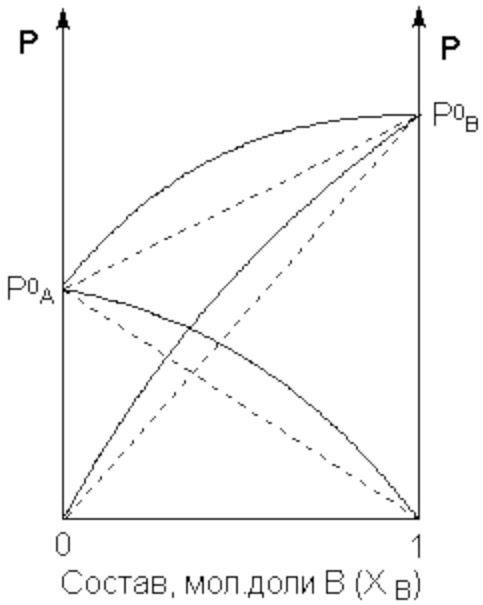
$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \sim \frac{n_1}{n_2} \;\; => \;\; \pi = \frac{RT}{V_1^0}\frac{n_1}{n_2} = RTc$$

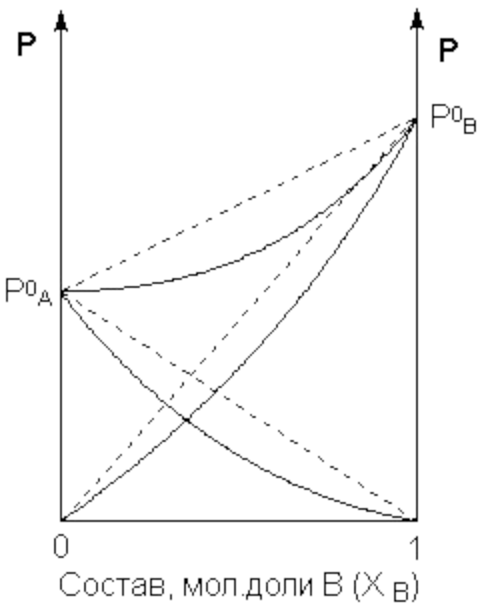
Осмотическое давление

осмотическое давление идеального раствора равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно, находясь в газообразном состоянии при той же температуре, занимало бы тот же объем, который занимает раствор.

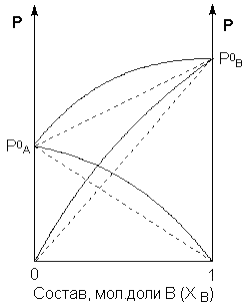


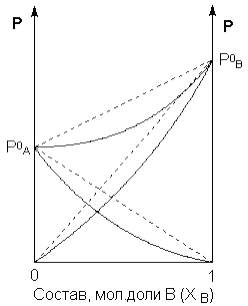
Реальные растворы





Реальные растворы





Причины отклонения:

1. Изменение сил взаимодействия между молекулами при образовании раствора
2. Изменение среднего размера частиц компонентов раствора

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

С. Аррениус предложил теорию электролитической диссоциации, основывающуюся на следующих постулатах:

1. Электролиты в растворах распадаются на ионы – диссоциируют;

2. Диссоциация является обратимым равновесным процессом;

3. Силы взаимодействия ионов с молекулами растворителя и друг с другом малы (т.е. растворы являются идеальными).

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

$$A_aB_b \longleftrightarrow aA^{x-} + bB^{y+}$$

$$K = \frac{[A^{x-}]^a [B^{y+}]^b}{[AB]}$$

Для бинарного (распадающегося на два иона) электролита

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

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

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Константы диссоциации

соединение	К1	К2	К3
H_2CO_3	$4 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-11}$	-
H_3PO_4	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-12}$
H_2SO_4		$1,2 \cdot 10^{-2}$	-
NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	-	-
Лимонная кислота	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Для разбавленных растворов можно считать, что (1 – α) = 1.

$$K = \alpha^2 C$$

закон разбавления Оствальда.

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

изотонический коэффициент показывает, во сколько раз общее число молекул и ионов в растворе больше числа молекул до диссоциации

$$i = N + \frac{n(\nu - 1)}{N} = 1 + \frac{n}{N}(\nu - 1)$$

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1)$$

БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

осн.1 к–та2 к–та1 осн.2

Буферный р-р представляет собой сопряжённую пару, в частности кислотно-основный р-р – сопряжённую кислотно-основную пару.

Значения pH важнейших биологических жидкостей

жидкость	pH
1. желудочный сок	1,85 ± 0,15
2. моча	5,0 - 8,0
3. слюна	6,6 ± 0,3
4. Желчь	6,9 ± 0,4
5. плазма крови (артериальная)	7,4 ± 0,05
6. слезная жидкость	7,7 ± 0,1
7. сок поджелудочной железы	8,8 ± 0,2

Классификация БС

I. кислотные:

- **ацетатная: $CH_3COOH + CH_3COONa$**

$$\frac{CH_3COOH}{CH_3COO^-}$$

CH_3COOH ← Слабая кислота

CH_3COO^- ← Сопряженное основание

- **гидрокарбонатная :** $\frac{H_2CO_3}{HCO_3^-}$

II. Основные: $NH_4OH + NH_4Cl$

NH_4OH ← Слабое основание

NH_4^+ ← Сопряженная кислота

III. Солевые: $KH_2PO_4 + K_2HPO_4$

$H_2PO_4^-$ ← Слабая кислота

HPO_4^{2-} ← Сопряженное основание

IV. Белковые :

$$H_2N - Pt - COOH \leftrightarrow {}^{+}H_3N - Pt - COO^{-}$$

OH^- ↗ ↖ H^+

Расчет pH БС

1. кислотный буфер: $\frac{CH_3COOH}{CH_3COONa}$

$$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+ \qquad (\alpha \to 0)$$

$$K_д = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H^+]}{[CH_3COOH]};$$

В присутствии соли:

$$CH_3COONa \to CH_3COO^- + Na^+$$

$$[CH_3COO^-] = C_{соли}, \quad [CH_3COOH] = C_{к-ты}$$

$$K_д = \frac{C_{соли} \cdot [H^+]}{C_{к-ты}}; \quad [H^+] = K_д \cdot \frac{C_{к-ты}}{C_{соли}}$$

Вывод: кислотность (основность) буферной смеси зависит от соотношения концентраций кислоты (или основания) и соли

$$pH = -\lg[H^+]$$

$$pH = -\lg K_д \cdot \frac{C_{к-ты}}{C_{соли}}$$

$$pH = -\lg K_{Д} - \lg \frac{c_{к-ты}}{c_{соли}}$$

$$pK_{к-ты} = -\lg K_{Д}$$

pK - силовой показатель к-ты (показатель кислотности)

$$\boxed{pH = pK_{к-ты} + \lg \frac{C_{соли}}{C_{к-ты}}}$$

ур-ие Гендерсона-Гассельбаха

Основное ур-ие, которое используется для описания кислотно-щелочного равновесия в биологических системах

гидрокарбонатный

$$pH = pK_{1H_2CO_3} + \lg \frac{C_{HCO_3^-}}{C_{H_2CO_3}};$$

$$pK = -\lg K_д(I)H_2CO_3 = 6,1$$

Практически в крови измеряют парциальное давление CO_2. Концентрацию растворённого в плазме CO_2 рассчитывают, умножая P_{CO_2} (кПа) на константу растворимости (0,23)

$$pH = 6,1 + \lg \frac{C_{HCO_3^-}}{P_{CO_2} \cdot 0,23}$$

Фосфатный: $\frac{H_2PO_4^-}{HPO_4^{2-}}$

$$pH = pK_{H_2PO_4^-} + \lg\frac{C_{Na_2HPO_4}}{C_{NaH_2PO_4}}$$

2. Основный: $\frac{NH_4OH}{NH_4^+}$

$$pOH = pK_{осн} + \lg\frac{C_{соли}}{C_{осн.}}; \quad pH = 14 - pOH$$

pH БС зависит:

- от природы веществ, образующих буферную систему
- от величины **pK** (т.е. от **Кд**),
- от **T**, т.к. **Кд= f (T)**
- от соотношения конц-ий компонентов;

pH БС не зависит от разбавления, т.к. **Кд** остаётся **const**

$$K_д \neq f(C)$$

Буферная емкость

Теоретически БЕ равна производной количества в-ва сильной кислоты или щёлочи, добавленных к 1л буферного р-ра по изменению pH

$$БЕ = \pm\frac{dn}{dpH}$$

Практически БЕ – это к-во экв-тов ионов H^+ или OH^-, которые надо добавить к 1 л буферного р-ра, чтобы изменить его pH на единицу

БЕ зависит:

- от соотношения концентраций компонентов
- от абсолютных зн-ний конц-ий компонентов, а следовательно от разбавления

При разбавлении р-ра БЕ уменьшается!

Буф. р-ры с равными концентрациями компонентов хар-ся max устойчивостью pH