

Образование раствора:

- Физическая теория
- Химическая

Взаимодействие частиц:

Силы Ван-дер-Ваальса

Ион-дипольное

Специфичное

Растворы газов в газах:

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

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

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

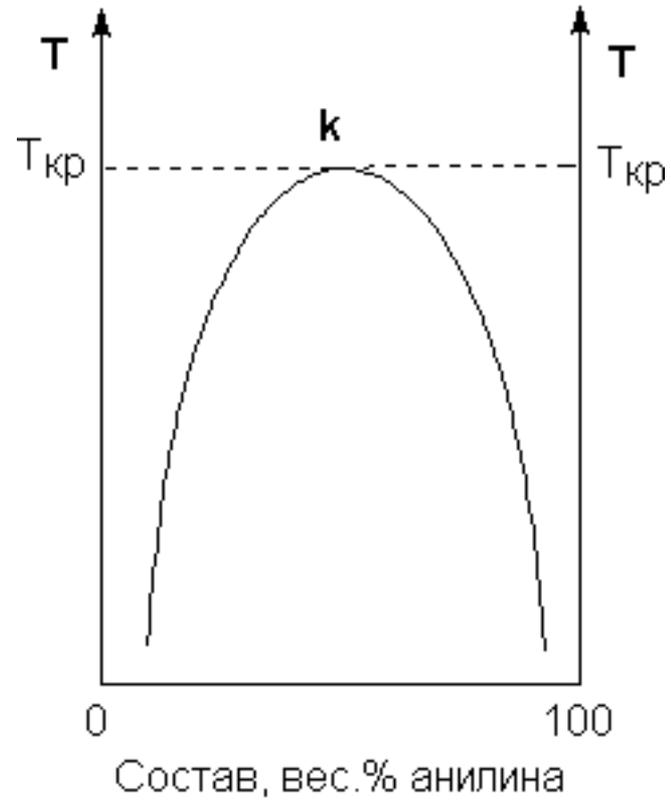
$$C = kP$$

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):

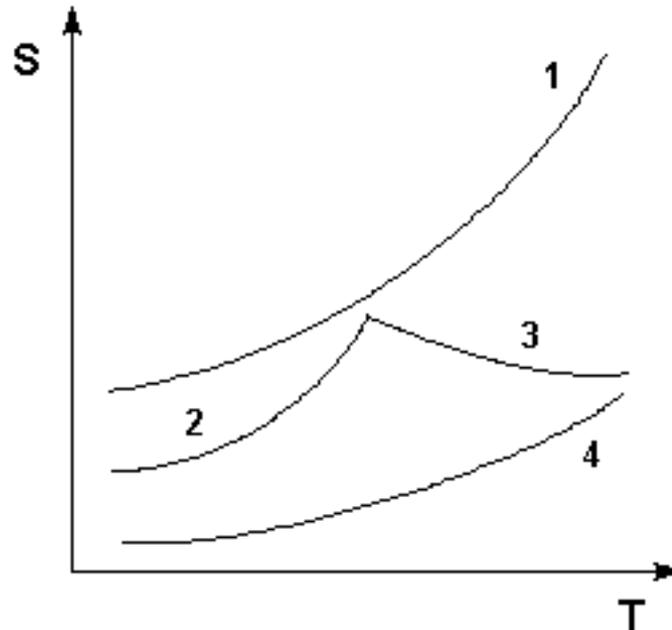
$$\frac{X_1}{X_2} = \frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Взаимная растворимость жидкостей



Растворимость твердых веществ в жидкостях

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

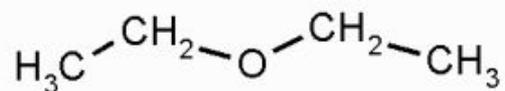
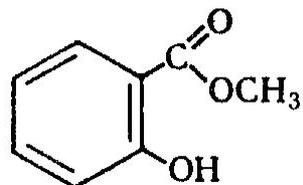


Кривые растворимости некоторых солей в воде.
1 – KNO₃, 2 – Na₂SO₄·10H₂O, 3 – Na₂SO₄, 4 – Ba(NO₃)₂

Закон Рауля

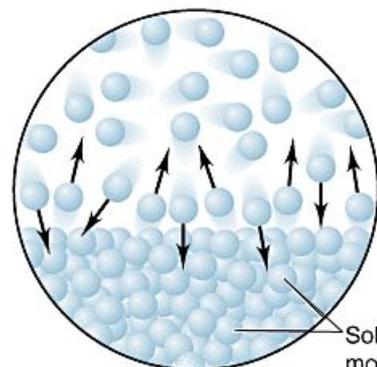


Франсуа
Рауль
1887



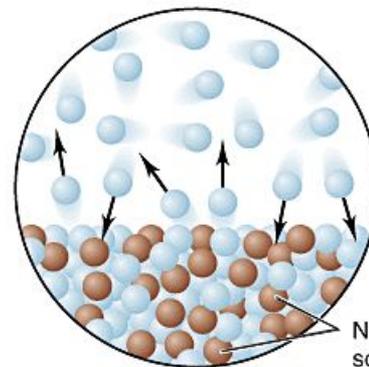
$$P_1 = P_1^0 x_1$$

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



A

Solvent
molecules



B

Nonvolatile
solute
molecules

Закон Рауля

Для раствора двух летучих
компонентов:

$$P_1 = P_1^0 x_1$$

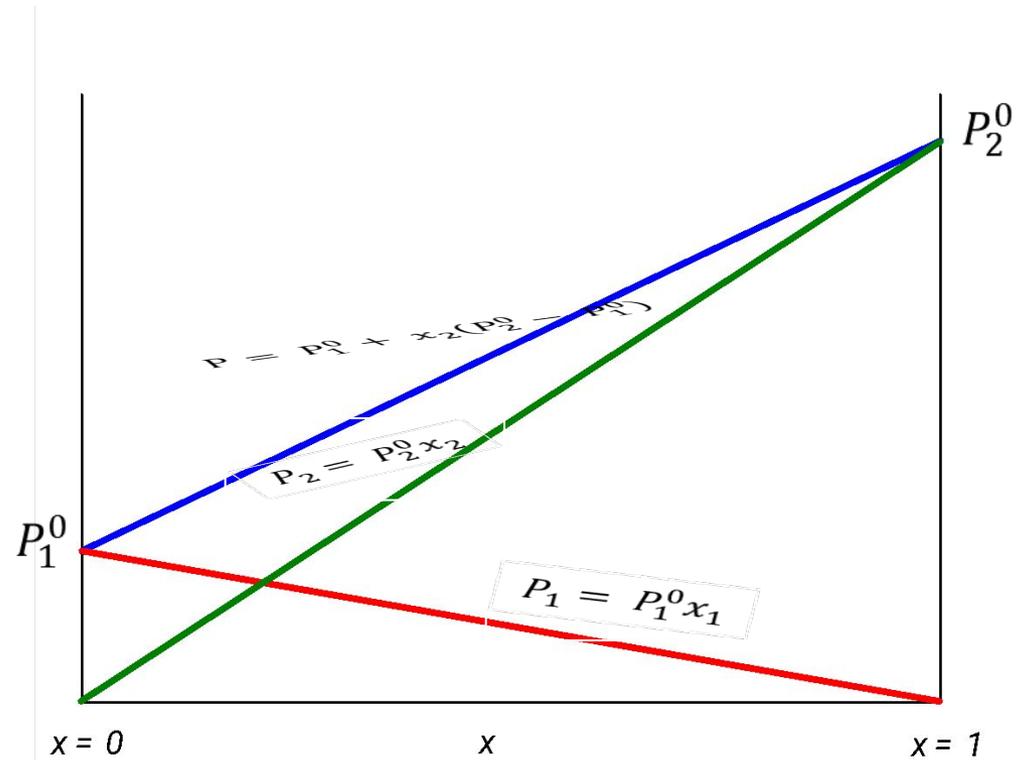
$$P_2 = P_2^0 x_2$$

$$P = P_1 + P_2$$

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

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

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

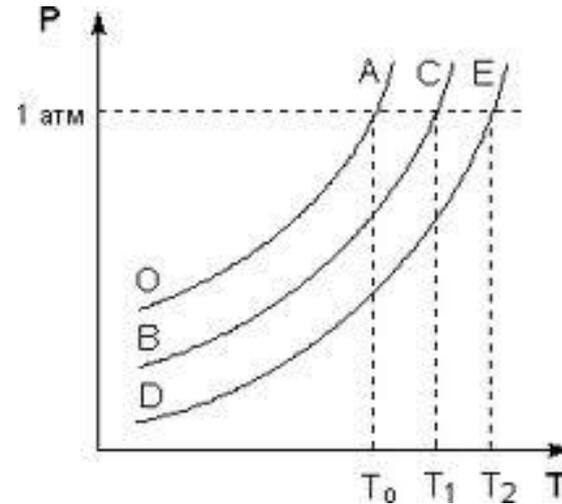


Температура кипения и замерзания идеального раствора

$$P_1 = P_1^0 x_1 = P_{\text{BH}}$$

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

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



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

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

Уравнение Клапейрона –
Клаузиуса

Температура кипения и замерзания идеального раствора

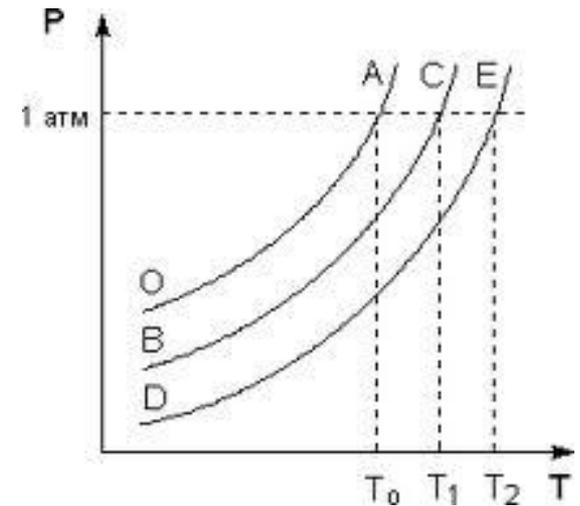
$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_v H}{RT_b^2}$$

Уравнение Клапейрона –
Клаузиуса

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

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

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



Температура кипения и замерзания идеального раствора

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

$$x_1 = 1 - x_2 \Rightarrow \ln(1 - x_2) \sim -x_2$$

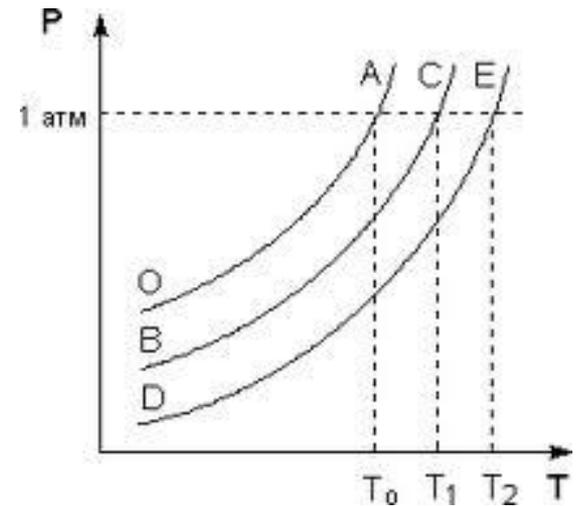
$$x_2 = \frac{\Delta_V H \Delta T_K}{RT_1^0 T_1}$$

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

$$T_1 \sim T_1^0$$

$$T_1^0 T_1 = (T_1^0)^2$$

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



Температура кипения и замерзания идеального раствора

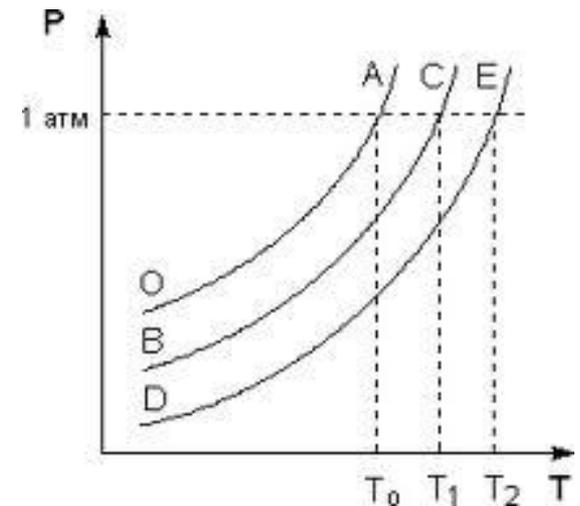
$$\Delta T_K = \frac{R(T_1^0)^2}{\Delta_V H} x_2$$

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

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

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

Эбуллиоскопическая
постоянная



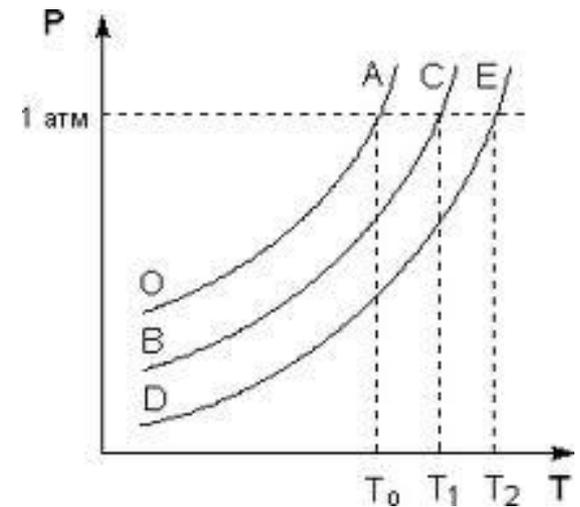
Температура кипения и замерзания идеального раствора

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

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

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

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



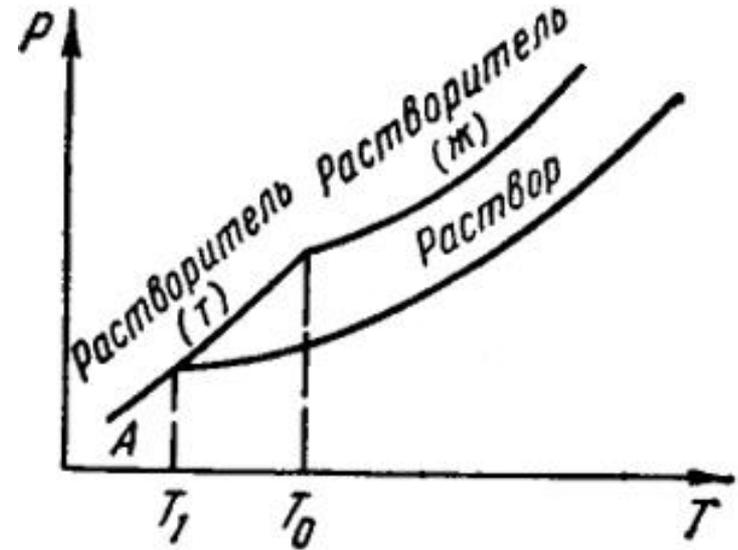
Температура кипения и замерзания идеального раствора

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

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

$$\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} = \frac{\Delta_M H}{RT^2} \quad \Delta T_{\text{зам}} = - \frac{RT_1^0 T_1}{\Delta_M H} \ln x_1$$

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

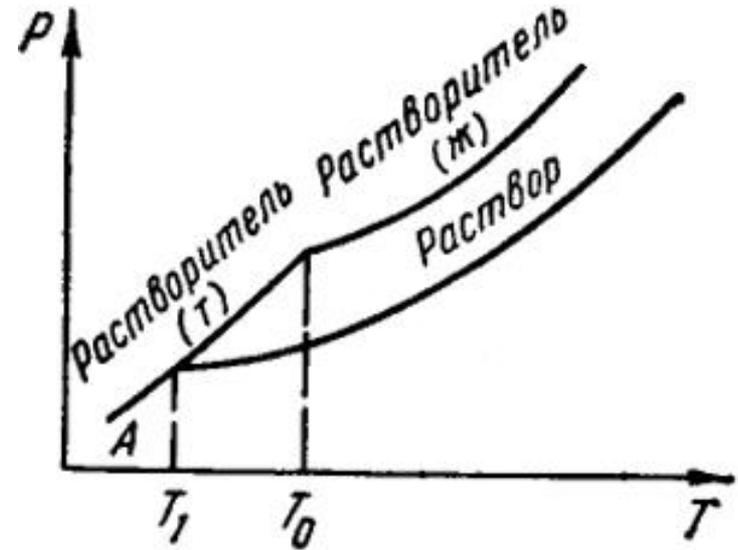


Температура кипения и замерзания идеального раствора

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

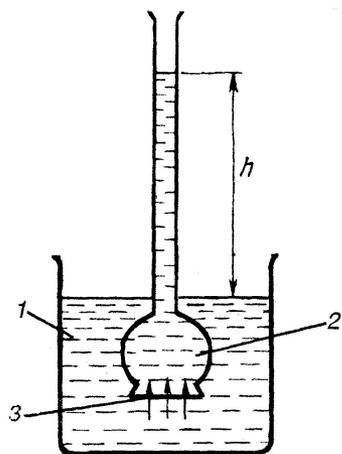
$$K = \frac{R(T_1^0)^2 M_1}{1000 \Delta_M H}$$

Криоскопическая
постоянная

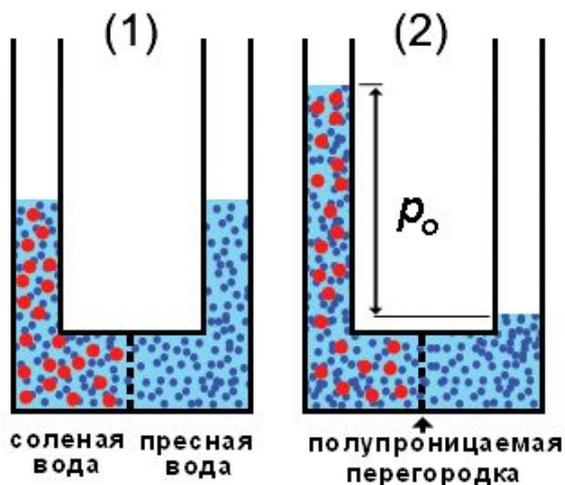


$$M_2 = \frac{g_2 1000}{g_1 m} = \frac{g_2 1000 K}{g_1 \Delta T_{\text{зам}}}$$

Осмотическое давление



Якоб Х. Вант-Гофф
1887



$$\pi = RTc$$

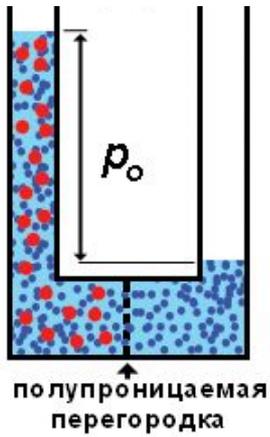


Жан А. Нолле



Вильгельм Пфедфер
1877

Осмотическое давление



При установлении
равновесия

$$\mu_1^0 = \mu_1$$

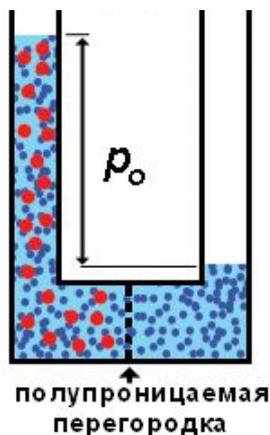
$$\mu_1 = f(P_1, x_1) \quad P_1 = P + \pi$$

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

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

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

Осмотическое давление



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

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

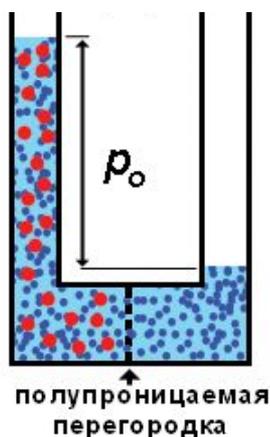
$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P_1}\right)_{x_1, T} = \left(\frac{\partial G}{\partial P \partial n_1}\right)_{P, T, x_1} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{P, T, x_1} = \bar{V}_1$$

$$\bar{V}_1 \sim V_1^0$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$$

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

Осмотическое давление



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

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

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

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

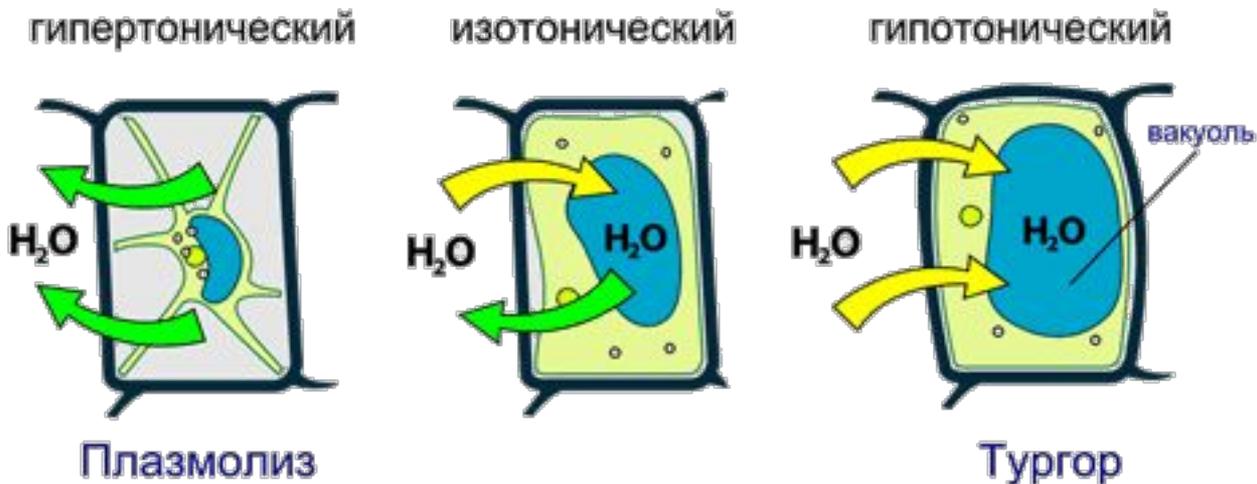
$$\pi = -\frac{RT}{V_1^0} \ln x_1$$

$$\pi = \frac{RT}{V_1^0} x_2$$

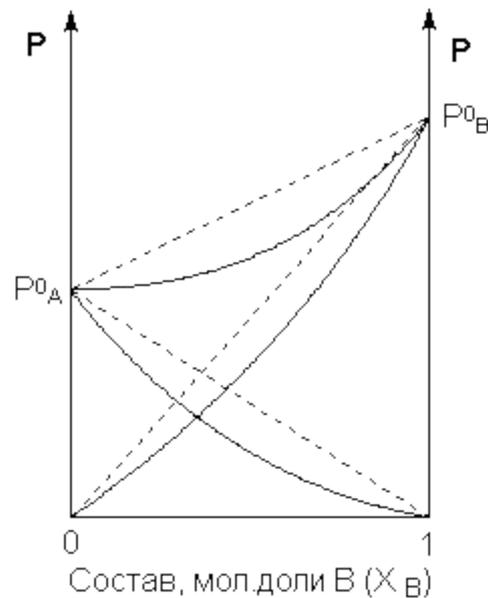
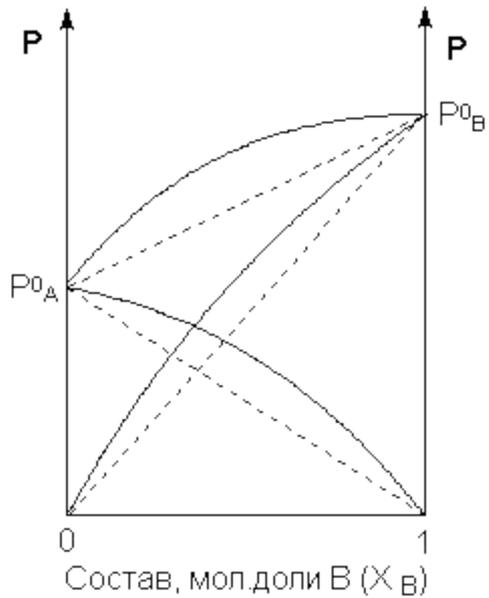
$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \sim \frac{n_1}{n_2} \Rightarrow \pi = \frac{RT}{V_1^0} \frac{n_1}{n_2} = RTc$$

Осмотическое давление

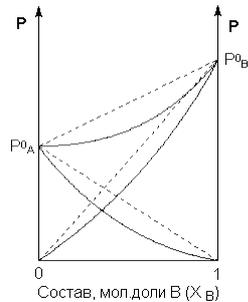
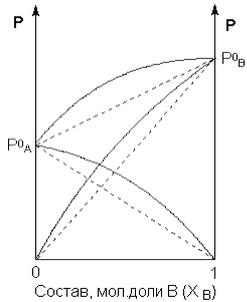
осмотическое давление идеального раствора равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно, находясь в газообразном состоянии при той же температуре, занимало бы тот же объем, который занимает раствор.



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



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

Для бинарного (распадающегося на два иона) электролита

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

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

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Константы диссоциации

соединение	K1	K2	K3
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 $(1 - \alpha) = 1$.

$$K = \alpha^2 C$$

закон разбавления
Оствальда.

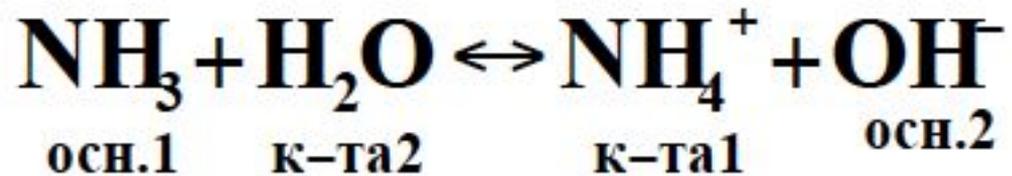
$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

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

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

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

БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ



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

Классификация БС

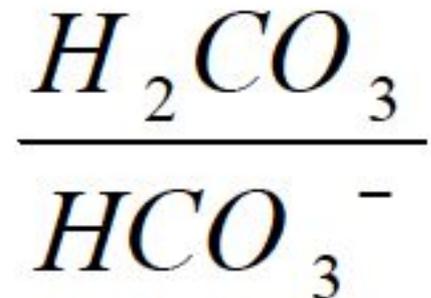
I. кислотные:

□ ацетатная: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$

CH_3COOH ← Слабая кислота

CH_3COO^- ← Сопряженное
основание

□ гидрокарбонатная :



II. Основные: $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$

NH_4OH ← Слабое основание

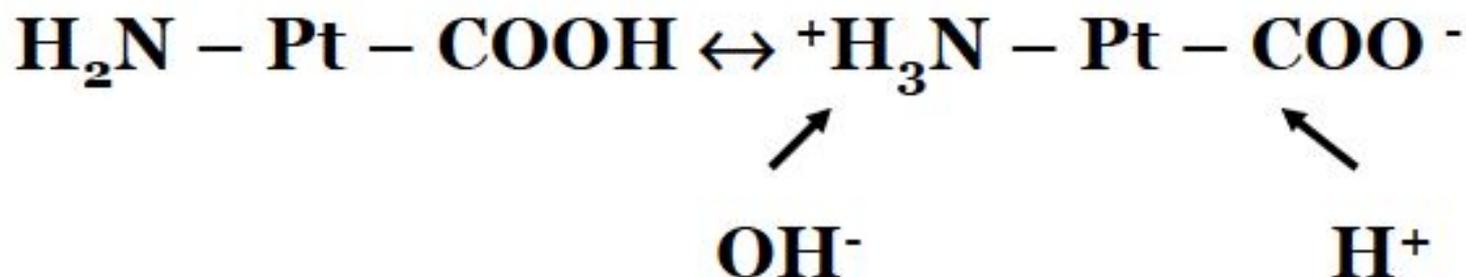
NH_4^+ ← Сопряженная кислота

III. Солевые: $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$

H_2PO_4^- ← Слабая кислота

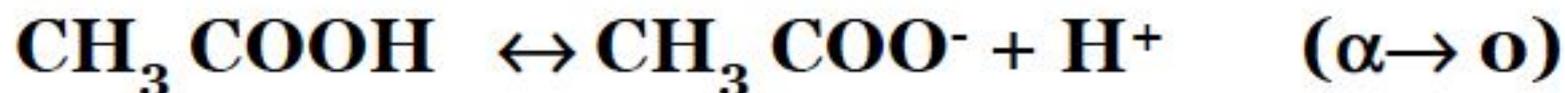
HPO_4^{2-} ← Сопряженное основание

IV. Белковые :



Расчет pH БС

1. кислотный буфер: $\frac{\text{CH}_3\text{COOH}}{\text{CH}_3\text{COONa}}$



$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]};$$

В присутствии соли:



$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{соли}}, \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{к-ты}}$$

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

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

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\lg K_{\text{д}} \cdot \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}}$$

$$pH = - \lg K_D - \lg \frac{C_{K-ТЫ}}{C_{СОЛИ}}$$

$$pK_{K-ТЫ} = - \lg K_D$$

pK - силовой показатель к-ты (показатель кислотности)

$$pH = pK_{K-ТЫ} + \lg \frac{C_{СОЛИ}}{C_{K-ТЫ}}$$

ур-ие Гендерсона-Гассельбаха

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

гидрокарбонатный

$$\text{pH} = \text{pK}_{1\text{H}_2\text{CO}_3} + \lg \frac{C_{\text{HCO}_3^-}}{C_{\text{H}_2\text{CO}_3}};$$

$$\text{pK} = -\lg K_{\text{д}}(\text{I})\text{H}_2\text{CO}_3 = 6,1$$

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)

$$\text{pH} = 6,1 + \lg \frac{C_{\text{HCO}_3^-}}{P_{\text{CO}_2} \cdot 0,23}$$



$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + \lg \frac{C_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}}{C_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}}$$



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

pH БС зависит:

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

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

$$K_d \neq f(C)$$

Буферная емкость

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

$$\text{БЕ} = \pm \frac{dn}{dpH}$$

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

БЕ зависит:

- от соотношения концентраций компонентов
- от абсолютных значений концентраций компонентов, а следовательно от разбавления

При разбавлении р-ра БЕ уменьшается!

***Буф. р-ры с равными концентрациями
компонентов характеризуются
устойчивостью рН***

