

Министерство образования и науки РФ
ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»
Химический Институт им. А.М. Бутлерова
Кафедра физической химии

Дисциплина:
ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ
Тема:
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ
Конспект лекций

Для студентов Института фундаментальной медицины и биологии
Специальность – 30.05.01. - Медицинская биохимия
и
Специальность – 30.05.02. - Медицинская биофизика

Казань - 2023

Автор курса: Сироткин Владимир Александрович, кандидат химических наук,
доцент кафедры физической химии КФУ

e-mail: Vladimir.Sirotkin@kpfu.ru

Персональная страница Сироткина В.А. расположена на сайте КФУ
(<http://kpfu.ru/Vladimir.Sirotkin>)

В разделе «Учебники и учебные пособия» представлены материалы для самостоятельной работы студентов по данной дисциплине. Это конспекты лекций, а также список рекомендуемой литературы, список вопросов для изучения и контроля.

ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия, опираясь на фундаментальные законы физики и используя результаты физико-химических экспериментов, исследует свойства веществ и химические реакции в совокупности с соответствующими им физическими явлениями. Она изучает также влияние внешних воздействий на свойства веществ, на химические и фазовые равновесия, на скорость протекания реакций.

Целью физической химии является установление законов, определяющих возможность протекания химических реакций в данном направлении, ее скорость, выход продуктов в зависимости от условий протекания процесса и свойств участвующих в нем веществ.

В курсе **физической химии** будут рассмотрены следующие разделы:

1) **Физико-химические свойства растворов.** Учение о растворах рассматривает процессы образования растворов, зависимости свойств растворов от природы компонентов растворов.

Будут рассмотрены следующие вопросы:
Основные определения. Типы концентраций. Закон Рауля. Давление пара разбавленных растворов. Давление пара идеальных и неидеальных (реальных растворов). Температура замерзания разбавленных растворов. Температура кипения разбавленных растворов. Осмотическое давление разбавленных растворов.

2) **Электрохимия** изучает особенности свойства растворов электролитов, явления электропроводности, работу гальванического элемента.

3) **Химическая кинетика** - раздел физической химии, изучающий скорости и механизмы протекания химических реакций.

4) Химическая термодинамика – это раздел физической химии о взаимных превращениях различных видов энергии друг в друга, а также формах передачи энергии в виде теплоты и работы.

5) Коллоидная химия. Согласно определению, данному П.А. Рёбиндером, коллоидная химия – это физическая химия дисперсных систем и поверхностных явлений в этих системах.

Все разделы физической химии объединяет единая основа – общие законы природы, которые применимы к любым процессам и любым системам, независимо от их строения.

Физико-химические свойства растворов

Раствор – это гомогенная система, состоящая из двух и более компонентов, состав которой может непрерывно меняться в некоторых пределах без скачкообразных изменений.

Раствор может иметь любое агрегатное состояние – твердое, жидкое или газообразное. Соответственно, различают твердые, жидкие или газовые растворы. Газовые растворы обычно называют газовыми смесями.

На практике широко используют понятия *растворитель* и *растворенное вещество*. Под растворителем понимают компонент, находящийся в избытке.

Наибольшее практическое применение имеют жидкие растворы, в которых растворителем является жидкость.

Важнейшей характеристикой раствора является его *состав*, количественно описываемый с помощью понятия *концентрация раствора*.

На примере бинарной смеси веществ 1 (растворитель - главным образом, вода) и 2 (растворенное вещество), дадим определение широко используемым типам концентраций:

1) Молярная концентрация (моль/л раствора)

$$C_2 = \frac{n_2}{V}$$

Где g – масса, V - объем, n - количество молей.

2) Массовая доля (%)

$$w_2 = \frac{g_2}{g_1 + g_2} * 100\%$$

3) Объемная концентрация (%)

$$\varphi_2 = \frac{V_2}{V_1 + V_2} * 100\%$$

4) Моляльная концентрация (моль/кг растворителя 1)

$$m_2 = \frac{n_2}{g_1} * 1000$$

5) Мольная доля (безразмерная)

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

Где g – масса, V - объем, n - количество молей.

Свойства, зависящие от количества частиц растворенного вещества, но не от его природы, называются **коллигативными**.

Для разбавленных растворов такими свойствами являются:

- 1) Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором
- 2) Понижение температуры замерзания раствора
- 3) Понижение температуры кипения раствора
- 4) Осмотическое давление

Давление насыщенного пара над раствором

Давление пара, при котором наступает динамическое равновесие, характеризующееся равенством скоростей испарения и конденсации жидкости, называется **давлением насыщенного пара**. Если к чистому растворителю добавить нелетучее вещество, то давление пара растворителя над раствором станет меньше, чем давление пара над чистым растворителем.

Причинами понижения давления пара над раствором являются:

- Уменьшение относительной концентрации растворителя из-за присутствия молекул растворенного вещества. Таким образом, в единицу времени с

единицы поверхности раствора в пар переходит меньшее количество молекул растворителя.

- В результате процесса сольватации часть молекул растворителя связывается с молекулами растворенного вещества и неспособна к переходу в пар.

1 Закон Рауля (1886):

Парциальное давление пара компонента раствора (P_i) прямо пропорционально его мольной доле в растворе. Коэффициент пропорциональности равен давлению насыщенного пара над чистым компонентом.

$$P_i = P_i^0 x_i$$

Другая формулировка 1 закона Рауля:

Относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества и не зависит от природы растворенного вещества.

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

Растворы, для которых выполняется закон Рауля, называют **идеальными растворами**. В таких растворах при любых концентрациях компоненты близки по физическим и химическим свойствам (оптические изомеры, гомологи).

Общее давление пара над раствором равно сумме парциальных давлений P_A и P_B (Рис. 1). Для идеального бинарного раствора зависимость общего и парциального давления насыщенного пара от состава раствора, является линейной функцией при любых концентрациях.

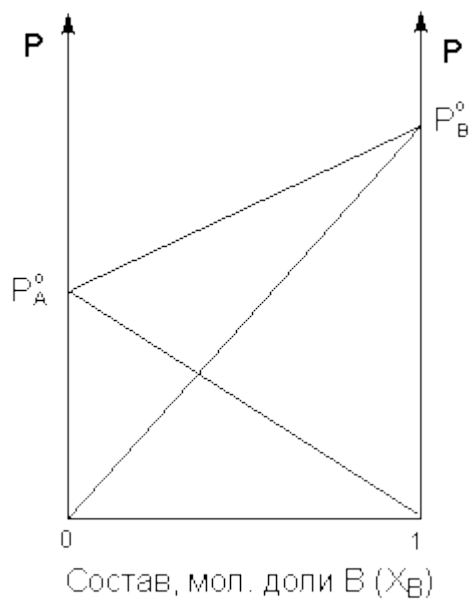


Рис. 1. Зависимости общего давления пара **идеального** раствора и парциальных давлений компонентов А и В от концентрации.

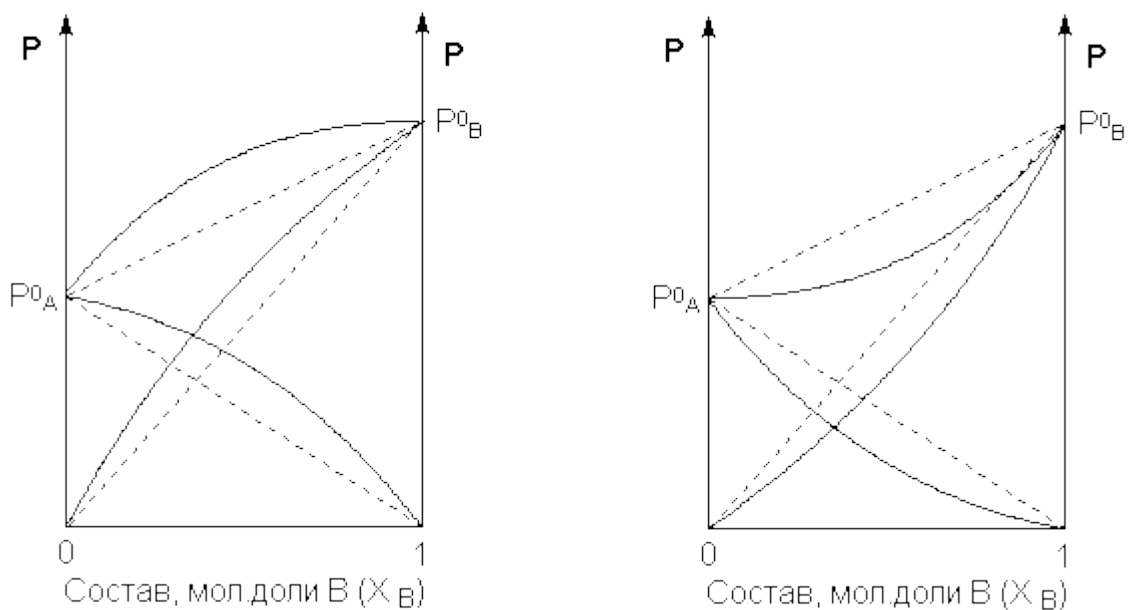


Рис. 2. Зависимости общего давления пара **неидеальных (реальных)** растворов и парциальных давлений компонентов А и В от концентрации.

Замерзание и кипение разбавленных растворов

Понижение давления насыщенного пара влечет понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем.

2 закон Рауля (1882):

В разбавленных растворах разность между температурами замерзания чистого растворителя и раствора пропорциональна понижению давления насыщенного пара и, следовательно, пропорциональна концентрации растворенного вещества.

$$K m_2 = \Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам}}^0 - T_{\text{зам}}$$

Где K – криоскопическая константа; m_2 - моляльная концентрация растворенного вещества; $T_{\text{зам}}^0$ - температура замерзания чистого растворителя; $T_{\text{зам}}$ – температура замерзания раствора.

Коэффициент K – криоскопическая постоянная. Физический смысл: эта величина показывает понижение температуры замерзания, при растворении 1 моль неэлектролита в 1 кг растворителя. Криоскопическая постоянная не зависит от природы растворенного вещества, а зависит от природы растворителя.

Для воды $K=1.86$. Это означает, что все одномольные растворы неэлектролитов замерзают при температуре минус 1.86 °С.

2 закон Рауля (1882):

В разбавленных растворах повышение температуры кипения раствора пропорционально понижению давления насыщенного пара и, следовательно, пропорциональна концентрации растворенного вещества.

$$E m_2 = \Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}^0$$

Где E – эбулиоскопическая константа; m_2 - моляльная концентрация растворенного вещества: $T_{\text{кип}}^0$ - температура кипения чистого растворителя: $T_{\text{кип}}$ – температура кипения раствора.

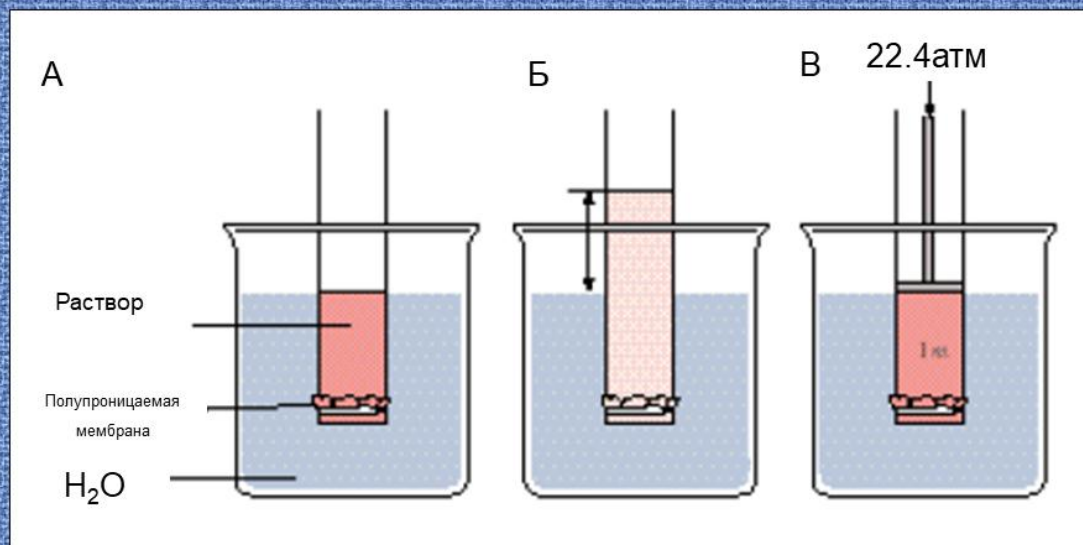
Коэффициент E – эбулиоскопическая постоянная. Физический смысл: эта величина показывает, на сколько градусов понижается температура кипения, при растворении 1 моль неэлектролита в 1 кг растворителя. Эбулиоскопическая постоянная не зависит от природы растворенного вещества, а зависит от природы растворителя.

Для воды $E=0.52$. Это означает, что все одномоляльные растворы неэлектролитов кипят при температуре плюс 100.52 °С.

Осмоз и осмотическое давление

Осмоз – это явление самопроизвольного перехода растворителя в раствор, отделенный от него полупроницаемой мембраной (перегородкой). Давление, которое надо приложить к раствору, чтобы осмос прекратился, называют **осмотическим давлением**.

Осмотическое давление



$$\pi = CRT$$

Рис. 3. Схема, описывающая появление осмотического давления

Осмотическое давление зависит от концентрации растворенного вещества.

Закон осмотического давления сформулировал Вант-Гофф (1887):

Закон Вант-Гоффа: осмотическое давление разбавленного раствора численно равно тому давлению, которое производило бы данное количество растворенного вещества, занимая в виде газа при данной температуре объем, равный объему раствора.

Уравнение Вант-Гоффа:

$$\pi = CRT = \frac{n_2}{V} RT$$

Где π – осмотическое давление (Па), C – молярная концентрация растворенного вещества, R – газовая константа, T – термодинамическая температура, n_2 – количество молей растворенного вещества, V – объем раствора.

При постоянной температуре осмотическое давление прямо пропорционально концентрации и обратно пропорционально мольному объему растворенного вещества. При одинаковой температуре и одинаковой концентрации разные вещества имеют одно и то же осмотическое давление.

Растворы, подчиняющиеся законам Рауля и Вант-Гоффа, называются идеальными растворами.

Осмотическое давление в природе

Раствор, имеющий более высокое осмотическое давление по сравнению с кровью или межклеточной жидкостью, называется **гипертоническим**, имеющий более низкое — **гипотоническим**.

Рассмотрим роль осмоса в режиме растительной клетки. Если клетка находится в контакте с гипертоническим раствором, то вода выходит из нее путем осмоса через плазматическую мембрану. Содержимое клетки при этом уменьшается в объеме, сморщивается и отстает от клеточной стенки. Этот процесс называют **плазмолизом**.

Если клетку поместить в чистую воду или гипотонический раствор, то вода путем осмоса поступает в клетку. Клетка увеличивается в объеме и оказывает давление на сравнительно жесткую клеточную стенку. Этот процесс называется **тургором**. Именно тургорное давление поддерживает стебли растений в вертикальном положении, придает растениям упругость и устойчивость.

У животных клеток нет клеточной стенки. Поэтому они более чувствительны к осмотическому давлению жидкости, в которой находятся. Изменения в осмотическом давлении могут привести к разрыву животной

клеточной мембраны. Именно по этой причине лекарства, предназначенные для введения в кровь, растворяют в **изотоническом** растворе, содержащем столько хлорида натрия (поваренной соли), сколько нужно, чтобы уравновесить создаваемое клеточной жидкостью осмотическое давление (0.9%, физиологический раствор).

Если бы вводимые лекарственные препараты были изготовлены на основе чистой воды или сильно разбавленного (*гипотонического* по отношению к цитоплазме) раствора, осмотическое давление, заставляя воду проникать внутрь клетки крови, приводило бы к их разрыву. Если же ввести в кровь слишком концентрированный раствор хлорида натрия (3—10 %, гипертонические растворы), то вода из клеток будет выходить наружу, и они сожмутся.

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1. Еремин, В.В. Основы физической химии. Теория : учебное пособие : в 2 ч. [Электронный ресурс] : / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская [и др.]. — Электрон. дан. — М. : "Лаборатория знаний" (ранее "БИНОМ. Лаборатория знаний"), 2015. — 589 с. — Режим доступа:

http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=84118

2. Афанасьев, Б.Н. Физическая химия [Электронный ресурс] : учебное пособие / Б.Н. Афанасьев, Ю.П. Акулова. — Электрон. дан. — СПб. : Лань, 2012. — 464 с. — Режим доступа:

http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=4312