



**ОМСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ МЕДИЦИНСКАЯ
АКАДЕМИЯ
КАФЕДРА ОБЩЕЙ И БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Лекция. Растворы.

Термодинамика образования растворов. Растворимость веществ.

- 1. Классификация растворов.**
- 2. Термодинамика образования растворов.**
- 3. Растворимость веществ.**
- 4. Влияние на растворимость природы компонентов и внешних факторов.**
- 5. Законы Генри, Дальтона, Сеченова.**

Лектор: Степанова Ирина Петровна

доктор биологических наук,

профессор, зав. кафедрой общей и биоорганической химии

Растворы играют большую роль в процессах жизнедеятельности. Важнейшие физиологические жидкости – кровь, лимфа, желудочный и кишечный соки и пр. – являются растворами. Процессы усвоения пищи, действие ферментов, лекарственных препаратов и др. реакции в организме обычно протекают в растворах.

Раствор – физико-химическая система, состоящая из двух или большего числа веществ и имеющая переменный состав в некотором интервале соотношения компонентов.

- Растворы занимают промежуточное положение между смесями веществ и химическими соединениями.
- С *механическими* смесями растворы сближает переменность по составу, а с *химическими соединениями* - тепловые эффекты, сопровождающие растворение большинства веществ.
- Компонентами раствора являются *растворитель и растворенное вещество*.

- **С термодинамической точки зрения растворителем считается тот компонент, который в чистом виде существует в том же агрегатном состоянии, что и раствор в целом.**
- **Если же до растворения все компоненты находились в одинаковом агрегатном состоянии, (напр. спирт – вода), то растворителем считается компонент находящийся в большем количестве.**
- **Важнейшим растворителем является**

- В растворах электролитов независимо от концентрации электролит рассматривается как растворенное вещество.
- Например, в 70%-ном растворе азотной кислоты растворенным веществом является HNO_3 , хотя HNO_3 находится в большем количестве (70% по массе), а растворителем – вода.

Классификация растворов.

Растворы классифицируют по нескольким признакам:

1. По агрегатному состоянию различают :

- *Газообразные растворы* - например, воздух, наркозные смеси и пр.
- *Жидкие растворы* - морская вода, кровь, желудочный сок и другие физиологические жидкости.
- *Твердые растворы* - сплавы, применяемые в хирургии, некоторые лекарственные препараты.

2. По молярной массе растворенного вещества:

- *Растворы НМВ* – растворы веществ с молярной массой $M(X) < 5000$ г/моль;
- *Растворы ВМВ* – растворы веществ с молярной массой $M(X) > 5000$ г/моль.
- Главной особенностью растворов ВМВ является существенное различие в размерах между макромолекулами полимеров и молекулами низкомолекулярного растворителя.

3. По размеру частиц растворенного вещества различают:

- **Истинные растворы** - имеют размеры частиц растворенного вещества 10^{-7} - 10^{-8} см. Это гомогенные, термодинамически устойчивые системы.
- **Грубодисперсные растворы** (суспензии, эмульсии) - имеют размеры частиц растворенного вещества 10^{-3} - 10^{-5} см. Это гетерогенные системы, состоят из нескольких фаз, имеют границы раздела и потому термодинамически неустойчивы.

- ***Коллоидные растворы и растворы ВМВ*** имеют размеры частиц растворенного вещества 10^{-5} - 10^{-7} см и следовательно занимает промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами.
- Коллоидные растворы микрогетерогенные и термодинамически неустойчивые системы.
- Растворы ВМВ –гомогенны и

4. По наличию или отсутствию электролитической диссоциации растворенного вещества различают:

- ***Растворы электролитов*** - растворы многих неорганических соединений (кислот, солей, щелочей), диссоциирующих при растворении. Электропроводность таких растворов больше электропроводности чистого растворителя.
- ***Растворы неэлектролитов*** – растворы многих органических веществ, не обладают электропроводностью.

Термодинамика образования растворов.

С термодинамической точки зрения вещество может растворяться в каком – либо растворителе, если в результате этого процесса свободная энергия Гиббса системы уменьшается , т. е.

$$\Delta G < 0$$

$$\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) < 0$$

- Рассмотрим влияние энтальпийного и энтропийного факторов на величину энергии Гиббса.**

1. Влияние энтальпийного фактора.

- **Теплота, выделяемая или поглощаемая при растворении 1 моль вещества называется теплотой растворения $Q_{\text{раств}}$.**
- **В соответствии с первым началом термодинамики**

$$Q_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{раств}}$$

- **Изменение энтальпии в процессе растворения ($\Delta H_{\text{раств}}$) - это изменение энтальпии при растворении 1 моль вещества [$\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$].**

- Как известно, ΔH зависит от изменения объема системы:

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V.$$

- При растворении твердых и жидких веществ объем системы практически не изменяется. Поэтому $\Delta V = 0$, следовательно $\Delta H = \Delta E$, тогда $\Delta G = \Delta E - T\Delta S$.
- Таким образом, если при растворении вещества объем системы практически не меняется, то фактором, влияющим на величину ΔH , а следовательно, и на величину ΔG , будет изменение внутренней энергии системы ΔE .

Процесс растворения твердого вещества складывается из нескольких стадий:

- Разрушение кристаллической структуры растворяемого вещества является эндотермическим процессом.
- $\Delta H_{\text{крист}}$ (кристаллическое) - изменение энтальпии при разрушении кристаллической решетки вещества.

$$\Delta H_{\text{крист}} > 0$$

- Сольватация (гидратация)- это процесс взаимодействия частиц растворенного вещества с молекулами растворителя; экзотермический процесс.
- $\Delta H_{\text{сол}}$ (сольватации) - изменение энтальпии в процессе сольватации.

$$\Delta H_{\text{сол}} < 0$$

Растворение вещества

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{крист-}} + \Delta H_{\text{сол}}$$

- При растворении газообразных веществ

$\Delta H_{\text{крист}} = 0$, поэтому энтальпия
растворения

$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{сол}}$, следовательно $\Delta H_{\text{раств}} < 0$,
т.е. растворение газов является
экзотермическим процессом.

- При растворении веществ с
молекулярной кристаллической
решеткой, а также жидкостей, $\Delta H_{\text{сол}} >$
 $\Delta H_{\text{крист}}$, следовательно
 $\Delta H_{\text{раств}} < 0$ – т.е. их растворение является
экзотермическим процессом

- При растворении веществ с ионной кристаллической решеткой в большинстве случаев $\Delta H_{\text{сол}} < \Delta H_{\text{крист}}$, поэтому $\Delta H_{\text{раств}} > 0$ - процесс эндотермический.

2. Влияние энтропийного фактора.

- При переходе вещества из упорядоченного **твердого или жидкого состояния в растворы** в системе возрастает беспорядок, поэтому энтропия системы увеличивается, $\Delta S_{\text{раств}} > 0$.
- Это способствует протеканию процесса растворения, т. к. ΔG понижается, и вклад энтропийного фактора будет особенно заметен при повышенных температурах.
- ***Поэтому растворимость твердых и жидких веществ при нагревании, как правило, увеличивается.***

- При переходе из газообразного состояния в растворенное в системе наблюдается возрастания упорядоченности из-за сольватации (гидратации) молекул, поэтому энтропия системы подает $\Delta S_{\text{раств}} < 0$.
- Влияние энтропийного фактора на изменение ΔG является минимальным при низких температурах.
- *Поэтому растворимость газов при охлаждении увеличивается, а с повышением температуры уменьшается.*

Растворимость веществ

- ***Растворимостью называют способность данного вещества растворяться в том или ином растворителе.***
- **Процесс растворения протекает самопроизвольно до тех пор, пока в системе установится состояние равновесия и $\Delta G=0$, такой раствор называется *насыщенным*.**
- ***Насыщенным называется раствор, находящийся в динамическом равновесии с избытком растворенного вещества.***
- **Количественно *растворимость* характеризуют *концентрацией насыщенного раствора* при определенной температуре и давлении, и выражают в граммах вещества на 100 г растворителя.**

Растворимость вещества зависит от ряда факторов.

1. Влияние на растворимость природы компонентов.

Природа вещества определяется типом химической связи. Вещества с полярным ковалентным (HCl) и ионным (гетерополярным) типом связи (NaCl) лучше растворяются в полярных растворителях (например H_2O), а с неполярной связью (O_2 , N_2 , C_6H_6 и др.) – в неполярных растворителях.

- На растворимость органических соединений в воде оказывает влияние наличие в их молекулах *гидрофильных полярных групп*.
- Гидрофильность полярных групп в молекулах органических соединений убывает в следующем порядке;
- карбоксильная группа $-\text{COOH}$;
- гидроксильная группа $-\text{OH}$;
- альдегидная группа $-\text{CHO}$;
- аминогруппа $-\text{NH}_2$;
- тиогруппа $-\text{SH}$.
- *Хорошая растворимость в воде многих белков обусловлена наличием в их молекулах большого количества гидрофильных полярных групп.*

2. Влияние на растворимость внешних условий

(давления, температуры):

Так как при образовании насыщенного раствора устанавливается истинное равновесие ($\Delta G=0$), то для определения влияния температуры и давления на растворимость пользуются принципом Ле Шателье.

- Для этого нужно учитывать знаки изменения энтальпии (ΔH) и объёма (ΔV) системы при растворении.**
- Знак (ΔH) будет определять характер действия температуры, а знак (ΔV) –**

- **Рассмотрим влияние давления и температуры на примере растворения газообразных веществ в жидкостях, т.к. процессы жизнедеятельности связаны с растворением в крови кислорода, азота, углекислого газа и др. газообразных веществ.**
- **Растворение газов почти всегда сопровождаются выделением теплоты ($\Delta H_{\text{раств}} < 0$), т.к. проходит сольватация их молекул.**
- ***Согласно принципу Ле Шателье повышение температуры понижает растворимость газов, и наоборот.***

Т.к. при растворении газов в жидкости их объём уменьшается ($\Delta V < 0$), то увеличение давления повышает растворимость газов.

Эта зависимость для малорастворимых газов отражается законом Генри (1803):

- Количество газа, растворенное при данной температуре в определенном объеме жидкости при равновесии прямо пропорционально давлению газа над раствором.

$$C(X) = K_H(X) \cdot P(X), \text{ где:}$$

- $C(X)$ - концентрация газа X в насыщенном растворе, моль $\cdot$ дм⁻³ ;
- K_H - константа Генри, моль $\cdot$ дм⁻³ $\cdot$ Па⁻¹, зависит от природы газа, растворителя и температуры;
- $P(X)$ - давление газа над раствором, Па.

При растворении в жидкости смеси газов растворимость каждого из них пропорциональна его парциальному давлению (закон Д. Дальтона)

Парциальным давлением называется часть общего давления, которая приходится на долю каждого газа в газовой смеси, т.е. общее давление газовой смеси складывается из суммы парциальных давлений газов, входящих в состав данной смеси.

$$P_{\text{общее}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

Знание законов Генри и Дальтона позволяет анализировать газообмен в

- Поступление газов из воздуха в кровь и наоборот выделение их из организма подчиняется этим законам.
- Между парциальным давлением газов в крови и воздухе существует разница, которая обеспечивает обмен газов.
- Законы Генри-Дальтона позволяют так же объяснить патологию организма, связанную с работой человека либо в условиях высокогорья (4000 -5000 м над уровнем моря), либо на больших глубинах под водой.
- В первом случае развивается т.к. горная болезнь в следствии кислородной недостаточности (гипоксии), т.к. на больших высотах парциальное давление кислорода уменьшается, а вместе с этим уменьшается и его содержание в крови

- Во втором случае наблюдается кессонная болезнь, как проявление закона Генри.

На глубине ≈ 40 м под водой резко повышается общее давление, поэтому растворимость газов в крови увеличивается.

Например, растворимость азота, в соответствии с законом Генри, повышается от 4 до 9 раз.

- При быстром подъёме человека с глубины растворённые газы выделяются в кровь пузырьками и вызывают эмболию, т.е. закупорку кровяносных сосудов.
- Эмболия сопровождается головокружением, сильными болями и может привести к гибели организма.

- Для лечения кессонной болезни больных помещают в барокамеры, где создается повышенное давление. При этом газы вновь растворяются в крови. Затем в течение нескольких суток давление в барокамере медленно снижают -избыток газов при этом легко удаляется из организма через легкие.
- Для лечения некоторых видов анемии , газовой гангрены и других заболеваний применяют оксигенобаротерапию.
- Больных при этом помещают в специальные палаты с повышенным парциальным давлением кислорода в воздухе, что способствует улучшению снабжения тканей кислородом.

3. Влияние электролитов на растворимость газов

- **Выдающийся русский физиолог И.М. Сеченов исследовал процессы растворения газов в физиологических жидкостях и солевых растворах. Он установил, что**
растворимость газов в растворах электролитов меньше, чем в чистых растворителях (закон И.М. Сеченова).

Математически эта зависимость выражается следующей формулой:

$$C(X) = C_0(X) \cdot e^{-K_c \cdot C_{\text{э}}}$$

- **$C(X)$ - растворимость газа X в растворе электролита;**
- **$C_0(X)$ - растворимость газа X в чистом растворителе;**
- **e - основание натурального логарифма ($e=2,7183$);**
- **K_c - константа Сеченова , зависит от природы газа, электролита и температуры;**
- **$C_{\text{э}}$ - концентрация электролита, моль $\cdot \text{дм}^{-3}$**

В крови, желудочном соке, моче и других физиологических жидкостях содержатся такие электролиты, как NaCl , NaHCO_3 , NaHPO_4 , KCl , CaCl_2 и др. Благодаря присутствию электролитов растворенные газы – O_2 , CO_2 , N_2 и др. - легко удаляются из биологических жидкостей, что имеет огромное значение в процессах дыхания и обмена веществ.