

КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Вопросы к занятию:

1. Давление насыщенного пара над жидкостью и факторы, от которых оно зависит.
2. Относительное понижение давления насыщенного пара. Закон Рауля.
3. Криоскопическая и эбулиоскопическая зависимости. Физический смысл их постоянных.
4. Осмос, его механизм. Осмотическое давление с точки зрения термодинамики. Закон Вант-Гоффа.
5. Дать сравнительную характеристику осмотических свойств разбавленных растворов электролитов и неэлектролитов.
6. Рассмотреть изучаемые растворы с точки зрения их биологической значимости (плазмолиз, гемолиз, гипо-, гипер- и изотонические растворы) и практического применения в медицине.

§1. Биологическая значимость растворов. Общие представления о растворах.

Растворы представляют для биологии, физиологии и медицины особый интерес, так как все важные биологические системы (цитоплазма, кровь, лимфа, слюна, моча, пот и др.) являются водными растворами солей белков, углеводов, липидов. Усвоение пищи, транспорт метаболитов, большинство биологических реакций в живых организмах протекают в растворах.

Раствором называется находящаяся в состоянии равновесия гомогенная система переменного состава из двух или более веществ, которая достигла минимальной энергии Гиббса в результате взаимодействия всех ее частиц, за счет всех возможных сил взаимодействия.

Вещества, составляющие раствор, называют компонентами раствора. Для характеристики составных частей раствора используют понятия растворитель и растворенное вещество, хотя эти понятия в известной степени условны. Обычно растворителем считают тот компонент, который в растворе находится в том же агрегатном состоянии, что и до растворения. Например, в водном растворе глюкозы (твердое вещество) растворителем считается вода. Понятие растворитель и растворенное вещество не применяют по отношению к твердым растворам и газовым смесям, не зависимо от того, в каких соотношениях находятся в этих системах компоненты. По агрегатному состоянию растворы могут быть жидкими, твердыми и газообразными. Например, смеси газов (воздух) являются газообразными растворами; растворы солей в воде – жидкими; сплавы золота с медью, никеля с медью и другие – твердыми растворами.

Растворы веществ с молекулярной массой меньше 5000 г/моль называют растворами низкомолекулярных соединений (НМС), а растворы веществ с

молекулярной массой больше 5000 г/моль – растворами высокомолекулярных соединений (ВМС).

По наличию или отсутствию электролитической диссоциации растворы НМС на три класса – растворы электролитов, неэлектролитов и амфолитов.

Растворы электролитов – растворы диссоциирующих на ионы солей, кислот и оснований. Например, растворы KNO_3 , HCl , KOH .

Растворы неэлектролитов – растворы веществ, практически не диссоциирующих в воде. Например, растворы сахарозы, глюкозы, мочевины.

Растворы амфолитов – растворы веществ, которые могут диссоциировать и по кислотному и по основному типу. Например, растворы $\text{Al}(\text{OH})_3$, глицина.

У растворов имеется ряд свойств, называемые коллигативными, которые не зависят от природы растворенного вещества, а зависят только от количества частиц. Для бесконечно разбавленных растворов, состояние которых близко к состоянию идеальных, такими свойствами является осмотическое давление, понижение давления насыщенного пара над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора, скорость диффузии. Изучение коллигативных свойств разбавленных растворов служит одним из наиболее распространенных способов, определения молярной массы растворенного вещества, а так же его степени диссоциации или показателя ассоциации.

§2. Давление насыщенного пара растворителя над раствором

Французский физико-химик Ф.М.Рауль первым провел измерения, которые позволили сформулировать законы, описывающие влияние растворенного вещества на физические свойства растворителя.

Если в замкнутый сосуд поместить чистый растворитель, например воду, то в этой системе будет протекать два процесса: испарение молекул воды с поверхности жидкости и обратный процесс – конденсация молекул из газовой фазы на поверхности жидкости. Через некоторое время в системе установится динамическое равновесие ($\Delta G = 0$), т.е. такое состояние системы, когда число частиц, испаряющихся с поверхности жидкости за единицу времени, равно числу частиц, переходящих в жидкость из газовой среды.

Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называют насыщенным. Давление такого пара p^0 называют давлением или упругостью насыщенного пара чистого растворителя. При данной температуре давление насыщенного пара чистого растворителя – величина постоянная и является термодинамической характеристикой растворителя.

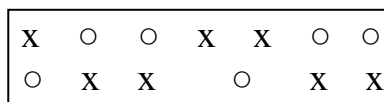
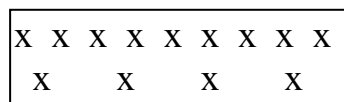
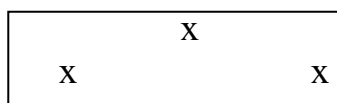
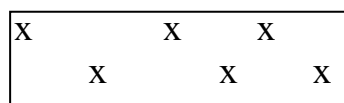
При повышении температуры давление насыщенного пара над растворителем возрастает в соответствии с принципом Ле Шателье, так как растворение – процесс эндотермический ($\Delta H_{\text{исп.}} > 0$).

Каково будет давление насыщенного пара, если в летучий растворитель (вода, спирт) внести не летучее растворяемое вещество (NaCl , сахароза и т.д.)?

Концентрация растворителя в образовавшемся растворе, уменьшится число частиц растворителя, переходящих в газовую фазу (рисунок 1).

Рисунок 1

Испарение растворителя



а)

б)

а) – из чистого растворителя

б) – из раствора

Поэтому давление насыщенного пара над растворителем нелетучего вещества должно быть меньше, чем над чистым растворителем: чем концентрированнее раствор, тем ниже давление пара растворителя над раствором. Рауль сформулировал закон:

Давление пара раствора, содержащего нелетучее вещество, прямо пропорционально молярной доле растворителя:

$$p = K_p \cdot x(X_1)$$

где: p – давление пара над раствором, Па;

K_p – константа Рауля, Па;

$x(X_1)$ – молярная доля растворителя x_1 ,

равная $\frac{n(X_1)}{n(X_1)+n(X_2)}$, где: $n(X_1)$ – количество вещества растворителя, моль;

$n(X_2)$ – количество растворенного вещества, моль.

При $x(X_1) = 1$ коэффициент пропорциональности K_p численно равен давлению чистого пара растворителя p^0 и равенство принимает вид:

$$p = p^0 \cdot x(X_1)$$

С другой стороны, $x(X_1) = 1 - x(X_2)$, где: $x(X_2)$ – молярная доля растворенного вещества X_2 .

Из этого следует, что

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = x(X_2),$$

где: p^0 – давление пара над растворителем, Па;

p – давление пара растворителя над раствором не летучего вещества, Па;

$p^0 - p$ – абсолютное понижение давления пара над раствором, Па;

$\frac{p^0 - p}{p^0}$ – относительное понижение давления пара над раствором, Па;

Данное уравнение отражает другую, более часто применяемую формулировку закона Рауля:

Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего электролита равно молярной доле растворенного вещества.

Для растворов электролитов необходимо учитывать изотонический коэффициент Вант-Гофа (i), т.е.:

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = i \cdot x(X_2)$$

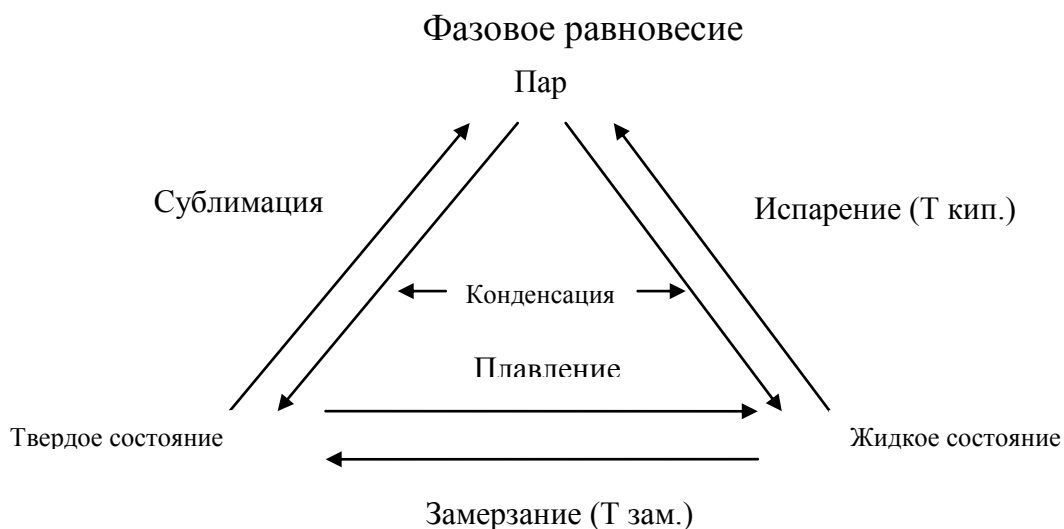
Закон Рауля точно соблюдается только для идеальных растворов и приближенно для разбавленных реальных растворов: чем разбавленней раствор, тем больше он приближается к идеальному.

Прямыми следствиями понижения давления пара над раствором является изменение температуры замерзания и кипения растворов.

§3. Температура кристаллизации и температура кипения раствора

Любая жидкость при температуре ниже критической может находиться в трех разных агрегатных состояниях: твердом, жидком и парообразном. Между этими состояниями наблюдаются сложные фазовые равновесия, которые включают взаимные обратимые превращения: плавление и замерзание, испарение и конденсацию, сублимацию и конденсацию (рисунок 2).

Рисунок 2



Положение этих фазовых равновесий зависит от температуры и внешнего давления. Переходы жидкости в другие фазовые состояния – парообразное и

твердое – характеризуется соответственно температурами кипения и замерзания.

Кипение представляет собой фазовый переход, при котором происходит превращение жидкости в пар, при чем пузырьки пара образуются во всем объеме жидкости.

Температурой кипения жидкости называют ту температуру, при которой давление насыщенного пара над раствором равно внешней.

При этой температуре и соответствующем ей давлении насыщенного пара устанавливается равновесие между жидкой и газообразной фазами (скорость испарения равна скорости обратного процесса – конденсации) и обе эти фазы могут существовать в течение длительного времени. Если жидкость – индивидуальное вещество и внешнее давление не меняется, то кипение ее в открытом сосуде происходит при постоянной температуре до тех пор, пока полностью не исчезнет жидкая фаза. Температура, при которой данная жидкость кипит в условиях давления 101,3 кПа, называют **нормальной температурой кипения**.

Замерзание (затвердевание) представляет собой фазовый переход, при котором происходит превращение жидкости в твердое вещество, частицы которого (кристаллы) образуются во всем объеме жидкости.

Температурой замерзания (кристаллизации) называют ту температуру, при которой давление насыщенного пара над жидкостью равно давлению насыщенного пара над выпадающими из нее кристаллами твердой фазы.

При этой температуре и соответствующем ей давлении насыщенного пара устанавливается равновесие между жидкой и твердой фазами (скорость кристаллизации равна скорости плавления) и обе эти фазы могут существовать в течение длительного времени. Если жидкость – индивидуальное вещество и внешнее давление остается постоянным, то при ее охлаждении температура будет оставаться постоянной, соответствующей температуре замерзания, до тех пор, пока не произойдет полное затвердевание.

Изучая замерзание и кипение растворов, Рауль установил:

повышение температуры кипения ΔT_K и понижение температуры замерзания ΔT_C разбавленных растворов неэлектролитов прямо пропорционально молярной концентрации раствора:

$$\begin{cases} \Delta T_K = E \cdot b(X), \\ \Delta T_C = K \cdot b(X), \end{cases}$$

где: $b(X)$ – молярная концентрация, $\frac{\text{моль}}{\text{кг}}$;

E и K – эбуллиоскопическая и криоскопическая константы, $^{\circ}\text{C} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Физический смысл констант E и K становится ясен, если принять $b(X) = 1$ моль/кг. Тогда $E = \Delta T_K$, а $K = \Delta T_C$. иначе говоря, эбуллиоскопическая константа численно равна повышению температуры кипения одномолярного

раствора, а константа криоскопическая – понижению температуры замерзания одномолярного раствора.

Эбуллиоскопические и криоскопические константы зависят только от природы растворителя, и не зависят от природы растворенного вещества (идеальные растворы) (таблица 3.1).

Таблица 3.1

Эбуллиоскопическая и криоскопическая константы, температуры кипения и замерзания для некоторых растворителей

Растворитель	E	t_k °C	K	t_3 °C
1. Анилин $C_6H_5NH_2$	3,22	184,4	5,87	-5,96
2. Ацетон CH_3COCH_3	1,48	56,6	2,4	-94,6
3. Бензол C_6H_6	2,57	80,100	5,12	5,533
4. Вода H_2O	0,516	100,00	1,85	0,01
5. Кислота уксусная CH_3COOH	3,07	118,1	3,9	16,55
6. Хлороформ $CHCl_3$	3,88	61,2	4,9	-63,2
7. Четыреххлористый углерод CCl_4	5,3	76,75	2,98	-22,87
8. Этиловый спирт C_2H_5OH	1,23	78,39	-	-114,15

Эбуллиоскопические и криоскопические константы некоторых растворителей приведены в приложении таблица 4.

Если растворение вещества в некотором растворителе связано с диссоциацией или ассоциацией молекул этого вещества, то эбуллиоскопическая и криоскопическая константы, температуры кипения и замерзания для некоторых растворителей в формулы для расчета повышения температуры кипения и понижения точки замерзания должен быть введён в качестве множителя изотонический коэффициент Вант-Гоффа, i :

$$\begin{aligned} \Delta T_k &= i \cdot E \cdot b(x) \\ \Delta T_3 &= i \cdot K \cdot b(x) \end{aligned}$$

Измерение температур кипения и замерзания растворов лежит в основе эбуллиоскопического и криоскопического методов определения молярных масс веществ (эбулиометрии и криометрии).

Молярные массы (кг/моль) растворённых веществ-неэлектролитов могут быть рассчитаны по следующим формулам:

$$M = \frac{E \cdot m_{p.v.}}{\Delta T_k \cdot m_{p-ля}} \quad \text{и} \quad M = \frac{K \cdot m_{p.v.}}{\Delta T_3 \cdot m_{p-ля}};$$

$m_{p.v.}$ – масса растворенного вещества, г;

$m_{p-ля}$ – масса растворителя, г;

ΔT_3 – понижение температуры замерзания и ΔT_k – повышение температуры кипения (определённые экспериментально), К;

E и K – эбулиометрическая и криоскопическая константы, $^{\circ}C \cdot kg \cdot mol^{-1}$;

Методы эбулиоскопии и криометрии широко используются при физико-химическом изучении биологических объектов.

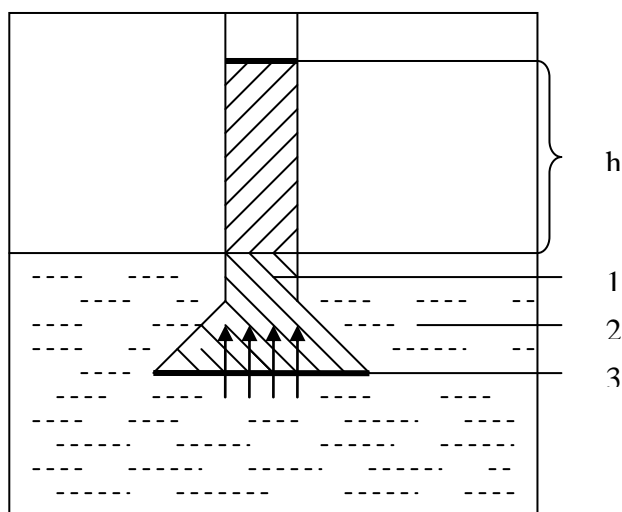
§4. Осмос и осмотическое давление

Представим стеклянный сосуд с водой (чистый растворитель), в который опускают конусовидный цилиндр, снабженный внизу полупроницаемой перегородкой (мембраной), через поры которой могут свободно проникать молекулы воды (или какого-либо другого растворителя), но не молекулы или ионы растворенного вещества. Мембраны различаются по составу, структуре, размеру пор, отношению к различным растворителям. Они могут быть животного (например, мочевого пузыря), растительного (оболочка клетки) и искусственного происхождения (пленки из целлофана). Некоторые из них проницаемы только для растворенного вещества, другие только для молекул растворителя.

Наполним цилиндр водным раствором глюкозы так, чтобы уровни жидкости в сосуде и цилиндре совпадали. Если бы полупроницаемой перегородки не было, то на основании II закона термодинамики (стремление к максимальной неупорядоченности и возрастанию энтропии) происходит выравнивание концентрации растворов в обеих частях прибора за счет диффузии молекул воды в цилиндр. Однако в данном случае диффузии молекул в сосуд препятствует полупроницаемая перегородка, и выравнивание концентраций осуществляется в одностороннем порядке, только за счет медленного перехода части молекул воды из сосуда в цилиндр, где концентрация растворенного вещества выше. Это происходит за счет осмоса (рисунок 3).

Рисунок 3

Осмос в системе растворитель-раствор



1. водный раствор глюкозы;
2. чистый растворитель;
3. мембрана;
- h – высота.

Осмозом называют преимущественно одностороннее проникновение молекул растворителя (диффузию) через полупроницаемую мембрану из

растворителя в раствор или из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией.

В результате осмоса объем раствора в цилиндре увеличивается, и уровень жидкости постепенно повышается. При этом создается препятствующее осмосу дополнительное гидростатическое давление $P_{\text{гидр}}$ столба жидкости высотой h . При некоторой высоте $h_{\text{мах}}$ гидростатическое давление достигает такого значения, при котором осмос прекратится, т.е. наступит осмотическое равновесие.

Дополнительное гидростатическое давление столба жидкости можно рассчитать по формуле:

$$P_{\text{гидр}} = \rho \cdot g \cdot h$$

где: $P_{\text{гидр}}$ – гидростатическое давление (дополнительное), н/м²;

h – высота столба жидкости, м;

ρ – плотность жидкости, кг/м³;

g – ускорение силы тяжести, равное 9,8 м/с².

Гидростатическое давление столба жидкости при осмотическом определяет осмотическое давление раствора.

Осмотическим давлением называют величину, измеряемую минимальным гидравлическим давлением, которое нужно приложить к раствору, чтобы осмос прекратился.

Вант-Гофф предложил эмпирическое уравнение для расчёта осмотического давления разбавленных растворов неэлектролитов:

$$\pi = c(x) \cdot R \cdot T,$$

где: π – осмотическое давление, кПа;

$c(x)$ – молярная концентрация, моль/л;

R – универсальная газовая постоянная, равная $8,31 \frac{\text{кПа} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$;

T – абсолютная температура, К.

Данное выражение аналогично уравнению Клапейрона – Менделеева для идеальных газов: $pV=nRT$, однако эти уравнения описывают разные процессы.

Таким образом, закон Вант-Гоффа показывает зависимость осмотического давления от концентрации и температуры.

Для электролитов необходимо учитывать, что в данных растворах происходит электролитическая диссоциация. Если учесть, что из N_0 молекул растворённого вещества образуется N_1 дочерних частиц, то в уравнение закона Вант-Гоффа для расчёта осмотического давления придётся ввести дополнительный множитель называемый **изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа**, который равен $i = 1 + \alpha \cdot (n - 1)$, где n – число ионов (положительных и отрицательных), образующихся при диссоциации одного моль электролита; α – степень диссоциации – отношение числа отдельных

частиц (нормальных молекул, ионов, ассоциированных или более простых дочерних молекул) N_i к общему числу молекул растворенного вещества N_0 в объеме раствора: $\alpha = \frac{N_i}{N_0}$.

Таким образом, для расчета осмотического давления растворов электролитов пользуются следующим уравнением:

$$\pi = iCRT$$

§5. Роль осмоса и осмотического давления в биологических системах

Явление осмоса играет важную роль во многих химических и биологических системах. Благодаря осмосу регулируется поступление воды в клетки и межклеточные структуры. Упругость клеток (тургор), обеспечивающая эластичность тканей и сохранение определённой формы органов, обусловлена осмотическим давлением. Животные и растительные клетки имеют оболочки или поверхностный слой протоплазмы, обладающие свойствами полупроницаемых мембран. При помещении этих клеток в растворы с различной концентрацией наблюдается осмос.

Растворы, имеющие одинаковое осмотическое давление, называются **изотоническими**.

Если два раствора имеют различное осмотическое давление, то раствор с большим осмотическим давлением является **гипертоническим** по отношению ко второму, а второй – **гипотоническим** по отношению к первому.

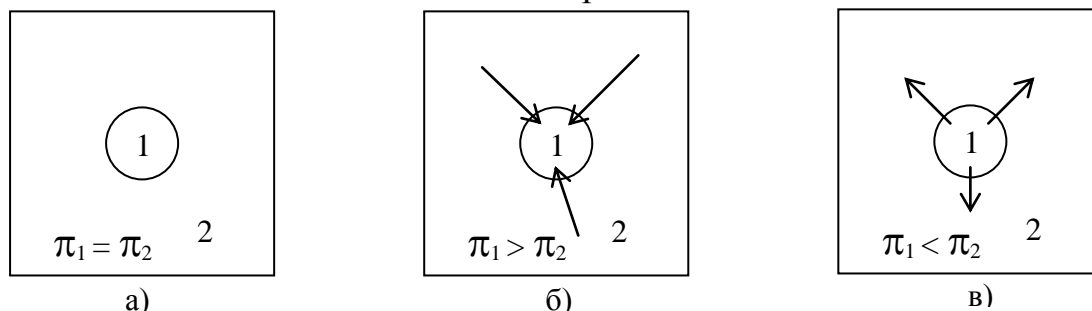
При помещении клеток в изотонический раствор клетки сохраняют свой размер и нормально функционируют (рисунок 4а).

При помещении клеток в гипертонический раствор вода из менее концентрированного внешнего раствора переходит внутрь клеток, что приводит к их набуханию, а затем к разрыву оболочек и вытеканию клеточного содержимого. Такое разрушение клеток называют лизисом (рисунок 4б). В случае эритроцитов этот процесс называют гемолизом. Кровь с клеточным содержимым, выходящим наружу при гемолизе, за свой цвет называется “лаковой кровью”.

При помещении в гипертонический раствор вода из клеток уходит в более концентрированный раствор и наблюдается сморщивание - называется плазмолизом (рисунок 4в).

Рисунок 4

Изменения, происходящие с клеткой в растворах с различной концентрацией



- а) двухфазная система (начальное состояние);
б) гомогенный раствор (конечное состояние).

Диффузией в растворе называется самопроизвольный направленный процесс переноса частиц растворенного вещества и растворителя, который осуществляется при наличии градиента концентрации растворенного вещества и приводит к выравниванию концентрации этого вещества по всему объему раствора.

После выравнивания концентрации частиц происходит выравнивание и скоростей их диффузии в разных направлениях.

Количество вещества, переносимого за счет диффузии через единичную площадь поверхности в единицу времени, называется скоростью диффузии.

А.Фик, изучая диффузионные процессы, установил закон:

Скорость диффузии вещества пропорциональна площади поверхности, через которую переносится вещество, и градиенту концентрации этого вещества.

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = -DS \frac{\Delta C}{\Delta x},$$

где: $\Delta n/\Delta t$ – скорость диффузии, моль/с;

S – площадь поверхности, м²;

$\Delta C/\Delta x$ – градиент концентрации, моль/м²;

D – коэффициент пропорциональности, м²/с, называемый коэффициентом диффузии вещества.

А.Энштейн и независимо от него М.Смолуховский вывели следующее уравнение для коэффициента диффузии:

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\eta N},$$

где: R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К);

T – абсолютная температура, К;

N_A – постоянная Авогадро, равная $6,02 \cdot 10^{23}$ 1/моль;

D – коэффициент диффузии, м²/с (таблица 3.2);

η – вязкость среды, Н·с/м².

Таблица 3.2

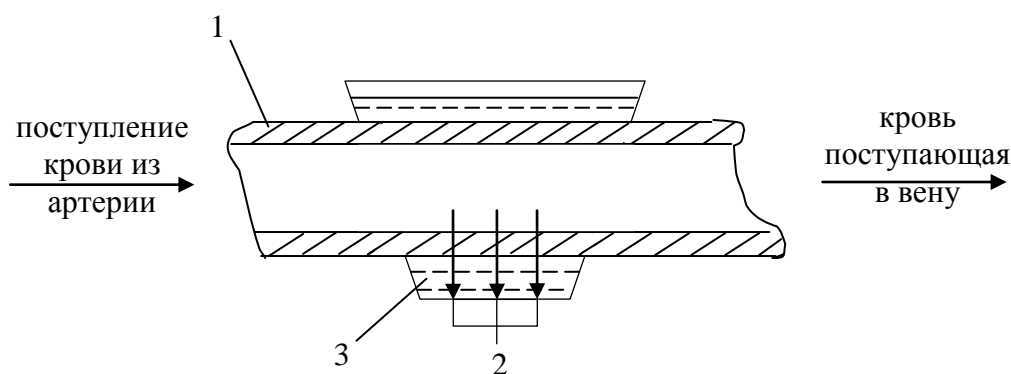
Коэффициенты диффузии D некоторых веществ при 298К в воде.

Вещество	M , г/моль	$D \cdot 10^9$, м ² /с
Этанол	46	1,10
Мочевина	60	1,18
Глюкоза	180	0,57
Сахароза	342	0,46
Гемоглобин	68 000	0,069

Процесс диффузии находят широкое применение в медицине. Так, например, метод диализа, основанный на избирательной диффузии низкомолекулярных веществ через полупроницаемую мембрану вдоль градиента концентрации, используется в клинической практике при создании аппаратов “искусственная почка”. Частицы ВМС не проходят через полупроницаемую мембрану. Поэтому биологические жидкости, например плазму крови, можно методом диализа очистить от вредных низкомолекулярных веществ – “шлаков” (мочевины, мочевой кислоты, билирубина, аминов, избытка ионов K^+ и т.д.), накапливающихся при различных заболеваниях (рисунок 6).

Рисунок 6

Удаление вредных шлаков методом диализа



- 1 диализная мембрана;
- 2 шлаки (билирубин, мочевина);
- 3 омывающий раствор.

При очистке кровь больно, отведенная из вены, поступает в специальные камеры с полупроницаемыми мембранами, через которые НМС могут диффундировать и удаляться из плазмы.

§7. Задачи для самостоятельного решения

1. Чему равно осмотическое давление 0,5М раствора глюкозы $C_6H_{12}O_6$ при $25^{\circ}C$?
2. Сколько граммов глюкозы $C_6H_{12}O_6$ должно находиться в 0,5л раствора, чтобы его осмотическое давление (при той же температуре) было таким же, как раствора, в 1л которого содержится 9,2г глицерина $C_3H_5(OH)_3$?
3. При $25^{\circ}C$ осмотическое давление некоторого водного раствора равно 1,24МПа. Вычислить осмотическое давление раствора при $0^{\circ}C$.
4. При $20^{\circ}C$ смешивают 1л раствора неэлектролита, осмотическое давление которого 234,4кПа, с 3 л раствора неэлектролита, осмотическое давление которого 486,8кПа. Найти осмотическое давление смешанного раствора.
5. Раствор, в 100 мл которого находится 2,30 г вещества, обладает при 298К осмотическим давлением, равным 618,5 кПа. Определить молекулярную массу вещества.

6. Каково будет при 20°C давление насыщенного пара над раствором содержащего 0,2 моль сахара в 450 г воды?
7. Чему равно давление насыщенного пара над 10% раствором карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ при 100°C ?
8. На сколько градусов повысится температура кипения воды, если в 100 г воды растворить 9 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$?
9. При какой приблизительно температуре будет кристаллизоваться 40%-ный (по массе) раствор этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$?
10. При растворении 15 г хлороформа в 400 г диэтилового эфира температура кипения повысится на $0,665^{\circ}\text{C}$. Определите молекулярный вес хлороформа.
11. При растворении в 6,18 г нафталина в 150 г бензола температура замерзания последнего понизилась на $1,67^{\circ}\text{C}$. Определить молекулярный вес нафталина.