

# **Коллигативные свойства разбавленных растворов. Определение молярной массы мочевины криометрическим методом.**

## **СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ.**

### **Учебно-целевые задачи:**

1. Изучить свойства разбавленных растворов.
2. Изучить методику определения молярной массы растворенного вещества с помощью криоскопических исследований.
3. Изучить механизм процессов:
  - а) гемолиза
  - б) плазмолиза
  - в) явление изоосмии

Изучение темы «Осмотические свойства растворов» и криометрического метода анализа необходимо для объяснения механизма процессов гемолиза и плазмолиза, явления изоосмии, знание которых, в свою очередь, позволяет поддерживать жизнедеятельность организма и проводить экспериментальные исследования на выделенных из организма органах и тканях.

Основные законы и понятия названной темы используются при изучении медико-биологических дисциплин и в практической деятельности врача при приготовлении гипотонических, гипертонических и изотонических растворов лекарственных веществ.

**Криометрический метод** широко используется для определения молекулярной массы различных биологических жидкостей. Впервые молекулярная масса крови была определена этим методом. Криометрическим методом можно определить различные характеристики осмотических свойств растворов: осмотическую концентрацию, осмотическое давление и другие. Особенно важно то, что криометрический метод позволяет анализировать лекарственные препараты на суммарное содержание примесей и тем самым идентифицировать их как фармацевтически пригодные.

Физико-химические свойства растворов отличаются от чистых

растворителей. В свою очередь, свойства разбавленных растворов, такие как осмотическое давление пара над растворителем, температура кипения, температура кристаллизации значительно отличаются от тех же свойств растворов более высокой концентрации.

В разбавленных растворах относительная доля сольватированного растворителя невелика, образовании таких растворов сопровождается небольшими тепловыми эффектами, поэтому свойства их можно считать мало зависящими от природы растворяемого вещества. Концентрированные растворы имеют свои закономерности, точно также как разный поход должен быть при изучении свойств растворов электролитов и неэлектролитов.

Свойства растворов, которые не зависят от природы растворенного вещества, а определяются числом частиц в растворе называются коллигативными свойствами. К ним относят понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора и явление осмоса.

### **ПОНИЖЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА РАСТВОРИТЕЛЯ НАД РАСТВОРОМ.**

Давление пара растворов ниже давления пара чистых растворителей при той же температуре. Понижение давления пара объясняется тем, что поверхность раствора частично занята сольватированными молекулами растворенного вещества, за счет чего уменьшается молярная доля самого растворителя, а следовательно и давление его насыщенного пара над раствором. Насыщенным называется пар, находящийся в равновесии с жидкостью или твердым телом.

Согласно закону Рауля давление насыщенного пара растворителя над разбавленным раствором равно:

$$P_A = P_A^0 X_A \quad (1), \text{ где}$$

$P_A$  – давление насыщенного пара над раствором;

$P_A^0$  – давление насыщенного пара над чистым растворителем;

$X_A$  – молярная доля растворителя в растворе.

Для раствора, состоящего из двух компонентов А и В, сумма молярных долей равна

$$X_A + X_B = 1$$

Следовательно,  $X_A = 1 - X_B$

Подставив это выражение в (1), получают

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = X_B, \text{ или } \frac{\Delta P}{P_A^0} = X_B \quad (2)$$

Выражение (2) называют второй формой закона Рауля: относительное понижение давления ( $\frac{\Delta P}{P^0}$ ) насыщенного пара растворителя над разбавленным раствором нелетучего вещества равно молярной доле растворенного вещества.

Молярная доля растворенного вещества определяется следующим соотношением:

$$X_B = \frac{n_B}{n_B + n_A}$$

$n_B$  – число молей растворенного вещества,

$n_A$  – число молей растворителя.

При значительном разведении раствора, когда  $n_A \gg n_B$ , можно пренебречь в знаменателе величиной  $n_B$  и тогда

$$\frac{\Delta P}{P_A^0} = \frac{n_B}{n_A} = \frac{m_B \cdot M_A}{m_A \cdot M_B} \quad (2a)$$

Уравнение (2a) можно использовать для определения молярной массы растворенного вещества.

$$M_B = \frac{P_A^0 \cdot m_B \cdot M_A}{m_A \cdot \Delta P}, \text{ где}$$

$m_A$  – масса растворителя

$m_B$  – масса растворенного вещества

$M_A$  – молярная масса растворителя

$M_B$  – молярная масса растворенного вещества

Растворы, подчиняющиеся закону Рауля, получили название идеальных растворов. Таких растворов очень мало, однако в разбавленных растворах отклонение от законов Рауля незначительны и ими можно пренебречь и считать такие растворы идеальными.

Разность давления пара над раствором и растворителем невелика и неудобна для экспериментальных определений с большой точностью. Гораздо легче измерить другие величины, находящиеся в зависимости от понижения давления пара, как, например, изменение температуры кипения и замерзания раствора по сравнению с соответствующими величинами для чистого растворителя.

### **ПОВЫШЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ РАСТВОРОВ.**

Кипение представляет собой фазовый переход, при котором происходит превращение жидкости в пар. Температурой кипения жидкости называют ту температуру, при которой давление насыщенного пара над данной жидкостью равна внешнему. 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 сосуществовать в течение длительного времени.

$$\Delta T_{\text{кин}} = E \cdot C_B, \text{ где}$$

$E$  – коэффициент пропорциональности, численно равный повышению температуры кипения раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества в 1000г растворителя, при условии, что раствор этой концентрации обладает свойствами идеального. Такое повышение температуры кипения называется молярным или эбуллиоскопической постоянной.

Величина  $E$  зависит только от свойств растворителя и может быть найдена либо опытным путем, либо рассчитана по термодинамическому

соотношению

$\delta$ , где

$T$  – температура кипения чистого растворителя по аб. шкале

$l$  – удельная теплота испарения растворителя

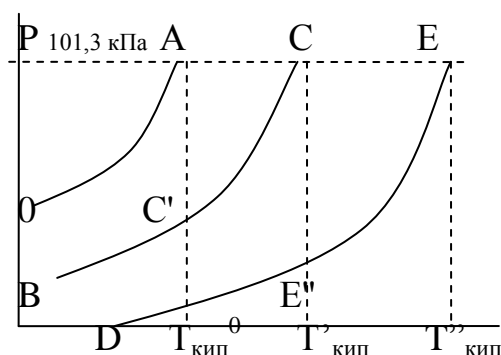
$R$  – универсальная газовая постоянная

$C_B$  – концентрация раствора, выражаемая обычно в молях растворенного вещества на 1000 г растворителя.

Если  $M_B$  – молярная масса растворенного вещества,  $m_B$  – его масса (в г), а  $m_A$  – масса растворителя в граммах, то  $C_B$  будет определяться следующим соотношением

$$C_B = \frac{m_B \cdot 1000}{M_B \cdot m_A}$$

Рассмотрим зависимость давления пара растворителя над чистым растворителем (0A) и над разбавленными растворами разной концентрации нелетучего вещества (BC и DE) от температуры (рис.1)



Температуры, при которых изобара, равная атмосферному давлению (101,3 кПа), пересечет кривые 0A, BC и DE, будут температурами кипения соответствующих жидкостей при этом давлении. Для растворов эти температуры ( $T'_{кип}$  и  $T''_{кип}$ ) являются более высокими, чем для чистого растворителя ( $T_{кип}^0$ ) и разность между ними

$$\Delta T_{кип} = T_{кип} - T_{кип}^0$$

будет тем большей, чем выше концентрация раствора. Для бесконечно разбавленных растворов бесконечно малые участки кривых CC', EE' можно

считать прямолинейным. Тогда из подобия треугольников АСС', АЕЕ' вытекает, что повышение температуры кипения пропорционально понижению давления насыщенного пара и, следовательно, повышение температуры кипения пропорционально концентрации.

Определив опытным путем повышение температуры кипения раствора, можно вычислить молярную массу вещества

$$M_B = E \frac{m_B \cdot 1000}{m_A \Delta T_{\text{кип}}}$$

Этот метод определения молекулярных масс носит название эбуллиоскопического.

## **ПОНИЖЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРУ ЗАМЕРЗАНИЯ РАСТВОРОВ.**

Замерзание представляет собой фазовый переход, при котором происходит превращение жидкости в твердое вещество. Температурой замерзания (кристаллизации) жидкости 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 скорость кристаллизации равна скорости плавления и обе эти фазы могут сосуществовать в течение длительного времени.

Еще М.В. Ломоносов заметил, что разбавленный раствор замерзает при температуре более низкой, чем чистый растворитель. Так, морская вода замерзает не при 273 К, а при несколько более низкой температуре. Многочисленные эксперименты показали, что такое изменение температуры замерзания раствора можно рассматривать как общее правило.

Процессы замерзания и кипения были детально изучены Раулем и представлены в виде закона, который в последствии был назван вторым законом Рауля.

рассмотрим простейший вывод этого закона. На рис.2 показана

диаграмма, выражающая зависимость давления насыщенного пара от температуры над чистым растворителем и над раствором.

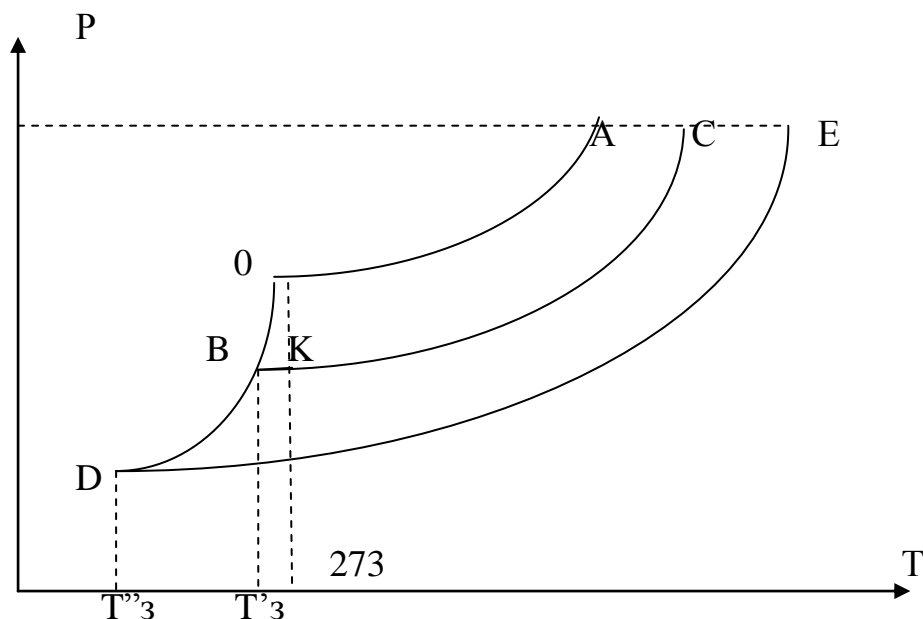


рис. 2

Кривая 0A – зависимость давления насыщенного пара чистой воды от температуры.

Кривая BC, DE – зависимость давления насыщенного пара воды над растворами с различными концентрациями растворенного вещества

0D – выражает температурную зависимость давления насыщенного пара воды над льдом.

Из рис.2 видно, что давление пара над раствором при 273 К ниже, чем над водой, но оно не равно давлению пара над льдом при той же температуре. Лишь при температуре ниже 273 К ( $T'_3$ ) давление пара над раствором уменьшается настолько, что становится равным давлению пара над льдом. Этому соответствует точка В. При более высоких концентрациях раствора кривые, выражающие зависимость давления пара воды над раствором от температуры, располагаются ниже кривой BC, но параллельно ей.

Введем следующие обозначения:

$P_A^0$  – давление пара над чистым растворителем при 273 К

$P_A$  – давление пара над раствором при температуре его замерзания  $T'_3$

Далее из точки В параллельно оси абсцисс проведем линию до пересечения с перпендикуляром опущенным из точки О. Пересечение этих прямых обозначим точкой К.

Из прямоугольного треугольника ВОК определяем

$$\frac{OK}{BK} = \operatorname{tg} \alpha$$

Из рисунка 2 видно, что  $OK = P_A^0 - P_A$ ,  $BK = T_3^0 - T'_3 = \Delta T_3$ , где  $\Delta T_3$  – понижение температуры замерзания раствора.

Подставляя эти значения в выше записанное уравнение, получим

$$\frac{P_A^0 - P_A}{\Delta T_3} = \operatorname{tg} \alpha$$

откуда

$$\Delta T_3 = \frac{P_A^0 - P_A}{\operatorname{tg} \alpha} \quad (3)$$

Из первого закона Рауля для сильно разбавленных растворов имеем

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = \frac{n_B}{n_A}$$

откуда

$$P_A^0 - P_A = P_A^0 \frac{n_B}{n_A} \quad \text{и} \quad \Delta T_3 = P_A^0 \frac{n_B}{n_A} \cdot \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha} \quad (4)$$

где  $n_A$ ,  $n_B$ ,  $m_A$  сохраняют ранее присвоенные обозначения (см. выше). Если через  $M_A^0$  обозначить молярную массу растворителя, то

$$n_A = \frac{m_A}{M_A^0}$$

При подстановке этого выражения в уравнение (4) получим

$$\Delta T_3 = \frac{P_A^0 \cdot M_A^0 \cdot n_B}{m_A} \cdot \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha}$$



Умножим и разделим правую часть этого выражения на 1000, тогда

$$\Delta T_3 = \frac{P_A^0 \cdot M_A}{1000 \cdot \operatorname{tg} \alpha} \cdot \frac{1000 n_B}{m_A} \quad (5)$$

Объединим все постоянные величины в уравнении (5) в одну постоянную  $K$  ( $K = \frac{P_A^0 \cdot M_A}{1000 \cdot \operatorname{tg} \alpha}$ ), получим следующее выражение

$$\Delta T_3 = K \frac{1000 n_B}{m_A} \quad (6)$$

Выражение  $\frac{1000 n_B}{m_A}$  представляет собой моляльность раствора  $C_B$ .

Подставив это выражение в уравнение (6), получим окончательное уравнение.

$$\Delta T_3 = K \cdot C_B \quad (7)$$

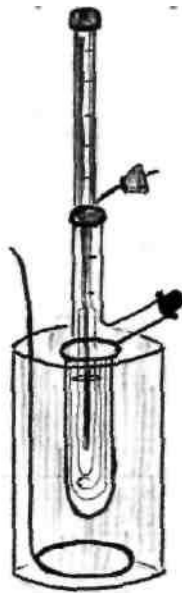
**Это и есть математическое выражение второго закона Рауля: понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения растворов прямо пропорционально его моляльной концентрации.**

Коэффициент  $K$  в уравнении (7) носит название криоскопической постоянной, показывает молярное понижение температуры замерзания раствора, является индивидуальной характеристикой растворителя ( $K_{H_2O} = 1,86^\circ$ ) и имеет ту же размерность, что и  $E$  ( $K^\circ \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$ )

Метод исследования, основанный на измерении понижения температуры замерзания растворов, называется криоскопическим. Он также, как и эбуллиоскопический позволяет вычислить молярную массу растворенного вещества

$$M_B = K \frac{m_B \cdot 1000}{m_A \cdot \Delta T_3}$$

На рис.3 изображен прибор, предназначенный для измерения температуры замерзания растворов.



## ОСМОС И ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ.

Весьма важным в биологическом отношении свойством растворов является осмос.

В природе часто растворы отделяются от растворителя мембранами, проницаемыми лишь для частиц растворителя. В этом случае растворенное вещество диффундировать в растворитель не может, и будет наблюдаться только переход растворителя в в раствор, т.е. растворитель будет перемещаться в обоих направлениях, но все же в раствор его будет переходить немного больше, чем в обратном направлении.

Механизм осмоса легко представить на основе изотермической перегонки. Пусть полупроницаемая мембрана, имеющая микропоры, разделяет растворитель и раствор с концентрацией  $C_v$  (рис.4)

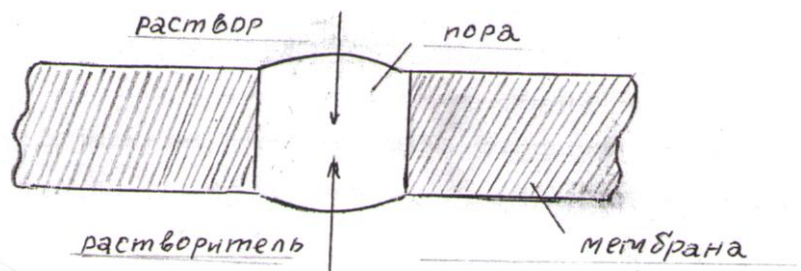


рис.4

В пору, ограниченную с одной стороны растворителем, а с другой раствором, идет испарение. Вследствие повышения по закону Рауля упругости насыщенного пара со стороны растворителя из парообразной фазы концентрируется, переходя в раствор.

В результате осмоса увеличивается объем раствора, и его концентрация постепенно снижается; проникающий через мембрану в раствор растворитель увеличивает столб жидкости  $h$  и, следовательно, повышает гидростатическое давление (см. рис.5). Одновременно будет возрастать число молекул растворителя, перемещающихся через мембрану в обратном направлении, т.е. из раствора в растворитель. постепенно гидростатическое давление и разбавление раствора достигнут величин, при которых количество молекул растворителя, перемещающихся в обоих направлениях, уравнивается и наступит осмотическое равновесие. Развившееся в результате осмоса избыточное гидростатическое давление, измеряемое столбом раствора высотой  $h$ , при котором устанавливается осмотическое равновесие, называют осмотическим давлением.

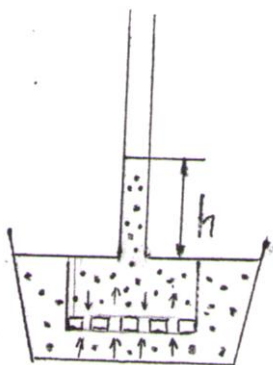


рис. 5

Полупроницаемыми для многих растворов являются мембраны из коллодия, целлофана, железистосинеродистой меди и др.

## **ЗАКОНЫ ОСМОТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ.**

Изучение законов осмотического давления выявило их полную аналогию с газовыми законами. Для разбавленных растворов неэлектролитов

их можно сформулировать так:

при постоянной температуре осмотическое давление прямо пропорционально молярной концентрации растворенного вещества (аналогия с законом Бойля-Мариотта):

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{C_1}{C_2}$$

при постоянной молярной концентрации осмотическое давление прямо пропорционально абсолютной температуре (аналогия с законом Гей-Люссака):

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Из двух этих законов следует, что при одинаковых молярных концентрациях и температуре растворы разных неэлектролитов создают одинаковое осмотическое давление, т.е. эквимольные растворы неэлектролитов изотоничны (аналогия с законом Авогадро).

Вант-Гоффом был предложен объединенный закон для осмотического давления в растворах (аналогично объединенного газовому закону Менделеева-Клайперона): Осмотическое давление разбавленных растворов неэлектролитов прямо пропорционально молярной концентрации, коэффициенту пропорциональности и абсолютной температуре:

так как  $c=n/V$ , где  $n$  – число молей неэлектролита, а  $V$  – объем раствора, то  $\pi = \frac{n}{V}RT$ , или  $\pi V = nRT$

## **БИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ОСМОТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ**

Осмоз имеет большое значение для растительных и животных организмов, способствуя достаточному оводнению клеток и межклеточных структур. Возникающее при этом осмотическое давление обуславливает тургор клеток.

Каждая живая клетка имеет оболочку или поверхностный слой

протоплазмы, обладающие свойством полупроницаемости. Помещая животные или растительные клетки в дистиллированную воду, можно наблюдать перемещение воды внутрь клеток, что ведет к их набуханию, а затем к разрыву оболочек и вытеканию клеточного содержимого. Подобное разрушение клеток путем разрыва их оболочек (или поверхностных слоев протоплазмы) называют лизисом, а в случае эритроцитов – гемолизом.

В крепких растворах солей отмечается, наоборот, сморщивание клеток (плазмолиз), обусловленное потерей воды, перемещающейся из них в более концентрированный внешний раствор.

Растворы с осмотическим давлением, равным давлению раствора, взятого за стандарт, называются изотоническими (изоспо-гречески равный). Растворы с осмотическим давлением более высоким, чем в стандарте, называются – гипертоническими, с меньшим давлением – гипотоническими.

Осмотическое давление биологических жидкостей в различных организмах неодинаково: так, осмотическое давление крови у лягушек несколько ниже, чем у человека, а у некоторых морских животных, обитающих в воде со значительным содержанием солей, оно выше. У растений, а также у многих морских животных и акул рыб осмотическое давление тканевых жидкостей в определенной степени меняется в зависимости от осмотического давления внешней среды.

Более высокоорганизованные животные имеют постоянное осмотическое давление крови, независящее от внешней среды. Постоянство этого показателя называют изоосмией. Нарушение изоосмии оказывается губительным для организма гораздо раньше, чем наступает плазмолиз или лизис клеток. Понижение осмотического давления введением больших избытков воды или в результате интенсивной потери солей, например с потом, вызывает рвоту, судороги, затемнение сознания и т.п., вплоть до гибели организма. Повышение же осмотического давления путем введения больших количеств воды. Вода скапливается в тех тканях, в которых откладывается избыточное количество солей, что вызывает их отеки (в

первую очередь подкожной клетчатки); в то же время обезвоживание слизистых оболочек обуславливает чувство жажды, нарушает нормальную деятельность нервной системы и других жизненно важных органов.

В организм человека и животных можно вводить в больших количествах только изотонические растворы. Такие растворы вводят больным после тяжелых операций для возмещения потерь жидкости с кровью. При хирургических операциях извлеченные из брюшной полости петли кишок предохраняют от высыхания, обкладывая их марлевыми салфетками, смоченными физиологическим раствором.

В клинической практике применяются гипертонические растворы. небольшое количество их вводят внутривенно, например при глаукоме, характеризующейся повышенным внутриглазным давлением, чтобы «оттянуть» избыточное количество влаги из передней камеры глаза.

В хирургии широко применяют гипертонические повязки, представляющие собой марлевые полоски, смоченные в гипертонических растворах  $\text{NaCl}$  и введенные в гнойные раны; согласно законам осмоса ток раневой жидкости направляется по марле наружу, что способствует постоянному очищению раны от гноя, микроорганизмов, продуктов распада и пр.

Используемые в качестве слабительных средств плохо всасывающиеся в желудочно-кишечном тракте соли  $\text{MgSO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  применяют также в виде гипертонических растворов. Это вызывает переход больших количеств воды из слизистой оболочки в просвет кишечника, что способствует послабляющему действию сульфатов.

Создание изоосмической (изотонической) среды совершенно необходимо при экспериментальных исследованиях на выделенных из организма органах и тканях.

## **КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.**

Растворам электролитов присущи все основные свойства растворов неэлектролитов. Однако, в растворах электролитов отсутствует та пропорциональность между молярной концентрацией и осмотическим давлением, повышением температуры кипения и т.п., которая была установлена для растворов неэлектролитов.

В растворах электролитов осмотическое давление и температура кипения выше, а температура замерзания ниже, чем следовало бы ожидать исходя из молярной концентрации. Причина этих отклонений заключается в диссоциации электролитов, в результате чего в растворах оказывается большее число кинетически активных частиц (сумма молекул и ионов), чем в эквимольных растворах неэлектролитов.

Чтобы законы, применяемые для электролитов, можно было использовать и для растворов неэлектролитов, Вант-Гофф ввел поправку – коэффициент  $i$ . Коэффициент Вант-Гоффа показывает, во сколько раз истинная концентрация кинетически активных частиц  $i$ , следовательно, осмотическое давление, понижение температуры замерзания, понижение давления пара, повышение температуры кипения в растворе электролита больше, чем в эквимольном растворе неэлектролита:

$$i = \frac{c_{эл}}{c_{неэл}} = \frac{\pi_{эл}}{\pi_{неэл}} = \frac{\Delta T_{з.эл.}}{\Delta T_{з.неэл.}} = \frac{\Delta T_{кин.эл.}}{\Delta T_{кин.неэл.}} = \frac{\Delta P_{эл}}{\Delta P_{неэл}}$$

Величина связана со степенью диссоциации электролита следующим соотношением:

$$\alpha = \frac{i - 1}{\nu - 1}$$

$\nu$  – количество ионов, на которое диссоциирует одна молекула электролита.

Используя коэффициент  $i$ , можно применять закон Рауля, его следствия и законы осмотического давления к растворам электролитов:

$$\frac{\Delta P}{P_A^0} = \frac{in_B}{in_B + n_A}$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = iC_B E$$

$$\Delta T_3 = iC_B K$$

$$\pi = iC_B RT$$

При одинаковой температуре растворы электролитов, содержащие равные количества частиц (молекул и ионов) в единице объема растворителя, изотоничны. Из двух растворов электролитов с одинаковой молярной концентрацией осмотическое давление будет выше в растворе электролита с более высокой степенью диссоциации. При одинаковой степени диссоциации в растворе электролита, диссоциирующего на большее число ионов, осмотическое давление будет выше.

Изучение коллигативных свойств разбавленных растворов электролитов и неэлектролитов привело к формированию физической теории растворов.