



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Кафедра биологии растений и химии

ГИДРОХИМИЯ

Теоретический раздел

Лекция

Водные растворы и их коллигативные свойства



ЛЕКЦИЯ № 3.

Водные растворы и их коллигативные свойства.

План:

1. Основные понятия. Растворимость.
2. Термодинамика процесса растворения.
3. Количественный состав растворов. Типы концентраций.
4. Коллигативные свойства.

1. Основные понятия. Растворимость

В основной реакции в природе происходят в растворах, которые имеют различный состав и структуру. Растворы являются особым видом смесей химических веществ. Основные признаки растворов – это однородность и устойчивость во времени.

Истинные растворы – гомогенные, термодинамические, устойчивые системы, которые состоят из растворённого вещества и растворителя, а также продуктов их взаимодействия. Раствор всегда состоит из 2-х и более компонентов.

Растворитель – это компонент, фазовое состояние которого не изменяется при растворении. Основным растворителем – это вода.

По отношению к воде различают гидрофильные и гидрофобные вещества.

По агрегатному состоянию растворы классифицируются на:

- газообразные;
- жидкие;
- твёрдые.

По качественному составу растворы подразделяются на:

- концентрированные, разбавленные;
- насыщенные –равновесные, термодинамические, малоустойчивые системы, характеризующиеся максимальным (предельным) растворением вещества без образования осадка;
- перенасыщенные (растворённое вещество выпадает в осадок);
- ненасыщенные (вещество ещё может раствориться).

Растворимость – это способность веществ растворяться друг в друге, количественно характеризуется коэффициентом растворимости (k или p) – это масса растворённого вещества, приходящаяся на 100 или 1000г растворителя, в насыщенном растворе при определённой температуре.

Растворение начинается с того, что молекулы растворителя «прокладывают себе путь» между молекулами растворяемого вещества. Это может происходить только в том случае, если силы притяжения между молекулами растворителя, с одной стороны, растворителя и растворяемого вещества – с другой, примерно одинаковы. Отсюда следует правило растворимости: *подобное растворяется в подобном* (имеется



в виду «подобное» по полярности). Вода и бензин не смешиваются, поскольку полярные молекулы воды сильно притягиваются друг к другу, и молекулы углеводорода не могут проникнуть между ними. В то же время бензин легко смешивается с тетрахлоридом углерода, причем и тот, и другой служат хорошими растворителями для многих нерастворимых в воде неполярных веществ, таких, как жиры или парафины. Вода, в свою очередь, растворяет большинство ионных веществ, например, поваренную соль или питьевую соду (гидрокарбонат натрия NaHCO_3), а также полярные неионные соединения, такие, как спирт, сахар (молекула которого содержит множество ОН-групп), крахмал и витамин С. Ни одно из этих веществ не растворяется ни в бензине, ни в других углеводородах.

При растворении ионных соединений в воде или других полярных растворителях ионы «вытягиваются» из кристаллической решетки силами притяжения молекул растворителя, при этом они сольватируются, т.е. более или менее прочно связываются с молекулами растворителя (в уравнении это не отражено), так что, например, ионы натрия находятся в виде $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_x$. Хорошо растворимый в воде газ хлороводород тоже диссоциирует на ионы водорода и хлорид-ионы.

Молекулы воды притягивают ионы водорода, и образуются ионы гидроксония H_3O^+ . Менее полярные соединения (спирты или сахара и т.п.) в воде почти не диссоциируют. Иногда вещество начинает растворяться в результате химической реакции, которая изменяет его свойства. Так, мрамор (или известняк CaCO_3) в чистой воде практически нерастворим, но растворяется в воде подкисленной.

Молекулы некоторых твердых веществ настолько прочно связаны друг с другом, что эти вещества не растворяются ни в одном растворителе, за исключением тех, с которыми взаимодействуют химически. В качестве примеров можно привести алмаз, графит, стекло и песок.

Растворимость жидкостей и твердых веществ обычно увеличивается при повышении температуры, поскольку при этом возрастает энергия движения (кинетическая энергия) молекул и уменьшается их взаимное притяжение. Изменение давления мало влияет на растворимость, так как объем при растворении меняется незначительно. Гораздо больше давление влияет на растворимость газов. Газ лучше растворяется при увеличении давления, под действием которого часть его молекул переходит в раствор. При повышении температуры растворимость газов снижается — кинетическая энергия молекул возрастает, они быстрее движутся и легче «вырываются» из растворителя.

2. Термодинамика процесса растворения

Процесс растворения связан с диффузией, т.е. с самопроизвольным распределением частиц одного вещества между частицами другого. В результате изменения структуры компонентов при переходе из индивидуального состояния в раствор, а



также в результате происходящих при этом взаимодействий изменяются свойства системы. На это указывает, в частности, наличие тепловых (ΔH) и объемных (ΔV) эффектов при растворении.

Растворение можно рассматривать как совокупность физических и химических явлений, разделяя его на три процесса:

а) разрушение химических и межмолекулярных связей в растворяющихся газах, жидкостях или твердых веществах, требующее затраты энергии и происходящее с увеличением беспорядка ($\Delta H_1 > 0$, $\Delta S > 0$); этот процесс называется фазовым переходом;

б) химическое взаимодействие растворителя с растворяющимся веществом с образованием новых соединений – сольватов (или гидратов) – и сопровождающееся выделением энергии и уменьшением беспорядка ($\Delta H_2 < 0$, $\Delta S < 0$); этот процесс называется гидратацией;

в) самопроизвольное перемешивание раствора и равномерное распределение сольватов (гидратов) в растворителе, связанное с диффузией и требующее затраты энергии ($\Delta H_3 > 0$, $\Delta S > 0$); этот процесс называется диффузией.

Суммарная энтальпия процесса растворения ($\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$) может быть положительной (эндотермическое растворение) и отрицательной (экзотермическое растворение), причём ΔH_3 обычно значительно меньше других эффектов; энтропия также может возрастать или уменьшаться.

Таким образом, процесс растворения можно записать:

Растворяемое вещество + растворитель \leftrightarrow вещество в растворе $\pm Q$.

Растворение - самопроизвольный процесс, поэтому $\Delta G_{\text{растворения}} < 0$. Величина и знак $\Delta G_{\text{растворения}}$ определяются энтропийным и энтальпийным факторами:

$$\Delta G_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{растворения}} - T \Delta S_{\text{растворения}}$$

Энтальпию растворения кристаллического вещества ионного типа можно рассматривать как сумму энтальпии фазового перехода (ф.п.) и энтальпии сольватации (если растворитель вода, то энтальпии гидратации): $\Delta H_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{ф.п.}} + \Delta H_{\text{гидр.}}$, где $\Delta H_{\text{растворения}}$ - изменение энтальпии при образовании бесконечно разбавленного раствора из ионного кристалла и растворителя; $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ - изменение энтальпии при взаимном удалении ионов в процессе разрушения кристаллической решетки соли; $\Delta H_{\text{гидр.}}$ - изменение энтальпии при гидратации стехиометрической смеси положительных и отрицательных ионов.

Борьба двух вкладов в последнем приведенном уравнении определяет знак теплового эффекта растворения соли (экзотермический или эндотермический), так как $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ - большая эндотермическая величина ($\Delta H_{\text{ф.п.}} > 0$), а $\Delta H_{\text{гидр.}}$ - близкая к ней по абсолютному значению экзотермическая величина ($\Delta H_{\text{гидр.}} < 0$).

Таким образом:

а) если $|\Delta H_{\text{ф.п.}}| > |\Delta H_{\text{гидр.}}|$, то $\Delta H_{\text{растворения}} > 0$, процесс эндотермический;

б) если $|\Delta H_{\text{ф.п.}}| < |\Delta H_{\text{гидр.}}|$, то $\Delta H_{\text{растворения}} < 0$, процесс экзотермический.



Процесс растворения зависит и от энтропийного фактора: $\Delta S_{\text{растворения}} = \Delta S_{\text{ф.п.}} + \Delta S_{\text{гидр.}}$

При растворении твердых веществ $\Delta S_{\text{ф.п.}} > 0$. Гидратация означает упорядочение состояния системы (происходит уменьшение числа частиц) и в этом случае $\Delta S_{\text{гидр.}} < 0$. Однако, по абсолютной величине $\Delta S_{\text{гидр.}}$ невелико, то есть $|\Delta S_{\text{ф.п.}}| > |\Delta S_{\text{гидр.}}|$, поэтому, растворение твердых веществ всегда сопровождается возрастанием энтропии раствора.

Процесс растворения газа в жидкости, как правило, экзотермический ($\Delta H_{\text{растворения}} < 0$). Эта общая закономерность для растворов газов в жидкостях имеет, однако, некоторые исключения. Так, растворимость благородных газов в жидких углеводородах возрастает при повышении температуры. Процесс образования насыщенного раствора в данном случае - эндотермический.

С точки зрения термодинамики все растворы можно разделить условно на две группы: идеальные и неидеальные (реальные) растворы. Идеальные растворы — это такие растворы, у которых отсутствуют все виды взаимодействий между частицами растворенного вещества и частицами растворителя. Для идеальных растворов

$\Delta H_{\text{растворения}} = 0$, т.к. $\Delta G_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{растворения}} - T\Delta S_{\text{растворения}}$ и

$\Delta H_{\text{растворения}} = 0$, то $\Delta G_{\text{растворения}} = -T\Delta S_{\text{растворения}}$.

Так как, $\Delta G_{\text{растворения}} < 0$, то единственная движущая сила образования идеального раствора – увеличение энтропии. Идеальных растворов в природе нет. Но по свойствам к ним приближаются реальные, сильно разбавленные растворы, в которых взаимодействие между частицами становится настолько малым, что его можно не учитывать.

Обычно свойства разбавленных растворов делят на две группы. К первой относятся свойства, не зависящие для данного растворителя от природы растворенного вещества, а зависящие от числа растворенных частиц. Эти свойства называются коллигативными.

К коллигативным свойствам относятся: осмотическое давление, понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, понижение температуры замерзания растворов по сравнению с чистым растворителем, повышением температуры кипения растворов по сравнению с чистым растворителем. Следует иметь в виду, что при одной и той же концентрации растворов электролита и неэлектролита, общее число частиц в растворе электролита будет больше с учетом процесса диссоциации.

Ко второй группе относятся свойства, зависящие от природы растворенного вещества. Это электрическая проводимость, оптические (поглощение, преломление и т.д.) объемные и другие свойства.

Растворимость карбонатов зависит от парциального давления CO_2 , pH, а также, как и растворимость всех других минералов, от температуры и ионной силы раствора. Отмеченные особенности взаимодействия воды с карбонатами, высокие скоро-



сти растворения карбонатов в природных условиях, их широкое распространение в земной коре (известняки, карбонатный цемент в терригенных породах) и наличие других веществ, поставляющих в воду те же соединения (алюмосиликаты, органическое вещество), что и карбонаты, определяют как быстрое насыщение подземных вод карбонатами, так и быстрое нарушение этого равновесия при изменении параметров среды. Практически в земной коре постоянно происходит либо растворение, либо осаждение карбонатов. Этот факт необходимо учитывать при анализе условий формирования конкретного типа вод.

Конгруэнтное растворение характерно и для некоторых силикатов (кварц, оливин и др.). Но имеются и отличия: с участием в реакции кремнезема образуются труднорастворимые соединения. Поэтому при растворении силикатов (кроме кварца) всегда происходит образование какой-либо вторичной твердой фазы, а раствор оказывается не насыщенным исходным минералом, но пересыщенным теми или иными вторичными минеральными новообразованиями. Поэтому растворение силикатов только на начальных стадиях взаимодействия с водой носит конгруэнтный характер, который постепенно, по мере насыщения раствора химическими компонентами, переходит в инконгруэнтный. В этом важное отличие растворения силикатов от других рассмотренных выше минеральных форм.

Растворение алюмосиликатов, которые широко представлены в терригенных и вулканогенно-осадочных отложениях, является *инконгруэнтным*. При гидролизе алюмосиликатов ионы водорода связываются вторичными (глинистыми) минералами, а подвижные катионы и гидроксильная группа ОН- концентрируются в водном растворе.

Невысокой растворимостью характеризуются глины. Это объясняется следующими причинами: глинистые минералы связывают в своей решетке большое количество межслоевой воды, которая защищает их кристаллическую решетку от разрушающего воздействия агрессивных гравитационных вод; благодаря своей тонкозернистости и наличию связанных вод глинистые минералы обладают низкой степенью проницаемости; глинистые минералы являются исключительно труднорастворимыми; глинистые минералы имеют широкое поле устойчивости, поэтому даже при значительном изменении активности ионов ведущих элементов в растворе они не всегда будут разрушаться.

Растворимость твердых веществ в воде зависит не только от их химической природы, но и от температуры, давления, измельченности (дисперсности) и от наличия в воде газов и примесей.

3. Количественный состав растворов. Типы концентраций

Свойства растворов определяются качественным и количественным составом раствора. Содержание компонентов в растворе может непрерывно изменяться в не-



которых пределах. Количественной характеристикой растворов является концентрация.

Концентрация – это количество растворенного вещества, содержащееся в единице массы или объеме раствора. Ее можно выразить в таких единицах, как, например, г/л (число граммов вещества в литре раствора).

Массовая доля вещества (ω) – отношение массы данного вещества $m(x)$ в растворе к массе всего раствора $m(p-ра)$: $\omega(x) = m(x)/m(p-ра)$. Массовая доля – безразмерная величина. Ее выражают в долях от единицы или в процентах.

Объёмная доля вещества (φ) выражается в долях единицы или % и численно равна отношению объёма жидкого или газообразного вещества к общему объёму раствора или смеси. $\varphi(x) = V(x)/V(p-ра)$.

Иногда концентрацию измеряют в процентах. При этом необходимо указывать, какие проценты имеются в виду: весовые или объёмные. Например, 10%-ный раствор спирта в воде – это раствор, содержащий 10 объемов спирта и 90 объемов воды (объёмные проценты 10°), а 10%-ный раствор хлорида натрия в воде – раствор, в котором на 10 массовых единиц вещества приходится 90 массовых единиц воды (массовые проценты).

Молярная доля растворённого вещества (χ) численно равна отношению химического количества растворённого вещества к суммарному числу моль всех компонентов раствора или смеси. $\chi(x) = n(x)/\sum n_i$.

Молярная концентрация $C(x)$ показывает химическое количество растворенного вещества в молях, которое содержится в 1л раствора, и выражается в моль/л:

$C(x) = n(x)/V(p-ра)$. Так, децимолярный (сокращенно 0,1 М) раствор хлорида натрия содержит 0,1 моль (или 5,8443 г) NaCl в 1 л раствора.

Моляльность раствора (b) – это число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя. Так, 0,1-моляльный раствор хлорида натрия в воде содержит 0,1 моль (или 5,8443 г) NaCl в 1000 г H₂O. Эта единица используется реже, чем молярность.

$$b(x) = n(x) \cdot 1000/m(p-ля).$$

Молярная концентрация эквивалента $C(1/z(x))$ (нормальность) показывает химическое количество эквивалента растворенного вещества в молях, которое содержится в 1л раствора, и выражается в моль/л: $C(1/z(x)) = n(1/z(x))/V(p-ра)$. Для систем, в которые входят кислоты, основания и соли, эквивалент – это количество вещества, которое расходуется при взаимодействии с 1 моль ионов водорода H⁺.

4. Коллигативные свойства

Разбавленные растворы характеризуются отсутствием взаимодействия между частицами растворенного вещества. Поэтому свойства разбавленных растворов не зависят от природы растворенного вещества, а зависят только от числа частиц в единице объема раствора, т. е. от их концентрации.



Коллигативными свойствами называются свойства растворов, не зависящие от природы частиц растворенного вещества, а зависящие только от концентрации частиц в растворе.

Коллигативными свойствами разбавленных растворов являются:

- скорость диффузии;
- осмотическое давление;
- давление насыщенного пара растворителя над раствором;
- температура кристаллизации (замерзания) раствора;
- температура кипения раствора.

Очевидно, что если на концентрированный водный раствор какого-нибудь вещества осторожно налить воду так, чтобы не произошло перемешивания, то через некоторое время обязательно произойдет выравнивание концентрации вещества по всему объему системы вследствие диффузии.

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.

Причиной диффузии, с позиции термодинамики, является стремление системы к максимуму энтропии. Несмотря на хаотический характер теплового движения частиц в системе, диффузия частиц как результат этого движения всегда направлена от большей концентрации к меньшей. Направленный характер диффузия имеет до тех пор, пока есть различия в концентрации частиц в отдельных частях системы. 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. Скорость диффузии прямо пропорциональна температуре и разности концентраций по обе стороны поверхности, через которую осуществляется диффузия. В то же время скорость диффузии обратно пропорциональна вязкости среды и размеру частиц.

Осмоз

Рассмотрим случай, когда на пути диффузии частиц растворенного вещества и растворителя находится мембрана с избирательной проницаемостью, через которую свободно проходят молекулы растворителя, а молекулы растворенного вещества практически не проходят. Лучшей избирательной проницаемостью обладают мембраны, изготовленные из природных тканей животного и растительного происхождения (стенки кишок и мочевого пузыря, различные растительные ткани).

Осмозом называется самопроизвольная диффузия молекул растворителя сквозь мембрану с избирательной проницаемостью.



В начальный момент при осмосе скорости диффузии молекул растворителя через мембрану от растворителя к раствору ($v_{р-ля}$) и от раствора к растворителю ($v_{р-ля}$) будут различными ($v_{р-ля} > v_{р-ля}$) вследствие:

- неодинаковой концентрации растворителя в разделенных частях системы, $c^I_{р-ля} > c^II_{р-ля}$;
- большей площади поверхности мембраны, свободной от частиц растворенного вещества со стороны чистого растворителя v , чем со стороны раствора s , где часть поверхности мембраны занята частицами растворенного вещества, т. е. $s^I > s^II$;
- большей подвижности молекул растворителя в чистом растворителе, чем в растворе, где есть межмолекулярное взаимодействие между веществом и растворителем, уменьшающее подвижность молекул растворителя.

Из-за этих различий через некоторое время, вследствие уменьшения разности концентрации растворителя в разделенных частях системы и появления избыточного гидростатического давления со стороны раствора, скорости диффузии растворителя будут изменяться по-разному: $v_{р-ля}$ - уменьшаться, а $v_{р-ля}$ - увеличиваться. Это обстоятельство обязательно приведет к наступлению в системе состояния динамического физико-химического равновесия, характеризующегося равенством скоростей диффузии молекул растворителя через мембрану $v_{р-ля} = v_{р-ля}$. Появляющееся избыточное гидростатическое давление в системе является следствием осмоса, поэтому это давление называется осмотическим.

Осмотическим давлением (π) называют избыточное гидростатическое давление, возникающее в результате осмоса и приводящее к выравниванию скоростей взаимного проникновения молекул растворителя сквозь мембрану с избирательной проницаемостью. В. Пфеффер и Я. Вант-Гофф, изучая количественную зависимость осмотического давления от внешних факторов, установили, что оно подчиняется объединенному газовой

закону Менделеева - Клапейрона: $\pi = cRT$

где c - молярная концентрация вещества в растворе, моль/л.

Из этого уравнения видно, что осмотическое давление не зависит от природы растворенного вещества, а зависит только от числа частиц в растворе и от температуры. Однако это уравнение справедливо только для растворов, в которых отсутствует взаимодействие частиц, т. е. для идеальных растворов. В реальных растворах имеют место межмолекулярные взаимодействия между молекулами вещества и растворителя, которые могут приводить или к диссоциации молекул растворенного вещества на ионы, или к ассоциации молекул растворенного вещества с образованием из них ассоциатов. Диссоциация молекул вещества в водном растворе характерна для электролитов. В результате диссоциации число частиц в растворе увеличивается.

Ассоциация наблюдается, если молекулы вещества лучше взаимодействуют между собой, чем с молекулами растворителя. В результате ассоциации число ча-



стиц в растворе уменьшается. Для учета межмолекулярных взаимодействий в реальных растворах Вант-Гофф предложил использовать *изотонический коэффициент i* . Для молекул растворенного вещества физический смысл изотонического коэффициента:

$$i = \frac{\text{число частиц растворенного вещества}}{\text{число частиц исходного вещества}}$$

Для растворов неэлектролитов, молекулы которых не диссоциируют и мало склонны к ассоциации, $i = 1$.

Для водных растворов электролитов вследствие диссоциации $i > 1$, причем максимальное его значение (i_{\max}) для данного электролита равно числу ионов в его молекуле:

	NaCl	CaCl ₂	Na ₃ PO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃
i_{\max}	2	3	4	5

Для растворов, в которых вещество находится в виде ассоциатов, $i < 1$, что характерно для коллоидных растворов. Для растворов белков и высокомолекулярных веществ величина i зависит от концентрации и природы этих веществ

С учетом межмолекулярных взаимодействий осмотическое давление для реальных растворов равно:

$$\pi = icRT, \text{ причем } \begin{cases} i > 1 & \text{для электролитов} \\ i = 1 & \text{для неэлектролитов} \\ i < 1 & \text{для веществ, склонных к ассоциации} \end{cases}$$

Это уравнение правильно отражает наблюдаемое в эксперименте осмотическое давление растворов с одинаковой массовой долей вещества, но с различной природой и состоянием растворенного вещества в растворе.

При осмосе молекулы растворителя преимущественно движутся через мембрану в том направлении, где концентрация частиц вещества больше, а концентрация растворителя меньше. Другими словами, в результате осмоса происходит всасывание растворителя в ту часть системы, где концентрация частиц вещества больше. Если осмотическое давление у растворов одинаковое, то они называются изотоническими и между ними происходит подлинно равновесный обмен растворителем. В случае контакта двух растворов с разным осмотическим давлением гипертоническим раствором называется тот, у которого осмотическое давление больше, а гипотоническим - раствор с меньшим осмотическим давлением. Гипертонический раствор всасывает растворитель из гипотонического раствора, стремясь выровнять концентрации вещества путем перераспределения растворителя между контактирующими растворами.

Осмотическая ячейка – это система, отделенная от окружающей среды мембраной с избирательной проницаемостью. Все клетки живых существ являются осмотическими ячейками, которые способны всасывать растворитель из окружающей



среды, или, наоборот, его отдавать в зависимости от концентраций растворов, разделенных мембраной.

Эндоосмос – движение растворителя в осмотическую ячейку из окружающей среды. Условие эндоосмоса:

$$c_{\text{нар}} < c_{\text{вн}} (\pi_{\text{нар}} < \pi_{\text{вн}}),$$

где $c_{\text{нар}}$ и $c_{\text{вн}}$ – концентрации вещества в наружном растворе ячейки и во внутреннем растворе;

$\pi_{\text{нар}}$ и $\pi_{\text{вн}}$ – осмотические давления соответствующих растворов.

В результате эндоосмоса вода диффундирует в клетку, происходит набухание ее с появлением напряженного состояния клетки называемого *тургор*. В растительном мире тургор помогает растению сохранять вертикальное положение и определенную форму.

Если разница в концентрациях наружного и внутреннего раствора достаточно велика, а прочность оболочки клетки небольшая, то эндоосмос приводит к разрушению клеточной мембраны и *лизису* клетки. Именно эндоосмос является причиной *гемолиза* эритроцитов крови с выделением гемоглобина в плазму. Эндоосмос происходит, если клетка оказывается в гипотоническом растворе.

Экзоосмос – движение растворителя из осмотической ячейки в окружающую среду. Условие экзоосмоса:

$$c_{\text{нар}} > c_{\text{вн}} (\pi_{\text{нар}} > \pi_{\text{вн}}).$$

В результате экзоосмоса вода диффундирует из клетки в плазму и происходит сжатие и сморщивание оболочки клетки, называемое *плазмолизом*. Экзоосмос имеет место, если клетка оказывается в гипертонической среде. Явление экзоосмоса наблюдается, например, при посыпании ягод или фруктов сахаром, а овощей, мяса или рыбы – солью. При этом происходит консервирование продуктов питания благодаря уничтожению микроорганизмов вследствие их плазмолиза.

Давление насыщенного пара над раствором

Наличие в жидкости небольшой части молекул с высокой энергией и скоростью движения приводит к тому, что те из них, которые находятся на поверхности и движутся вверх, оказываются в состоянии, за счет своей кинетической энергии, преодолеть силы межмолекулярного взаимодействия и выйти за пределы жидкости, перейдя в парообразное состояние. При этом энтропия системы в целом возрастает, что делает процесс испарения, несмотря на его эндотермичность, самопроизвольным. Наряду с испарением происходит обратный процесс конденсация - тоже самопроизвольный, но вследствие экзотермичности. Таким образом, устанавливается динамическое физико-химическое равновесие, при котором число молекул, переходящих в единицу времени с единицы поверхности в пар (скорость испарения $v_{\text{исп}}$) равна числу молекул, возвращающихся из пара в жидкость (скорость конденсации $v_{\text{конд}}$), т. е. $v_{\text{исп}} = v_{\text{конд}}$.



Давление насыщенного пара над чистым растворителем обозначается p^0 . При повышении температуры, согласно принципу Ле Шателье, давление насыщенного пара возрастает. Представим, что в насыщенную систему *жидкость - пар* введено нелетучее вещество, переход которого в паровую фазу исключен. Растворение нелетучего вещества будет затруднять испарение растворителя вследствие:

- уменьшения подвижности молекул растворителя за счет межмолекулярного взаимодействия растворитель - вещество;
- уменьшения поверхности испарения, так как часть поверхности занята молекулами нелетучего вещества;
- уменьшения концентрации молекул растворителя в растворе.

Следовательно, произойдет смещение равновесия в сторону жидкости, а давление насыщенного пара растворителя над раствором (p) всегда будет меньше давления насыщенного пара над чистым растворителем (p^0). Ф. Рауль (1886) сформулировал свой первый закон следующим образом.

При постоянной температуре относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над идеальным раствором нелетучего вещества равно молярной доле растворенного вещества: $(p^0 - p)/p^0 = n/(n + N)$

где N - число молей растворителя в растворе; n - число молей нелетучего вещества. Таким образом, согласно закону Рауля, для идеальных растворов понижение давления насыщенного пара растворителя не зависит от природы растворенного нелетучего вещества. Для реальных растворов, где имеют место межмолекулярные взаимодействия, в это уравнение необходимо ввести изотонический коэффициент:

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = i \frac{n}{n + N}, \quad \text{причем } i > 1 \text{ для электронов; } i = 1 \text{ для неэлектронов } i < 1$$

для веществ, склонных к ассоциации

В соответствии с закономерностями равновесных фазовых превращений понижение давления насыщенных паров растворителя над раствором обязательно должно изменить температуру фазовых переходов для растворов.

Температура кристаллизации (замерзания) раствора, температура кипения раствора.

Любая жидкость при температуре ниже критической может находиться в трёх агрегатных состояниях: твёрдом, жидком и парообразном. Между этими состояниями наблюдаются сложные фазовые равновесия, которые включают обратимые взаимные превращения. Положения этих фазовых равновесий зависит от температуры и внешнего давления. Переходы жидкости в другие фазовые состояния (парообразное и твёрдое) характеризуются соответственно температурами кипения и плавления.

Растворы замерзают при более низкой температуре, чем чистый растворитель. Обозначив температуру замерзания растворителя через t_0 , а раствора через t_0' ,



найдем относительное понижение температуры замерзания раствора $\Delta t_{\text{зам}} = t_0 - t_1$. На основании полученных экспериментальных данных Рауль установил, что понижение температуры замерзания раствора пропорционально его моляльной концентрации: $\Delta t_{\text{зам}} = K \cdot C_m$, где K – криоскопическая постоянная растворителя; C_m – моляльная концентрация раствора, моль/1000г раств-ля.

Криоскопическая константа (K) – величина, показывающая, на сколько градусов одномоляльный раствор данного неэлектролита замерзает ниже, чем чистый растворитель. Криоскопическая постоянная зависит только от природы растворителя и не зависит от природы растворенного вещества. Для воды $K=1,86^{\circ}\text{C}$, для бензола – $5,12^{\circ}\text{C}$, для нитробензола – $6,9^{\circ}\text{C}$ и т. д. Метод, основанный на измерении понижения температуры замерзания растворов, называют криоскопическим методом. Методом криоскопии можно определять молекулярные массы растворенных веществ неэлектролитов.

Из уравнения Рауля следует, что определение молярной массы растворенного вещества (неэлектролита) сводится к определению $t_{\text{зам}}$.

$$\text{Формула } \Delta t = t_0 - t_{\text{зам.р.}} = K \cdot C_m(B) = K \cdot m_v \cdot 1000 / M_v \cdot m_0;$$

где t_0 – температура замерзания чистого растворителя; $t_{\text{зам.р.}}$ – температура замерзания раствора; $C_m(B)$ – моляльность растворенного вещества; m_v – масса растворенного вещества; M_v – молярная масса растворенного вещества; m_0 – масса растворителя; K – криоскопическая постоянная (коэффициент для воды $K=1,86$).

Она находит практическое применение для расчета антифризов, т. е. жидкостей с пониженной точкой замерзания и применяемых в системе охлаждения автомобилей и тракторов. Например, такой антифриз, как 55 %-ный раствор этиленгликоля в воде не замерзает даже при температуре -40°C .

Закон Рауля в виде уравнения справедлив только лишь для растворов неэлектролитов. Однако свойства растворов изменяются прямо пропорционально числу растворенных частиц. Если растворяется электролит, то в результате диссоциации его на ионы общее число частиц в растворе возрастает. В связи с этим в растворах электролитов понижение давления пара, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения больше, чем в растворах неэлектролитов одной и той же моляльной концентрации. Для разбавленных растворов электролитов уравнения принимают вид $\Delta t_{\text{зам}} = i \cdot K \cdot C_m$, где i – изотонический коэффициент Вант-Гоффа. Он показывает, во сколько раз общее число частиц в растворе (ионов и непродиссоциированных молекул) больше первоначального числа молекул электролита, внесенного в раствор. Изотонический коэффициент рассчитывают по формуле $i = t_{\text{эсп}}/t_{\text{теор}}$, где $t_{\text{эсп}}$ – относительное понижение температуры замерзания раствора, полученное экспериментальным путем; $t_{\text{теор}}$ – относительное понижение температуры замерзания раствора, полученное расчетным путем.

Значение минеральных ионов в жизни водных организмов очень многогранно. Одни из них, получивших название биогенов, необходимы растениям для обеспече-



ния процессов биосинтеза. К таким биогенам, лимитирующим рост и развитие гидробионтов, в первую очередь относятся ионы, содержащие азот, фосфор, кремний и железо. Меньшее значение имеют калий и кальций, а также сера и магний. В последнем, кроме животных, огромную потребность испытывают растения, так, как этот элемент совершенно необходим для биосинтеза хлорофилла. Действие солей усиливается с повышением температуры, что связано с возрастанием интенсивности обменных процессов. Роль же кальция, как и анионов карбоната, к тому же, велика для тех живых организмов, которые имеют известковые раковины или скелеты, например, моллюсков и коралловых полипов.

Другое значение минеральных ионов связано с влиянием на солевой состав гидробионтов (диффузия через их наружные покровы). Одной из основных проблем всех водных обитателей, независимо от сложности их организации, является регуляция осмотического давления. Осмотическое давление развивается в результате диффузии молекул воды через полупроницаемую мембрану живых клеток. В его основе лежит свойство мембран избирательно пропускать молекулы одних веществ и задерживать молекулы других. При разной концентрации солей по обе стороны мембраны, например, внутри клетки и вне её, диффузия молекул воды в область большей концентрации солей возрастает. По способности поддерживать на постоянном уровне свое внутреннее осмотическое давление водные живые организмы принято подразделять на пойкилоосмотические и гомойосмотические.

Пойкилоосмотические организмы – это водные организмы, не способные сохранять более или менее постоянное осмотическое давление полостных и тканевых жидкостей при изменении солёности воды. Осмотическое давление внутренней среды у них равно внешнему или немного выше его. Из растений, пойкилоосмотическими организмами являются водоросли. К пойкилоосмотическим животным относятся низшие беспозвоночные, двустворчатые моллюски, многие кольчатые черви, иглокожие и др. Пойкилоосмотические животные не способны поддерживать осмотическое давление ниже, чем во внешней среде. Они могут быть стеногалянными или эвригалянными. У эвригалянных пойкилоосмотических животных внутреннее осмотическое давление изменяется в широких пределах параллельно изменению солёности во внешней среде.

Гомойосмотические организмы – водные организмы, обладающие способностью сохранять более или менее постоянное осмотическое давление полостных и тканевых жидкостей, отличное от осмотического давления во внешней среде. Подавляющее большинство высших водных растений являются гомойосмотическими. Примером гомойосмотических животных являются многие пресноводные беспозвоночные. Они поддерживают осмотическое давление, выводя излишнюю воду из организма с помощью выделительных органов. Другой пример гомойосмотических животных – костистые рыбы; те из них, которые живут в морях, поддерживают более низкое по сравнению с внешней средой осмотическое давление крови и тканевой



жидкости, выделяя через почки относительно небольшое количество мочи, а через жабры – избыточное количество солей; костистые рыбы, обитающие в пресных водах, наоборот, удерживают более высокое по сравнению с внешней средой осмотическое давление, выделяя много мочи, а через жабры поглощая соли. Некоторые животные (например, рачки-бокоплавы) в пределах изменений солёности внешней среды, которые они способны переносить, гомойосмотичны при низкой солёности, но становятся пойкилосмотичными при высокой.

Соленость воды – фактор, ограничивающий распространение многих водных организмов. Целые крупные систематические группы, такие, как бурые водоросли среди растений или иглокожие среди животных, представлены практически исключительно морскими видами. Другие же организмы смогли освоить и пресные воды, для чего выработали целый ряд приспособлений. Так как концентрация растворимых веществ и белков в клетке больше, чем в пресной воде, пресноводные организмы вынуждены проделывать огромную работу по удалению избытка проникающей в их тело воды. Поэтому, например, пресноводные рыбы обладают по сравнению с морскими более сильно развитыми почками, обеспечивающими удаление избытка воды из организма. Моча этих животных содержит меньше солей, чем кровь и тканевые жидкости.

Эти различия в физиологии приводят к тому, что, как правило, вид или популяция может жить либо только в пресной, либо только в морской воде. Поэтому соленые водоемы имеют свою характерную флору и фауну, а пресные водоемы – свою. При изменении солёности воды растительность и животный мир сильно изменяется, что хорошо видно на примере огромного солоноватого озера – Аральского моря. В XX веке, с развитием орошаемого земледелия и уменьшением стока рек Сырдарьи и Амударьи это озеро начало интенсивно высыхать, сокращая свои площадь и объем воды. В результате концентрация солей в воде стала возрастать. Последствия осолонения воды начали сказываться на фауне Аральского моря с середины 1970-х годов, когда солёность воды в море достигла 12–14 ‰. Именно эта солёность в Аральском море является барьером критической солёности, разделяющим два главных типа фаун – пресноводную и морскую. Поэтому повышение солёности воды всего на 2–4 ‰ вызвало кардинальные перестройки в фауне моря. Пресноводные эвригалинные виды и пойкилосмотические акклиматизированные каспийские виды, вымерли, а массовое развитие получили эвригалинные виды морского происхождения и солелюбивые виды материковых вод. Следующее сокращение видового состава наблюдалось при солёности 24–28 ‰, когда выпали солоноватоводные виды и гомойосмотические каспийские виды.

В силу жестких требований к работе выделительной и других систем, для водных организмов обыкновенна специализация к обитанию в воде с определенной солёностью, то есть стеногалинность. Именно стеногалинные формы преобладают, например, среди обитателей Мирового океана. Наименее благоприятны для жизни



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



водоемы с промежуточным уровнем солености. Часто лишь незначительные сдвиги в концентрации солей в воде сказываются на распределении близкородственных видов.

Численность обитателей солоноватых вод очень велика, но их видовой состав беден, поскольку здесь могут жить только эвригалинные виды как пресноводного, так и морского происхождения. Например, озеро с соленостью, изменяющейся от 2 до 7‰, населяют пресноводные рыбы, такие как карп, линь, щука, судак, хорошо переносящие небольшую соленость, и морские, например кефаль, которые терпимо относятся к недостаточной солености.



ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Алекин, О. А. Основы гидрохимии: учеб. пособие / О. А. Алекин. – Л.: Гидрометеиздат, 1970. – 296 с.
2. Никаноров А.М. Гидрохимия: Учебник. А. М. Никаноров. – СПб: Гидрометеиздат, 2001. – 444 с.
3. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: уч. для вузов/ Ю.А. Ершов и др. 6-е изд., стер. М.: Высш. шк., 2007. – 560 с.
4. Привезенцев Ю. А. Практикум по прудовому рыбоводству.- М.: Высшая школа, 1982. – 258 с.

Дополнительная:

5. Баранов И. В. Основы биопродукционной гидрохимии. - М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. - 277 с.
6. Власов Б.П. Антропогенная трансформация озер Беларуси. Минск, 2004. . – 78 с.
7. Зенин А. А., Белоусова И. В. Гидрохимический словарь/ Под ред. А.М. Никанорова. – Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 240 с.
8. Логинов В.Ф., Волчек А.А. Водный баланс речных водосборов Беларуси. Минск: Тонпик, 2006. . – 146 с.
9. Логинов В.Ф. Управление гидрометеорологическими данными. Минск: БГУ, 2002. . – 38 с.
10. Прожорина Т.И. Практикум по курсу "Гидрохимия". Ч.1: Учебно-методическое пособие. - Воронеж: ИПЦ ВГУ, 2007. - 27 с.
11. Прожорина Т.И. Экологическая гидрохимия: Методические указания к лабораторному практикуму. Часть 2. - Воронеж: Изд-во ВГУ, 2007. - 20 с.
12. Слесарев В. И. Химия: основы химии живого: учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2001. – 784 с.
13. Федоров А.А. и др. Методы химического анализа объектов природной среды/ А.А. Федоров, Г.З. Казиев, Г.Д.Казаков. – М.: КолосС, 2008. – 118 с.
14. www.waterandecology.ru

Справочники:

15. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ/ Под ред. Р. Лидина. – М.: КолосС, 2008. – 480 с.
16. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии/ Ю. Ю. Лурье. – М.:Химия, 1971. – 454 с.
17. Справочник по гидрохимии / Под ред. А.М. Никанорова. – Л.: Гидрометеиздат, 1989. – 392 с.
18. Химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие/А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная, И. В. Ковалева, Т. В. Булак.–Минск: ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
19. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.

Автор:

Поддубная Ольга Владимировна