



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



Кафедра биологии растений и химии

ХИМИЯ

**Теоретический раздел
Лекция
Коллигативные свойства растворов**



РАСТВОРЫ: СОСТАВ И ИХ КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА

1. Основные понятия. Растворимость

В основном 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 растворенного вещества и растворителя, а также продуктов их взаимодействия. Раствор всегда состоит из двух и более компонентов.

Растворитель – это компонент, фазовое состояние которого не изменяется при растворении. Основной растворитель – это вода.

По отношению к воде различают гидрофильные и гидрофобные вещества.

По агрегатному состоянию растворы классифицируются на:

- газообразные;
- жидкие;
- твердые.

По качественному составу растворы подразделяются на:

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

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

Взаимная растворимость жидкостей. В зависимости от природы жидкостей могут смешиваться в любых соотношениях (в этом случае говорят о неограниченной взаимной растворимости), быть практически нерастворимыми друг в друге либо обладать ограниченной растворимостью. Рассмотрим последний случай на примере системы анилин – вода. Если смешать примерно равные количества воды и анилина, система будет состоять из двух слоев жидкости; верхний слой – раствор анилина в воде, нижний – раствор воды в анилине. Для каждой температуры оба раствора имеют строго определенный равновесный состав, не зависящий от количества каждого из компонентов. Зависимость концентрации растворов от температуры принято изображать графически с помощью диаграммы взаимной растворимости. Эта диаграмма для системы анилин – вода приведена на рис. 3.1. Область под кривой – это область расслаивания жидкостей. Повышение температуры приводит к увеличению концентрации каждого из растворов (увеличению взаимной растворимости), и при некоторой температуре, называемой критической температурой расслоения ($T_{\text{кр}}$ на рис. 3.1), взаимная растворимость воды и анилина становится неограниченной. Система анилин – вода относится к так называемым системам с верхней критической температурой расслоения; существуют также и системы, для которых повышение температуры приводит к уменьшению взаимной растворимости компонентов.

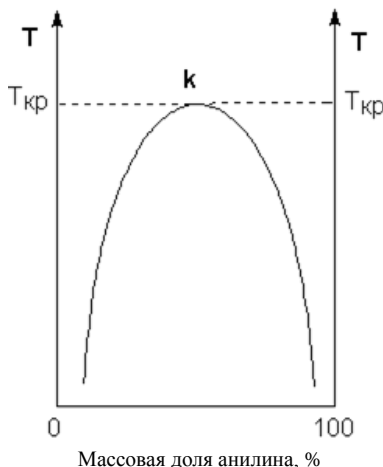


Рис. 3.1. Диаграмма растворимости системы анилин – вода

Растворимость твердых веществ в жидкостях определяется природой вещества и, как правило, существенно зависит от температуры; сведения о растворимости твердых тел целиком основаны на опытных данных. Качественным обобщением экспериментальных данных по растворимости является принцип «подобное в подобном»: полярные растворители хорошо растворяют полярные вещества и плохо – неполярные, и наоборот. 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.

Зависимость растворимости S от температуры обычно изображают графически в виде кривых растворимости (рис. 3.2). Поскольку теплота растворения твердых веществ в жидкостях может быть как положи-

тельной, так и отрицательной, растворимость при увеличении температуры может увеличиваться либо уменьшаться.

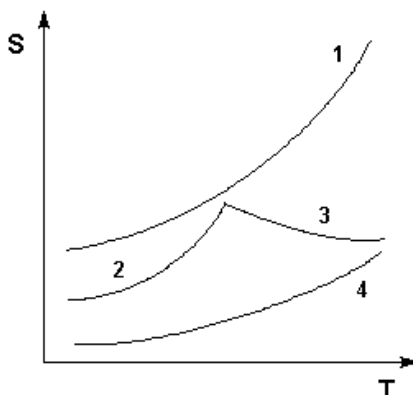


Рис. 3.2. Кривые растворимости некоторых солей в воде:
1 – KNO_3 ; 2 – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 3 – Na_2SO_4 ; 4 – $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

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.

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.

2. Количественный состав растворов. Типы концентраций

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

$$\omega(x) = m(x)/m(p-ра).$$

Массовая доля – безразмерная величина. Ее выражают в долях от единицы или в процентах.

Объемная доля вещества (φ) выражается в долях единицы или в процентах и численно равна отношению объема жидкого или газообразного вещества к общему объему 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 объемные. Например, 10%-ный раствор спирта в воде – это раствор, содержащий 10 объемов спирта и 90 объемов воды (объемные 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 растворенного вещества (χ) численно равна отношению химического количества растворенного вещества к суммарному числу моль всех компонентов раствора или смеси:

$$\chi(x) = n(x)/\Sigma n_i.$$

Молярная концентрация $C(x, \text{ моль/дм}^3)$ показывает химическое количество растворенного вещества в молях, которое содержится в 1 дм³ раствора:

$$C(x) = n(x)/V(p-ра).$$

Так, децимолярный (сокращенно 0,1 М) раствор хлорида натрия содержит 0,1 моль (или 5,8443 г) NaCl в 1 дм³ 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.

$$b(x) = n(x)/m(p-ля).$$

Молярная концентрация эквивалента $C(1/z(x))$ (нормальность) показывает химическое количество эквивалента растворенного вещества в молях, которое содержится в 1 дм³ раствора, и выражается в моль/дм³:

$$C(1/z(x)) = n(1/z(x))/V(p-ра).$$



Для систем, в которые входят кислоты, основания и соли, эквивалент – это количество вещества, которое расходуется при взаимодействии с 1 моль ионов водорода H^+ .

3. 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 скоро-



стью 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.

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, $c_{р-ля}^I > c_{р-ля}^{II}$;
- 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 (рис. 3.3). 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.

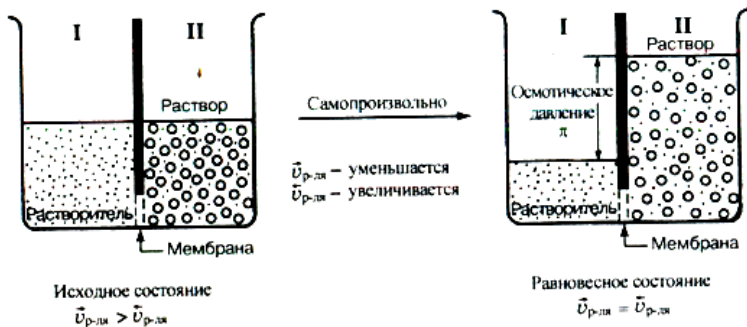


Рис. 3.3. Осмос в системе растворитель – раствор, разделенные мембраной с избирательной проницаемостью

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. Пфедфер и Я. Вант-Гофф, изучая количественную зависимость осмотического давления от внешних факторов (рис. 3.4), установили, что оно подчиняется объединенному газовому **закону Менделеева – Клапейрона**: $\pi = cRT$, где c – молярная концентрация вещества в растворе, моль/дм³.

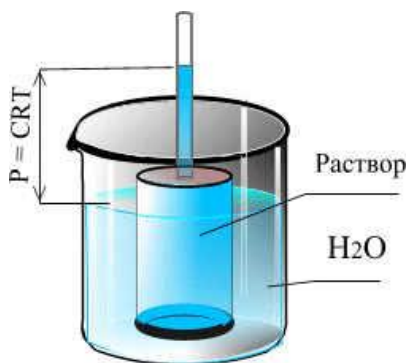


Рис. 3.4. Прибор для определения осмотического давления

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



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

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 частиц 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 выражается следующим отношением:

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

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:

$$\pi = i cRT, \text{ причем } i > 1 \text{ для электролитов,}$$

$$i = 1 \text{ для неэлектролитов,}$$

$$i < 1 \text{ для веществ, склонных к ассоциации.}$$

Это уравнение правильно отражает наблюдаемое в эксперименте осмотическое давление растворов с одинаковой массовой долей веще-

ства, 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 и во внутреннем растворе ячейки; $\pi_{\text{нар}}$ и $\pi_{\text{вн}}$ – осмотические давления соответствующих растворов (рис. 3.5).

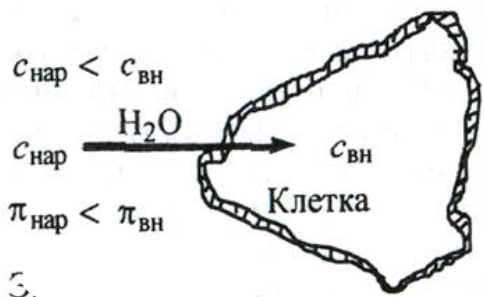


Рис. 3.5. Эндоосмос



В результате эндоосмоса вода диффундирует в клетку, происходит ее набухание 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 растворов 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 (рис. 3.6). Условие экзоосмоса: $c_{нар} > c_{вн}$ ($\pi_{нар} > \pi_{вн}$). 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.

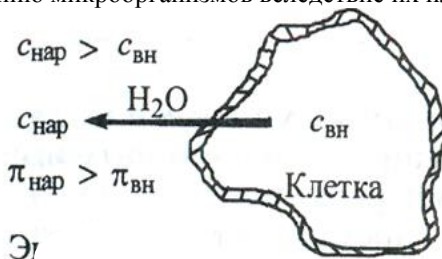


Рис. 3.6. Экзоосмос

Осмос является одной из причин, обуславливающих поступление воды и растворенных в ней веществ из почвы по стеблю или стволу растения к листьям, так как $\pi_{почвы} < \pi_{корней} < \pi_{листьев}$. Осмотическое давление растительных клеток колеблется от 5 до 20 атм, а у растений пустынь достигает даже 70 ат. Особенностью высших животных и человека является постоянство осмотического давления во многих физиологических системах и прежде всего в системе кровообращения. Постоянство осмотического давления называется *изоосмией*. Осмотическое давление человека довольно постоянно и составляет 740–780 кПа (7,4–7,8 атм) при 37 °С. Оно обусловлено главным образом

присутствием в крови катионов и анионов неорганических солей и в меньшей степени – наличием коллоидных частиц и белков. Присутствие в плазме крови форменных элементов (эритроцитов, лейкоцитов, тромбоцитов и кровяных пластинок) почти не влияет на осмотическое давление. Постоянство осмотического давления в крови регулируется выделением паров воды при дыхании, работой почек, выделением пота и т. д.

Следует иметь в виду, что распределение и перераспределение воды в организме происходит и по другим более специфическим механизмам, но осмос играет в этих процессах ведущую роль, а значит, он играет ведущую роль и в поддержании гомеостаза. Определение температуры замерзания или кипения раствора позволяет решать целый ряд вопросов, касающихся свойств данного раствора и растворенного вещества. Метод исследования, основанный на измерении температуры замерзания растворов, называется криоскопическим методом, или криоскопией, а метод, основанный на измерении температуры кипения растворов, получил название эбуллископического метода, или эбуллископии (рис. 3.7).

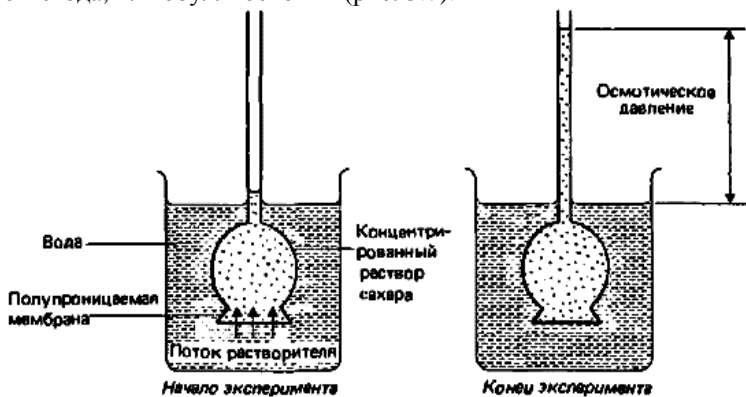


Рис. 3.7. Эксперимент, показывающий действие осмотического давления

При приготовлении физиологических растворов необходимо учитывать их осмотические свойства, поэтому их концентрацию выражают через осмолярную концентрацию (осмолярность).

Осмолярная концентрация – суммарное молярное количество всех кинетически активных, т. е. способных к самостоятельному движению частиц, содержащихся в 1 литре раствора, независимо от их формы, размера и природы. Осмолярная концентрация раствора свя-



зана с его молярной концентрацией через изотонический коэффициент: $c_{\text{осм}} = ic(X)$.

Осмоз имеет большое значение в жизнедеятельности человека, животных и растительных организмов. Как известно, все биологические ткани состоят из клеток, внутри которых находится жидкость (цитоплазма), представляющая собой раствор различных веществ в H_2O . Оболочка клетки полупроницаема и через нее достаточно свободно проходит вода. Ионы электролитов и молекулы других веществ оболочка пропускает строго избирательно. Снаружи клетки омываются межклеточной жидкостью, тоже представляющей собой водный раствор. Причем концентрация растворенных веществ внутри клеток больше, чем в межклеточной жидкости. Вследствие осмоса наблюдается переход растворителя из внешней среды в клетку, что вызывает ее частичное набухание, или тургор. При этом клетка приобретает соответствующую упругость и эластичность. Тургор способствует сохранению определенной формы органов у животных организмов, стеблей и листьев у растений. В срезанных растениях в результате испарения воды объем меж- и внутриклеточной жидкости уменьшается, снижается осмотическое давление, упругость клеток понижается и растение вянет. Увлажнение растений, помещение их в воду вызывает осмос и снова сообщает тканям упругость.

Кровь, лимфа, тканевые жидкости человека представляют собой водные растворы молекул и ионов многих веществ и обладают вследствие этого определенным осмотическим давлением. Причем на протяжении всей жизни организма биологические жидкости сохраняют свое давление на постоянном уровне независимо от состояния внешней среды. Это явление называется иначе изоосмией человеческого организма и является составной частью более общего процесса – гомеостаза или постоянства ряда физико-химических показателей внутренней среды человека в изменяющихся внешних условиях.

Изоосмия особенно присуща таким биологическим жидкостям, как кровь и лимфа. Так, осмотическое давление крови у человека практически постоянно и при 37°C изменяется в пределах $740\text{--}780$ кПа (т. е. почти в 8 раз больше атмосферного). Осмотическое давление крови у разных живых организмов неодинаково. Так, у лягушек оно ниже, чем у человека, а у некоторых морских животных, наоборот, больше.

При изменении осмотического давления крови организм стремится восстановить его, удалив из крови избыточное количество растворенных частиц (если давление повышается) или, наоборот, увеличивая число кинетически активных частиц (если давление понижается). Ос-



новную роль в регуляции осмотического давления крови играют почки. В меньшей степени в сохранении изоосмии участвуют ткани печени и подкожной клетчатки. Они способны накапливать избыточные количества солей. При поражении почек вклад подкожной клетчатки в поддержание осмотического давления резко увеличивается. Содержание солей в ее клетках возрастает, что приводит вследствие осмоса к значительному увеличению объема клеток и появлению отечности. Изоосмия регулируется, прежде всего, центральной нервной системой и деятельностью желез внутренней секреции.

Отклонение осмотического давления крови от нормы вызывает болезненное состояние. Так, при его понижении наблюдаются рвота, судороги, затемнение сознания. Повышение осмотического давления сопровождается отечностью, нарушением сердечной деятельности.

В некоторых случаях изменение осмотического давления в ограниченных участках тканей могут быть довольно большими. Так, при локальных воспалительных процессах белковые молекулы в клетках распадаются на массу более мелких фрагментов, увеличивая тем самым число растворенных частиц в них. Вода из окружающих тканей и сосудов устремляется в эти клетки и значительно увеличивает их объем. При этом в районе воспалительного очага возникает опухоль. При ее разрезе или проколе гнойная жидкость вытекает из нее под большим давлением.

Растворы, осмотическое давление которых равно осмотическому давлению раствора, принятого за стандарт, называются изотоническими. В медицине осмотическое давление растворов сравнивают с осмотическим давлением крови. Изотоническими по отношению к крови являются 0,9%-ный (0,15 М) раствор NaCl и 4,5–5%-ный раствор глюкозы. В этих растворах концентрация частиц растворенного вещества такая же, как и в плазме крови. Отличие состоит лишь в том, что в состав крови входит не только NaCl или глюкоза, но и целый ряд других веществ. Их суммарная концентрация носит название осмолярности (изотонической концентрации) и представляет собой химическое количество всех кинетически активных частиц, содержащихся в 1 литре плазмы крови. Осмолярная концентрация крови у человека составляет 0,287–0,303 моль/дм³.

Изотонические растворы NaCl и глюкозы называют часто физиологическими растворами. Хотя в настоящее время этот термин для них признан неудачным, так как строго говоря, истинным физиологическим раствором является раствор, по своему количественному и качественному составу максимально приближенный к плазме крови.

Растворы, обладающие более высоким осмотическим давлением, чем плазма крови, называются гипертоническими, а растворы, имеющие более низкое давление – гипотоническими.

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 пара, при котором при данной температуре в системе жидкость – пар наступает динамическое равновесие, характеризующееся равенством скоростей испарения и конденсации ($v_{\text{исп}} = v_{\text{конд}}$), называется давлением насыщенного пара (рис. 3.8).

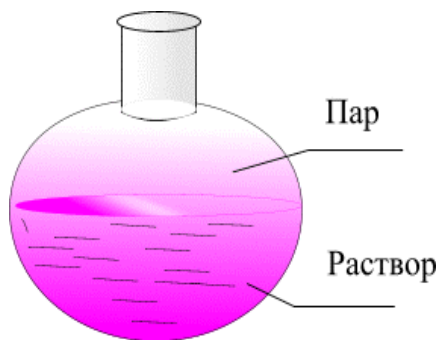


Рис. 3.8. Схема равновесия двухфазной системы раствор – пар

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 (рис. 3.9).

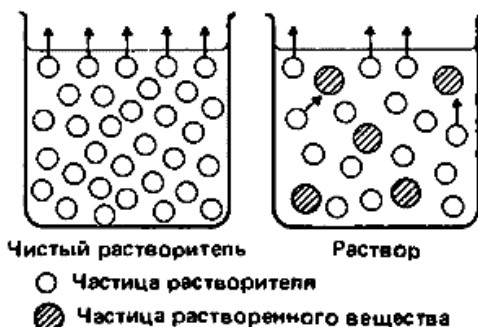


Рис. 3.9. Частицы нелетучего растворенного вещества препятствуют удалению с поверхности жидкости частиц растворителя и вследствие этого снижают давление пара

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;
- снижения 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:

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = i \frac{n}{n + N},$$



причем $i > 1$ для электронов; $i = 1$ 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.

Любая жидкость при температуре ниже критической может находиться в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и парообразном (рис. 3.10). 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 твердое) характеризуются соответственно температурами кипения и плавления. Растворы замерзают при более низкой температуре, чем чистый растворитель.



Рис. 3.10. Фазовые состояния и переходы

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/1000 г растворителя.

Криоскопическая константа (K) – величина, показывающая, на сколько градусов ниже замерзает одномоляльный раствор данного неэлектролита, по сравнению с чистым растворителем. Криоскопическая постоянная зависит только от природы растворителя и не зависит от природы растворенного вещества. Для воды $K = 1,86$ °C, для бензола – 5,12 °C, для нитробензола – 6,9 °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 $t_{\text{зам}}$. Формула $\Delta t = t_o - t_{\text{зам.р}} = K \cdot C_m(\text{В}) = K \cdot m_{\text{в}} \cdot 1000/M_{\text{в}} \cdot m_o$; где t_o – температура замерзания чистого растворителя; $t_{\text{зам.р}}$ – температура замерзания раствора; $C_m(\text{В})$ – моляльность растворенного вещества; $m_{\text{в}}$ – масса растворенного вещества; $M_{\text{в}}$ – молярная масса растворенного вещества; m_o – 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 °С.

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 $i = t_{\text{эксп}}/t_{\text{теор}}$, где $t_{\text{эксп}}$ – относительное понижение температуры замерзания раствора, полученное экспериментальным путем; $t_{\text{теор}}$ – относительное понижение температуры замерзания раствора, полученное расчетным путем.



ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743. .
2. Барковский, Е. В. Аналитическая химия: Учеб. пособие/ Е. В. Барковский. – Мн.: Высш. шк., 2004. – 351 с.
3. Барковский, Е. В. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: Учеб. пос./ Е. В. Барковский, С. В. Ткачев и др. – М.: Высш. шк., 1997. –126 с.
4. Болдырев, А. И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1983.
5. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие/ З. Е. Гольбрайх.–М.:ОО «Издательство Астрель»,2004.–383с
6. Грандберг, И.И. Органическая химия: Учеб. для студ. вузов обучающихся на агрономических специальностях/ И. И. Грандберг. – М.: Дрофа, 2004. –672 с.
7. Князев Д. А. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Д. А. Князев, С. Н. Смаыгин. – М.: Высш. шк., 1990. – 430 с.
8. Руководство к изучению курса “Общая и неорганическая химия”: Пособие для студентов нехимических специальностей / И. Е. Шиманович [и др.]; под ред. И.Е. Шимановича. – 3-е изд. – Минск: РИВШ, 2008. – 112 с.
9. Химия. Курс лекций: учебно-методическое пособие / О. В. Поддубная [и др.]. – Горки : БГСХА, 2024. – 383 с.
10. Химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие/А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная, И. В. Ковалева, Т. В. Булак.–Минск: ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
11. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Я. А. Угай. 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.
12. Химия: учебно-методический комплекс: Учебно-методическое пособие / О. В. Поддубная, И.В. Ковалева и др. – Горки: БГСХА, 2011. – 452 с. ISBN 978-985-467-359-2
13. Хмельницкий, Р. А. Физическая и коллоидная химия: Учебник для вузов/ Р. А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988.
14. Цитович, Н. К. Курс аналитической химии: Учебник для вузов/ Н. К. Цитович. – М.: Высш. шк., 1987. – 403 с.
15. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.
16. Щербина, А.Э. Органическая химия. Задачи и упражнения: Учеб. пособие / А.Э. Щербина, Л.Г. Матусевич, И.В. Сенько. – Минск : Новое знание, 2007. – 304 с.

Дополнительная

1. Белясова, Н.А. Биохимия и молекулярная биология: Учеб. пособие/ Н.А. Белясова. – Минск: Книжный дом, 2004. – 416 с.
2. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: Учеб. пособие / В.В. Свиридов, Г.А.Попкович и др. – Мн : Выш. шк., 2003. – 96 с.
3. Дорохова, Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: Учебник для почвенно-агрохимических специальностей / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Высш. шк., 1991. – 354 с.
4. Жарский, И. М. Теоретические основы химии: сборник задач: Учеб. пособие. – Минск.: Аверсев, 2004. – 397 с.
5. Практикум по общей и биоорганической химии: Учеб. пособие для студ. высш. уч. завед. под ред. В. А. Попкова. – 3-е изд. – М.: Изд. центр «Академия», 2008. – 240 с.
6. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: Учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2001. – 784 с.
7. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Б. Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.

Справочники:

1. Краткий химический справочник. – М.: Химия, 1977.
2. Кольман, Я. Наглядная биохимия: Пер. с нем/ Я.Кольман, К.Г. Рем. – М.: Мир, 2000. – 469 с.
3. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ/ Под ред. Р.А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: КолосС, 2008, – 480 с.



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



Составители
Поддубная Ольга Владимировна
Ковалева Ирина Владимировна