**КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ**

Ранее уже отмечалось, что растворы, являясь многокомпо-нентными системами, приобретают некоторые свойства, которыми не обладают отдельные компоненты раствора. Для химии большой интерес представила бы возможность определения свойств растворов по известным характеристикам индивидуальных компонентов. Однако в настоящее время такая задача не решена и общая теория растворов не создана.

В то же время термодинамическая теория растворов позволяет устанавливать взаимосвязь между отдельными характеристиками раствора. Иными словами, можно вычислять одни параметры раствора, если известны другие.

Основными независимыми переменными в теории растворов являются **концентрация, температура** и **давление**. В некоторых случаях число переменных, необходимых для расчета остальных параметров раствора, удается свести к минимуму. Так, определенные свойства разбавленного раствора нелетучего неэлектролита можно рассчитать, зная только концентрацию раствора и при этом абстрагируясь от химической природы растворенного вещества.

*Свойства растворов, которые зависят только от концентрации компонентов, но не зависят от их природы, называются* ***коллигативными.***

К коллигативным свойствам растворов относят:

1) понижение давления насыщенного пара над раствором по сравнению с растворителем;

2) повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания (кристаллизации) растворов по сравнению с раствори-телем;

3) осмотические явления.

**Давление насыщенного пара.**

**Закон Рауля**

Пар, находящийся в динамическом равновесии со своей жидкостью называется **насыщенным**. Насыщенный пар характери-зуется давлением P (Па, атм), которое иногда называют упругостью пара. Давление насыщенного пара зависит от природы жидкости и от температуры. С ростом температуры давление насыщенного пара возрастает (рис. 1.).



*Рис. 1. Зависимость давления насыщенного пара растворителя от температуры.*

Добавление в растворитель растворенного вещества (нелетучего неэлектролита) приводит к тому, что на протяжении всего температурного интервала давление насыщенного пара растворителя над раствором (кривая 2) ниже давления насыщенного пара над чистым растворителем (кривая 1). Это связано с уменьшением количества свободных молекул растворителя на поверхности жидкости.

**Закон Рауля:**

*Относительное понижение давления пара растворителя над раствором нелетучего неэлектролита равно мольной доле раство-ренного вещества:*

|  |  |
| --- | --- |
| , | (1) |

где *Р*– давление насыщенного пара растворителя над раствором

(атм; Па; мм. рт. ст.);

*Р0*– давление насыщенного пара над чистым растворителем

(атм; Па; мм. рт. ст.);

*n1* – количество растворенного вещества (моль);

*n2*– количество растворителя (моль).

*Температура, при которой давление пара растворителя над раствором становится равным давлению пара над твердой фазой, называется* ***температурой кристаллизации*** *раствора (Tкр.).*

*Температура, при которой давление пара растворителя над раствором становится равным атмосферному давлению, назы-вается* ***температурой кипения*** *раствора (Tкип.).*

Из рис. 1 видно, что температура кристаллизации раствора (Tкр.) несколько ниже температуры кристаллизации чистого растворителя (T0 кр.). Разность температур кристаллизации растворителя и раствора ΔTкр.можно рассчитать по одному из следствий из закона Рауля:

*Понижение температуры кристаллизации раствора по сравнению с растворителем прямо пропорционально моляльной концентрации раствора:*

|  |  |
| --- | --- |
| , | (2) |

где *К* – криоскопическая постоянная растворителя (К⋅кг/моль);

*b(х)* – моляльная концентрация раствора (моль/кг).

Другое следствие из закона Рауля позволяет рассчитать повышение температуры кипения раствора по сравнению с растворителем ΔTкип.:

*Повышение температуры кипения раствора по сравнению с растворителем прямо пропорционально моляльной концентрации раствора:*

|  |  |
| --- | --- |
| , | (3) |

где *Е* – эбулиоскопическая постоянная растворителя (К⋅кг/моль).

Значения констант К и Е определяются исключительно природой растворителя.

Значения криоскопических и эбулиоскопических констант некоторых растворителей приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики растворителей.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Растворитель | Температура кипения, 0С | Температура кристал-лизации, 0С | Эбулиоско-пическая константа, К⋅кг/моль. | Криоско-пическая константа, К⋅кг/моль. |
| Вода | 100 | 0 | 0,52 | 1,86 |
| Бензол | 80,1 | 5,5 | 2,56 | 5,10 |
| Этанол | 78,4 | −114,15 | 1,16 | 1,99 |
| Ацетон | 56,2 | −95,35 | 1,50 | 2,40 |
| Хлороформ | 61,2 | −63,5 | 4,90 | 3,90 |
| Диэтиловый эфир | 34,5 | −116,2 | 2,02 | 1,79 |
| Камфора | 204 | 179 | 5,95 | 39,7 |

Следствия из закона Рауля позволяют также решить и обратную задачу: зная величину ΔTкип. (или ΔTкр.) можно рассчитать молярную массу растворенного вещества M(x):

|  |  |
| --- | --- |
|  | (4) |
|  | (5) |

**Диффузия и осмос**

*Процесс самопроизвольного выравнивания концентраций веществ в термодинамической системе называют* ***диффузией****.*

Диффузия является двусторонним процессом. Так, в растворах в процессе диффузии участвуют как молекулы растворителя, так и молекулы (ионы) растворенных веществ.

*Процесс преимущественно одностороннего проникновения молекул растворителя через полупроницаемую мембрану называют* ***осмосом.***

В процессе осмоса, молекулы растворителя проникают через полупроницаемую мембрану либо из растворителя в раствор, либо из разбавленного раствора в более концентрированный.

Явление осмоса схематично представлено на рис. 2, из которого видно, что в процессе осмоса уровень жидкости в объеме с раствором глюкозы повышается. При этом создается дополнительное гидро-статическое давление, препятствующее дальнейшему проникновению растворителя через мембрану.

*Дополнительное гидростатическое давление, при котором осмос прекращается, называют* ***осмотическим давлением.***

Осмотическое давление обозначают буквой π и выражают в кПа или в атм.



Рис. 2. Явление осмоса.

Изучая осмотические явления, **Вант-Гофф** установил их полную аналогию с законами поведения идеальных газов.

**Закон Вант-Гоффа:**

*Осмотическое давление разбавленных растворов неэлектро-литов прямо пропорционально молярной концентрации раствора и абсолютной температуре:*

|  |  |
| --- | --- |
|  | (6) |

где *С(х)* − молярная концентрация раствора, моль/л;

*R* − газовая постоянная (8,31 Дж/(моль⋅К); 0,082 л⋅атм/(моль⋅K));

*Т* − абсолютная температура (К).

Интересно отметить, что даже при сравнительно небольших кон-центрациях, растворы могут обладать значительным осмотическим давлением. Так, осмотическое давление одномолярного раствора глюкозы при 00С составляет 22,4 атм.

**Растворы электролитов**

Из рис. 1 видно, что при равных концентрациях растворов дав-ление насыщенного пара растворителя над раствором электролита (кривая 3) ниже, чем над раствором неэлектролита той же концентра-ции (кривая 2). Это объясняется тем, что диссоциацияэлектролита приводит к увеличению общего числа частиц растворенного вещества. Вследствие сольватации образовавшихся ионов умень-шается количество свободных молекул растворителя на поверхности раздела жидкость-пар. Таким образом, свойства, зависящие от общего числа находящихся в растворе частиц растворенного вещества (коллигативные свойства), проявляются в растворах электролитов в большей степени, чем в равных им по концентрации растворах неэлектролитов.

Если в результате диссоциации общее число частиц в растворе электролита возросло в *i* раз по сравнению с числом его молекул, то это должно быть учтено при расчете коллигативных свойств:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (7) |
|  | (8) |
|  | (9) |

где *i –* **изотонический** коэффициент (коэффициентВант-Гоффа)**.**

Изотонический коэффициент *i* связан со степенью диссоциации электролита α следующим соотношением:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (10) |

где *n* – число ионов, на которые при диссоциации распадается электролит.

**Пример 1.** Рассчитать изотонический коэффициент Вант-Гоффа для АlСl3, если «кажущаяся» степень диссоциации  = 80%.

Решение.

В растворе сильного электролита изотонический коэффициент рассчитывается по формуле:

*i* = 1 + ∙(n – 1).

Степень диссоциации  выражается в долях единицы и равна 0,8. Для расчета n, т.е. числа ионов, на которые диссоциирует электролит, необходимо написать уравнение диссоциации:

AlCl3  Al3+ + 3Cl−

Таким образом:

n = 4,

*i* = 1 + 0,8⋅(4 – 1) = 3,4.

По опытным величинам π, ΔTкип. и ΔTкр. можно определить значение *i*, что, в свою очередь, позволяет вычислить степень диссоциации электролита в растворе. При этом следует иметь в виду, что в случае сильных электролитов найденное таким образом значение  выражает лишь «кажущуюся» степень диссоциации, поскольку в растворах сильные электролиты диссоциированы полностью. Наблюдаемое отличие «кажущейся» степени диссоци-ации от единицы связано с межионным взаимодействием в растворе.

**Биологическое значение осмотического давления**

Осмос играет большую роль в существовании растительных и животных организмов, способствуя достаточному наполнению водой клеток и межклеточных структур. Животные и растительные клетки в составе своей оболочки имеют полупроницаемые мембраны и могут рассматриваться как миниатюрные осмотические системы. Так, оболочка эритроцитов непроницаема для ряда катионов (например, для К+, Na+) и свободно пропускает анионы и воду.

Возникающее при этом осмотическое давление обуславливает **тургор** клеток (от лат. turgor − вздутие, наполнение), т. е. внутреннее гидростатическое давление в живой клетке, вызывающее напряжение клеточной оболочки. У животных тургор клеток обычно невысок, а у растений варьируется от 5-20 атм до 120-140 атм (у растений засушливых районов). Более высокое (по сравнению с грунтовыми водами) осмотическое давление клеток растений обеспечивает процесс всасывания воды корнями растений и дальнейший ее подъем на значительную высоту. Тургорным действием объясняется также набухание семян растений, явление «пробивания» растущими побегами земли и других препятствий, поддержание листьев и стеблей (у травянистых растений) в вертикальном положении.

Наличие воды в клетках и тканях необходимо и для протекания многообразных физических и химических процессов: гидратации и диссоциации веществ, реакций гидролиза, окисления и т. п. Иначе говоря, тургор − это показатель состояния водного режима клеток. Снижение тургора приводит к старению и увяданию клеток.

Растворы с равным осмотическим давлением, называются **изотоническими.** Если два раствора имеют различное осмотическое давление, то раствор с большим давлением называются **гипертони-ческим,** с меньшим давлением − **гипотоническими.**

**Пример 2.** Не прибегая к расчетам, указать, какие из растворов при одинаковой температуре являются изотоническими:

а) С(NaCl) = 0,03 моль/л, α = 1 и С(С6Н12О6) = 0,03 моль/л;

б) С(CO(NH2)2) = 0,03 моль/л и С(СаС12) = 0,01 моль/л,  = 1.

Решение.

Для растворов электролитов:

,

для неэлектролитов *i* = l, следовательно:



Для каждой пары растворов RT = const, следовательно, достаточно сравнить множитель *i*⋅С(x) в каждой паре растворов.

а) 2⋅0,3 ≠ 0,3 (неизотоничны);

б) 0,3 = 3⋅0,1 (изотоничны).

Очевидно, что изотонические растворы содержат одинаковое ко-личество осмотически активных частиц. Активную концентрацию частиц, не проникающих через идеальную полупроницаемую мембра-ну, выражают через **осмолярность (осмоляльность).**

*Осмолярностью (осмоляльностью) раствора называется суммарная концентрация всех кинетически активных частиц в растворе, определяющих его осмотическое давление.*

Если поместить животные или растительные клетки в гипотони-ческий раствор, то произойдет перемещение воды внутрь клеток, что приведет к их набуханию, а затем, возможно, к разрыву оболочек и вытеканию клеточного содержимого (рис. 3.). Подобное разрушение клеток называется **лизисом,**а в случае эритроцитов − **гемолизом.**

В гипертонических растворах происходит сморщивание клеток **(плазмолиз),** обусловленное потерей воды, перемещающейся из них во внешний раствор.



Рис. 3. Изменения, происходящие с кровяными тельцами в растворах NaCl различной концентрации:

а – изотонический раствор NaCl (0,9%);

б – гипотонический раствор NaCl (0,1%);

в – гипертонический раствор NaCl (2%).

**Пример 3.** Что произойдет с растительной клеткой, осмотическое давление внутри которой πкл составляет 20 атм, если ее поместить в раствор с πр-ра = 30 атм?

Решение.

Так как π(р-ра) > π(клетки), следовательно, раствор гипер-тонический. Наблюдается сморщивание (плазмолиз) клетки за счет перемещения воды из клетки в раствор.

Биологические жидкости человека − тканевые жидкости, кровь, лимфа, − представляют собой водные растворы низкомолекулярных соединений (NaCl, KCl, CaCl2), высокомолекулярных соединений (белков, полисахаридов, нуклеиновых кислот) и форменных элементов (в крови − это эритроциты, лейкоциты, тромбоциты).

Их суммарное осмотическое давление определяет тургор клеток. Так, осмотическое давление кровяных эритроцитов человека составляет 7,6-7,9 атм. Такое же осмотическое давление создает и 0,9%-й (С(NaCl) = 0,15 моль/л) раствор NaCl (физиологический раствор), являющийся, следовательно, изотоничным крови.

Существенную часть крови составляют белки, представленные в основном дыхательными пигментами, белками стромы эритроцитов и белками других форменных элементов. Белки, растворённые в плазме (6,5-8,5% из 9-10% сухого остатка плазмы), образуются преимущест-венно в клетках печени и ретикулоэндотелиальной системы. Белки плазмы крови не проникают через стенки [капилляров](http://www.rubricon.com/partner.asp?aid=%7bC6D53438-E4BA-4E28-BAE2-BF370AED7AD6%7d&ext=0), поэтому содер-жание их в плазме значительно выше, чем в тканевой жидкости. Это приводит к удержанию воды белками плазмы.

Часть осмотического давления крови, создаваемая белками (альбумины, глобулины), называется **онкотическим** давлением. Онкотическое давление равно 0,04 атм, что составляет прибли-зительно 0,5% от общего осмотического давления крови.

Несмотря на то, что онкотическое давление составляет лишь небольшую часть общего осмотического давления крови, именно оно обуславливает преобладание осмотического давления крови над осмотическим давлением тканевой жидкости. При иных условиях в результате высокого гидродинамического давления в кровеносной системе вода просачивалась бы в ткани, что вызывало бы возник-новение отёков различных органов и подкожной клетчатки.

Падение осмотического давления в клетках при обезвоживании организма приводит к их коллапсу (плазмолизу); наоборот, обес-соливание организма приводит к набуханию и разрыву клеток (осмотический шок). Шок при сильных кровотечениях обусловлен не столько потерей крови, сколько резким падением осмотического давления и коллапсом сосудов. Поэтому при больших потерях крови пострадавшим вводят инертные высокомолекулярные заменители плазмы крови (например, раствор поливинилпирролидона), благодаря которым восстанавливается тургор и устраняется шок.

**Эталоны решения задач**

**Примечание.** При расчете Δtкр. и Δtкип. следует помнить, что 10 по шкале Цельсия равен 10 по шкале Кельвина, поэтому любая конечная разность температур может быть представлена как в 0C, так и в К без соответствующего пересчета.

№1. Вычислить температуру кипения и температуру кристал-лизации водного раствора мочевины, содержащего 6 г CO(NH2)2 в 100 г воды, если К(H2O) = 1,86 К⋅кг/моль, E(H2O) = 0,52 К⋅кг/моль.

Решение.





Известно, что:



Для раствора неэлектролита:





Моляльная концентрация раствора равна:



Таким образом:

\*







№2. Вычислить температуру кипения и температуру кристал-лизации 10% раствора сульфата натрия, если  = 55%.

Решение.

Для раствора электролита:





Если массовая доля раствора равна 10%, то это означает, что в 100 г раствора содержится 10 г вещества и 90 г воды.

Тогда:



Изотонический коэффициент рассчитаем по формуле (10):



Таким образом:









№3. При растворении 0,029 моль неэлектролита в 100 г ацетона температура кипения раствора повысилась на 0,4350С. Вычислить эбулиоскопическую константу ацетона.

Решение.

Согласно следствию из закона Рауля:



Отсюда:



№ 4. Определить, что произойдет с растительной клеткой, осмоти-ческое давление внутри которой 5 атм, если ее поместить в раствор глюкозы c ω(С6Н12О6) = 1,8% плотностью 1 г/мл при 170С.

Решение.

Согласно закону Вант-Гоффа, осмотическое давление раствора π пропорционально молярной концентрации раствора. Поэтому следует выразить концентрацию раствора в моль/л:



Так как глюкоза является неэлектролитом, осмотическое давление раствора находим по формуле (6):



Так как π(раствора) < π(клетки), следовательно, раствор глюкозы является гипотоническим по отношению к клетке и будет проис-ходить набухание клетки.

№ 5. Найти молярную концентрацию раствора неэлектролита, если осмотическое давление этого раствора при 170С равно 482 кПа.

Решение.

В растворе неэлектролита С(*x*) найдем, используя формулу (6):



№ 6. Рассчитать осмотическое давление водного раствора глюкозы при 170С, если понижение температуры кристаллизации этого раствора составляет 3,720.

Решение.

Глюкоза − неэлектролит, поэтому:

,



Учитывая, что для разбавленных водных растворов b(*х*) ≈ С(*х*), из второго уравнения выразим b(*х*) и подставим в первое:



№ 7. Определить молярную массу поливинилпирролидона (ПВП), применяемого в качестве заменителя плазмы крови, если при 200С осмотическое давление раствора, содержащего 1 г ПВП в 100 мл воды составляет 20 мм. рт. ст.

Решение.

Выразим объем раствора в л, а осмотическое давление в кПа:

;



Согласно закону Вант-Гоффа:



Отсюда:



№ 8. Раствор, содержащий 0,85 г ZnCl2 в 125 г воды, кристалли-зуется при −0,230С. Вычислить кажущуюся степень диссоциации .

Решение.

В растворе электролита кажущуюся степень диссоциации  можно найти, зная величину изотонического коэффициента, который, в свою очередь, можно рассчитать по формуле:



Определим  раствора:



Найдем b(х) соли в растворе:



Отсюда:



Таким образом:



**Вопросы для самоконтроля**

1. Какие свойства растворов называются коллигативными? Приведите примеры.

2. Что такое насыщенный пар? Какие характеристики насыщен-ного пара вы знаете?

3. Почему давление насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего неэлектролита ниже давления насыщенного пара над чистым растворителем? Как это выглядит на графике?

4. Сформулируйте закон Рауля. Какие следствия из него вы знаете?

5. От чего зависят значения эбулиоскопической и криоско-пической констант? Какова их размерность? В чем заключается физический смысл этих констант?

6. Что такое диффузия? Что такое осмос? В чем заключается сходство и в чем различие этих процессов?

7. Что такое осмотическое давление? Как формулируется гидро-статическая интерпретация этого термина?

8. По какой формуле вычисляется осмотическое давление? От чего зависит значение осмотического давления раствора? В каких единицах выражается осмотическое давление?

9. Что такое изотонический коэффициент? Как он рассчи-тывается?

10. Какова биологическая роль осмоса? Приведите примеры применения осмоса в повседневной жизни и в лечебных целях.

11. Какие растворы называют изотоничными? Что представляет собой физиологический раствор?

12. Какие растворы называют гипертоническими? Какие гипо-тоническими?

13. Что такое плазмолиз, лизис, гемолиз?