

КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

Растворы имеют ряд свойств, которые при данной температуре не зависят от природы растворенного вещества, а определяются числом частиц в растворе. Эти свойства называют **коллигативными (коллективными)**, то есть связанными друг с другом, так как они обусловлены близкими причинами и пропорциональны числу (концентрации) растворенных частиц: чем больше растворенных частиц в растворе, тем сильнее выражены коллигативные свойства. К коллигативным свойствам относятся: понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, повышение температуры кипения раствора, понижение температуры замерзания раствора и осмотическое давление.

Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором

Жидкость обладает свойством испаряться, отрываясь от поверхности. Если жидкость находится в открытом сосуде (рис.5.1), то молекулы пара будут улетать, пока вся жидкость не испарится.

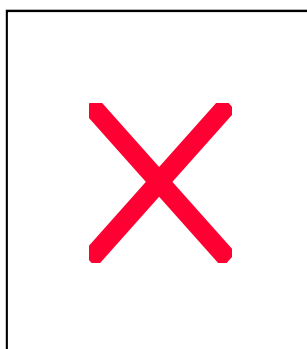


Рис. 5.1. Испарение жидкости в открытом сосуде

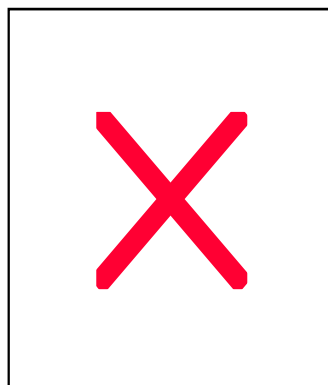
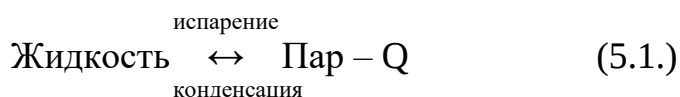


Рис. 5.2. Испарение жидкости в закрытом сосуде

Если сосуд закрыть крышкой (рис. 5.2), то молекулы пара, ударяясь о поверхность жидкости, могут поглотиться жидкостью, снова переходя в жидкое состояние, то есть будет одновременно происходить процесс, обратный испарению – процесс конденсации пара в жидкость. И наступит момент, когда скорости прямого процесса испарения ($\uparrow$) и обратного процесса конденсации ($\downarrow$) станут равны, то есть наступит состояние динамического равновесия процессов испарения жидкости и конденсации пара, то есть наступит такое состояние системы, когда число частиц, испаряющихся с поверхности жидкости за единицу времени, будет равно числу частиц, переходящих в жидкость из паровой среды.



При наступлении равновесия изменение энергии Гиббса системы будет равно нулю ($\Delta G = 0$), а энергия Гиббса системы имеет минимальное значение.

Пар, находящийся в равновесии со своей жидкостью, называется **насыщенным** паром, а давление такого пара называется давлением **насыщенного** пара чистого растворителя.

Состоянию равновесия отвечает определенная концентрация насыщенного пара над жидкостью, которая есть величина постоянная при данной температуре.

Давление насыщенного пара **зависит** от температуры, от природы жидкости (или твердого тела) и **не зависит** от количества взятой жидкости и количества пара над жидкостью, а также от количества воздуха или другого газа, инертного по отношению к данному пару.

При повышении температуры давление насыщенного пара над чистым растворителем (P_0) увеличивается в соответствии с принципом Ле-Шателье, так как испарение – эндотермический процесс ($\Delta H_{\text{исп}} > 0$). Каждая жидкость имеет при данной температуре определенное давление насыщенного пара над жидкостью. Например, для воды $P_0 = 0,6$ кПа при 0°C и внешнем давлении 101,3 кПа, а при 100°C и внешнем давлении 101,3 кПа $P_0 = 101,3$ кПа, поэтому вода кипит при 100°C .

До сих пор рассматривалось испарение чистых растворителей, над которыми создавалось давление насыщенного пара (P_0), например, давление водяного пара над чистой водой.

Если теперь растворить в воде или другом летучем растворителе (этанол, диэтиловый эфир и т.д.) нелетучее растворимое вещество, например, сахар или натрий-хлорид, то испаряться, то есть превращаться в пар, будет только летучий растворитель (вода), а нелетучий сахар или NaCl не будут испаряться. При этом концентрация растворителя в образовавшемся растворе уменьшится и уменьшится поверхность испарения для молекул воды. Кроме того, растворенное вещество (сахар или

NaCl) гидратируется молекулами воды и вода частично связывается, что затрудняет процесс испарения воды в водяной пар. Все это приводит к уменьшению числа частиц растворителя, переходящих в паровую фазу. В результате давление насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего вещества (P) всегда меньше, чем давление насыщенного пара растворителя над чистым растворителем (P_o), то есть $P < P_o$. При этом чем больше концентрация растворенного вещества, тем ниже давление пара растворителя над раствором.

Разность между этими величинами $\Delta P = P_o - P$ принято называть абсолютным понижением давления насыщенного пара растворителя над раствором, а отношение этого понижения ΔP к давлению насыщенного пара растворителя над чистым растворителем $(\frac{P_o - P}{P_o})$ называется относительным понижением давления насыщенного пара растворителя над раствором.

Французский физико-химик Ф.Рауль первым сформулировал законы, описывающие влияние растворенного вещества на физические свойства растворителя.

В 1887 г. он сформулировал закон, устанавливающий зависимость понижения давления насыщенного пара растворителя над растворами нелетучих неэлектролитов от концентрации раствора:

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

Математическим выражением закона Рауля является уравнение:

$$\frac{P_o - P}{P_o} = x(X_2) \quad \text{или} \quad \frac{P_o - P}{P_o} = \frac{n(X_2)}{n(X_1) + n(X_2)}, \quad (5.2)$$

где P – давление насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего неэлектролита, Па;

P_o – давление насыщенного пара растворителя над чистым растворителем, Па;

$x(X_2)$ – молярная доля растворенного вещества X_2 ;

$n(X_1)$ – количество вещества растворителя X_1 , моль;

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

Закон Рауля точно соблюдается только для **идеальных** растворов. **Идеальный раствор** – это раствор, образование которого не сопровождается химическим взаимодействием растворителя и растворенного вещества и не происходит изменения объема системы ($\Delta V=0$) и изменения энергетического состояния системы ($\Delta H = 0$).

Чем более разбавленнее реальный раствор, то есть чем меньше концентрация растворенного вещества, тем более он приближается по свойствам к идеальному раствору. Поэтому закон Рауля можно применять только для сильно разбавленных растворов нелетучих неэлектролитов. Для

таких растворов $n(X_2) \ll n(X_1)$, поэтому в уравнении (5.2.) значением $n(X_2)$ в знаменателе можно пренебречь и тогда для предельно разбавленных растворов неэлектролитов математическое выражение закона Рауля принимает вид:

$$\frac{P_o - P}{P_o} = \frac{n(X_2)}{n(X_1)} \quad (5.3.)$$

Из уравнения (5.2.) следует, что понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором неэлектролитов не зависит от природы растворителя и природы растворенного вещества, а зависит только от концентрации неэлектролита.

Закон Рауля имеет два следствия. Прямыми следствиями понижения давления пара растворителя над раствором являются изменения температуры замерзания ΔT_z и изменения температуры кипения растворов ΔT_k по сравнению с температурами замерзания и кипения чистых растворителей.

Повышение температуры кипения растворов неэлектролитов

Этот вопрос тесно связан с давлением насыщенного пара над жидкостью. Любая жидкость (чистый растворитель или раствор) закипает при такой температуре, при которой давление насыщенного пара над ней становится равным внешнему (атмосферному) давлению. Чистые растворители (вода, бензол, этанол и т.д.) имеют при данных условиях постоянную температуру кипения. Например, при внешнем (атмосферном) давлении 101,3 кПа температура кипения воды равна 100°C, так как при этой температуре давление насыщенного водяного пара как раз равно 101,3 кПа.

Растворы кипят при более высокой температуре, чем чистый растворитель. Если, например, растворить в воде какой-нибудь нелетучий электролит (сахар), то давление насыщенного водяного пара понизится, так как давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем ($P < P_o$ по закону Рауля). Чтобы поднять давление насыщенного водяного пара над раствором до внешнего давления 101,3 кПа, надо дополнительно нагреть раствор выше 100°C, только тогда он закипит. Таким образом, температура кипения раствора всегда выше температуры кипения чистого растворителя.

На рис. 5.3. представлены температурные зависимости давления насыщенного пара растворителя над чистым растворителем (кривая АВ) и давления насыщенного пара растворителя над раствором неэлектролита (кривая СД). Чистый растворитель кипит при температуре T_k° , так как при этой температуре давление насыщенного пара над ним равно внешнему давлению 101,3 кПа (этой температуре T_k° соответствует точка пересечения изобары при $P_o = 101,3$ кПа с кривой АВ). Раствор неэлектролита при

температуре T_k° будет иметь меньшее давление на величину ΔP . Давление насыщенного пара растворителя над раствором достигнет внешнего давления 101,3 кПа при более высокой температуре T_k , которая и будет являться температурой кипения раствора неэлектролита.

Разность температур кипения раствора (T_k) и растворителя (T_k°) называется повышением температуры кипения раствора ($\Delta T_{\text{кип}}$), то есть

$$\Delta T_k = T_k - T_k^\circ > 0.$$

По закону Рауля (уравнение 5.2.) понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором пропорционально концентрации растворенного вещества. Поэтому повышение температуры кипения раствора должно возрастать с увеличением концентрации раствора, то есть чем выше концентрация раствора, тем больше ΔT_k .

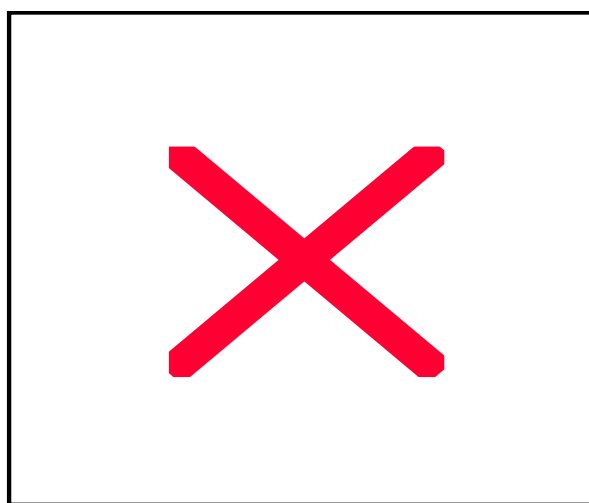


Рис. 5.3. Зависимость давления насыщенного пара растворителя над чистым растворителем (кривая АВ) и над раствором неэлектролита (кривая СД) от температуры.

Изучая кипение растворов, Ф.Рауль установил:

повышение температуры кипения ΔT_k разбавленных растворов неэлектролитов прямо пропорционально моляльной концентрации раствора:

$$\Delta T_k = K_3 \cdot v(X) \quad \text{или} \quad \Delta T_k = K_3 \cdot \frac{m(X)}{M(X) \cdot m(p-ль)}, \quad (5.4.)$$

где ΔT_k – повышение температуры кипения раствора;

$v(X)$ – моляльная концентрация неэлектролита X в растворе, моль/кг;

$m(X)$ – масса неэлектролита (растворенного вещества), г (кг);

$M(X)$ – молярная масса растворенного вещества X, г/моль (кг/моль);

$m(p-ль)$ – масса растворителя, кг;

K_3 – коэффициент пропорциональности, который называется **эбулиоскопической** (эбулиометрической) постоянной растворителя, $\text{кг} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ (от латин. «ebullire» – выкипать).

Физический смысл константы K_3 становится ясен, если принять

$v(X) = 1$ моль/кг. Тогда $K_3 = \Delta T_k$, то есть эбулиоскопическая константа численно равна повышению температуры кипения одномоляльного раствора неэлектролита. Эбулиоскопическая постоянная зависит только от природы растворителя и не зависит от природы растворенного вещества (неэлектролита). Для воды $K_3 = 0,516$, бензола $K_3 = 2,57$ кг•К•моль⁻¹. Значение K_3 растворителей приводятся в справочных таблицах.

Необходимо отметить, что для разбавленных растворов неэлектролитов повышение температуры кипения ΔT_k не зависит от природы неэлектролита, а зависит только от концентрации неэлектролита в растворе. При кипении раствора неэлектролита из раствора выкипает только растворитель, вследствие чего концентрация раствора в ходе его кипения возрастает. Это приводит к ещё большему повышению температуры кипения. Таким образом, раствор неэлектролита кипит не при определенной температуре, а в некотором температурном интервале. Температуру начала кипения данного раствора называют его температурой кипения.

Понижение температуры замерзания растворов неэлектролитов

Чистые растворители при постоянной температуре не только кипят, но и замерзают (кристаллизуются). Например, вода при 101,3 кПа превращается в лёд при 0°C.

Любая жидкость (чистый растворитель или раствор) замерзает при той температуре, при которой давление насыщенного пара над жидкостью сравняется с давлением насыщенного пара над твердой фазой (кристаллами), то есть установится равновесие процессов замерзания и плавления (равновесие между жидкой и твердой фазами). Это равенство давлений насыщенного пара над жидкой и твердой фазами выражает достигнутое системой состояние равновесия, при котором твердая фаза, жидкость и пар могут сосуществовать длительное время. Чистая вода замерзает при 0°C, так как при этой температуре давление водяного пара над жидкой водой и твердым льдом одинаково.

Растворы неэлектролитов замерзают при более низкой температуре, чем растворитель. Температура замерзания раствора тем меньше, чем больше концентрация раствора неэлектролита.

На рис. 5.4. представлены температурные зависимости давления насыщенного пара растворителя над жидким растворителем (кривая АВ), над кристаллами растворителя (кривая МА) и над раствором неэлектролита (кривая СД). Чистый растворитель замерзает при температуре T_3° , так как при этой температуре давление насыщенного пара над жидким растворителем равно давлению насыщенного пара над кристаллами растворителя (кривые МА и АВ пересекаются в точке А, которой соответствует на оси абсцисс температура T_3°). При температуре T_3°

давление насыщенного пара растворителя над раствором неэлектролита меньше, чем над твердым растворителем на величину ΔP . Чтобы давление насыщенного пара над раствором стало равным давлению насыщенного пара над твердой фазой, раствор неэлектролита надо дополнительно охладить до температуры T_3 (кривые СД и МА пересекаются в точке С, которой на оси абсцисс соответствует температура T_3). Температура T_3 называется температурой замерзания раствора и она будет меньше, чем температура замерзания чистого растворителя T_3° .

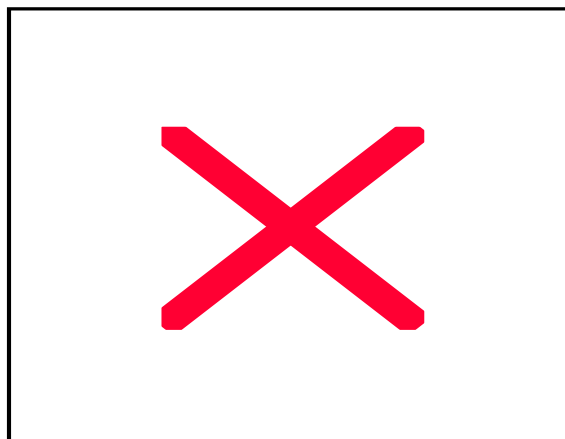


Рис. 5.4. Зависимость от температуры давления насыщенного пара растворителя над твердой фазой (кривая МА), над жидким растворителем (кривая АВ) и над раствором (кривая СД).

Разность температур замерзания растворителя (T_3°) и раствора (T_3) называется понижением температуры замерзания раствора (ΔT_3), то есть $\Delta T_3 = T_3^\circ - T_3 > 0$.

Изучая замерзание растворов неэлектролитов, Ф.Рауль установил:
понижение температуры замерзания ΔT_3 разбавленных растворов неэлектролитов прямо пропорционально моляльной концентрации раствора:

$$\Delta T_3 = K_3 \cdot v(X), \quad (5.5.)$$

где $v(X)$ – моляльная концентрация неэлектролита X в растворе, моль/кг;

K_3 – криоскопическая постоянная (криометрическая константа) растворителя, $\text{кг} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ (от греч. «криос» – холод).

Если принять $v(X) = 1 \text{ моль/кг}$, то $K_3 = \Delta T_3$, то есть криоскопическая постоянная численно равна понижению температуры замерзания одномоляльного раствора неэлектролита. Криоскопическая постоянная зависит от природы растворителя и не зависит от природы растворенного вещества. Значения K_3 различных растворителей приводятся в справочных

таблицах. Например, для воды и бензола K_3 равна соответственно 1,86 и 5,12 $\text{кг}\cdot\text{К}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Для разбавленных растворов неэлектролитов понижение температуры замерзания (как и повышение температуры кипения $\Delta T_{\text{кип}}$) не зависит от природы неэлектролита, а зависит только от концентрации неэлектролита в растворе, то есть определяется числом частиц в растворе, являясь коллигативным свойством раствора. Так как из раствора при замерзании кристаллизуется только растворитель, то концентрация раствора в ходе его замерзания увеличивается, что приводит к еще большему понижению температуры замерзания. Таким образом, раствор неэлектролита замерзает в некотором интервале температур. Температуру начала замерзания данного раствора называют его температурой замерзания.

Раздел химии, изучающий кипение раствора, называется эбулиоскопией (эбулиометрией), а изучающий замерзание растворов, называется криоскопией (криометрией). На измерениях температур кипения и температур замерзания растворов основаны эбулиоскопический и криоскопический методы определения молярных масс растворенных веществ. Для такого определения готовят разбавленный раствор определяемого вещества в подходящем растворителе с известной криоскопической или эбулиоскопической постоянной и точно измеряют ΔT_3 или ΔT_k данного раствора. Чаще используют криоскопический метод, так как легче измерить точную величину ΔT_3 .

Молярные массы ($\text{кг}/\text{моль}$) растворенных веществ – неэлектролитов рассчитывают по следующим формулам (из уравнений 5.4. и 5.5.):

$$M(X) = \frac{K_3 \cdot m(X)}{\Delta T_3 \cdot m(p - \text{ль})} \quad \text{и} \quad M(X) = \frac{K_3 \cdot m(X)}{\Delta T_k \cdot m(p - \text{ль})}, \quad (5.6.)$$

где ΔT_k и ΔT_3 определяются экспериментально.

Криоскопический метод используют в фармации для определения молярной массы новых лекарственных веществ, а также для определения концентрации лекарственного вещества.

Осмос и осмотическое давление разбавленных растворов неэлектролитов

Осмос является частным случаем диффузии. Как известно, диффузия – это направленное самопроизвольное тепловое движение вещества в сторону его меньшей концентрации, то есть это самопроизвольное проникновение одного вещества в среду другого. Частицы растворенного вещества и растворителя при их смешивании в результате беспорядочного теплового движения равномерно распределяются по всему объему и образуется гомогенная система – раствор. Диффузия прекращается, когда концентрация раствора во всем его объеме выравнивается, энтропия

системы достигает максимального значения, а изменение энтропии станет равной нулю. Диффузия происходит на границе растворов различной концентрации, при этом вещество (и растворенное вещество, и растворитель) переносится туда, где его концентрация меньше, то есть частицы растворенного вещества перемещаются преимущественно из концентрированного раствора в разбавленный раствор, а молекулы растворителя – из разбавленного раствора в концентрированный. Таким образом, частицы растворителя и растворенного вещества в результате диффузии перемещаются в противоположных направлениях. Такая диффузия называется *двусторонней* (встречной) диффузией. Процесс диффузии на границе двух растворов происходит до полного выравнивания концентрации во всем объеме системы.

Если между двумя растворами различной концентрации поместить *полупроницаемую* перегородку, которая пропускает молекулы растворителя и не пропускает частицы растворенного вещества, то будет наблюдаться односторонняя диффузия молекул растворителя или осмос, то есть растворитель будет переходить из раствора с меньшей концентрацией растворенного вещества в раствор с большей концентрацией.

Полупроницаемые перегородки или мембраны существуют в животных и растительных организмах, а также применяются в экспериментальных исследованиях. Мембраны могут быть животного происхождения (например, мочевого пузыря), растительного (оболочка клетки) и искусственного происхождения (пленки из целлофана, коллодия). Некоторые биологические мембраны проницаемы не только для молекул растворителя, но и для ионов и молекул растворенных веществ. Многие же полупроницаемые перегородки проницаемы только для молекул растворителя. При наличии таких мембран на границе растворов различной концентрации или на границе чистого растворителя и раствора наблюдается явление осмоса.

|| **Осмос** – это преимущественно односторонняя диффузия молекул растворителя через полупроницаемую перегородку из раствора с меньшей концентрацией растворенного вещества в раствор с большей концентрацией этого вещества или из чистого растворителя в раствор растворенного вещества.

Движущей силой осмоса является увеличение энтропии системы, так как система переходит в менее упорядоченное состояние, энергия Гиббса при этом соответственно уменьшается ($\Delta G < 0$), поэтому осмос является самопроизвольным процессом.

Для изучения осмоса применяют осмометр – прибор, изображенный на рис. 5.5. Наружный сосуд 1 заполняют чистым растворителем (например, водой 1, а внутренний сосуд 2 заполняют раствором неэлектролита (например, сахара)). Дно внутреннего сосуда с трубкой делают из полупроницаемой мембраны (целлофан, мочевого пузыря и т.д.), которая проницаема только для молекул растворителя. Тогда молекулы воды будут перемещаться как из внутреннего сосуда во внешний, так и из внешнего сосуда во внутренний, то есть молекулы воды могут переходить через мембрану в обоих направлениях. Однако преимущественно вода будет диффундировать через мембрану в раствор (внутренний сосуд), так как концентрация воды в растворе меньше. Поэтому уровень жидкости в трубке внутреннего сосуда постепенно повышается. Это приведет к увеличению гидростатического давления на раствор во внутреннем сосуде, что будет увеличивать скорость перехода воды в обратном направлении: из внутреннего сосуда в наружный. Наконец, когда жидкость поднимется во внутреннем сосуде на высоту h , скорость диффузии воды из наружного сосуда во внутренний и обратно сравняются и подъем жидкости в трубке прекратится. При наступлении осмотического равновесия гидростатическое давление избыточного водяного столба в трубке станет равным осмотическому давлению, которое служит количественной характеристикой осмоса и которое заставляет жидкость подниматься во внутреннем сосуде. Измеряя гидростатическое давление при таком равновесии, можно определить величину осмотического давления.

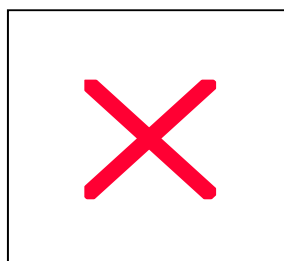


Рис. 5.5. Схема осмометра.

- 1 – наружный сосуд;
- 2 – внутренний сосуд;
- 3 – полупроницаемая мембрана.

Аналогично протекает процесс осмоса, если полупроницаемой мембраной разделены не растворитель и раствор сахара, а два водных раствора сахара различной концентрации. В этом случае наблюдается переход воды (растворителя) из менее концентрированного раствора в более концентрированный, пока не установится осмотическое равновесие, при котором осмотическое давление, заставляющее жидкость в более концентрированном растворе подниматься, станет равным гидростатическим давлением избыточного столба жидкости в трубке.

Осмотическое давление – это давление, которое нужно приложить к полупроницаемой мембране со стороны более концентрированного раствора, чтобы осмос прекратился.

Если же полупроницаемой мембраной разделены чистый растворитель и раствор, то осмотическим давлением можно назвать то давление, которое нужно приложить в процессе осмоса к раствору, чтобы привести его уровень к уровню чистого растворителя, то есть чтобы привести раствор в равновесие с чистым растворителем, отделенным от него полупроницаемой перегородкой.

Осмотическое давление есть *количественная* мера осмоса и для разбавленных растворов неэлектролитов рассчитывается по эмпирическому уравнению, предложенному на основе экспериментальных данных Вант-Гоффом и называется законом Вант-Гоффа:

$$\Pi = C(X) \cdot RT, \quad (5.7.)$$

где Π – осмотическое давление, кПа;

$C(X)$ – молярная концентрация растворенного вещества X, моль/л;

T – абсолютная температура, К;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль·К.

Таким образом, в соответствии с законом Вант-Гоффа, при постоянной температуре осмотическое давление раствора прямо пропорционально молярной концентрации раствора. Чем больше молярная концентрация, тем больше частиц растворенного вещества в единице объема раствора, тем больше осмотическое давление этого раствора.

В разбавленных растворах неэлектролитов осмотическое давление не зависит в явной форме от природы растворенного вещества и природы растворителя, не зависит от природы полупроницаемой мембраны, а зависит от температуры и концентрации раствора. Линейная зависимость осмотического давления от концентрации для большинства растворов неэлектролитов соблюдается при концентрации $\leq 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Вант-Гофф нашел аналогию между осмотическим давлением и давлением идеального газа: $p \cdot V = nRT$. Отсюда $p = \frac{n}{V} \cdot RT = C \cdot RT$, то есть получаем уравнение (5.7.). Вант-Гофф пришел к выводу, что растворенное вещество в очень разбавленном растворе ведет себя подобно тому, как если бы оно находилось в газообразном состоянии при тех же условиях. Таким образом, **осмотическое давление раствора равно такому давлению газа, которое показывало бы вещество, если бы оно находилось в газообразном состоянии при той же температуре и занимало объем, равный объему раствора.**

Роль осмоса в биологических системах

Явление осмоса играет важную роль во многих биологических системах. Важнейшие физиологические процессы в основном имеют явление осмоса. Осмос исключительно важен для животных и растительных организмов. Осмос и осмотическое давление ответственны за процессы движения веществ по организму. За счет осмоса осуществляется питание клеток (стенки клеток избирательно пропускают питательные вещества) и выделение продуктов распада, то есть осуществляется обмен веществ. Вследствие осмотического давления обеспечивается упругость клеток (тургор), обеспечивающая эластичность тканей и сохранение определенной формы органов. В процессе осмоса происходит подъем воды по стеблю растений, подъем жидкости в ткани и клетки. За счет осмоса стебли и листья деревьев обладают упругостью, так как вода за счет осмоса создает в них избыточное давление, которое слегка растягивает оболочки клеток и поддерживает их в напряженном состоянии. Если уменьшается осмотическое давление, то деревья вянут, то есть происходит потеря жидкости.

Животные клетки имеют оболочки, обладающие свойствами полупроницаемых мембран. При помещении таких клеток в растворы различной концентрации может наблюдаться осмос. Для человеческого организма характерно определенное соотношение концентрации вещества внутри клетки (C_1) и концентрации вещества в околклеточной жидкости (C_2). Если это соотношение концентраций (C_1 и C_2) соответствует нормальному физиологическому состоянию организма, то это состояние называется тургор, то есть в этом состоянии происходит нормальный обмен (без нарушений) веществ между клеткой и окружающей её средой.

Если нормальное состояние организма нарушено в силу каких-то причин и околклеточная жидкость (окружающая среда) **получает** дополнительное количество какого-то вещества, то в этом случае нормальное соотношение между C_1 и C_2 нарушается и будет $C_1 < C_2$. Тогда осмос, то есть направленное движение растворителя, будет из клетки в окружающую среду, в результате клетка обедняется растворителем (водой) и происходит сморщивание (высушивание) клетки, то есть клетка будет сжиматься. Это явление называется **плазмолизом**.

Если, наоборот, **разбавить** околклеточную жидкость (окружающую среду) растворителем (водой), то получим $C_1 > C_2$. Тогда осмос будет направлен внутрь клетки, то есть растворитель преимущественно будет из менее концентрированного раствора переходить внутрь клетки, в результате клетка будет разбухать, то есть увеличиваться и может произойти разрыв оболочки и клетка разрушится и произойдет вытекание содержимого клетки. Такое разрушение клетки называется **лизисом**. В случае эритроцитов этот процесс называют **гемолизом**.

Таким образом, осмос всегда направлен в более концентрированный раствор. Процессы плазмолиза и лизиса зависят от проницаемости оболочек клеток. Например, если концентрированные растворы солей и глюкозы вызывают стойкий плазмолиз, то растворы этанола и хлороформа его не вызывают. Это связано с тем, что этанол и хлороформ, как и вода, легко проникают через клеточные мембраны.

Растворы, имеющие одинаковое осмотическое давление, называются **изотоническими** растворами. В этих растворах одинаковая концентрация осмотически активных частиц. Например, осмотическое давление крови человека при 37°C составляет 780 кПа. Такое же давление создает и 0,9%-ный водный раствор NaCl, который, следовательно, изотоничен с кровью и называется физиологическим раствором. Если клетку поместить в изотонический раствор, то клетка сохраняет свой размер и нормально функционирует. При больших потерях крови, например, после тяжелой операции, больным вводят большой объем изотонического раствора для возмещения потери жидкости с кровью. Допустимые колебания осмотического давления крови весьма незначительны и даже при тяжелой патологии не превышают нескольких десятков кПа.

Из двух растворов **гипертоническим** будет тот, у которого больше концентрация всех осмотически активных растворенных частиц, а значит больше осмотическое давление. Например, 10%-ный водный раствор NaCl будет гипертоническим по отношению к крови. Клетка в гипертоническом растворе испытывает плазмолиз, то есть потерю воды. В хирургии применяют гипертонические повязки (марля, смоченная в гипертоническом 10%-ном водном растворе NaCl), которые накладываются на гнойные раны. Тогда осмос направлен из раны, то есть соль вытягивает из раны жидкость, в результате рана постоянно очищается от гноя, микроорганизмов и продуктов распада. Гипертонические растворы в небольших количествах вводятся внутривенно при глаукоме, чтобы уменьшить избыточное количество влаги в передней камере глаза. Гипертонические растворы соли и сахара используют при консервировании продуктов, так как в этой среде происходит плазмолиз микроорганизмов.

Из двух растворов **гипотоническим** будет тот, у которого меньше концентрация всех растворенных частиц, а значит меньше осмотическое давление. Например, 0,5%-ный водный раствор NaCl будет гипотоническим по отношению к крови. Клетка в гипотоническом растворе испытывает лизис.

Человеческий глаз имеет определенную концентрацию и давление глазной жидкости. Эта концентрация больше, чем в пресной воде, поэтому после купания (в озере или реке) наблюдается припухлость глаз, так как вследствие осмоса часть воды проникает в глаз. И, наоборот, после купания в морской воде наблюдается резь в глазах, так как концентрация растворенных веществ в морской воде больше, чем в глазной жидкости, и вода вследствие осмоса выделяется частично из глаза.

Коллигативные свойства разбавленных растворов электролитов

Изучение разбавленных растворов неэлектролитов показало, что коллигативные свойства этих растворов изменяются пропорционально концентрации растворенного в этом растворе неэлектролита. Справедливость законов Рауля и Вант-Гоффа для растворов неэлектролитов подтверждается результатами многих опытов. Если же рассматривать коллигативные свойства растворов электролитов (кислот, оснований, солей и др.), то для них осмотическое давление Π , понижение давления пара ΔP , понижение температуры замерзания ΔT_z и повышение температуры кипения ΔT_k будут превышать значения, рассчитанные по законам Рауля и Вант-Гоффа для растворов неэлектролитов той же концентрации. Так, например, осмотическое давление 0,05 М раствора NaCl будет примерно в 2 раза больше, чем вычисленное по закону Вант-Гоффа для 0,05 М раствора неэлектролита (например, глюкозы). Во столько же раз и ΔT_k , и ΔT_z этого раствора NaCl больше теоретического значения, рассчитанного по закону Вант-Гоффа.

Вант-Гофф такое несоответствие результатов растворов электролитов по сравнению с растворами неэлектролитов объяснил диссоциацией электролитов в растворе, в результате чего увеличивается общее число осмотически активных частиц (молекул и ионов совместно) в растворе по сравнению с раствором неэлектролита, то есть увеличивается суммарная концентрация всех частиц в растворе электролита. Например, молярная концентрация ионов Na^+ и ионов Cl^- в 0,05 М растворе NaCl будет примерно в 2 раза больше, чем молярная концентрация частиц (молекул) в 0,05 М растворе глюкозы (неэлектролита), поэтому и осмотическое давление, ΔT_k и ΔT_z тоже будут приблизительно в 2 раза больше.

Чтобы использовать законы Вант-Гоффа и Рауля для количественного описания коллигативных свойств электролитов, Вант-Гофф предложил ввести в соответствующие уравнения в виде сомножителя поправочный коэффициент i , который называется **изотоническим** коэффициентом Вант-Гоффа (от греч. «изос» - равный и «тонос» – давление, то есть, выравнивающий давление коэффициент), показывающий, во сколько раз осмотическое давление данного раствора электролита больше осмотического давления раствора неэлектролита той же концентрации:

$$\Pi = i \cdot C \cdot RT.$$

Изотонический коэффициент i для каждого раствора электролита определяется экспериментально. Согласно Вант-Гоффа, изотонический коэффициент равен:

$$i = \frac{\Pi'}{\Pi} = \frac{\Delta T'_k}{\Delta T_k} = \frac{\Delta T'_z}{\Delta T_z} = \frac{\Delta P'}{\Delta P} \quad (5.8.).$$

где Π' , $\Delta T'_k$, $\Delta T'_z$ и $\Delta P'$ - экспериментально определенные для данного раствора электролита осмотическое давление, повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания и понижение давления насыщенного пара растворителя;
 Π , ΔT_k , ΔT_z и ΔP – те же теоретически рассчитанные величины для раствора неэлектролита той же концентрации по уравнениям (5.2.), (5.4.), (5.5.) и (5.7.).

Следовательно, для разбавленных растворов электролитов коллигативные свойства могут быть рассчитаны по следующим уравнениям:

$$\frac{P_o - P}{P_o} = \frac{i \cdot n(X_2)}{i \cdot n(X_2) + n(X_1)}, \quad \Delta T_k = i \cdot K_3 \cdot v(X),$$

$$\Delta T_z = i \cdot K_3 \cdot v(X), \quad \Pi = i \cdot C(X) \cdot RT, \quad (5.9.)$$

Для растворов неэлектролитов значение изотонического коэффициента $i = 1$, для растворов электролитов $i > 1$.

Так как изотонический коэффициент i есть следствие диссоциации электролита в растворе, поэтому он связан со степенью диссоциации (степенью ионизации) α :

$$\alpha = \frac{i - 1}{n_{\text{ион}} - 1}, \quad (5.10)$$

где $n_{\text{ион}}$ – число молей ионов, образующихся при диссоциации (ионизации) 1 моля электролита.

Например, для NaCl $n_{\text{ион}} = 2$, для K_2SO_4 $n_{\text{ион}} = 3$.

Если $\alpha = 0$ (то есть неэлектролит), то $i = 1$. Если $\alpha = 1$, то $i = n_{\text{ион}}$. Таким образом, изотонический коэффициент для растворов электролитов изменяется от 1 до $n_{\text{ион}}$. Например, для водного раствора K_2SO_4 значение i может изменяться от 1 до 3, для водного раствора NaCl – от 1 до 2. С уменьшением концентрации электролита в растворе путем его разбавления водой значение изотонического коэффициента i увеличивается, приближаясь к целочисленному значению $n_{\text{ион}}$ для предельно разбавленного раствора электролита.