

2.2.35. ОСМОЛЯЛЬНІСТЬ

▼ПРИНЦИП

ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

Осмоляльність — це міра загальної кількості хімічних речовин на кілограм розчинника й, отже, є показником осмотичного тиску розчину. Осмоляльність залежить від молярної концентрації речовин, розчинених у розчині, від їх дисоціації та відхилення від ідеальних розчинів (закон Рауля).

Одиницею осмоляльності є осмоль на кілограм (осмоль/кг), але частіше використовується кратна одиниця міліосмоль на кілограм (мосмоль/кг).

Осмоляльність розчину (ξ_m), що містить i розчинених речовин, обчислюють за формулою:

$$\xi_m = \sum v_i m_i \Phi_{m,i}$$

де v_i — сумарне число сполук, які утворюються з одної молекули i -ої розчиненої речовини в результаті дисоціації; якщо розчинена речовина не дисоціює, $v_i = 1$;

m_i — моляльність i -ої розчиненої речовини в розчині, у молях на кілограм розчинника;

$\Phi_{m,i}$ — моляльний осмотичний коефіцієнт, безрозмірна величина.

Моляльний осмотичний коефіцієнт — це міра відхилення розчину від ідеального. Для ідеального розчину осмоляльність дорівнює моляльності ($\Phi = 1$).

У разі реального неідеального розчину на моляльний осмотичний коефіцієнт впливає взаємодія між компонентами розчину (тобто молекулами, іонами, розчинником). Чим складніший склад розчину, тим важче визначити Φ .

З цієї причини вимірювання колігативної властивості розчину, такої як зниження температури замерзання, використовується як практичний спосіб визначення осмоляльності одержанням загальної міри внеску різних розчинених речовин у розчині.

ПРИНЦИП ВИМІРЮВАННЯ

Осмоляльність визначають вимірюванням зниження температури замерзання, (ΔT_f) розчину, якщо не зазначено інше. Залежність між осмоляльністю і зниженням температури замерзання виражають співвідношенням:

$$\Delta T_f = k_f \times \xi_m,$$

де k_f — моляльна криоскопічна стала, яка залежить від розчинника. Для води значення k_f становить 1.86 К/осмоля (тобто додавання 1 моля речовини, яка не дисоціює в розчині, до 1 кг води призводить до зниження температури замерзання на 1.86 К).

ОБЛАДНАННЯ

Осмометр для вимірювання зниження температури замерзання зазвичай складається з:

- відповідного контейнера для зразків;
- пристрій для охолодження зразка;
- чутливого до температури резистора (термістора) з відповідним пристроєм для вимірювання різниці струму або потенціалу. Вимірювальний пристрій може показувати або значення температури, або безпосередньо значення осмоляльності;
- пристрій для перемішування зразка та/або індуквання затвердіння у разі переохолодження.

ПРОЦЕДУРА

КАЛІБРУВАННЯ

Готують розчини порівняння відповідно до Табл. 2.2.35.-1, за потреби використовуючи висушений натрію хлорид P . Можуть використовуватись комерційно доступні сертифіковані розчини для калібрування осмометра з осмоляльністю, рівною або близькою наведеній у Табл. 2.2.35.-1. Калібрують обладнання згідно з інструкцією виробника, використовуючи воду P для встановлення нульового значення та принаймні 2 розчини порівняння, наведені в Табл. 2.2.35.-1. Підтверджують калібрування за допомогою принаймні одного додаткового розчину порівняння з відомою осмоляльністю (див. Табл. 2.2.35.-1). Вибирають розчин порівняння переважно з осмоляльністю в межах ± 50 мосмоль/кг очікуваного значення для випробовуваного розчину або близько до центру очікуваного діапазону осмоляльності випробовуваних розчинів. Рекомендується, щоб показник був в межах ± 4 мосмоль/кг осмоляльності обраного розчину порівняння.

Таблиця 2.2.35.-1

Розчини порівняння для калібрування осмометра

| Маса натрію хлориду P у воді P (г/кг) | Осмоляльність, ξ_m (мосмоль/кг) | Зниження температури замерзання (депресія точки замерзання) (К) |
|---|-------------------------------------|---|
| 3.087 | 100 | 0.186 |
| 6.260 | 200 | 0.372 |
| 9.463 | 300 | 0.558 |
| 12.684 | 400 | 0.744 |
| 15.916 | 500 | 0.930 |
| 19.147 | 600 | 1.116 |
| 22.380 | 700 | 1.302 |

МЕТОДИКА

Контейнер для зразка обполіскують випробовуваним розчином перед кожним вимірюванням. Програмують пристрій, що індукє затвердіння, на роботу за температур більш низьких, ніж очікувана точка замерзання (криоскопічне пониження темпе-

ратури) випробовуваного розчину. Поміщають підхожий об'єм випробовуваного розчину в контейнер для зразків відповідно до інструкцій виробника й запускають систему охолодження. Обладнання вказує на досягнення рівноваги.

Випробування проводять в умовах (температура охолодження та об'єм), що використовувались під час калібрування обладнання. Залежно від типу обладнання, осмоляльність може бути визначена за шкалою пристрою або обчислена за вимірним значенням зниження температури замерзання.

Випробування вважається дійсним, якщо одержане значення осмоляльності випробовуваного розчину лежить у межах відкаліброваного діапазону осмоляльності. ▲

N

Поряд із поняттям «осмоляльність» у практиці використовується поняття «осмолярність». Аналогічно осмоляльності осмолярність — показник, що дозволяє оцінити сумарний внесок різних розчинених речовин в осмотичний тиск розчину.

Дані показники близькі і відрізняються один від одного лише іншим способом вираження концентрації розчинів — моляльної і молярної.

Осмоляльність — кількість осмолів на 1 кг розчинника.

Осмолярність — кількість осмолів на 1 л розчину.

Для ідеальних розчинів маса осмоля, у грамах, являє собою відношення грам-молекулярної маси речовини до числа частинок або іонів, що утворюються під час його розчинення.

Для розведених розчинів, близьких до ідеальних, обидві величини можуть бути розраховані теоретично.

Осмолярність ідеальних розчинів може бути обчислена за формулою:

$$\text{осмолярність} = \frac{\text{концентрація речовини } \times \text{ кількість частинок}}{\text{молекулярна маса}}$$

де *концентрація речовини* — кількість розчиненої речовини на літр розчину, у грамах;

кількість частинок — число частинок або іонів, що утворюються під час розчинення однієї молекули речовини.

Одиницею осмолярності є осмоль на літр розчину (осмоль/л), але на практиці зазвичай використовується одиниця міліосмоль на літр розчину (мосмоль/л).

У разі підвищення концентрації розчину взаємодія між частинками речовини зростає і фактична

осмолярність знижується порівнюючи з осмолярністю ідеального розчину. Теоретичний розрахунок осмолярності розчинів речовин із великою молекулярною масою (наприклад, білкових гідролізатів) і висококонцентрованих розчинів неможливий. У таких випадках визначають осмоляльність експериментально за зниженням температури замерзання розчину або за зниженням тиску пари над розчином. Зниження температури замерзання на 1.86 °С і зниження тиску пари на 0.3 мм рт.ст. за температури 25 °С відповідає 1 осмолу на 1 кг води.

Поряд з обладнанням, описаним вище, для визначення осмоляльності можна використовувати також осмометри, засновані на вимірюванні тиску пари над розчином. Вони вимагають малого об'єму проби, що вводиться (приблизно 5 мкл), водночас правильність і прецизійність визначення порівнянна з величинами, одержуваними на обладнанні, що вимірює температуру замерзання.