



*Кафедра общей и медицинской химии*

**«Коллигативные свойства растворов».**

# Граф структуры



**Коллигативные свойства растворов** определяются только содержанием частиц растворенного вещества.

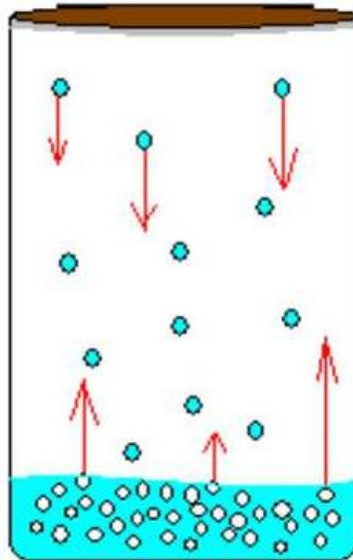
✓ **Понижение давления насыщенного пара растворителя.**

✓ **Повышение температуры кипения раствора.**

✓ **Понижение температуры замерзания раствора.**

✓ **Осмотическое давление.**

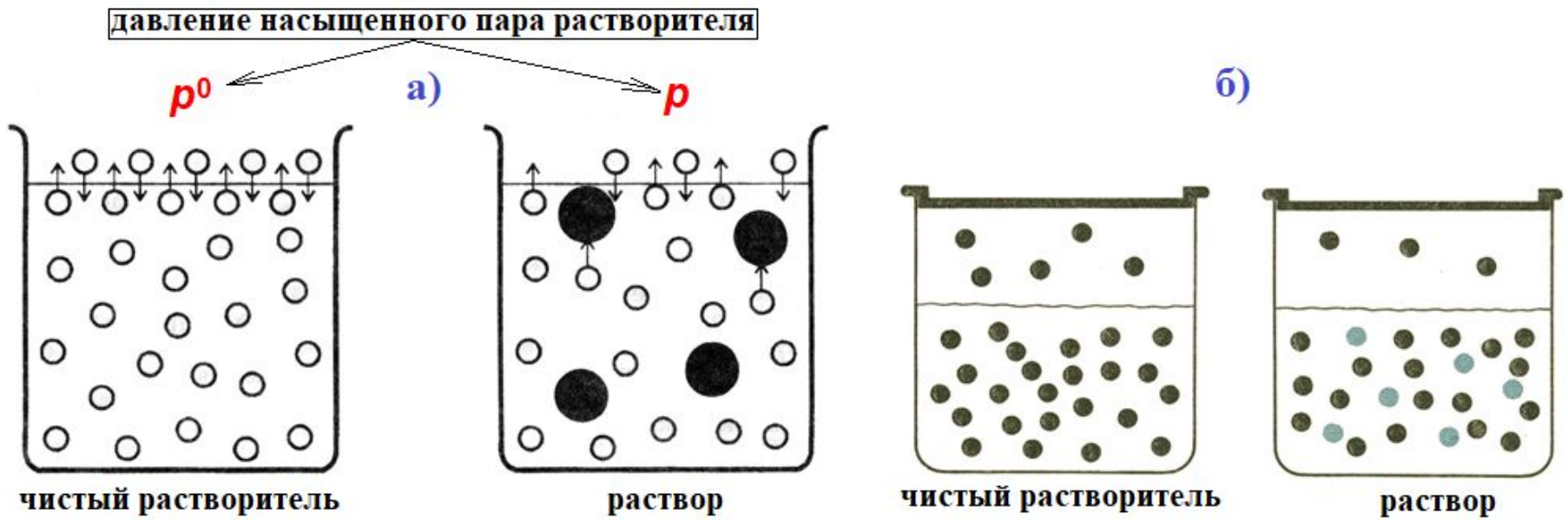
**Насыщенный пар** – газовая фаза равновесной системы «жидкость-газ», т. е. пар, находящийся в равновесии (скорость испарения равна скорости конденсации) со своей жидкостью.



Число молекул, в единицу времени вылетающих с поверхности жидкости (**испаряющихся**), равно числу молекул, оседающих на поверхности жидкости из пара (**конденсирующихся**).

# Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором относительно чистого растворителя.

Причины понижения давления насыщенного пара – уменьшение  
а) поверхности испарения;                      б) содержания растворителя



## I закон Рауля

- а) относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором  $(p^0 - p)/p^0$  ( $p^0$  – давление насыщенного пара над чистым растворителем;  $p$  – давление насыщенного пара над раствором) прямо пропорционально мольной доле растворенного вещества  $\chi$ ;
- б) парциальное давление насыщенного пара растворителя над раствором  $p$  прямо пропорционально мольной доле растворителя.

Для разбавленных растворов неэлектролитов, близких к идеальным, коэффициент пропорциональности равен 1.

Для растворов электролитов, в которых число частиц растворенного вещества больше их исходного (до диссоциации) числа, в это уравнение необходимо ввести **изотонический коэффициент раствора  $i$**  (коэффициент Вант-Гоффа,  $i > 1$ ).

**Физический смысл  $i$**  – отношение общего числа всех частиц растворенного вещества **B** (ионов и недиссоциированных молекул [для слабых электролитов] или ионных ассоциатов [для сильных электролитов]) в растворе к исходному (до диссоциации) числу формульных единиц растворенного вещества. Например, если из 100 молекул слабого электролита 5 распались на 2 иона каждая, то  $i$  будет равен:

$$i = \frac{\text{молекул} \quad \text{ионов}}{\text{молекул}} = \frac{(100 - 5) + 5 \cdot 2}{100} = 1,05$$

### Уравнения I закона Рауля:

	для растворов	
	неэлектролитов	электролитов
а)	$\frac{p^0 - p}{p^0} = \chi$	$\frac{p^0 - p}{p^0} \approx i \cdot \chi$
б)	$p = p^0 \cdot (1 - \chi)$	$p \approx p^0 \cdot (1 - i \cdot \chi)$

На I законе Рауля основан один из методов определения **молярных масс  $M$  (г/моль)** нелетучих неэлектролитов:

$$M = \frac{m(B) \cdot M(\text{р-ля}) \cdot p}{(p^0 - p) \cdot m(\text{р-ля})}$$

## Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора относительно растворителя.

При температуре кипения  $T_{\text{кип}}$  давление пара над жидкостью равно внешнему давлению. При температуре замерзания (кристаллизации, плавления)  $T_{\text{зам}}$  ( $T_{\text{кр}}$ ,  $T_{\text{пл}}$ ) раствор данного состава находится в равновесии с кристаллами чистого растворителя. Растворение вещества понижает температуру замерзания и повышает температуру кипения раствора относительно растворителя.

**Причина повышения температуры кипения** – в растворе содержание растворителя меньше чем в чистом растворителе, поэтому, чтобы давление насыщенного пара растворителя над раствором достигло внешнего (атмосферного) давления, нужна более высокая температура.

**Причина понижения температуры замерзания** – в присутствии растворенного вещества молекулам растворителя сложнее образовать гомогенные кристаллы твердой фазы.



## II закон Рауля:

понижение температуры замерзания  $\Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам р-ля}} - T_{\text{зам р-ра}}$   
и повышение температуры кипения  $\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип р-ра}} - T_{\text{кип р-ля}}$   
раствора нелетучего вещества относительно растворителя прямо  
пропорциональны моляльной концентрации вещества  $c_m$ .

### Уравнения II закона Рауля:

для растворов	
неэлектролитов	электролитов
$\begin{cases} \Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{к}} \cdot c_m \\ \Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{э}} \cdot c_m \end{cases}$	$\begin{cases} \Delta T_{\text{зам}} = i \cdot K_{\text{к}} \cdot c_m \\ \Delta T_{\text{кип}} = i \cdot K_{\text{э}} \cdot c_m \end{cases}$

где  $K_{\text{к}}$  и  $K_{\text{э}}$  – криоскопическая и эбулиоскопическая константы растворителя,  $\text{K} \cdot \text{кг}/\text{моль}$ . Их значения приводятся в справочниках. Для воды  $K_{\text{к}} = 1,86 \text{ K} \cdot \text{кг}/\text{моль}$ ;  $K_{\text{э}} = 0,52 \text{ K} \cdot \text{кг}/\text{моль}$ .

На II законе Рауля основаны **криоскопический** и **эбулиоскопический** методы определения молярных масс  $M$  (г/моль) нелетучих неэлектролитов:

$$M = \frac{m(B) \cdot K_{\text{к}}}{\Delta T_{\text{зам}} \cdot m(\text{р - ля})} = \frac{m(B) \cdot K_{\text{э}}}{\Delta T_{\text{кип}} \cdot m(\text{р - ля})},$$

где  $m(B)$  – масса В, г;  $m(\text{р - ля})$  – масса растворителя, кг.

**Понижение температур замерзания некоторых биосред  
относительно воды:**

<b>БИОСРЕДА</b>	<b><math>\Delta T_{\text{зам}}, \text{K}</math></b>
<b>Кровь</b>	<b>0,56</b>
<b>Тканевой сок</b>	<b>0,6 ÷ 0,8</b>
<b>Спинномозговая жидкость</b>	<b>0,56</b>
<b>Слюна</b>	<b>0,19 ÷ 0,49</b>
<b>Желудочный сок</b>	<b>0,49 ÷ 0,65</b>
<b>Пот</b>	<b>0,13 ÷ 0,65</b>
<b>Моча</b>	<b>1,12 ÷ 2,30</b>
<b>Молоко</b>	<b>0,55 ÷ 0,57</b>
<b>Желчь</b>	<b>0,54 ÷ 0,61</b>
<b>Сок печени</b>	<b>0,81 ÷ 0,96</b>

**Антифризы** – вещества, заметно понижающие температуру замерзания водных растворов:

- ✓ *неорганические*: хлориды аммония, натрия, магния, кальция; карбонат калия.
- ✓ *органические*: этанол, глицерин, этиленгликоль.

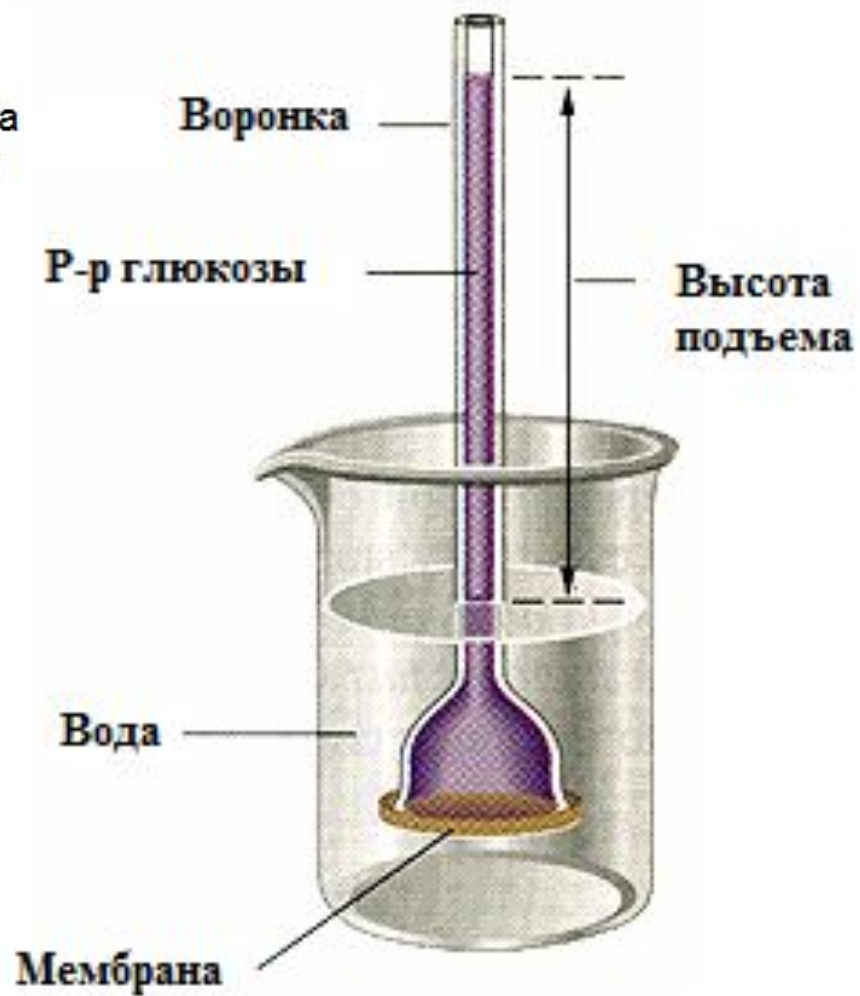
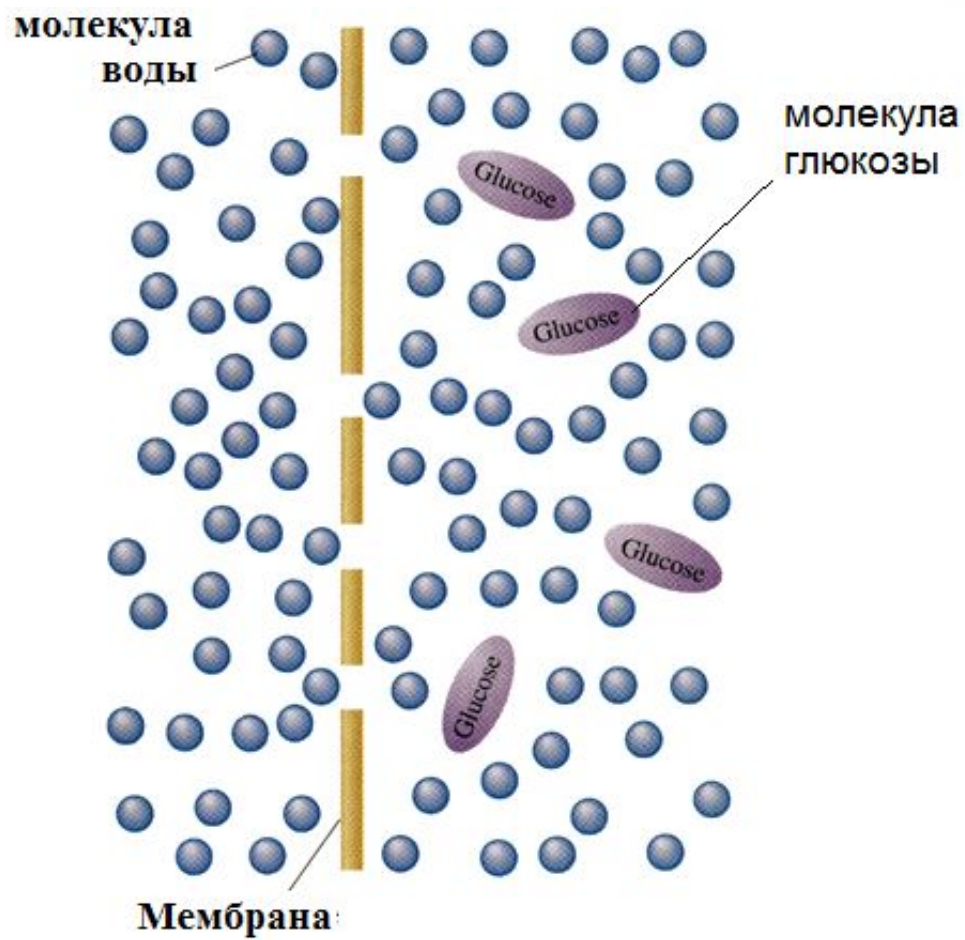
**Насыщенный раствор хлорида кальция остается жидким до  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ .**

## Осмос и осмотическое давление.

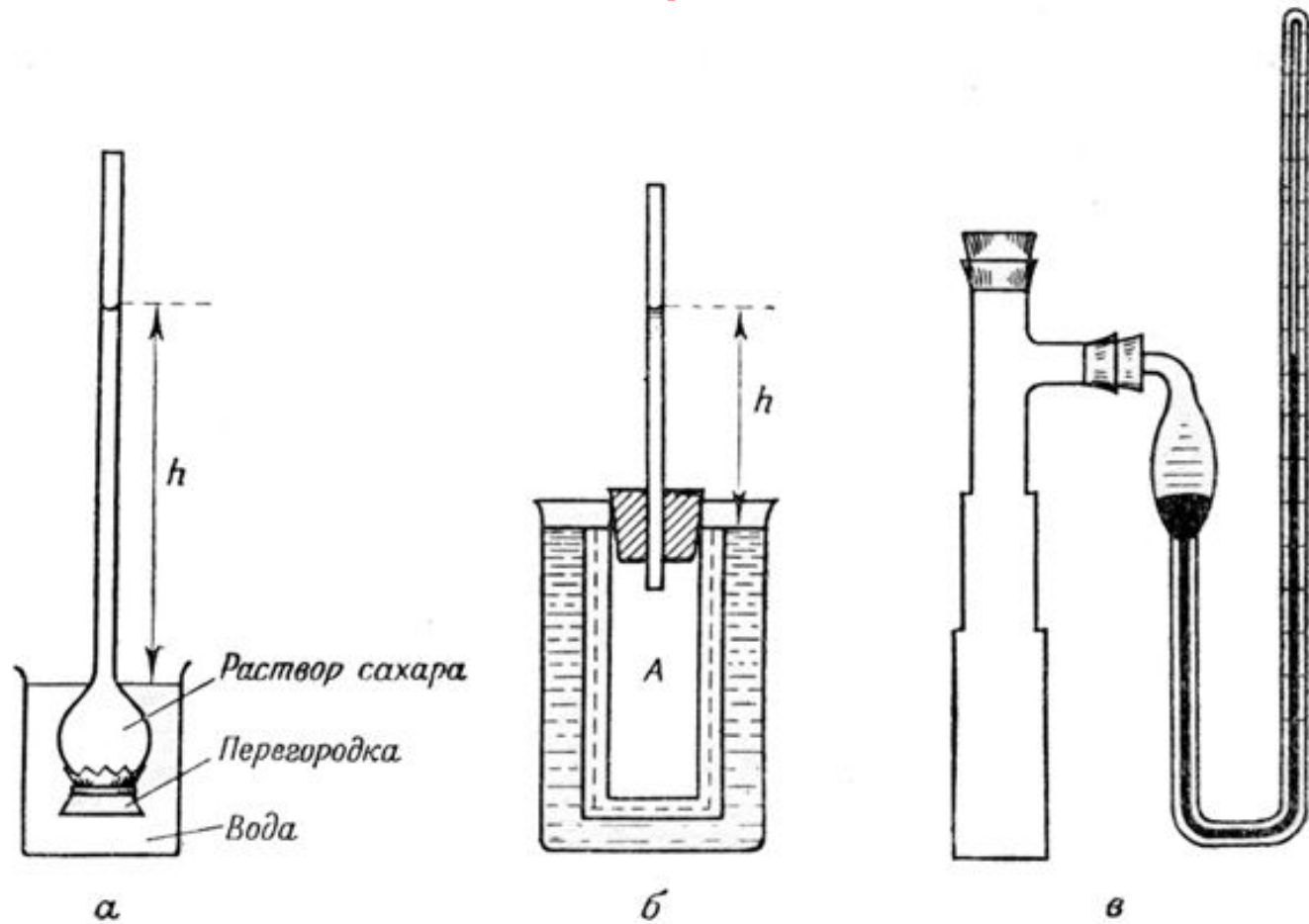
**Осмос** – самопроизвольная диффузия молекул растворителя через **полупроницаемую мембрану** (перегородку), разделяющую раствор и чистый растворитель (или два раствора с разными концентрациями). **Полупроницаемость** заключается в том, что мембрана пропускает молекулы растворителя, но задерживает частицы растворенного вещества.

**Причина осмоса** – стремление системы к выравниванию содержания растворителя.

**Осмотическое давление раствора  $p_{\text{осм}}$  ( $\pi$ )** – минимальное давление, которое нужно приложить со стороны раствора к мембране, разделяющей раствор и чистый растворитель, чтобы осмос прекратился.



## Осмометры



а) с животной мембраной; б) с фарфоровой мембраной, пропитанной раствором гексацианоферрата(II) меди(II); в) для прямого измерения осмотического давления.

## Закон Вант-Гоффа.

- а) осмотическое давление раствора  $p_{\text{осм}}$  ( $\pi$ ) прямо пропорционально произведению молярной концентрации растворенного вещества  $c$  на абсолютную температуру  $T$ ;
- б) осмотическое давление раствора равно тому давлению, которое бы оказывало растворенное вещество, находясь в том же объеме в газообразном состоянии.

### Уравнения закона Вант-Гоффа:

для растворов	
неэлектролитов	электролитов
$p_{\text{осм}} = c \cdot R \cdot T$	$p_{\text{осм}} = i \cdot c \cdot R \cdot T$

Если  $c$  подставляют в моль/л, то  $p_{\text{осм}}$  получается в кПа.

На законе Вант-Гоффа основан осмометрический метод определения молярных масс  $M$  (г/моль)

неэлектролитов:

$$M = \frac{m(\text{В}) \cdot R \cdot T}{p_{\text{осм}} \cdot V_p},$$

где  $m(\text{В})$  – масса В, г;  $V_p$  – объем раствора, л;  $p_{\text{осм}}$  – осмотическое давление, кПа.



Для 1 М раствора неэлектролита при  $T = 273 \text{ К}$

$$p_{\text{осм}} = 2270 \text{ кПа} = 22,4 \text{ атм.}$$

$$1 \text{ атм} = 101,325 \text{ кПа.}$$

Осмотическое давление в телах рыб – до 15 атм, соков растений – до 100 атм, в прорастающих семенах – до 400 атм.

Изотонический коэффициент  $i$  можно найти как отношение измеряемых коллигативных величин растворов электролитов и неэлектролитов одинаковой аналитической концентрации:

$$i = \frac{(p^0 - p)_{\text{р-ра эл.}}}{(p^0 - p)_{\text{р-ра неэл.}}} = \frac{\Delta T_{\text{зам р-ра эл.}}}{\Delta T_{\text{зам р-ра неэл.}}} = \frac{\Delta T_{\text{кип р-ра эл.}}}{\Delta T_{\text{кип р-ра неэл.}}} = \frac{p_{\text{осм р-ра эл.}}}{p_{\text{осм р-ра неэл.}}},$$

или, используя уравнения соответствующих законов,:

$$i = \frac{p^0 - p}{p^0 \cdot \chi} = \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{c_m} = \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{c_m} = \frac{p_{\text{осм}}}{c \cdot R \cdot T},$$

**В организме человека в норме**

$$Osm = 0,29 \div 0,30 \text{ осмоль/л} = 290 \div 300 \text{ моль/м}^3.$$

Суммарное осмотическое давление в организме человека при  $37 \text{ }^\circ\text{C} = 310 \text{ K}$  составляет

$$p_{осм} = (290 \div 300) \cdot 8,31 \cdot 310 = (7,47 \div 7,73) \cdot 10^5 \text{ Па} = 7,4 \div 7,6 \text{ атм.}$$

**Онкотическое давление** – осмотическое давление, создаваемое за счет наличия белков в биожидкостях организма, оно составляет около **0,5 % от общего осмотического давления** плазмы (примерно **0,04 атм**).

Разрушение белков при гнойных процессах сильно увеличивает величину онкотического давления. При заболеваниях, сопровождающихся уменьшением концентрации белков крови, онкотическое давление падает. Возникают так называемые **онкотические отеки** подкожной клетчатки.

Онкотическое давление играет важную роль в процессах всасывания жидкости из тканей в кровеносные сосуды.

**Изотонические** – растворы с одинаковым изотоническим давлением.

### **Физиологические растворы**

**0,89 %-ный (0,15 М)** раствор NaCl и **5 %-ный (0,3 М)** раствор глюкозы являются изотоническими по отношению к крови.

**Истинно физиологическими** считаются растворы, включающие соли, белки и другие вещества в пропорциях, соответствующих их содержанию в крови человека, и используемые в аппарате «искусственная почка».

**Гипертонический** – раствор с бóльшим осмотическим давлением, чем у данного.

**Гипотонический** – раствор с мёньшим осмотическим давлением, чем у данного.

**Изоосмия** – постоянство осмотического давления физиологических сред (фундаментальное физико-химическое требование гомеостаза).

Нарушение изоосмии губительно для организма.

**Понижение осмотического давления** (избыток воды, потеря солей) вызывает рвоту, судороги, затемнение сознания, вплоть до гибели организма.

Рабочие «горячих» цехов должны пить подсолённую воду, так как в результате повышенного потоотделения **осмотическое давление у них понижается!**

**Повышение осмотического давления** (потеря воды, избыток солей) вызывает отеки, в первую очередь подкожной клетчатки.

При введении **гипертонических** растворов наблюдается: **осмотический конфликт**. Во всех случаях, когда в кровяное русло, мышечную ткань, спинномозговой канал в терапевтических целях вводят растворы, необходимо избегать «осмотического конфликта».

При введении **гипотонических** растворов наблюдается **осмотический шок**.

## Лизис, гемолиз, плазмолиз.

**Лизис** – разрыв клетки при введении **гипотонического** по отношению к крови раствора.

**Гемолиз** – разрыв эритроцитных оболочек при введении **гипотонического** по отношению к крови раствора. Начальная стадия гемолиза происходит при снижении осмотического давления до **3,5 ÷ 3,9 атм**, а полный гемолиз – при **2,5 ÷ 3,0 атм**.

**Плазмолиз** – обезвоживание эритроцитов при введении **гипертонического** по отношению к крови раствора.

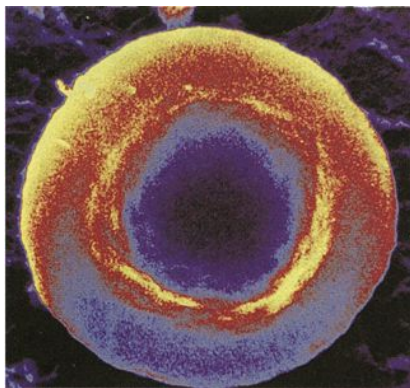
Уничтожение микроорганизмов при консервировании продуктов питания происходит вследствие плазмолиза. Плазмолиз также наблюдается при посыпании ягод или фруктов сахаром, а овощей, мяса или рыбы – солью.

# Изменения, происходящие с кровяными тельцами в растворах NaCl различной концентрации



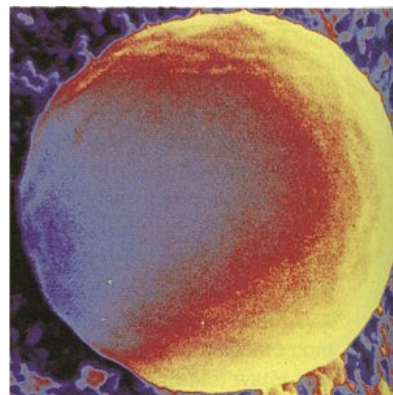
а)

0,9 %-ный  
раствор NaCl  
(изотонический  
раствор)



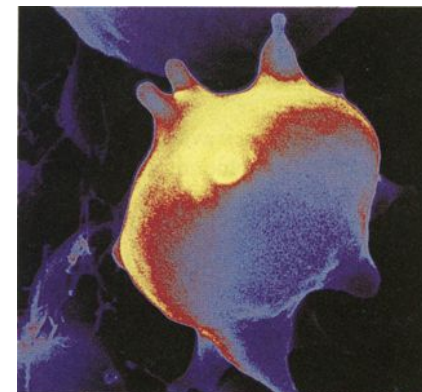
б)

0,3 %-ный  
раствор NaCl  
(гипотонический  
раствор)



в)

1,2 %-ный  
раствор NaCl  
(гипертонический  
раствор)



**Тургор** – осмотическое набухание клетки с появлением сильного внутреннего давления.

Тургор определяет объем и форму клеток (например, эритроцитов).

Для нормального функционирования тургорное давление должно быть ниже осмотического, только в этих условиях наблюдается активный транспорт в клетку.

**Транспирация** (испарение воды листьями в окружающую среду) поддерживается накоплением воды через ствол и ветви за счет осмотического давления.

### Нарушения водного обмена

**Гипергидратация** – избыточное поступление воды в организм, либо недостаточное ее выведение.

Типы	<u>Гиперосмолярная</u> ( $p_{осм}$ плазмы $\uparrow$ )	<u>Изоосмолярная</u> ( $p_{осм}$ плазмы = const)	<u>Гипоосмолярная</u> ( $p_{осм}$ плазмы $\downarrow$ )
Причины	Питье морской воды, введение гипертонических растворов	Избыточное введение физиологических растворов, цирроз печени	Введение жидкости через зонд, при острой почечной недостаточности



**Гипогидратация** – обезвоживание организма вследствие значительного снижения поступления воды в организм, либо чрезмерных её потерь.

Типы	<b>Гиперосмолярная</b> ( $\rho_{\text{осм}}$ плазмы $\uparrow$ )	<b>Изоосмолярная</b> ( $\rho_{\text{осм}}$ плазмы = const)	<b>Гипоосмолярная</b> ( $\rho_{\text{осм}}$ плазмы $\downarrow$ )
Причины	Диарея, рвота, сахарный диабет	Рвота, кишечная непроходимость, ожоги, мочегонные средства, потеря крови	Патология почек, кишечника, гипофиза, надпочечников

При дегидратации быстрая **потеря 20 % жидкости смертельна.**

### **Значение осмотического давления**

- 1. Слабительное действие** глауберовой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и горькой соли  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Плохая всасываемость стенками желудка вызывает интенсивный переход воды внутрь кишечника, способствуя послабляющему действию.
- 2. Осмотическая очистка** морской воды.
- 3. Перитонеальный диализ.** При острых отравлениях в брюшную полость вводят избыток сильного электролита с одновременным обильным введением влаги в желудок и кишечник. Вода вместе с токсическим веществом интенсивно переходит из ЖКТ в брюшную полость.





**4.** При очистке ран от гноя и носителей инфекции используют **гипертонические марлевые повязки**, пропитанные 10 %-ным раствором NaCl или этанолом.

**5.** При глаукоме **гипертонические растворы** вводят внутривенно, чтобы снизить внутриглазное давление.

**6. Осмос и диализ** – основа ряда физиологических процессов (усвоение пищи; окислительные процессы, связанные с дыхательной цепью; распределение питательных веществ; жидкостной обмен в тканях; выделение продуктов жизнедеятельности).

**7. Осмос при купании.**

В пресной воде молекулы воды движутся внутрь глазного яблока. В морской воде – из глазного яблока наружу.



**Спасибо за внимание!**