



Кафедра общей и медицинской химии

«Коллигативные свойства растворов».

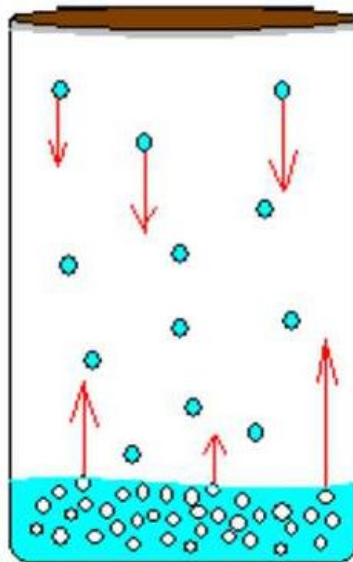
Граф структуры



Коллигативные свойства растворов определяются только содержанием частиц растворенного вещества.

- ✓ **Понижение давления насыщенного пара растворителя.**
- ✓ **Повышение температуры кипения раствора.**
- ✓ **Понижение температуры замерзания раствора.**
- ✓ **Осмотическое давление.**

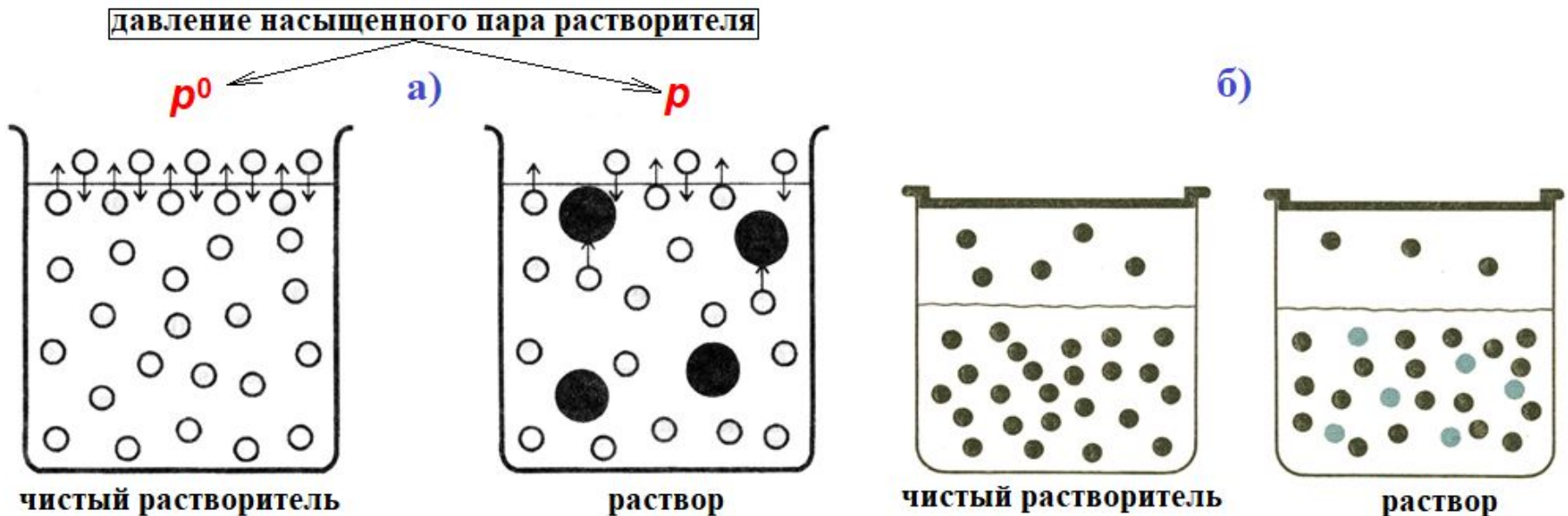
Насыщенный пар – газовая фаза равновесной системы «жидкость-газ», т. е. пар, находящийся в равновесии (скорость испарения равна скорости конденсации) со своей жидкостью.



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 χ ;
- 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:

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

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
$\begin{cases} \Delta T_{\text{зам}} = K_{\kappa} \cdot c_m \\ \Delta T_{\text{кип}} = K_{\varepsilon} \cdot c_m \end{cases}$	$\begin{cases} \Delta T_{\text{зам}} = i \cdot K_{\kappa} \cdot c_m \\ \Delta T_{\text{кип}} = i \cdot K_{\varepsilon} \cdot c_m \end{cases}$

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

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

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

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

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

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

Антифризы – вещества, заметно понижающие температуру замерзания водных растворов:

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

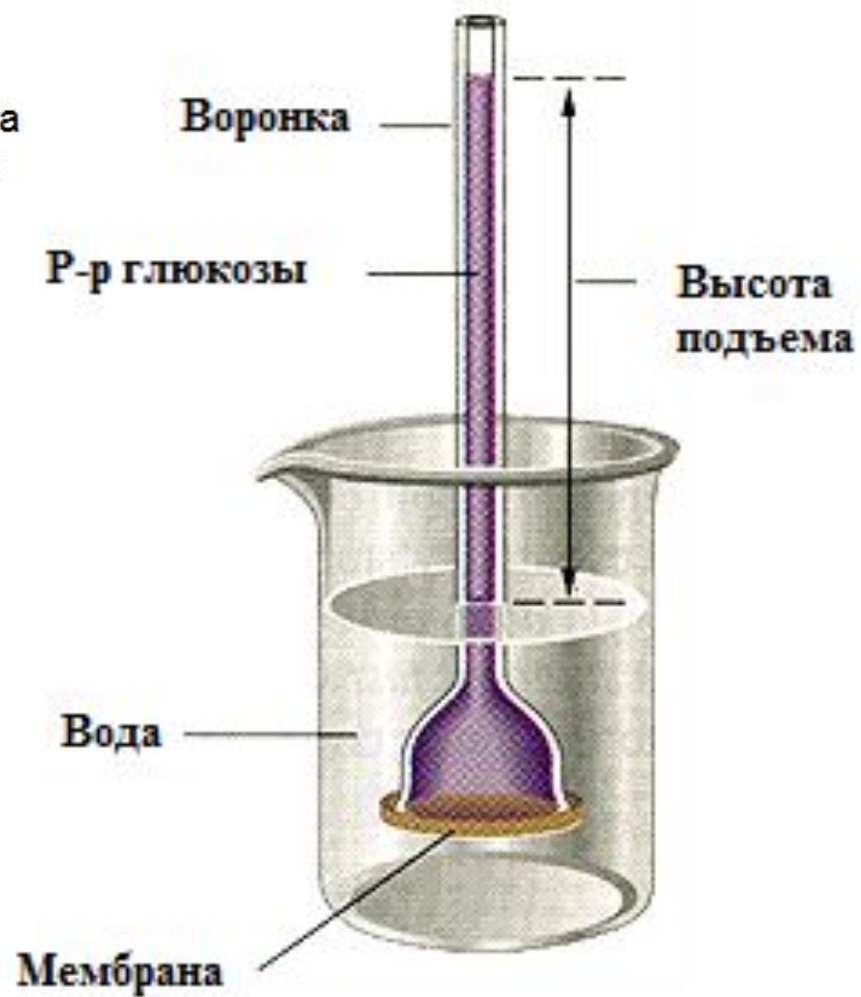
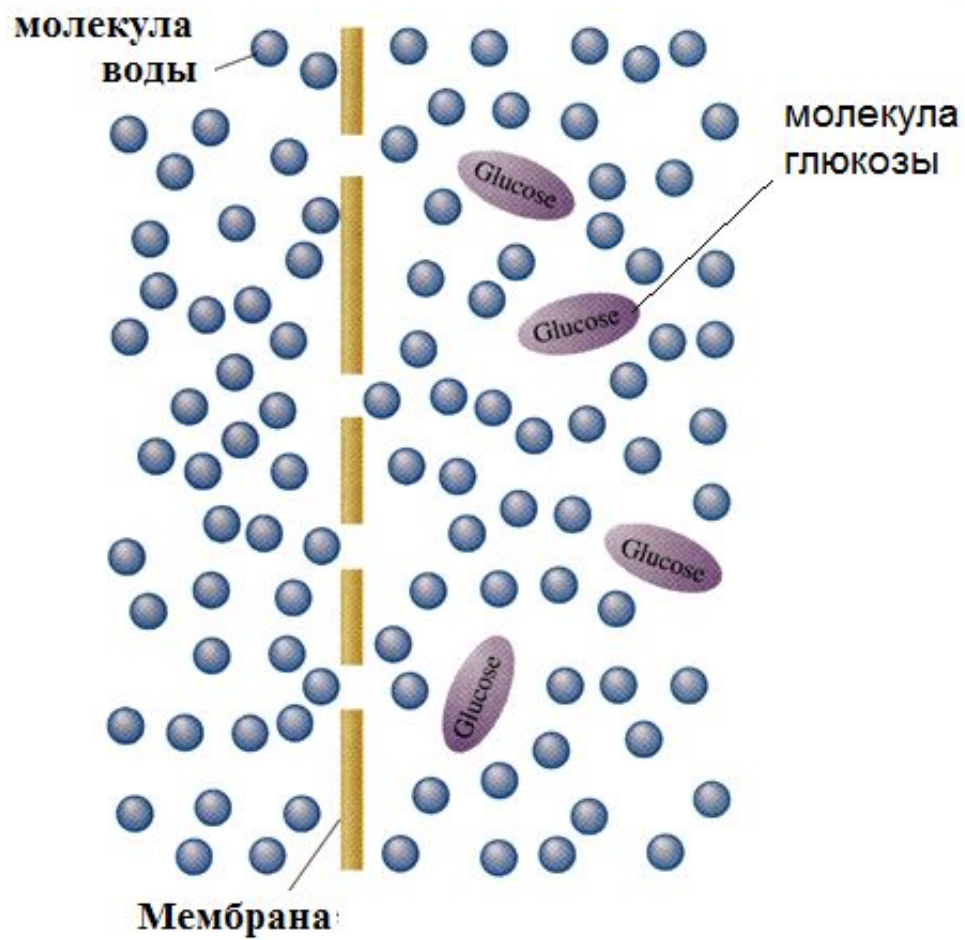
Насыщенный раствор хлорида кальция остается жидким до $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Осмос и осмотическое давление.

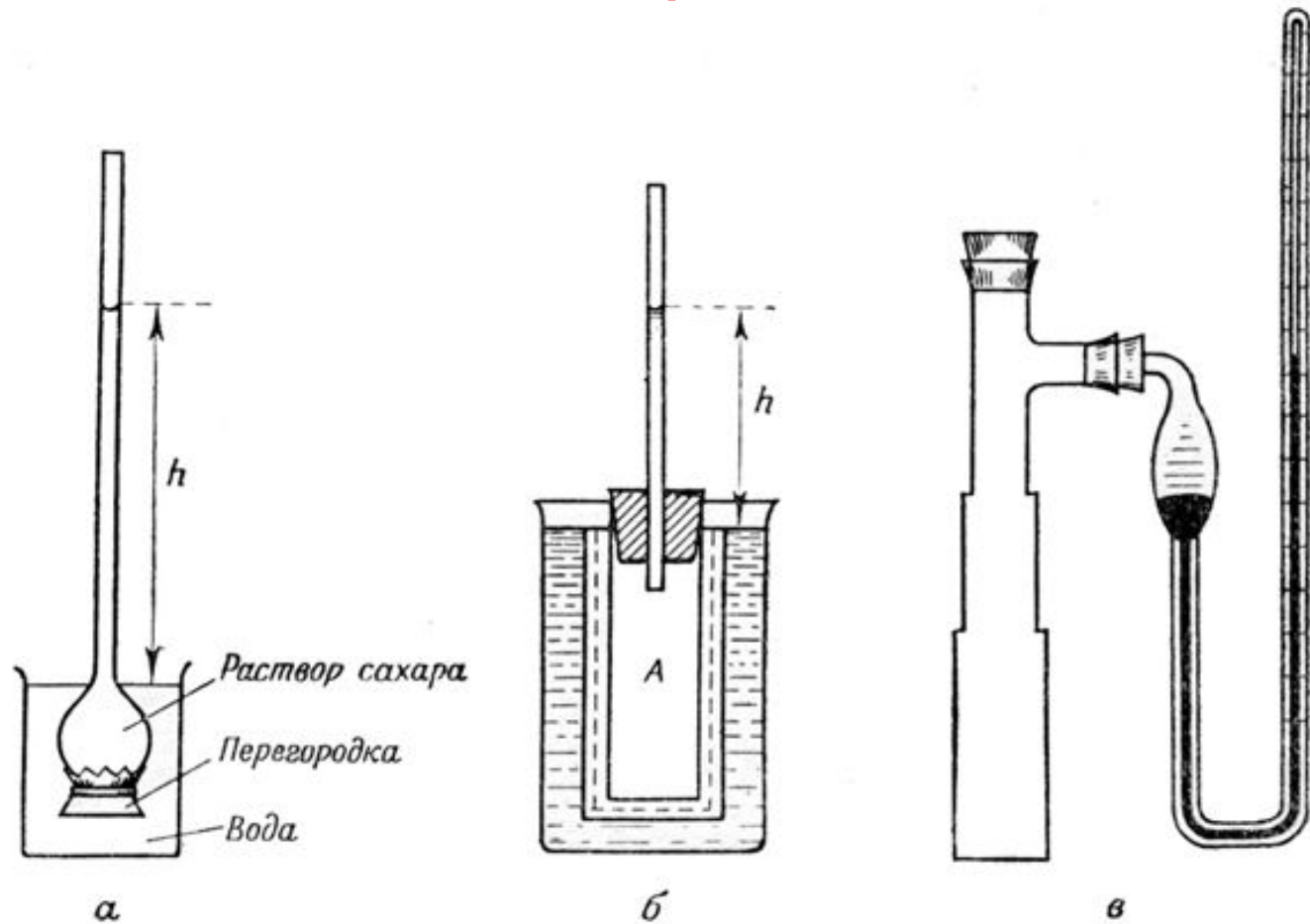
Осмос – самопроизвольная диффузия молекул растворителя через **полупроницаемую мембрану** (перегородку), разделяющую раствор и чистый растворитель (или два раствора с разными концентрациями). **Полупроницаемость** заключается в том, что мембрана пропускает молекулы растворителя, но задерживает частицы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

Причина осмоса – стремление системы к выравниванию содержания растворителя.

Осмотическое давление раствора $p_{\text{осм}}$ (π) – 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 $p_{\text{осм}}$ (π) 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:

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

где $m(B)$ – 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 °C = 310 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.

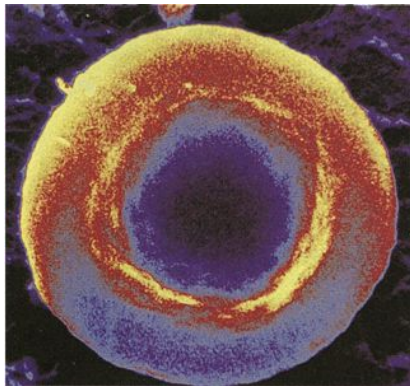
Уничтожение микроорганизмов при консервировании продуктов питания происходит вследствие плазмолиза. Плазмолиз также наблюдается при посыпании ягод или фруктов сахаром, а овощей, мяса или рыбы – солью.

Изменения, происходящие с кровяными тельцами в растворах NaCl различной концентрации



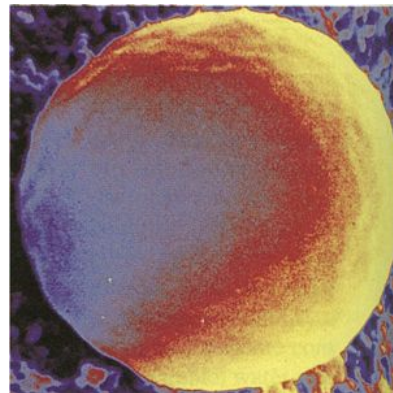
а)

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



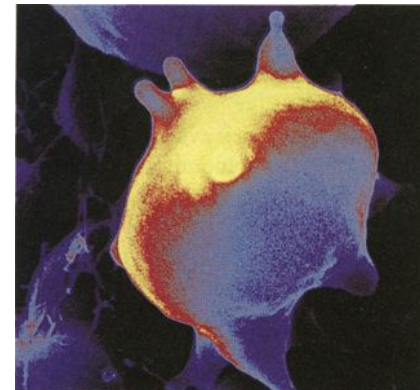
б)

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> ($p_{\text{осм}}$ плазмы $\uparrow$)	<u>Изоосмолярная</u> ($p_{\text{осм}}$ плазмы = const)	<u>Гипоосмолярная</u> ($p_{\text{осм}}$ 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	<u>Гиперосмолярная</u> ($p_{\text{осм}}$ плазмы $\uparrow$)	<u>Изоосмолярная</u> ($p_{\text{осм}}$ плазмы = const)	<u>Гипоосмолярная</u> ($p_{\text{осм}}$ 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!