

КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

ЛЕКЦИЯ 3

Основные вопросы:

1. Растворы в организме человека
2. Термодинамика растворения
3. Снижение давления пара над раствором
4. Понижение температуры замерзания растворов
5. Повышение температуры кипения растворов
6. Осмос и осмотическое давление

Растворы – это термодинамически устойчивые гомогенные системы, состоящие из растворителя, растворенного вещества и продуктов их взаимодействия.

Растворитель – это компонент раствора, который не изменяет свое агрегатное состояние при образовании раствора.

Растворённое вещество – это компонент раствора, который изменяет свое агрегатное состояние при образовании раствора.

Биологические жидкости:

кровь

лимфа

слюна

моча

пот и др.



Водные растворы
солей,
белков,
углеводов, липидов

В жидких средах организма поддерживается постоянство кислотности, концентрации солей, органических веществ. Такое постоянство называется **концентрационным гомеостазом.**

Содержание и распределение воды в организме человека

~ 60 % от общей массы тела человека
составляет вода.

(На 70 кг веса приходится 45 л воды).



70%

внутриклеточная

30%

внеклеточная

Их состав сильно отличается :

<i>Вещество</i>	<i>Внутриклеточная жидкость</i>	<i>Внеклеточная жидкость</i>
Na^+	10 ммоль/л	140 ммоль/л
K^+	140 ммоль /л	4 ммоль /л
Ca^{2+}	0,1 мкмоль /л	2,5 ммоль /л
Mg^{2+}	30 ммоль /л	1,5 ммоль /л
Cl^-	4 ммоль /л	100 ммоль /л
HCO_3^-	10 ммоль /л	27 ммоль /л
PO_4^{3-}	60 ммоль /л	2 ммоль /л
Глюкоза	0,1 ммоль /л	5,5 ммоль /л
Белок	16 г /дл	2 г /дл

Внеклеточная жидкость (30%)

```
graph TD; A[Внеклеточная жидкость (30%)] --> B[Внутрисосудистая (7%); формирует плазму крови]; A --> C[Межклеточная тканевая (23%)]
```

Внутрисосудистая
(7%); формирует
плазму крови

Межклеточная
тканевая (23 %)

Их состав почти одинаков, разница лишь в содержании белков. (Больше **белка** во **внутрисосудистой** жидкости.)

Термодинамика процесса растворения

$$\Delta G_{\text{раств.}} = \Delta H_{\text{раств.}} - T \Delta S_{\text{раств.}}$$

Энергетическая характеристика растворения

1. Рассмотрим растворение в воде твердого вещества с ионной связью.

$$\Delta H_{\text{раств.}} = \underbrace{\Delta H_{\text{фаз. перехода}}}_{> 0} + \underbrace{\Delta H_{\text{гидрат.}}}_{< 0}$$

Разрушение к.р. –
эндотермический процесс

Образование хим. связей –
экзотермический процесс

1. Если $|\Delta H_{\text{ф. п.}}| > |\Delta H_{\text{гидр.}}|$,

то $\Delta H_{\text{раств.}} > 0$, эндо-процесс, р-р
охлаждается (KNO_3 , NH_4NO_3)

2. Если $|\Delta H_{\text{ф. п.}}| < |\Delta H_{\text{гидр.}}|$,

то $\Delta H_{\text{раств.}} < 0$, экзо-процесс, р-р
нагревается (NaOH)

Энтропийная характеристика растворения

$$\Delta S_{\text{раств.}} = \underbrace{\Delta S_{\text{фаз. перехода}}}_{>> 0} + \underbrace{\Delta S_{\text{гидр.}}}_{< 0},$$

Увел. число частиц

Уменьш. число
частиц в ед.
объёма

Т.о., $|\Delta S_{\text{ф. п.}}| > |\Delta S_{\text{гидр.}}|$, ПОЭТОМУ
 $\Delta S_{\text{раств.}} \text{ ТВ. В-В} > 0$

2. Растворение в воде газообразного вещества.

$$\Delta S_{\text{раств. газов}} < 0,$$

$$\Delta G_{\text{раств.}} = \Delta H_{\text{раств.}} - T \Delta S_{\text{раств.}}$$

$$\Delta H_{\text{раств.}} = \Delta G_{\text{раств.}} + T \Delta S_{\text{раств.}}$$

если $\Delta G_{\text{раств.}} < 0$ и $\Delta S_{\text{раств.}} < 0$;

$$\Delta H_{\text{раств. газов}} < 0$$

Реальные и идеальные растворы

$$\Delta H_{\text{р-ния}} = 0, \quad \Delta G_{\text{р-ния}} = -T \Delta S_{\text{р-ния}}$$

$$\Delta S_{\text{р-ния}} > 0$$

Вывод – единственной причиной образования идеального раствора является рост энтропии

Идеальных растворов в природе нет !!!

Идеальн.
р-ры



Сильно
разбавл. р-ры

Свойства р-ров

зависят от природы растворенных в-в:
вязкость, плотность,
электропроводность
и др.

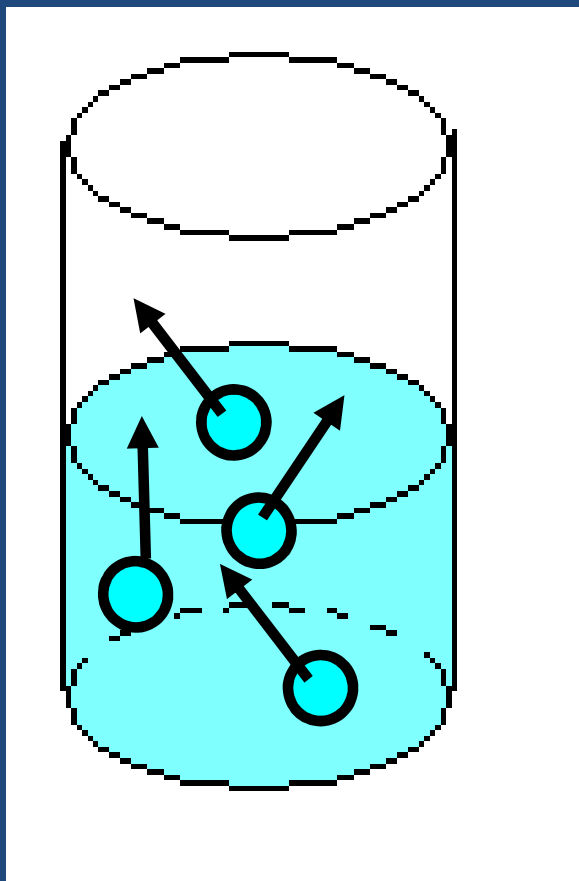
не зависят от природы растворенных в-в, а
зависят от числа частиц
в ед. объема
КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВ-ВА

зависят от T , P ,
природы р-ля.

Коллигативные свойства растворов

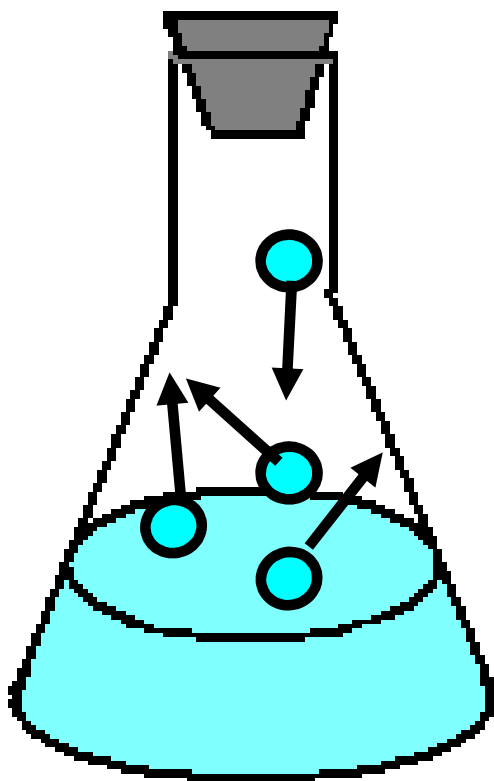
- понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором по сравнению с давлением насыщенного пара р-ля над чистым р-лем.
- повышение т-ры кипения раствора по сравнению с т-рой кипения чистого р-ля
- понижение т-ры кристаллизации р-ра по сравнению с т-рой замерзания чистого р-ля
- осмотическое давление

Давление насыщенного пара растворителя



Испарение — процесс перехода части молекул р-ля из жидкой фазы в пар; процесс эндотерм.; при $\uparrow T$ скорость испарения \uparrow .

Конденсация — процесс перехода части молекул р-ля из пара в жидкость;



$V_{\text{испарения}} = V_{\text{конденсации}}$
в сост. равновесия

Пар, находящийся в сост. равновесия с жидкостью, наз-ся **насыщенным**

P_0 — давление насыщенного пара растворителя над чистым растворителем.

Добавим $C_6H_{12}O_6$ \longrightarrow конц. р-ля \downarrow ; мольная доля
растворителя $\chi_{р-ля} \downarrow$

P - давление насыщ. пара р-ля над р-ром

$$P < P_0$$

Из-н Рауля:

$$P = P_0 \chi_{р-ля}$$

давление насыщ. пара
р-ля над р-ром
пропорционально мольной
доле растворителя

$P_0 - P = \Delta P$ - абсолютное понижение давления
насыщ. пара р-ля над р-ром

$\frac{P_0 - P}{P_0} \Rightarrow$ относительное понижение давления нас. пара р-ля над раствором.

$$\chi_{\text{р-ля}} = \frac{n_{\text{р-ля}}}{n_{\text{р-ля}} + n_{\text{в}}}; \quad \chi_{\text{р-ля}} + \chi_{\text{в}} = 1, \quad \chi_{\text{р-ля}} = 1 - \chi_{\text{в}}$$

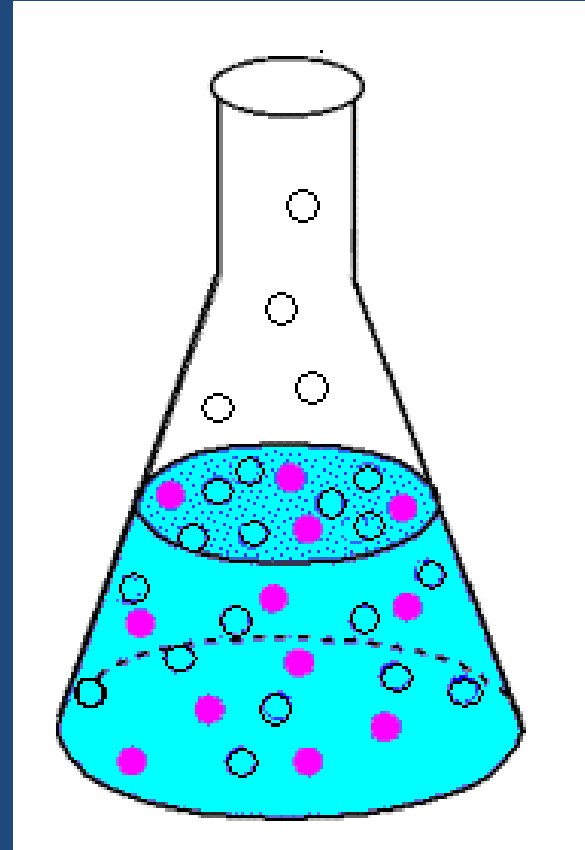
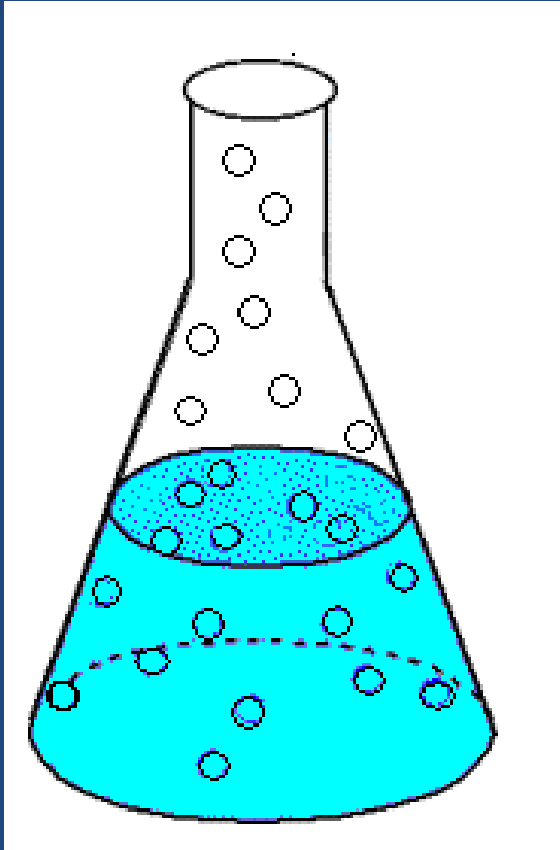
$$P = P_0(1 - \chi_{\text{в}}) = P_0 - P_0 \chi_{\text{в}};$$

$$P_0 - P = P_0 \chi_{\text{в}};$$

$$\Delta P = P_0 \chi_{\text{в}}$$

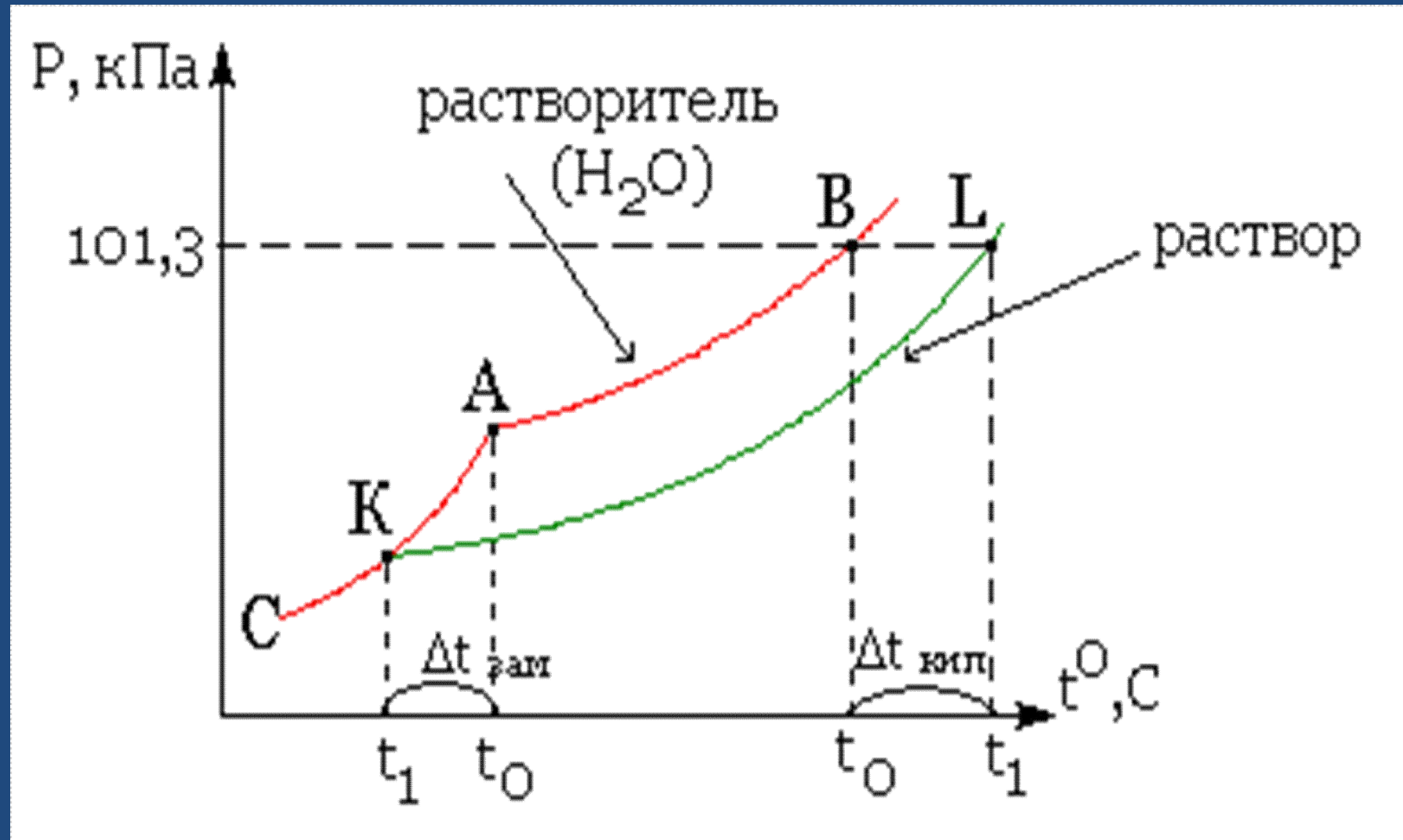
$$\frac{\Delta P}{P_0} = \chi_{\text{в}}$$

абсолютное понижение давления насыщ. пара р-ля над р-ом пропорционально мольной доле вещества.



II закон Рауля (1882)

Диаграммы состояния воды и водных растворов



II закон Рауля (1882) : Повышение $t_{\text{кип.}}$ и понижение $t_{\text{зам.}}$ растворов пропорционально моляльности растворенного в-ва.

$$\Delta t_{\text{кип.}} = E \cdot C_m, \quad \Delta t_{\text{зам.}} = K \cdot C_m$$

C_m - моляльность раствора,

E - эбуллиоскопическая постоянная,

K - криоскопическая постоянная,

Для H_2O : $E = 0,53$ кг·град / моль,

$K = 1,86$ кг·град / моль.

Криометрия, эбуллиометрия

$$\Delta t_{\text{зам}} = K \cdot C_m = K \cdot \frac{n_B}{m(\text{H}_2\text{O})_{\text{кг}}} = K \cdot \frac{m_B}{M_B \cdot m(\text{H}_2\text{O})_{\text{кг}}}$$

$$M_B = \frac{K \cdot m_B}{\Delta t_{\text{зам.}} \cdot m(\text{H}_2\text{O})_{\text{кг}}}$$

Коллигативные свойства разбавленных растворов электролитов

➤ $P_{осм} = C_m \cdot R \cdot T$

➤ $\Delta P = P_o \cdot \chi_B$

➤ $\Delta T_{кип.} = E \cdot C_m$

➤ $\Delta T_{зам.} = K \cdot C_m$

Для р-ров
неэлектролитов

Для р-ров электролитов

Р-р NaCl $C_m = 1$ моль/кг

$$\Delta t_{\text{зам. (расч.)}} = K \cdot C_m = 1,86 \cdot 1 = 1,86$$

$$\Delta t_{\text{зам. (оп.)}} = 3,36$$

$$\frac{3,36}{1,86} = 1,8$$

Вант-Гофф ввел **ИЗОТОНИЧЕСКИЙ**
коэффициент – i ($i > 1$), 1887 г.

$$\triangleright P_{осм} = i \cdot C_m \cdot R \cdot T$$

$$\triangleright \Delta P = i \cdot P_o \cdot \chi_B$$

$$\triangleright \Delta T_{кип.} = i \cdot E \cdot C_m$$

$$\triangleright \Delta T_{зам.} = i \cdot K \cdot C_m$$

$$i \cdot C_m$$

ОСМОЛЯРНСТЬ

$$i \cdot C_m$$

ОСМОЛЯЛЬНОСТЬ

Физич. смысл i : показывает во сколько раз число частиц в р-ре эл-та больше числа частиц в р-ре неэл-та

$$i = \frac{\text{число всех частиц в растворе}}{\text{число исходных частиц}}$$

$$i = \alpha (n-1) + 1$$

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1}$$

α -количественная характеристика процесса
диссоциации слабых электролитов; $\alpha = f(C)$



$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

C - исходная молярная концентрация к-ты, моль/л;

$C \cdot \alpha$ - число продиссоциировавших молекул;

$(C - C \cdot \alpha)$ - число непродиссоциировавших молекул;

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C \cdot \alpha$$



$$K_{\text{д}} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C - C\alpha} = \frac{C^2 \cdot \alpha^2}{C \cdot (1 - \alpha)} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

для слабых эл-тов $\alpha \rightarrow 0$ и $(1 - \alpha) \rightarrow 1$, тогда

$$K_{\text{д}} \approx C \cdot \alpha^2$$

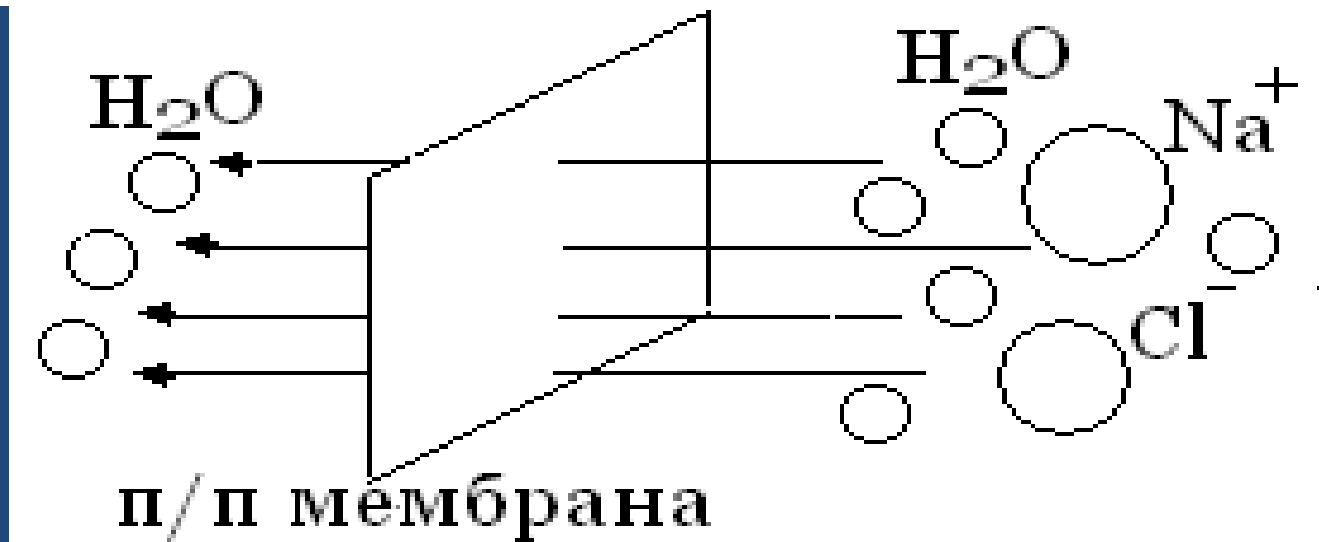
$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C}}$$

3-н разведения Оствальда (1888 г.)

Коллигативные свойства разбавленных р-ров неэлектролитов

Диффузия – это самопроизвольный процесс проникновения молекул растворителя и растворенного вещества в противоположных направлениях.

Полупроницаемая мембрана – это мембрана, способная пропускать через поры строго определенные частицы раствора. Все мембраны клеток (животных и растительных клеток) проницаемы для воды, но не проницаемы для ионов и низкомолекулярных веществ.



Самопроизвольный процесс односторонней диффузии определенных частиц раствора через полупроницаемую мембрану называется **ОСМОСОМ**. Движущая сила осмоса - градиент концентрации

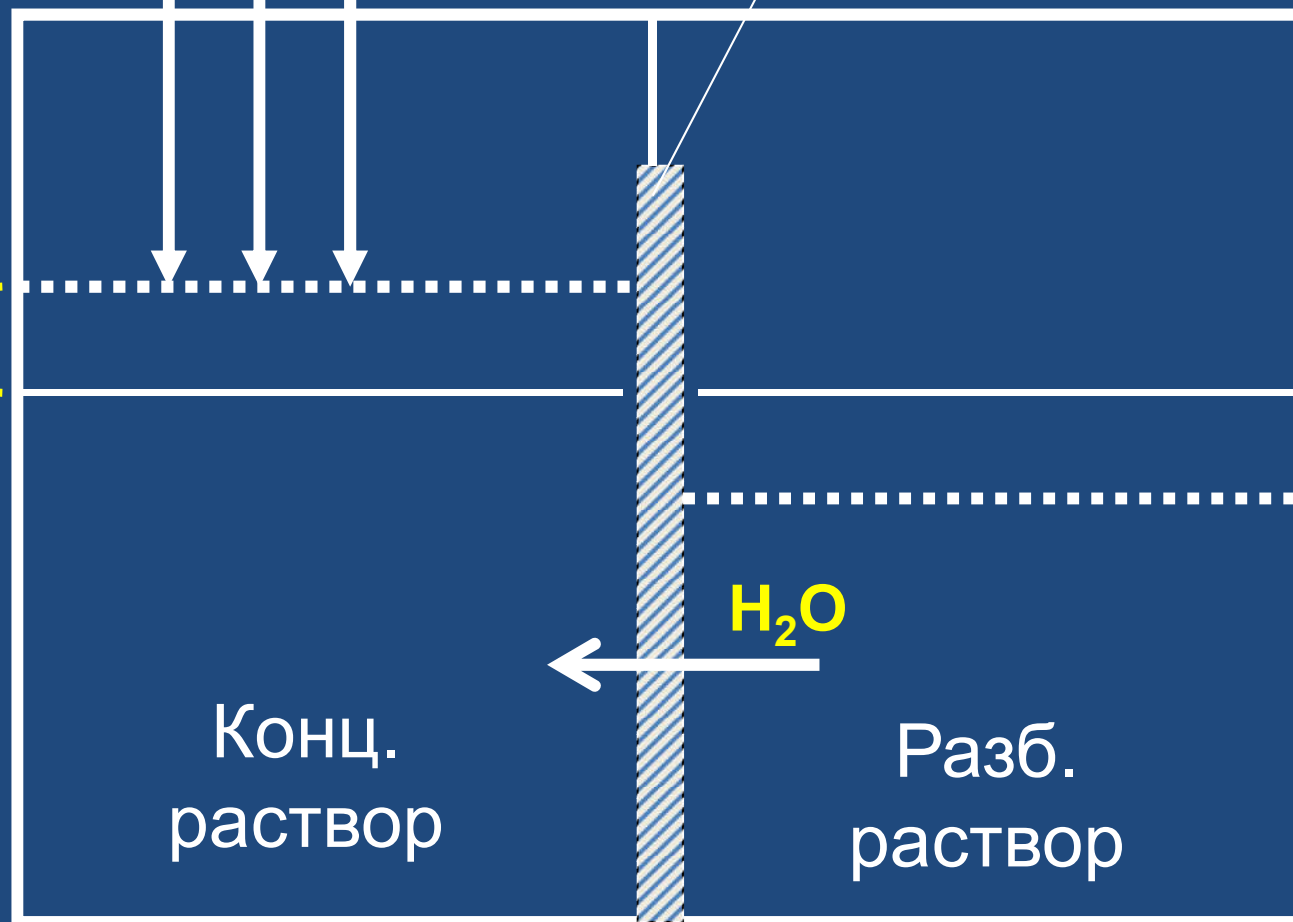
Min сила, которую нужно приложить на ед. площади пов-сти п/п мембраны, чтобы предотвратить осмос, называется

ОСМОТИЧЕСКИМ ДАВЛЕНИЕМ

давление

п/п мембрана

Уровень
жидкости
повысится



Конц.
раствор

Разб.
раствор

$P_{осм.} = CRT$ – уравнение Вант-Гоффа
(1886 г; эксперим.)

$$P_{\text{осм.}} = \frac{n_v}{V_{p-pa}} \cdot RT$$

$$P_{\text{осм.}} \cdot V_{p-pa} = n_v \cdot RT$$

$$PV_{\text{газа}} = nRT$$

уравнение Менделеева-Клапейрона.

Закон Вант-Гоффа : Осмотическое давление р-ра равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное в-во, если бы оно, находясь в газообразном состоянии, занимало бы объем, равный объему р-ра.

Осмоз и осмотические явления в биологических системах

Осмоз и $P_{осм.}$ определяют:

- ❖ распределение воды между внутриклеточной жидкостью и внеклеточной
- ❖ распределение воды между сосудистым руслом и внесосудистым пространством.

В клинической практике $P_{осм}$ биол. жидк. измеряют
в единицах **осмолярности** и **осмоляльности**

Осмолярность – суммарное количество
осмотически активных частиц (орг. и
неорг. в-в) в 1л р-ра, моль/л

Осмоляльность - ... в 1кг растворителя,
моль/кг р-ля

$P_{\text{осм}}$ крови = 740-780 кПа

Осмоляльность плазмы крови
равна 292 ммоль/кг (0,3 моль/кг)

Она обусловлена:

- низкомолекулярными веществами-электролитами: соли Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}
- низкомолекулярными веществами неэлектролитами:
глюкоза, мочевины.
- ВМС – белки.

Форменные элементы крови на $P_{\text{осм}}$. не влияют.

Приблизительные величины вкладов компонентов

плазмы крови в поддержании её осмоляльности

		КОМПОНЕНТЫ		Осмоляльность моль/кг	% от общей	
НМС	I	Na ⁺ и анионы	Эл- ты	270	92	
		K ⁺ и анионы		7		
		Ca ²⁺ и анионы		3		
		Mg ²⁺ и анионы		1		
	II	Мочевина	Не эл.	5	8	
		Глюкоза		5		
ВМС	III	белок		~1		
		всего		~292		

Вывод:

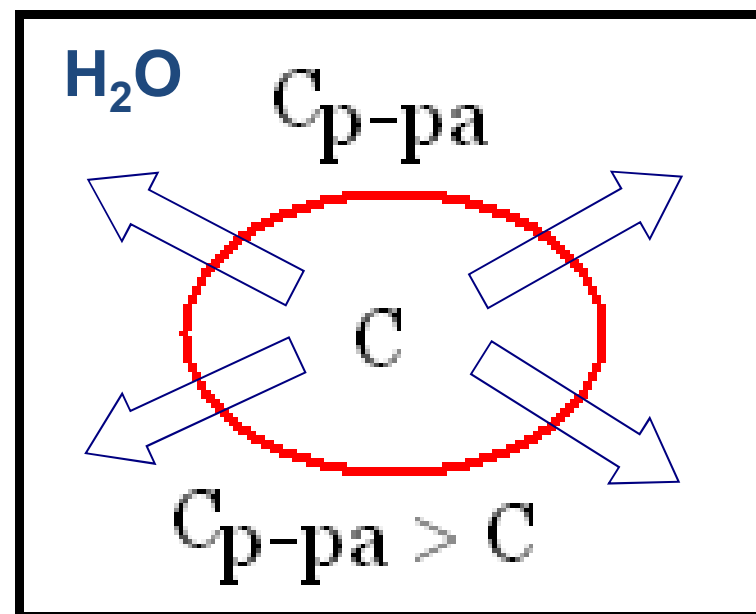
➤ Na^+ и связанные с ним анионы - основные ионы внеклеточной жидкости.

➤ K^+ и связанные с ним анионы - основные ионы внутриклеточной жидкости.

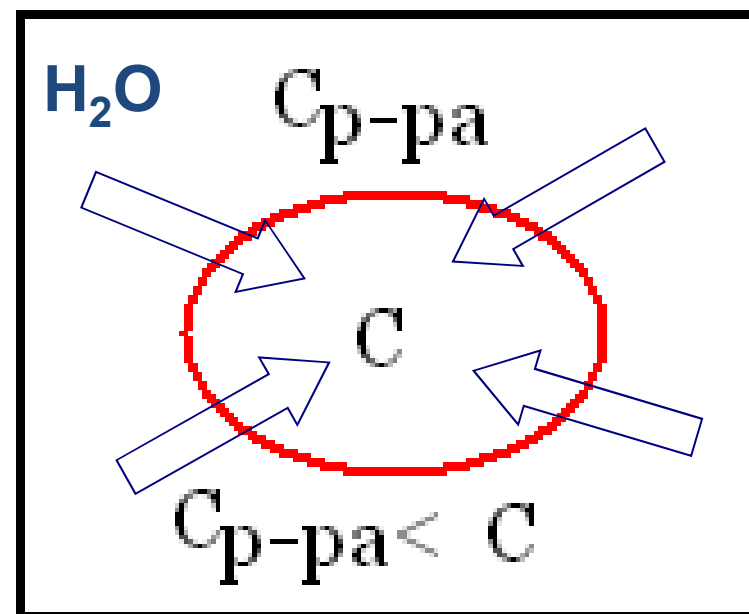
$P_{\text{осм.}}$ **внутри и вне клетки одинаково**,
т.е. осмоляльность внутриклеточной жидкости равна осмоляльности плазмы крови ~ 292 ммоль /кг H_2O . Такое состояние – **ИЗООСМИЯ**.

Нарушение изоосмии вызывает патологию

Эритроциты в условиях нарушения изотоничности среды



$P_{осм\ p-ра} > P_{осм\ крови}$,
гипертонический р-р
Сморщивание клеток
(кренация) - **плазмолиз**



$P_{осм\ p-ра} < P_{осм\ крови}$,
гипотонический р-р
Разрыв протоплазмы,
лизис клеток - **гемолиз**

$P_{\text{осм}} \text{ р-ра} = P_{\text{осм}} \text{ крови}$ - **изотонический р-р**
Р-ры, изотоничные плазме крови:

0,85-0,9 % (0,15M) NaCl;

5% (0,3M) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

Физиологический р-р

Физиол. р-р близок плазме крови не только по $P_{\text{осм}}$,
но и по солевому составу

Вывод: распределение воды между клетками и внеклеточной жидкостью зависит от соотношения между осмотическим давлением внутри- и внеклеточной жидкостей.

Распределение жидкости между сосудистым пространством и межтканевой жидкостью.

Стенки капилляров

Проницаемы для воды и НМС;
[НМС] в сосуд. русле=[НМС] в межкл. пр-ве
НМС не влияет на $P_{осм}$

Непроницаемы для ВМС (белков);
[белка] в плазме крови ~7-8%,
а в межклет. жидк. практ. нет;
Наличие градиента конц. белка приводит
к току воды из межкл. жидк. внутрь сосудов

Онкотическое давление – та часть осмотического давления плазмы крови, которая обусловлена **белками**.

Оно сост. ~ 0,5% от общего и равно ~ 0,04 атм

Норма: ток воды внутрь сосудов уравновеш. противоположным током воды, обусл. гидростатическим давлением крови, которое создаётся работой сердца.

Патология: равенство нарушается;
вода перераспределяется;

• **гипергидратация:** ↓ конц. белка в крови;
онкотич. давл. ↓; накопление жидкости в
межклеточном пр-ве; онкотические отёки (при
голодании; некот. забол. почек)

• **дегидратация:** обезвоживание организма при
кровопотерях, рвоте, при лихорадке, пневмонии,
применении мочегонных препаратов и др.

Вывод: *Распределение жидкости между сосудистым
руслom и межтканевой жидкостью зависит от
соотношения между гидростатическим и
онкотическим давлением плазмы крови.*

Спасибо за внимание!