

Кафедра хімії та фармації

Навчальна дисципліна «Медична хімія»

Лекція 2

***КОЛІГАТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ
БІОЛОГІЧНИХ РІДИН***

ПЛАН

1. Колігативні властивості розчинів.
2. Осмос. $P_{\text{осм}}$. Закон Вант – Гоффа.
3. Відносне зниження тиску насиченого пару над розчином. I закон Рауля.
4. Зниження температури замерзання та температури кипіння розчинів. II закон Рауля. Значення кріометрії і ебуліометрії.
5. Гіпо –, гіпер– та ізотонічні розчини. Плазмоліз та гемоліз. Онкотичний тиск

Ідеальним називається розчин, в якому не відбувається хімічної реакції між компонентами, а сили міжмолекулярної взаємодії між усіма молекулами однакові

Причиною утворення ідеальних розчинів є зростання ентропії внаслідок взаємного проникнення частинок і вирівнювання концентрації речовин у всьому об'ємі системи

Колігативні властивості

Властивості розчинів, які не залежать від природи розчиненої речовини, а визначаються кількістю частинок у розчині (концентрацією розчину).

До них відносяться:

- зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином,
- зниження температури замерзання
- підвищення температури кипіння розчину,
- дифузія,
- осмотичний тиск.

Їх називають **колігативними** або **колективними**, тому що вони залежать від кількості розчинених молекул., а не від природи розчиненої речовини

Зниження тиску насиченої пари над розчином

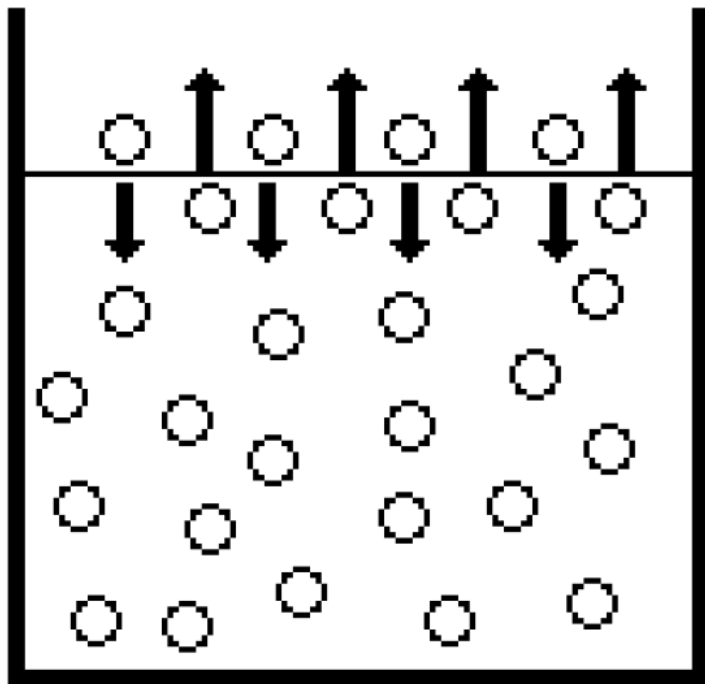
Тиск насиченої пари – це тиск тієї частини пари, яка перебуває у рівновазі з рідиною за даної температури.

При сталій температурі тиск насиченої пари чистої рідини (розчинника) – величина стала. З підвищенням температури тиск пари зростає.

Зменшення концентрації молекул розчинника в розчині призведе до зменшення кількості молекул розчинника, які переходять з рідини в стан пари (газу). Система вийде із стану рівноваги **рідина $\leftrightarrow$ пара**

Випаровування чистого розчинника та розчинника з розчину

Тиск насиченої пари
розчинника, P_0

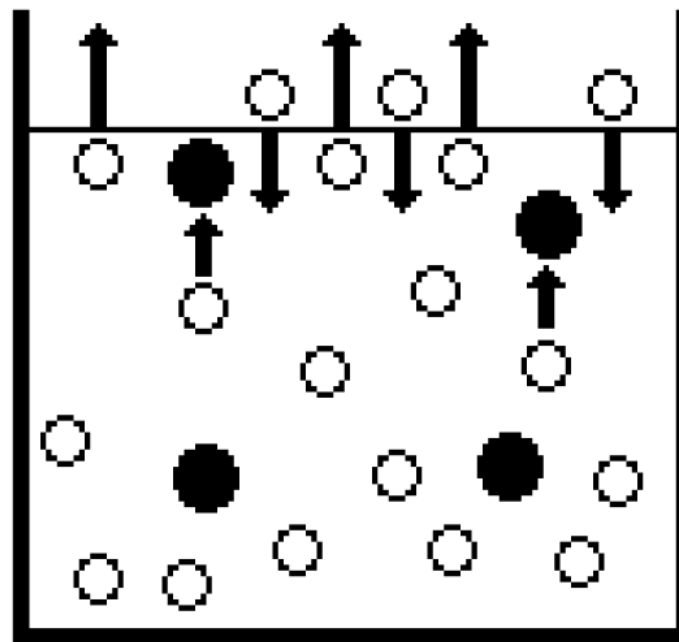


Чистий розчинник

○ частинка розчинника



Тиск насиченої пари роз-
чинника над розчином, P



Розчин

● частинка розчиненої
речовини

Якщо тиск насиченої пари над чистим розчинником позначити через P_0 , а тиск насиченої пари розчинника над розчином – через P , то різницю між тиском насиченої пари над чистим розчинником (P_0) і тиском насиченої пари розчинника над розчином (P) позначають ΔP та називають *зниженням тиску насиченої пари розчинника над розчином*:

$$\Delta P = P_0 - P .$$

Відношення $\frac{\Delta P}{P_0}$ або $\frac{P_0 - P}{P_0}$ називають

відносним зниженням тиску насиченої пари розчинника над розчином.

Перший закон Рауля

Відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином пропорційне мольній частці розчиненої речовини:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \chi_B$$

χ_B — мольна частка розчиненої речовини:

$$\begin{aligned} \frac{P_0 - P}{P_0} &= \chi_B, & \chi_B &= \frac{n_B}{n_B + n_A}; \\ \frac{P_0 - P}{P_0} &= \frac{n_B}{n_B + n_A}, & \frac{\Delta P}{P_0} &= \frac{n_B}{n_B + n_A}. \end{aligned}$$

Тиск пари над розчином можна також узалежнити від мольної частки розчинника χ_A . Враховуючи, що $\chi_A + \chi_B = 1$, а $\chi_B = 1 - \chi_A$, одержимо:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \chi_B = 1 - \chi_A, \quad P_0 - P = P_0 - P_0 \chi_A$$

$$P = P_0 \chi_A$$

Друге формулювання закону Рауля. Тиск насиченої пари розчинника над розчином дорівнює добутку тиску над чистим розчинником на мольну частку розчинника або тиск насиченої пари над розчином P прямо пропорційний мольній частці розчинника χ_A

:

$$P = k \chi_A.$$

У чистому розчиннику А мольна частка розчиненої речовини $\chi_B = 0$, $\chi_A = 1$, а коефіцієнт пропорційності дорівнює тиску пари чистого розчинника.

У **законі Рауля** є два наслідки, які пов'язані з підвищенням температури кипіння та зниженням температури замерзання розчину порівняно з чистим розчинником.

Підвищення температури кипіння та зниження температури кристалізації розчину

- ✓ **Температура кипіння рідини** – це температура, за якої тиск насиченої пари над рідиною дорівнює зовнішньому тиску.

Наприклад, за тиску 101,3 кПа температура кипіння води становить 100°C, оскільки за цієї температури тиск водяної пари дорівнює 101,3 кПа. Якщо у воді розчинити будь-яку нелетку речовину, то тиск водяної пари знизиться. Щоб довести тиск пари цього розчину до 101,3 кПа, його треба нагріти до температури, яка є вищою, ніж 100 оС. Отже, температура кипіння розчину завжди вища від температури кипіння чистого розчинника.

Температура замерзання рідини – це температура, за якої тиск насиченої пари над рідиною дорівнює тиску насиченої пари над кристалами цієї рідини.

Температура замерзання розчину відповідає моменту виділення з нього першого кристала твердої фази (кристалізація розчину).

Температури початку кристалізації і початку кипіння розчину називають відповідно його температурою замерзання або температурою кипіння.

Зниження температури замерзання розчинів відповідає принципу Ле Шательє. Наприклад, рівновагу між рідиною та твердою фазою вода-лід при 0°C можна виразити рівнянням: $\text{H}_2\text{O}(\text{к}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{р})$.

- ❖ Наявність розчиненої речовини підвищує температуру кипіння та знижує температуру замерзання тим більше, чим більша концентрація розчину.
- ❖ У більшості випадків з розчину кристалізується або википає тільки розчинник, внаслідок чого концентрація розчину в ході його замерзання або кипіння зростає. Це у свою чергу призводить до ще більшого підвищення температури кипіння та зниження температури замерзання.

Різницю між температурами кипіння розчину $T'_{\text{кип}}$ та чистого розчинника $T_{\text{кип}}$ називають підвищенням температури кипіння:

$$\Delta T_{\text{кип}} = T'_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}.$$

Різницю між температурами замерзання чистого розчинника $T_{\text{крист}}$ та розчину $T'_{\text{крист}}$ називають зниженням температури замерзання розчину:

$$\Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам}} - T'_{\text{зам}}$$

Для розведених розчинів неелектролітів підвищення температури кипіння та зниження температури кристалізації пропорційні моляльній концентрації розчину (другий закон Рауля):

$$\Delta T_3 = K_k \cdot C_m ;$$
$$\Delta T_K = K_E \cdot C_m ,$$

C_m — **моляльна** концентрація розчиненої речовини, K_k — кріоскопічна константа; K_E — ебуліоскопічна константа, які залежать від природи розчинника і не залежать від природи розчиненої речовини.

Вони показують, наскільки підвищується температура кипіння або знижується температура замерзання розчину, якщо він містить 1 моль речовини в 1 кг розчинника.

Для води $K_K = 1,86 \text{ кг} \cdot \text{К/моль}$, $K_E = 0,52 \text{ кг} \cdot \text{К/моль}$.

$$C_m = \frac{m_{\text{речов}} \cdot 1000}{M_{\text{речов}} \cdot m_{\text{розчинника}}};$$

$$\Delta T_3 = \frac{K_K m_{\text{речов}} \cdot 1000}{M_{\text{речов}} \cdot m_{\text{розчинника}}};$$

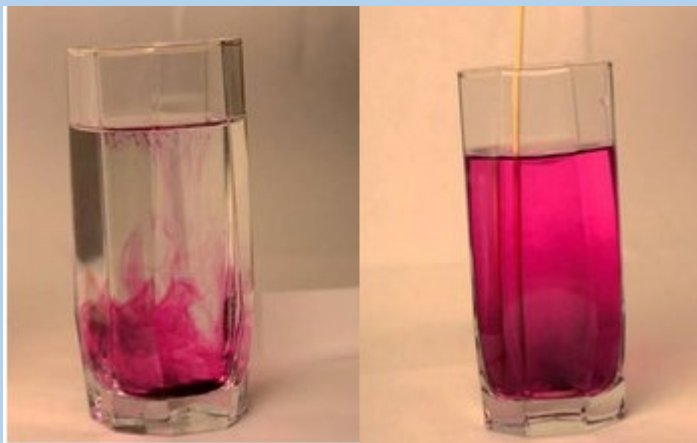
$$\Delta T_K = \frac{K_E m_{\text{речов}} \cdot 1000}{M_{\text{речов}} \cdot m_{\text{розчинника}}}.$$

Якщо виміряти підвищення температури кипіння або зниження температури замерзання розчину відомої молярної концентрації і знати ебуліоскопічну та кріоскопічну сталі розчинника, то можна легко обчислити молекулярну масу розчиненої речовини:

$$M_{\text{речов}} = \frac{K_K \cdot m_{\text{речов}} \cdot 1000}{m_{\text{розчинника}} \cdot \Delta T_{\text{зам}}}$$

$$M_{\text{речов}} = \frac{K_E \cdot m_{\text{речов}} \cdot 1000}{m_{\text{розчинника}} \cdot \Delta T_{\text{кип}}}$$

Дифузія. Осмос. Осмотичний тиск

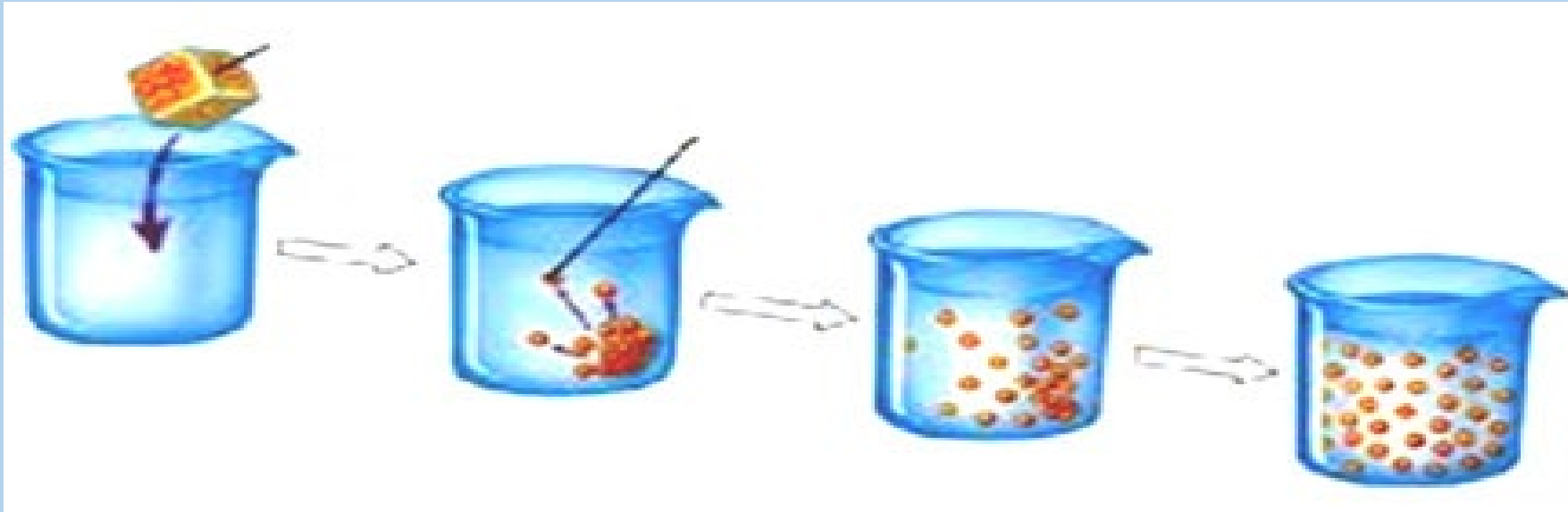


Дифузія молекул

Дифузія – це самочинний процес вирівнювання концентрації речовини у всьому об'ємі розчину, зумовлений тепловим рухом частинок розчиненої речовини і розчинника .

Дифузія відбувається із розчину більшої концентрації розчиненої речовини у розчин з меншою **концентрацією** цієї речовини.

Дифузія молекул цукру



Поступово весь цукор розчиниться, молекули його дифундують по всьому об'єму розчину і він набуває солодкого смаку.

Однобічну дифузію молекул *розчинника* крізь напівпроникну мембрану з розчину з меншою концентрацією у розчин з більшою концентрацією називають **осмосом**.

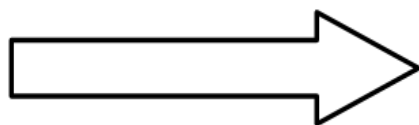
Для виникнення осмосу необхідно розчини різних концентрацій привести в контакт через напівпроникну мембрану. У цьому випадку розчинена речовина не може дифундувати крізь мембрану.

Розведний
розчин, C_1

Концентро-
ваний роз-
чин C_2

Напівпроникна
мембрана

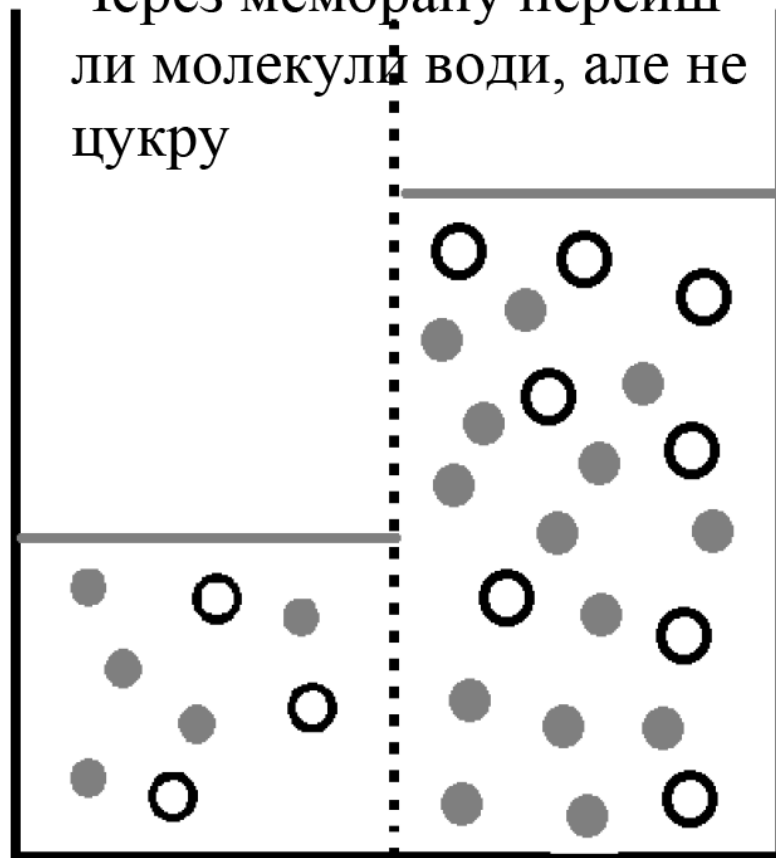
Через мембрану перейш-
ли молекули води, але не
цукру



ОСМОС

молекули
води

молекули
цукру



$$C_1 < C_2$$

$$\vec{V}_{\text{р-ка}} > \overleftarrow{V}_{\text{р-ка}}$$

$\vec{V}_{\text{р-ка}}$ зменшується

$\overleftarrow{V}_{\text{р-ка}}$ збільшується

$$C_1 = C_2$$

$$\vec{V}_{\text{р-ка}} = \overleftarrow{V}_{\text{р-ка}}$$

Осмос: схема переходу молекул розчинника через напівпроникну мембрану з більш розведеного розчин у більш концентрований

Осмос припиняється тоді, коли через мембрану в обох напрямках за одиницю часу проходить однакова кількість розчинника. *Тиск, який відповідає такій рівновазі, служить кількісною характеристикою явища осмосу. Його називають осмотичним тиском*

Якщо до більш концентрованого розчину докласти зовнішній тиск, вищий за осмотичний, тобто $P_{\text{зовн}} > P_{\text{осм}}$, то швидкість переходу молекул розчинника з концентрованого розчину почне переважати і розчинник буде переходити у розведений розчин (або в чистий розчинник).

Такий процес називається *зворотним осмосом*

Надлишковий гідростатичний тиск у посудині з розчином, при якому встановлюється осмотична рівновага, називають **осмотичним тиском**. Величина осмотичного тиску визначається тим зовнішнім тиском, який треба прикласти до розчину, щоб осмос припинився.

Явище осмосу й осмотичний тиск досліджував голландський учений Я. Вант-Гофф. Він з'ясував, що осмотичний тиск не залежить від природи компонентів розчину, а підвищується пропорційно до концентрації розчиненої речовини й абсолютної температури. Його описують рівнянням, ідентичним до рівняння Менделєєва–Клапейрона:

$$P_{\text{осм}} = C_M RT,$$

де $P_{\text{осм}}$ – осмотичний тиск розчину, кПа; C_M – молярна концентрація розчиненої речовини, моль/л; R – універсальна газова стала (8,314 Дж/(моль×К)); T – абсолютна температура

Закон Вант-Гоффа (1886) - осмотичний тиск розчину дорівнює тиску, який би чинила розчинена речовина, якби вона за тієї ж температури була в газоподібному стані і займала об'єм, що дорівнює об'єму розчину.

Цей закон справджується для розчинів неелектролітів невисоких концентрацій. Знаючи осмотичний тиск розчину, можна визначити молярну масу розчиненої речовини.

Поєднаємо вирази для осмотичного тиску і молярної концентрації речовини:

$$P_{\text{осм}} = C_{\text{м}}RT ;$$

$$C_{\text{м}} = \frac{m}{MV} ;$$

$$P_{\text{осм}} = \frac{m}{MV} RT.$$

Розчини з однаковим осмотичним тиском називають ізотонічними. Якщо знехтувати різницею між моляльною і молярною концентраціями для розведених розчинів, то отримаємо формулу для обчислення осмотичного тиску розчинів неелектролітів ебуліоскопічним або кріоскопічним методами:

$$P_{\text{осм}} = \frac{\Delta T_{\text{кип}}}{K_E} RT ;$$

$$P_{\text{осм}} = \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{K_K} RT.$$

Закон Вант-Гоффа використовують для будь-яких розведених розчинів неелектролітів. У концентрованих розчинах і в розчинах електролітів спостерігається відхилення від закону Вант-Гоффа.

Відношення числа утворених частинок у розчині до загального числа молекул розчиненого електроліту називають *ізотонічним коефіцієнтом* Вант-Гоффа:

$$i = \frac{\text{число частинок розчиненої речовини}}{\text{число частинок вихідної речовини}}$$

Внаслідок процесу дисоціації усі перелічені вище колігативні характеристики розчинів електролітів теж у i разів більші, ніж для розчину неелектроліту однакової моляльної концентрації

$$\Delta T_K = i \cdot K_{\text{Э}} \cdot C_m;$$

$$\Delta T_3 = i \cdot K_3 \cdot C_m;$$

$$P_{\text{осм}} = i \cdot C \cdot R \cdot T.$$

Ізотонічний коефіцієнт показує, у скільки разів експериментально знайдені величини зниження температури замерзання, підвищення температури кипіння, зниження тиску пари та осмотичний тиск розчину більші, ніж розраховані теоретично

Як правило, ізотонічний коефіцієнт більший за одиницю i і показує, у скільки разів число частинок (недисоційованих молекул та утворених іонів) у розчині електроліту більше, ніж у розчині неелектроліту за умови однакової молярної концентрації.

Для розчинів неелектролітів, молекули яких не дисоціюють та мало схильні до асоціації, $i = 1$.

Для електролітів ізотонічний коефіцієнт завжди більше одиниці, тому і осмотичний тиск розчинів електролітів завжди більший, ніж розчинів неелектролітів. *З врахуванням міжмолекулярної взаємодії осмотичний тиск реальних розчинів:*

З врахуванням міжмолекулярної взаємодії осмотичний тиск реальних розчинів:

$$P_{\text{осм}} = i \cdot C \cdot R \cdot T$$

$i > 1$ для електролітів,

$i = 1$ для неелектролітів,

$i < 1$ для речовин, схильних до асоціації.

Розчини з однаковим значенням осмотичного тиску називаються **ізотонічними**.

Сталість осмотичного тиску називається **ізоосмією**.

Розчини з вищим осмотичним тиском, ніж у стандартного - **гіпертонічні**, а розчини з меншим осмотичним тиском, ніж у стандартного, називаються **гіпотонічними**.

У медицині за такий стандарт беруть осмотичний тиск крові людини при 37 °С, який дорівнює 740-780 кПа.

Розподіл води у тканинах залежить від осмотичного тиску. Стан напруження клітинної оболонки, зумовлений підвищеним осмотичним тиском вмісту клітини, називається **тургором**.

Якщо помістити тваринні або рослинні клітини в дистильовану воду, можна спостерігати перехід води всередину клітин, що зумовлює їх набрякання, а потім розрив оболонок і витікання клітинного вмісту.

Таке руйнування клітин шляхом розриву їхніх оболонок називають **лізисом**, а в разі еритроцитів – **гемолізом**.

У концентрованих (гіпертонічних) розчинах солей відбувається плазмоліз – зморщування клітин

Онкотичний тиск— частина осмотичного тиску, що створюється білками ($P_{\text{онк.}}$). В утворенні онкотичного тиску найбільшу роль відіграють низькомолекулярні білки альбуміни — саме від їх вмісту в плазмі залежить, перш за все, $P_{\text{онк.}}$. Його нормальна величина складає 25-30 мм рт.ст.

Напівпроникною мембраною для онкотичного тиску є стінка капілярів — вона вільно пропускає розчинник (вода), але не пропускає білки, що створюють онкотичний тиск