

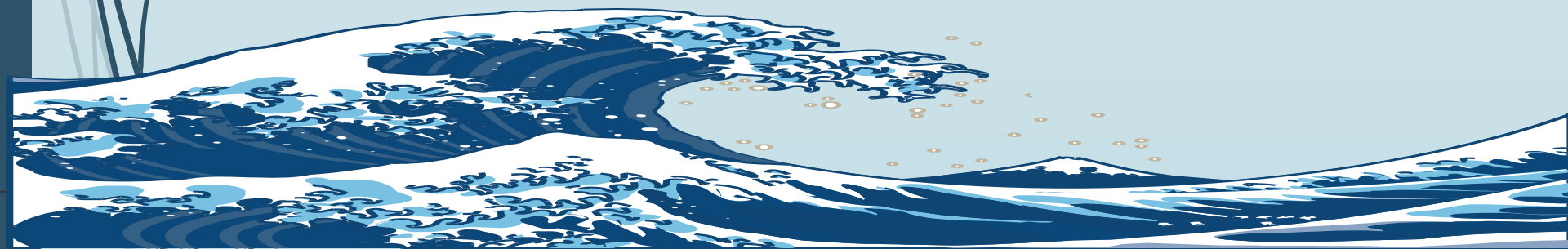
Właściwości koligatywne

3.5.1. Cechy koligatywności

3.5.2. Obniżenie prężności pary nad roztworem

3.5.3. Ciśnienie osmotyczne, osmoza

3.5.4. Równowagi Donnana



Właściwości koligatywne

Koligatywny oznacza (z greckiego) „zależny od zbiorowości”.

Właściwości koligatywne zależą wyłącznie od ilości, a nie rodzaju substancji rozpuszczonej w rozpuszczalniku.

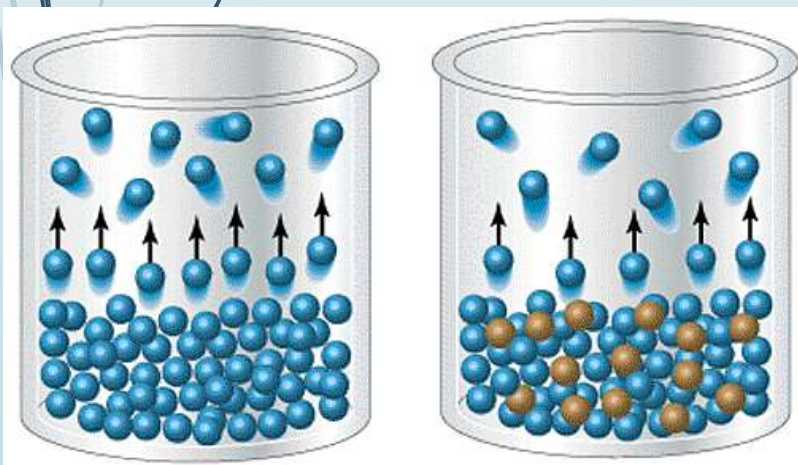
Należą do nich m.in.

- obniżenie prężności pary nasyconej nad roztworem przez substancję nielotną
- podwyższenie temperatury wrzenia roztworu - ebulliometria
- obniżenie temperatury krzepnięcia roztworu - kriometria
- dyfuzja
- ciśnienie osmotyczne
- równowagi Donnana (polielektrolity)

Jakie są powody obniżenia prężności pary nad roztworem?

1. Entalpia

Parowanie rozpuszczalnika jest procesem endotermicznym, związanym ze zmianą (zerwaniem) oddziaływań międzymolekularnych. Faworyzowana energetycznie jest faza ciekła. W chwili dodania substancji rozpuszczonej proces parowania staje się jeszcze bardziej endotermiczny. Cząsteczki rozpuszczalnika uwikłane w oddziaływania międzymolekularne mają „większą trudność” w przejściu do fazy lotnej.



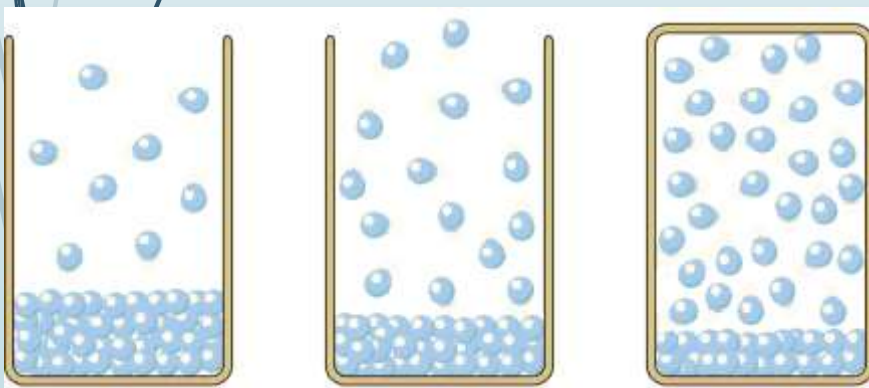
$$\Delta H_{\text{rozpuszcz}}^{\text{parowania}} < \Delta H_{\text{roztwór}}^{\text{parowania}}$$

3.5.4

2. Entropia

Parowanie jest procesem związanym ze wzrostem entropii (większe uporządkowanie w fazie ciekłej aniżeli lotnej). Faza gazowa jest preferowana. Dodanie substancji rozpuszczonej i utworzenie roztworu jest korzystne entropowo (stan nieuporządkowania roztworu jest większy w porównaniu do czystych składników). Wywołuje to zmniejszenie tendencji do parowania.

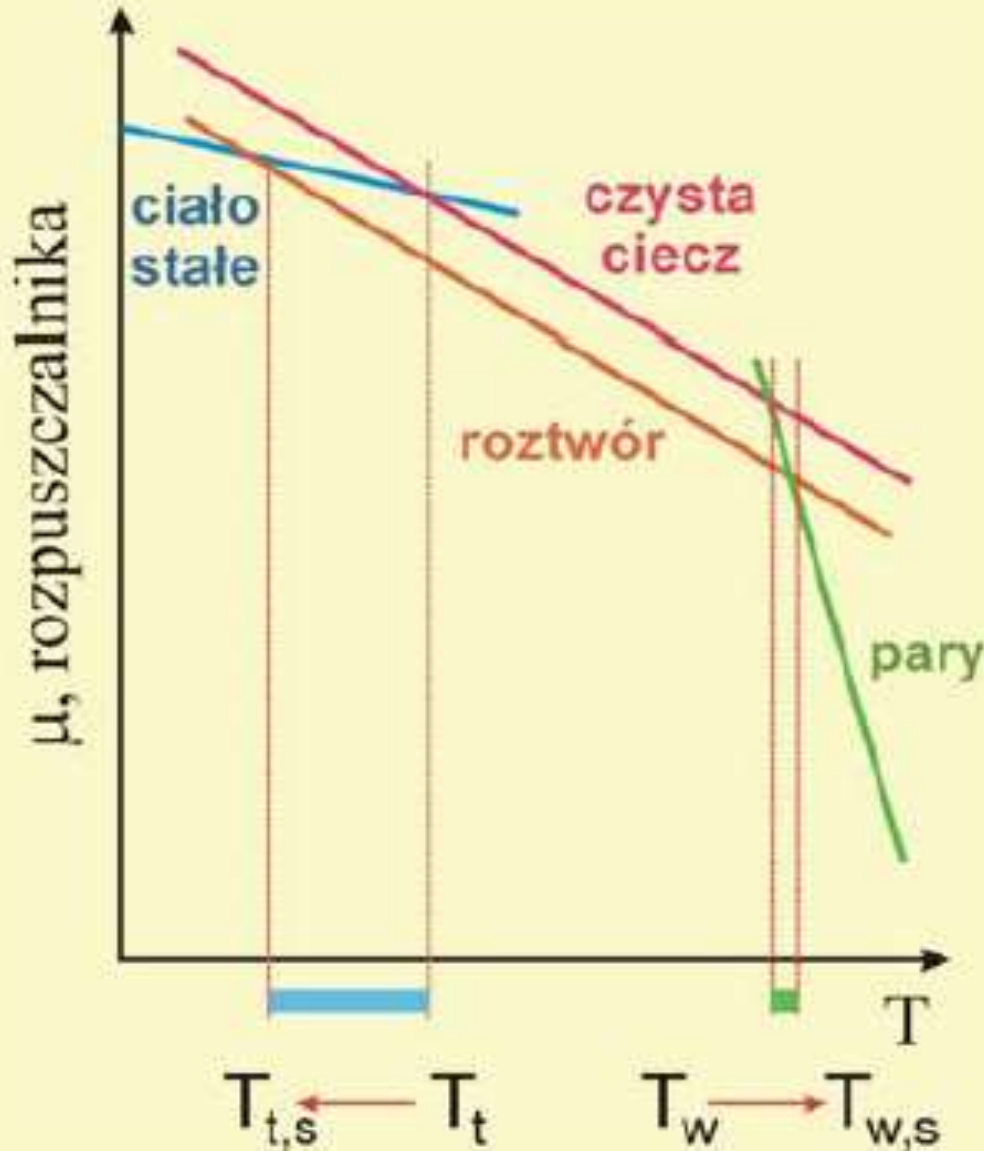
$$\Delta S_{\text{rozpuszcz}}^{\text{parowania}} > \Delta S_{\text{roztwór}}^{\text{parowania}}$$



Prężność pary nad ciekłą wodą w temperaturach 25°C, 100 °C oraz 120°C wynosi odpowiednio: 0.025atm, 1 atm, 2 atm.

Ebuliometria i kriometria

Zmiana potencjału chemicznego w funkcji temperatury dla czystego rozpuszczalnika oraz dla roztworu



Obniżenie potencjału chemicznego cieczy wywiera większy wpływ na temperaturę krzepnięcia (topnienia) niż na temperaturę wrzenia, co wynika z kątów pod jakimi przecinają się odpowiednie linie. Kąty te zależą od zmian entropii z temperaturą w odpowiednich stanach skupienia.

3.5.6

Ebuliometria i kriometria

$$\Delta T_{wrz} = k_e c$$

$$M_s = \frac{1000 \cdot k_e \cdot m_s}{m_r \cdot \Delta T_w}$$

Często jednak posługuje się nie ułamkiem molowym lecz molalnością (liczba moli substancji w 1000g rozpuszczalnika).

$$\Delta T_{krz} = k_k \cdot c$$

$$M_s = \frac{1000 \cdot k_k \cdot m_s}{m_r \cdot \Delta T_{krz}}$$

dla nieelektrolitu

$$M_s = i \cdot \frac{1000 \cdot k_e \cdot m_s}{m_r \cdot \Delta T_w}$$

dla elektrolitu

Podwyższenie temperatury wrzenia roztworu - podstawy ebulliometrii

Zastosowania ebulliometrii:

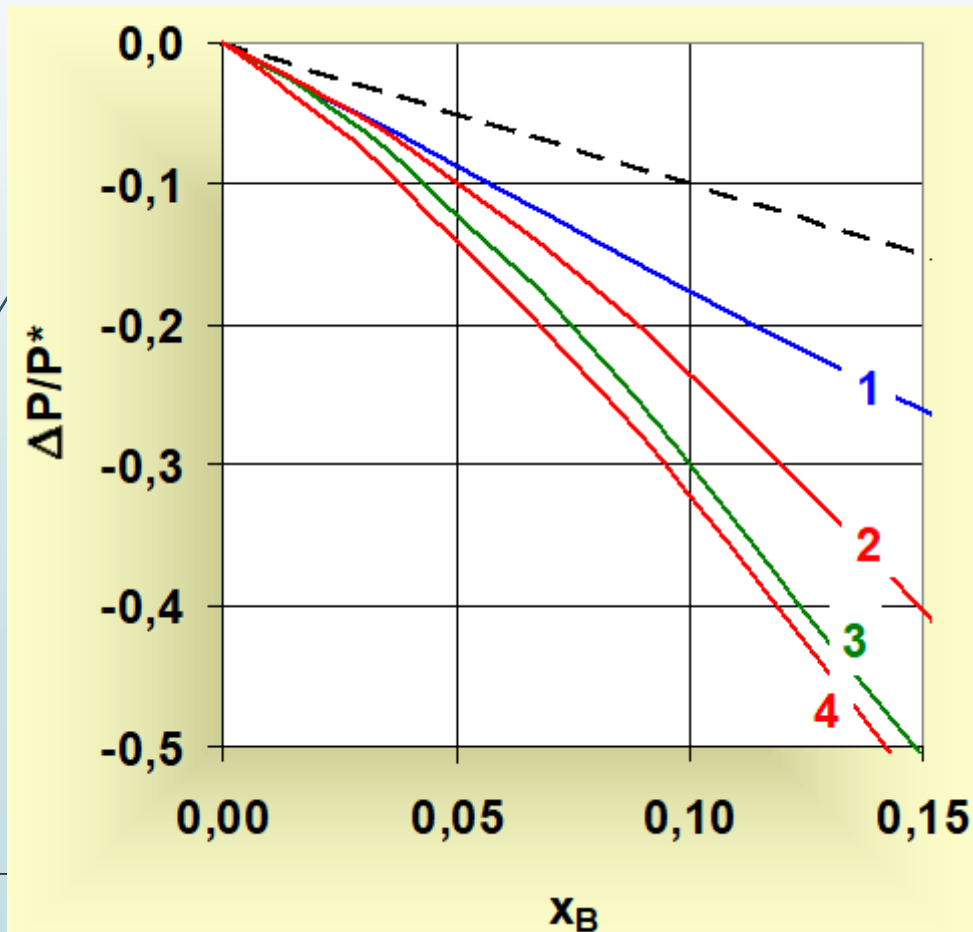
- Wyznaczanie masy molowej (średniej masy molowej w przypadku asocjacji) substancji B
- Wyznaczanie entalpii parowania rozpuszczalnika

Rozpuszczalnik	T^*_A/K	$K_e^{(A)}$
Woda	373,15	0,51
Benzen	353,35	2,57
SO₂	263,00	1,49
1,4 – dioksan	373,45	3,13
Jodek metylu	314,45	5,01

OBNIŻENIE TEMPERATURY KRZEPNIĘCIA

PRZYKŁAD:

Układ zawierający nietlotny składnik B ($T = \text{const}$)



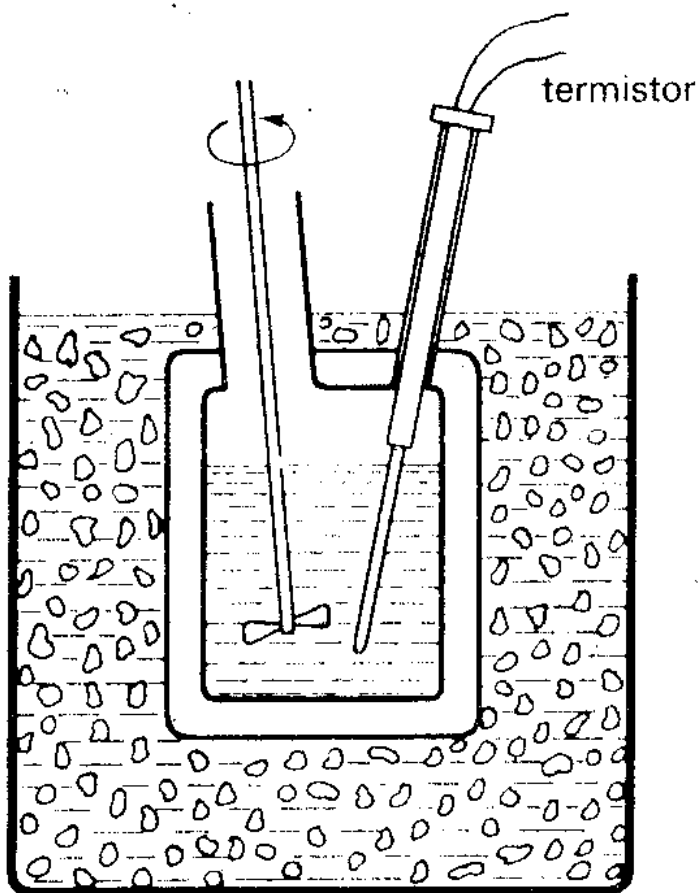
Obniżenie prężności pary nad roztworami wodnymi:

- 1) NaNO_3
- 2) LiCl
- 3) NaOH
- 4) H_2SO_4

3.5.9

Wyznaczyć masę cząsteczkową acenatenu w roztworze benzenowym metodą kriometryczną.

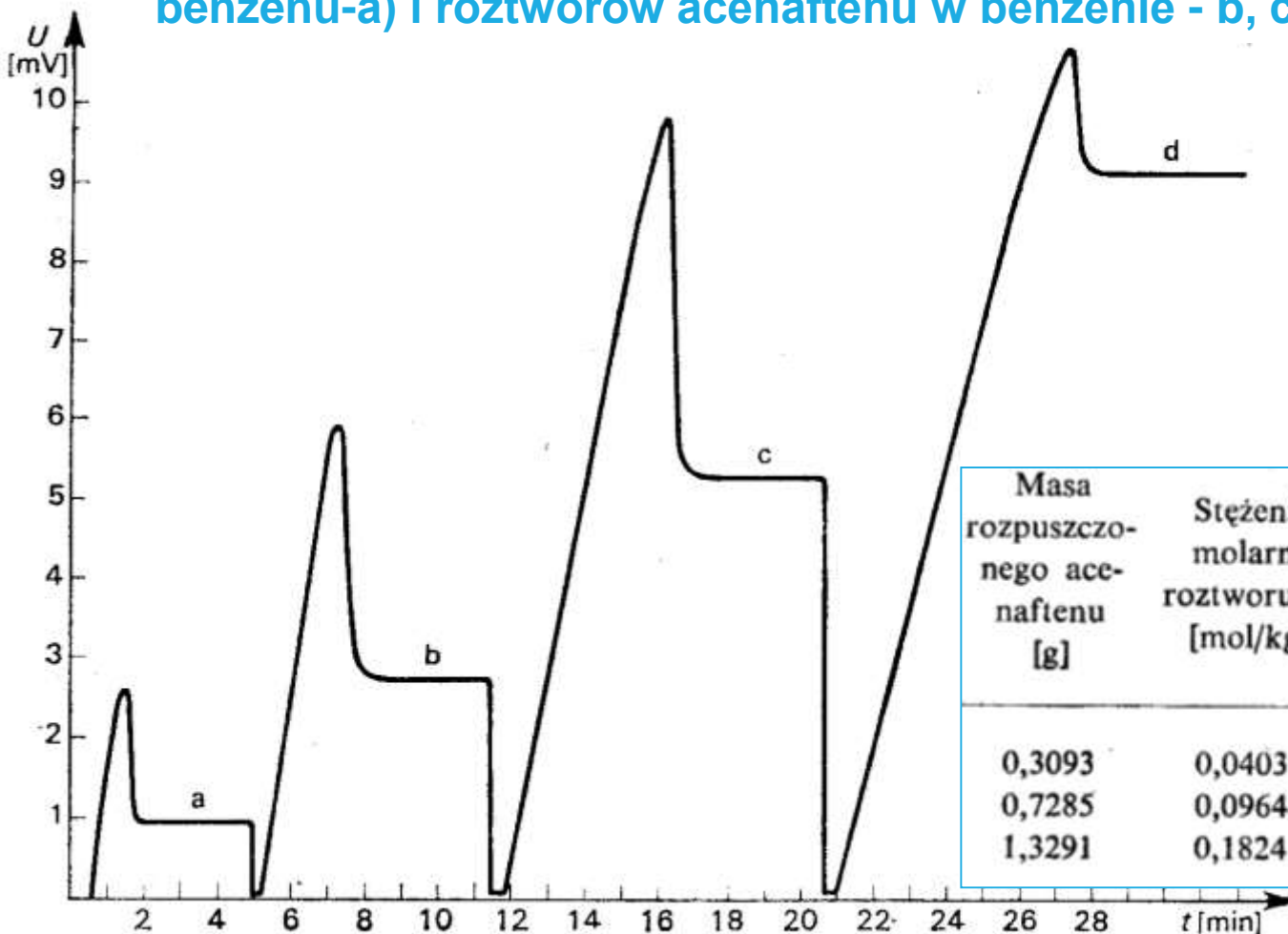
Kriometr do pomiaru masy cząsteczkowej metodą kinetyczną



W tym celu należy zarejestrować krzywe krzepnięcia czystego benzenu oraz wyznaczyć temperaturę krzepnięcia roztworów substancji badanej w benzenie, sporządzonych przez kolejne dosypywanie jej do benzenu w kriometrze.

Przykład Kriometryczne wyznaczenie masy cząsteczkowej

Zmiany temperatury kriometru w procesie krzepnięcia: benzenu-a) i roztworów acenaftenu w benzenie - b, c, d



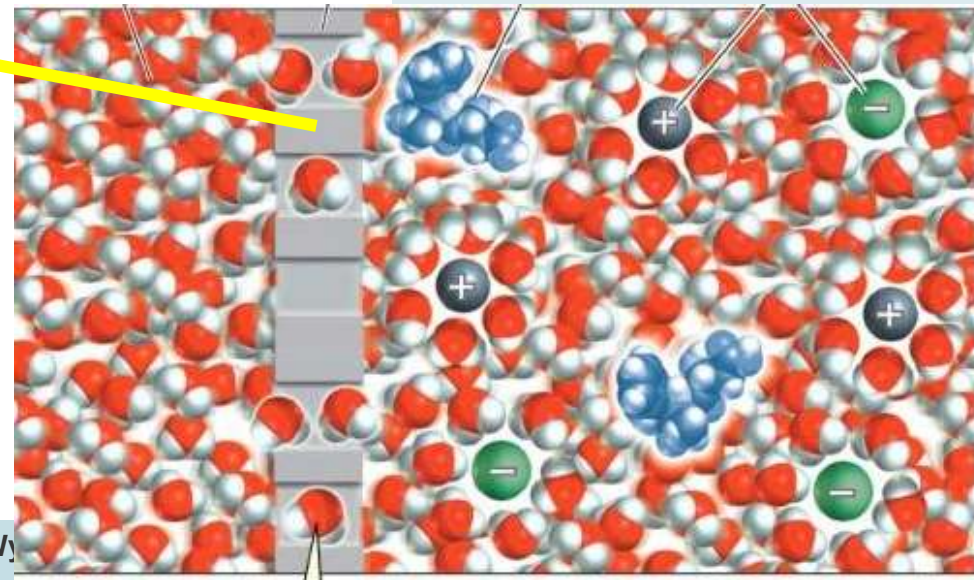
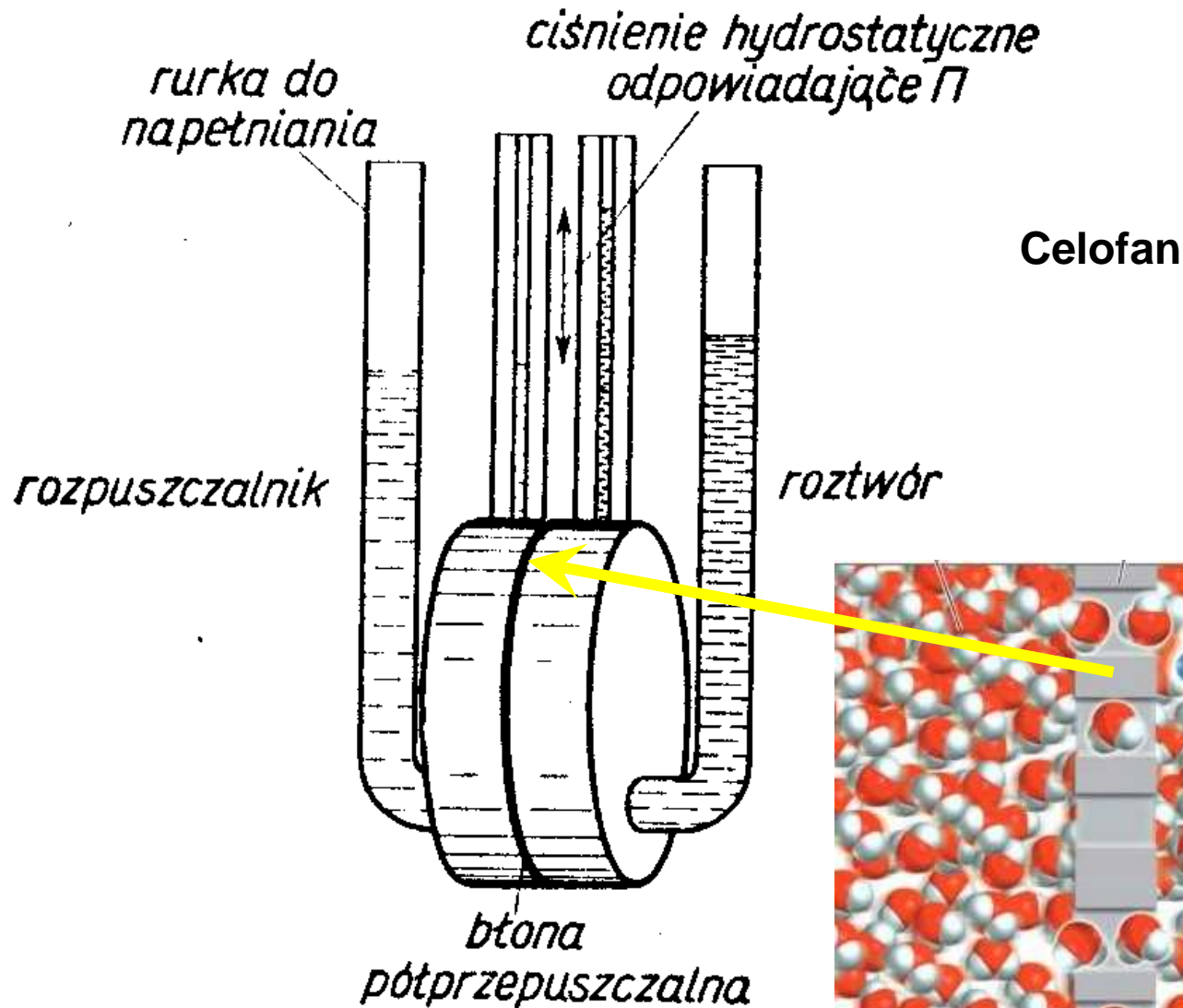
Masa cząsteczkowa acenaftenu wynosi 154,21.

Z tabeli wynika, że najbardziej zbliżony do tego wyniku jest pomiar kriometryczny w najbardziej rozcieńczonym roztworze. W roztworach bardziej stężonych obserwuje się odchylenia od właściwości roztworów doskonałych.

- Jeżeli czysty rozpuszczalnik (r) i roztwór składnika (s) w tym rozpuszczalniku zostaną oddzielone przegrodą nie przepuszczającą cząsteczek substancji rozpuszczonej, lecz nie stanowiącą przeszkody dla cząsteczek rozpuszczalnika, i w układzie tym będzie panować stała, po obu stronach przegrody jednakowa temperatura, to będzie można zaobserwować zjawisko *osmozy*, polegające na powolnym przepływie rozpuszczalnika do roztworu.
- Przepływ ten można powstrzymać działając na roztwór odpowiednio dużym ciśnieniem zewnętrznym p_2 większym aniżeli ciśnienie p_1 panujące.
- Ta wartość różnicy ciśnień ($p_2 - p_1$), jaka potrzebna jest, by w układzie został osiągnięty stan równowagi ze względu na proces osmozy, nosi nazwę ciśnienia osmotycznego roztworu.
- Pojęcie ciśnienia osmotycznego ma sens jedynie w odniesieniu do całego układu złożonego z roztworu, rozpuszczalnika i oddzielającej je *przegrody półprzepuszczalnej*. Roztwór sam przez się nie wykazuje jakiegokolwiek ciśnienia, które można by utożsamiać z ciśnieniem osmotycznym.

Równowagi w układach termodynamicznych

Schemat osmometru



Termodynamiczna interpretacja ciśnienia osmotycznego

3.5. 13

Zmniejszenie potencjału termodynamicznego wywołane obecnością 1 mola substancji rozgoszczonej, może zostać powiązane ze zmniejszeniem równowagowej prężności od wartości p^o dla czystego rozpuszczalnika do p dla roztworu.

$$\Delta G = RT \ln \frac{p}{p^o}$$

To zmniejszenie potencjału może zostać zrównoważone przez przyłożone ciśnienie. Ze względu na nieściśliwość cieczy $V = \text{const}$ (niezależne od stężenia).

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

Przyrost wartości potencjału termodynamicznego związanego z zewnętrzną siłą wywołującą wzrost ciśnienia:

$$\Delta G = \pi \cdot V$$

π – dodatkowe ciśnienie potrzebne do zrównoważenia zmniejszonej wartości potencjału termodynamicznego

Zatem:

$$\pi \cdot V + RT \ln \frac{p}{p^o} = 0 \quad \pi \cdot V = -RT \ln \frac{p}{p^o}$$

Termodynamiczna interpretacja ciśnienia osmotycznego

Dla roztworów spełniających prawo Roulta:

$$\pi \cdot V = -RT \ln x_A$$

$$\pi \cdot V = -RT \ln(1 - x_B)$$

Dla bardzo małych wartości stężeń substancji rozpuszczonej

$$\ln(1 - x_B) \approx -x_B$$

Równanie van't Hoffa

$$\pi = cRT$$

Osmometryczne wyznaczenie masy cząsteczkowej

3.5. 15

- Pomiar osmotyczny znajduje zastosowanie przede wszystkim do wyznaczania masy cząsteczkowej związków wielkocząsteczkowych.
- Roztwory takich związków mają małe stężenie molowe mimo dużego stężenia wagowego.
- Zastosowanie metod osmometrycznych do badania związków wielkocząsteczkowych jest dogodnie, ponieważ nawet roztworom o małej molarności odpowiada mierzalne ciśnienie osmotyczne.

$$\pi = cRT = \frac{n_B RT}{n_A V_A} = \frac{m_B RT}{M_B V_A}$$

Korzystając z definicji molalności:

$$\frac{\pi}{c^{molar}} = \frac{RT}{M_B}$$

Równanie to spełniane jest jedynie przez roztwory bardzo rozcieńczone. Oprócz przybliżeń przyjętych przy wyprowadzaniu równania istotny jest tu fakt, że cząsteczki związków wielkocząsteczkowych oddziałują ze sobą przy stężeniach, w których wykonuje się pomiary. W związku z tym należy wyznaczać π/c jako funkcję stężenia i ekstrapolować otrzymane wyniki do rozcieńczenia nieskończenie wielkiego. Wartość π/c odpowiadającą stężeniu zerowemu można przyjąć za równą $RT/(m. \text{ cząst. B})$. Z wartości tej oblicza się poprawną masę cząsteczkową substancji rozpuszczonej.

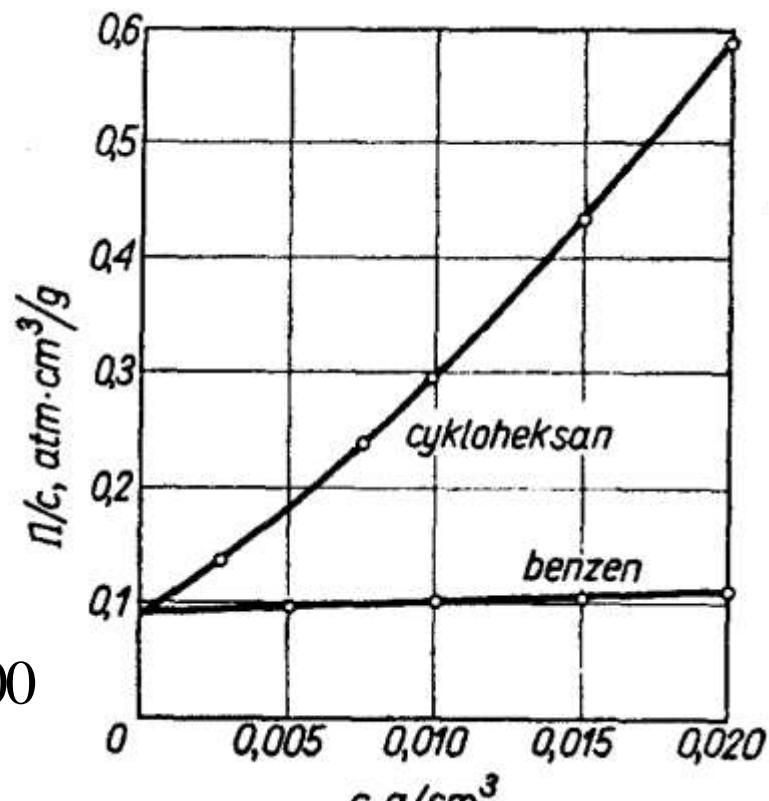
Przykład

3.5. 16

Ciśnienie osmotyczne roztworów frakcji poliizobutyleny w temp. 25°C.

Stężenie, g/cm ³	Π , atm		Π/c , atm · cm ³ /g	
	w benzenie	w cykloheksanie	w benzenie	w cykloheksanie
0,0200	0,00208	0,0117	0,104	0,585
0,0150	0,00152	0,0066	0,101	0,44
0,0100	0,00099	0,0030	0,099	0,30
0,0075		0,00173		0,23
0,0050	0,00049	0,00090	0,098	0,18
0,0025		0,00035		0,14

Ekstrapolacja stosunku π/c do stężenia zerowego dla roztworu poliizobutyleny w cykloheksanie i benzenie



$$M_{\text{poliizobutan}} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{RT}{\pi/c} = \frac{82,05 \cdot 298}{0,097} = 250000$$

Konsekwencje biologiczne ciśnienia osmotycznego

3.5. 19

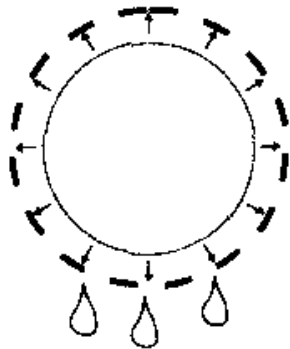
Obniżenie temperatury krzepnięcia o $1,86^{\circ}\text{C}$ odpowiada ciśnieniu osmotycznemu równemu jednemu osmolowi.

Jedno osmolalnym jest też roztwór, który wrze w temperaturze $100,52^{\circ}\text{C}$

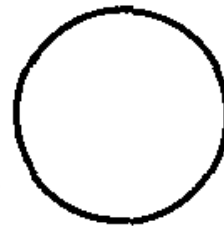
Zmiany objętości krwinki czerwonej po wprowadzeniu do roztworu hiper- i hipotonicznego.

Komórka w roztworze:

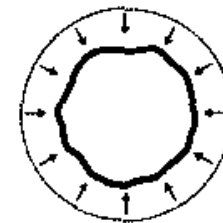
hipotonicznym



pęcznieje i pęka,
a woda wnika do wnętrza komórki



hipertonicznym



obkurcza się,
a woda przenika
na zewnątrz komórki

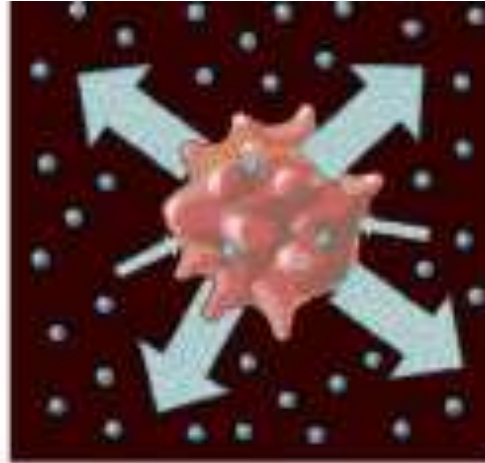
Konsekwencje biologiczne ciśnienia osmotycznego

3.5. 20

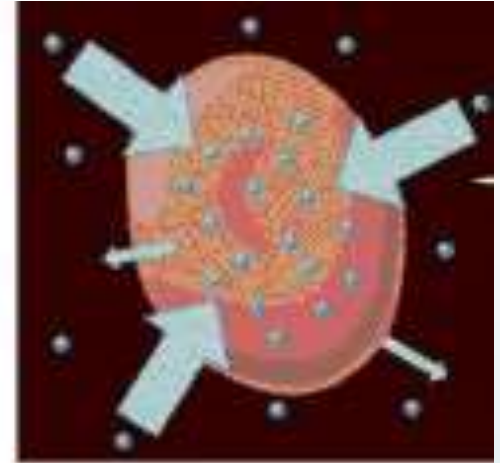
Warunki izotoniczne



Warunki hipertoniczne



Warunki hipotoniczne



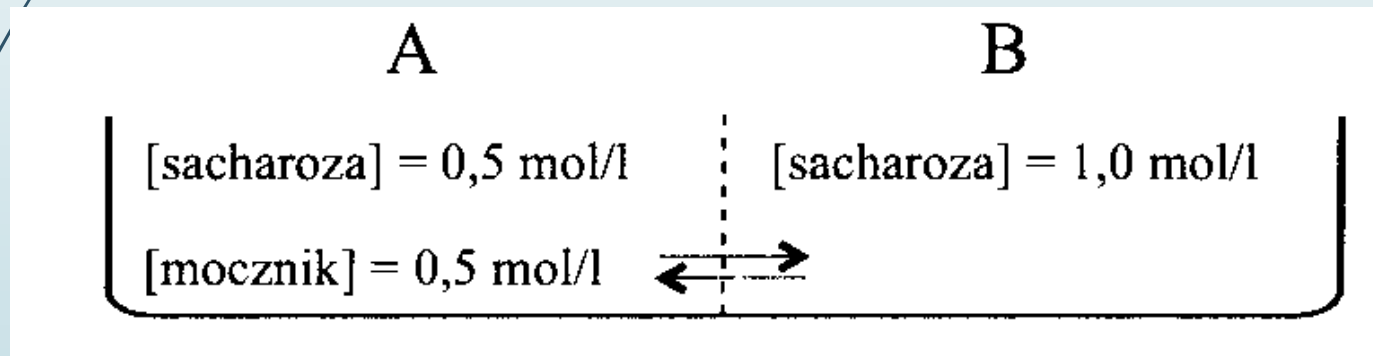
- W roztworze izotonicznym, np.: w 0,85 - 0,9 % wodnym roztworze chlorku sodu (sól fizjologiczna), krwinki nie ulegają zmianom morfologicznym, ich objętość pozostaje niezmienną.
- Jeśli zachodzi konieczność podania choremu płynów bezpośrednio do układu krążenia, to muszą one być izotoniczne, aby nie uszkadzały komórek i tkanek.
- Surowica jest roztworem 0,3 molarnym (jej temperatura krzepnięcia równa jest - 0,57°C, a jednomolarny roztwór wodny obniża temperaturę krzepnięcia od 0° do - 1,86°C).
- Izotoniczny względem surowicy będzie nie tylko 0,9 % roztwór NaCl, ale też 0,3 molarne roztwory innych, fizjologicznie obojętnych substancji, np.: 5,4 % roztwór glukozy, czy 10,2 % roztwór sacharozy.

Przykład:

3.5. 21

Określanie osmotyczności i toniczności roztworów oddzielonych błoną nieprzepuszczalną dla sacharozy, ale przepuszczalną dla mocznika i wody.

- **osmotyczność** zależy od sumy stężeń wszystkich składników roztworu (potencjalne, całkowite ciśnienie osmotyczne), jest związane z migracją rozpuszczalnika
- **toniczność** jest uwarunkowana stężeniami cząsteczek niedyfundujących przez błonę (efektywne, dające się obserwować ciśnienie osmotyczne), wynika z nieidealności błon półprzepuszczalnych umożliwiających migrację rozpuszczalnika oraz dodatkowo innych małych cząsteczek.

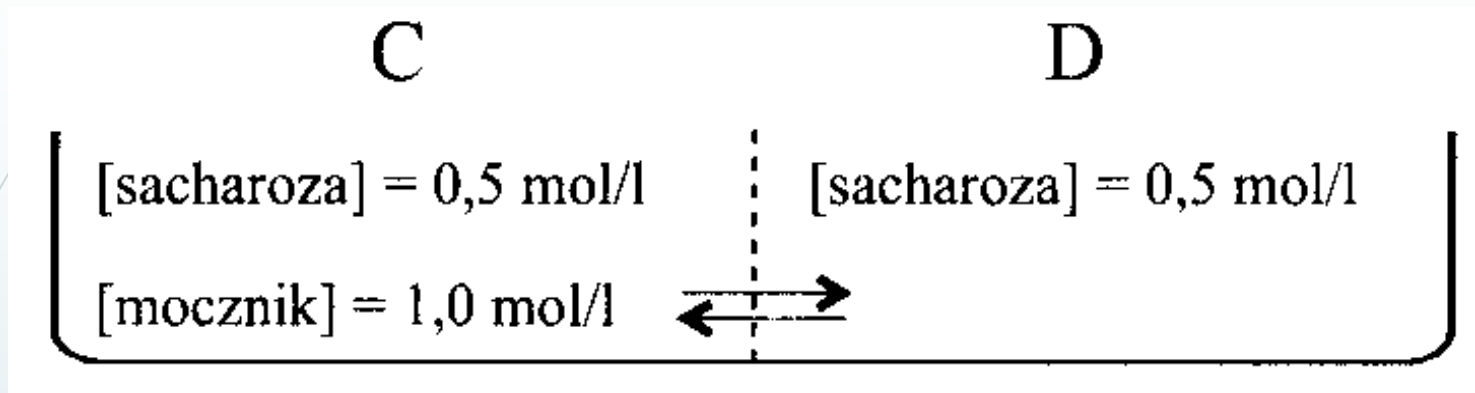


Roztwór A jest izoosmotyczny względem B.

Roztwór A jest hipotoniczny.

Kierunek przepływu cząsteczek wody od roztworu A do B.

Hipotoniczność warunkuje przepływ cząsteczek wody na drodze osmozy.



Roztwór C jest hiperosmotyczny względem D.

Roztwór C jest hipotoniczny.

Kierunek przepływu cząsteczek wody wyrównany w obu kierunkach (A ↔ B).

Izotoniczność jest przyczyną wyrównanego przepływu cząsteczek wody

Przykład:

3.5. 23

Czy umieszczenie krwinek czerwonych w 1,9 % roztworze mocznika, tzn. w roztworze teoretycznie izoosmotycznym z 0,9 % roztworem NaCl spowoduje hemolizę erytrocytów? Przyjmijmy, że stężenie mocznika rozdziela się równomiernie pomiędzy krwinki i osocze.

Początkowo roztwory są izoosmotyczne względem siebie. Jednak po przejściu mocznika do erytrocytów ciśnienie osmotyczne wzrośnie.

Wewnątrz krwinki

Ciśnienie osmotyczne pochodzące od zawartych w krwince substancji wynosi

π .

Wewnątrz krwinki panuje ciśnienie osmotyczne pochodzące od zawartych w niej substancji, plus ciśnienie od mocznika, który przeniknął do wnętrza.

$$\pi_1 = \frac{3}{2} \pi$$

Na zewnątrz krwinki

Ciśnienie osmotyczne pochodzące od rozpuszczonego mocznika wynosi π .

Ciśnienie osmotyczne na zewnątrz zmalało, bo część mocznika przedyfundowała przez błonę do wnętrza krwinki. Roztwór jest hipotoniczny.

$$\pi_2 = \frac{1}{2} \pi$$

Wniosek

Erytrocyty hemolizują - ze względu na specyficzną przepuszczalność błony krwinek czerwonych dla mocznika, erytrocyty hemolizują tak, jak gdyby znajdowały się w wodzie destylowanej.

RÓWNOWAGA DONNANA

3.5. 24

Na granicy roztworów zawierających wielkocząsteczkowe polielektrolity oddzielone błonami półprzepuszczalnymi

Zasada elektroobojętności (suma ładunków dodatnich równa jest sumie ładunków ujemnych) obowiązuje w organizmie zarówno dla układów jednolitych, jak również w przypadku układów sąsiadujących ze sobą, ale oddzielonych od siebie błonami półprzepuszczalnymi dla jonów, a nieprzepuszczalnymi dla wielkocząsteczkowych biopolimerów.

Białka, jako wielkocząsteczkowe koloidy, nie mogą przenikać przez błony półprzepuszczalne, ale dzięki występowaniu w formie kationów lub anionów wpływają na rozmieszczenie dyfundujących przez błony półprzepuszczalne elektrolitów oraz na odczyn środowiska.

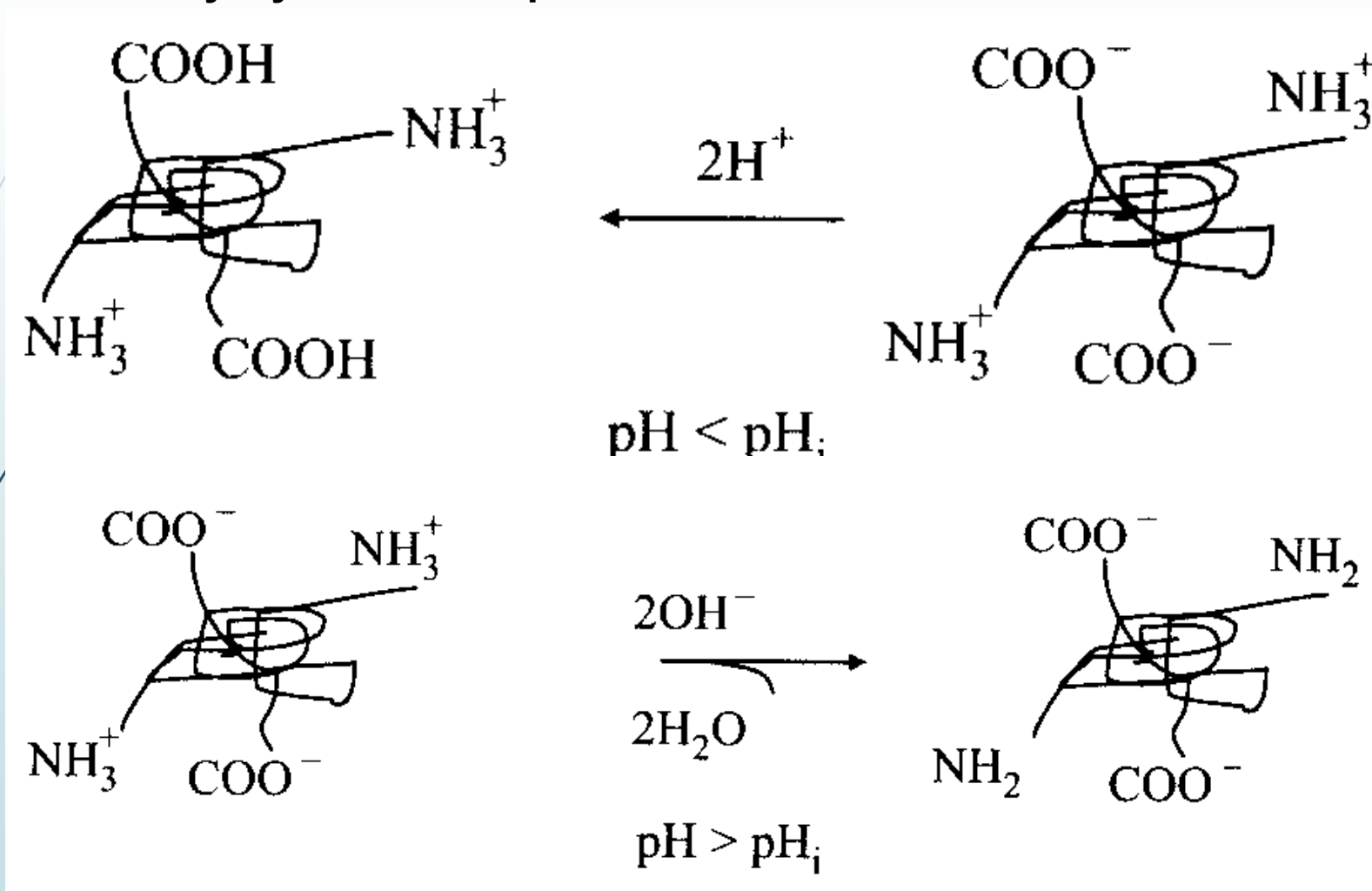
Dla przestrzeni oddzielonych błonami, które nie pozwalają na przechodzenie, np. anionów białczanowych, zasada elektroobojętności jest spełniona w następujący sposób:

ze strony, z której znajdują się jony koloidalne niezdolne do dyfuzji, stężenie jonów dyfundujących tego samego znaku, co polielektrolitu, jest zawsze mniejsze, a stężenie jonów przeciwnego znaku większe, w porównaniu do analogicznych stężeń z sąsiadującej przestrzeni zawierającej dyfundujące jony elektrolitu.

RÓWNOWAGA DONNANA

3.5. 25

Przyczyna ładunku polielektrolitów



PI – punkt izoelektryczny

PRZYKŁAD ILUSTRUJĄCY RÓWNOWAGĘ GIBBSA I DONNANA

3.5. 26

Stan początkowy

Przestrzeń I – zawierająca aniony białczanowe

Na^+ (1 mM)

B^- (1 mM)

Przestrzeń II – nie zawierająca anionów białczanowych

Na^+ (2 mM)

Cl^- (2 mM)

W stanie równowagi

Przestrzeń I – zawierająca aniony białczanowe

Na^+ (1+x) mM

B^- 1 mM

Cl^- x mM

Przestrzeń II – nie zawierająca anionów białczanowych

Na^+ (2-x) mM

Cl^- (2-x) mM

Stężenie wszystkich jonów, po obu stronach błony, można obliczyć korzystając z warunków równowagi Gibbsa-Donnana:

Równowagi w układach termodynamicznych

3.5. 27

1. Suma stężeń kationów równa jest sumie stężeń anionów, po jednej i drugiej stronie błony, czyli:

$$[Na^+]_I = [B^-]_I + [Cl^-]_I$$

$$[Na^+]_{II} = [Cl^-]_{II}$$

$$[Na^+]_I \cdot [Cl^-]_I = [Na^+]_{II} \cdot [Cl^-]_{II}$$

$$(1 + x) \cdot x = (2 - x) \cdot (2 - x)$$

$$x + x^2 = 4 - 4x + x^2$$

$$5x - 4 = 0$$

$$5x = 4$$

$$x = \frac{4}{5} nM$$

2. Iloczyn stężeń, jonów przechodzących przez błonę, po jednej stronie błony, równy jest iloczynowi stężeń jonów przechodzących przez błonę po drugiej stronie:

Na podstawie powyższych równań możemy obliczyć stężenia jonów w obu przestrzeniach po ustaleniu się równowagi Gibbsa-Donnana:

Przestrzeń I – zawierająca aniony białczanowe:

Stężenie jonów sodu:

$$[\text{Na}^+] = 1 + x = 1 + \frac{4}{5} = \frac{9}{5} \text{ mM}$$

Stężenie jonów białczanowych:

$$[\text{B}^-] = 1 \text{ mM}$$

Stężenie jonów chlorkowych:

$$[\text{Cl}^-] = x = \frac{4}{5} \text{ mM}$$

Przestrzeń II – nie zawierająca anionów białczanowych:

Stężenie jonów sodu:

$$[\text{Na}^+] = 2 - x = 2 - \frac{4}{5} = \frac{6}{5} \text{ mM}$$

Stężenie jonów chlorkowych:

$$[\text{Cl}^-] = 2 - x = 2 - \frac{4}{5} = \frac{6}{5} \text{ mM}$$

Wniosek:

Koloid niezdolny do migrowania przez błonę zmienia rozkład stężenia elektrolitu.

Przykład:

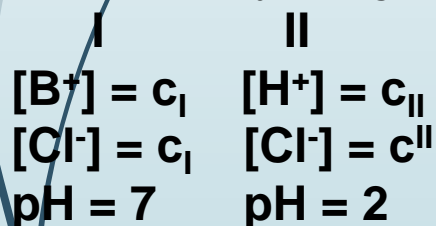
Czy zmieni się pH po ustaleniu się równowagi Gibbsa-Donnana, jeżeli 0,01 mol/l roztwór białka w formie kationowej oddzielimy błoną od 0,01 mol/l roztworu HCl ?

Rozwiązanie:

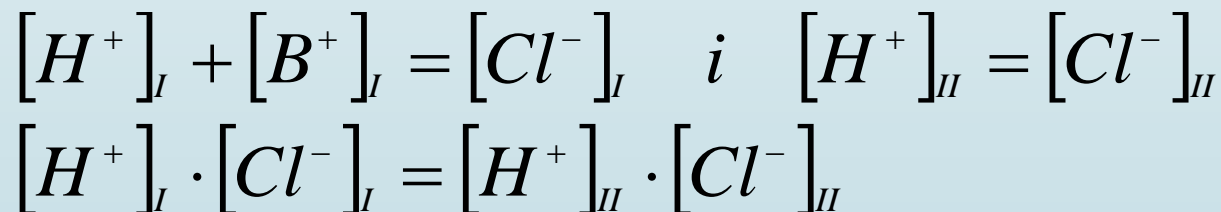
Oznaczenia:

początkowe stężenia po lewej stronie c_I , a po prawej przez c_{II} , x – to ilość substancji, która przeszła z przestrzeni II do I

Stan początkowy:



W stanie równowagi:



Stan końcowy:

I

$$\begin{aligned} [B^+] &= c_I \\ [Cl^-]_I &= c_I + x \\ [H^+]_I &= x \end{aligned}$$

W przedziale I jon $[Cl^-]$ występuje zarówno jako BCl i jako HCl, czyli stężenie jonów $[H^+]_I$ jest mniejsze od stężenia jonów $[Cl^-]_I$, ale jest równe stężeniu przechodzącego jonu.

II

$$\begin{aligned} [H^+]_{II} &= c_{II} - x \\ [Cl^-]_{II} &= c_{II} - x \end{aligned}$$

W przedziale II jest tylko HCl, czyli stężenie jonów $[H^+]_{II}$ jest równe stężeniu jonów $[Cl^-]_{II}$. Wynika stąd, że stężenie jonów $[H^+]_{II}$ jest większe od stężenia jonów $[H^+]_I$. Zatem roztwór w przedziale II będzie bardziej kwaśny. $[H^+]_{II}$ jest równe stężeniu pierwotnemu pomniejszonemu o stężenie jonu przechodzącego.

Skoro iloczyn stężeń jonów dyfundujących jest taki sam z obydwu stron błony, to liczbowe wartości stężeń jonów H^+ w obu przestrzeniach wynoszą:

$$(c_{II} + x) \cdot x = (c_{II} - x)^2$$

3.5. 31

Stężenie jonu, który musi przedyfundować, aby ustaliła się równowaga, wynosi

$$x = \frac{c_{II}^2}{c_I + 2c_{II}} = \frac{(0,01)^2}{0,01 + 2 \cdot (0,01)} = \frac{10^{-4}}{3 \cdot 10^{-2}} = 3,3 \cdot 10^{-3}$$

$$[H^+]_I = 3,3 \cdot 10^{-3}$$

$$pH = 2,48$$

$$\Delta pH = 4,52$$

**[H⁺] wzrosło
pH zmalało**

$$[H^+]_{II} = 0,01 - 3,3 \cdot 10^{-3} = 6,7 \cdot 10^{-3}$$

$$pH = 2,17$$

$$\Delta pH = 0,17$$

**[H⁺] zmalało
pH wzrosło**

Konsekwencje istnienia równowagi Gibbsa-Donnana dla organizmu żywego?

1. Skład elektrolitowy przestrzeni śródmiąższowej różni się od składu elektrolitowego osocza.

Czynnikiem decydującym o różnicy stężeń jonów elektrolitu jest różna zawartość białek o charakterze polianionu. W osoczu, w którym stężenie białka jest dużo większe (70 g/l) niż stężenie białka w płynie śródmiąższowym (20 g/l), stężenia anionów przechodzących przez błonę, a więc głównie: chlorkowych, wodorowęglanowych, anionów kwasów organicznych, są znacznie mniejsze niż w płynie śródmiąższowym.

2. Stężenie kationów, głównie H^+ , jest dużo większe w krwince czerwonej niż w osoczu, bo stężenie białka o charakterze polianionu jest około 5 razy większe w erytrocycie niż w osoczu, stąd pH w erytrocycie jest niższe (7,19) niż pH osocza (7,4).

Konsekwencje istnienia równowagi Gibbsa-Donnana dla organizmu żywego?

3. Istnienie równowagi Gibbsa-Donnana ma wpływ na wchłanianie leków występujących w postaci jonów (anionów lub kationów).

Jeżeli na przykład substancję leczniczą w postaci anionu podajemy pacjentowi doustnie, a stężenie anionu nie przechodzącego przez błonę jest w przewodzie pokarmowym dużo większe od analogicznego stężenia w osoczu, to substancja lecznicza (anion) zgodnie z równowagą Gibbsa-Donnana będzie występowała w wyższym stężeniu w osoczu niż w przewodzie pokarmowym. Inaczej mówiąc, w tym przypadku wchłanianie leku będzie ułatwione (np.: z żołądka czy z jelita, do krwi).