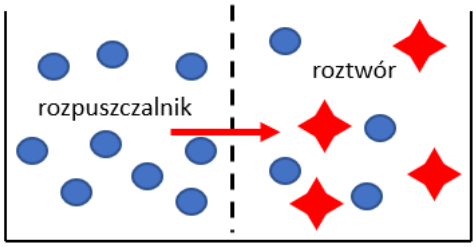
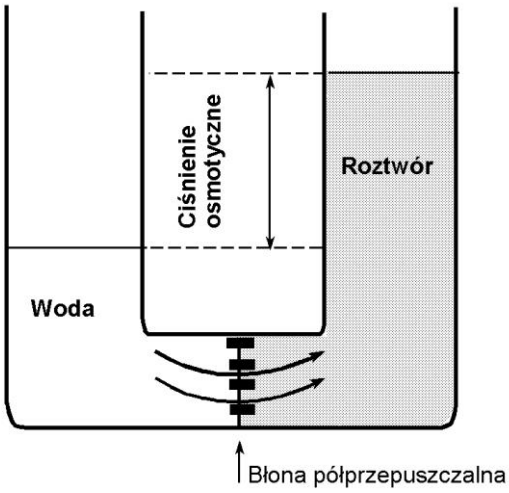
Ciśnienie osmotyczne

Jeżeli dwa roztwory o różnych stężeniach oddzielimy od siebie błoną półprzepuszczalną to rozpuszczone substancje lub cząsteczki rozpuszczalnika wykazywać będą zdolność do samorzutnego przepływu. Cząsteczki substancji rozpuszczonej są zwykle większe od cząsteczek wody, często otoczone płaszczem zbudowanym z cząsteczek rozpuszczalnika i dlatego nie mogą swobodnie przechodzić przez pory w błonie. Natomiast mniejsze cząstki wody (ogólnie rozpuszczalnika) mogą swobodnie przechodzić przez błonę, powodując przenikanie rozpuszczalnika do roztworu i wzrost poziomu cieczy w roztworze zawierającym substancje rozpuszczone (następuje ich rozcieńczenie, w celu zmniejszenia gradientu stężeń). To zjawisko, dyfuzji wody wynikające z różnicy stężeń po obu stronach błony półprzepuszczalnej nazwane jest osmozą.



Przenikanie rozpuszczalnika do roztworu powoduje podnoszenie się słupa cieczy w roztworze na wysokość, w której ciśnienie osmotyczne zostaje zrównoważone przez ciśnienie hydrostatyczne słupa cieczy. Wysokość słupa cieczy jest więc proporcjonalna do ciśnienia osmotycznego.

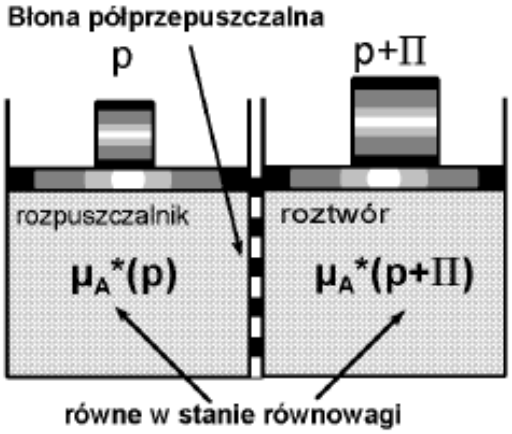


Zjawisko osmozy jest wywołane tendencją do wyrównania potencjału chemicznego cząsteczek rozpuszczalnika ($\mu_{rozp.}$) w roztworach po obu stronach przegrody.

Aby zatem zrównoważyć obecność substancji rozpuszczonej, należy podziałać na roztwór ciśnieniem Π i przywrócić równość potencjału chemicznego rozpuszczalnika ($\mu_{rozp.}$) po obu stronach przegrody.

Potencjał chemiczny rozpuszczalnika jest po obu stronach przegrody jednakowy tylko wtedy gdy na roztwór podziałamy dodatkowym ciśnieniem Π

Ciśnienie osmotyczne – roztwory izotoniczne



Zjawisko osmozy można wytłumaczyć korzystając z równań termodynamicznych:

Potencjał chemiczny rozpuszczalnika w roztworze jest mniejszy niż potencjał chemiczny rozpuszczalnika w tych samych warunkach ciśnienia p i temperatury T, ze względu na obecność substancji rozpuszczonej w roztworze.

Najpierw - samorzutny proces osmozy czyli rozpuszczalnik przechodzi przez błonę do roztworu,

co powoduje zmniejszeniem entalpii swobodnej układu.

w stanie równowagi potencjał chemiczny rozpuszczalnika jest równy po obu stronach błony

$$\boldsymbol{\mu_A^o(p) = \mu_A(x_A, p + \pi)}$$

Substancję rozpuszczoną uwzględnimy poprzez równanie

$$\boldsymbol{\mu_A\,(x_A, p + \Pi) = \mu_A^o(p + \Pi) + RTlnx_A}$$

Znając zależność entalpii swobodnej od temperatury

$$\boldsymbol{G(p_k) = G(p_k) + \int_{pp}^{pk} Vdp}$$

$$\boldsymbol{\mu_A^o(p + \pi) = \mu_A^o(p) + \int_{p}^{p+\Pi} Vmdp}$$

Łącząc równania otrzymujemy zależność:

$$\boldsymbol{-RTlnx_A = \int_{p}^{p+\pi} Vmdp}$$

Dla roztworów rozcieńczonych

$$\boldsymbol{lnx_A = \ln\,(1 - x_B) \approx x_B}$$

Jeśli przyjmiemy, że w granicach całkowania objętość molowa jest stała- wtedy:

$$\boldsymbol{RTx_B = \Pi V_m}$$

Jeśli roztwór rozcieńczony

$$\boldsymbol{\Pi = cRT}$$

Na jego podstawie możemy obliczyć ciśnienie osmotyczne roztworu.

Pamiętamy

że równanie to dosyć dobrze opisuje ciśnienie osmotyczne tylko bardzo rozcieńczonych roztworów.

Podobieństwo do równania gazu doskonałego.

Można więc powiedzieć, że ciśnienie osmotyczne roztworu jest równe ciśnieniu, jakie wywierałaby substancja rozpuszczona, gdyby była zamieniona na gaz i zamknięta w objętości równej objętości roztworu.

W roztworach rozcieńczonych stężenie molowe jest w przybliżeniu równe stężeniu molarnemu (mol/kg rozpuszczalnika), a więc:

$$\Pi = mRT$$

Wzór ten, zwany również ***równaniem Morse'a*,** pozwala na połączenie wzoru na ciśnienie osmotyczne z wzorami na obniżenie temperatury krzepnięcia lub podwyższenie temperatury wrzenia roztworów substancji nielotnej.

Wnioski:

- W stałej temperaturze, w roztworach nieelektrolitów ciśnienie osmotyczne jest proporcjonalne do stężenia roztworu – czyli do ilości cząsteczek osmotycznie czynnych (swobodnie poruszających się w roztworze). Dla elektrolitów mocnych musimy uwzględnić odchylenia wynikające z dysocjacji (współczynnik izotoniczny) $\pi_{el} = i\pi$, a w przypadku elektrolitów słabych dodatkowo uwzględniamy stopień dysocjacji
- Wielkość ciśnienia osmotycznego, przy T,V=const, nie zależy od rodzaju rozpuszczonej substancji ani od rodzaju rozpuszczalnika, ale zależy od liczby indywiduów w roztworze – czyli cząsteczek nieelektrolitów, jonów, niezdysocjowanych cząsteczek elektrolitu.
- Ciśnienie osmotyczne przy V=const jest wprost proporcjonalne do T.
- Równe objętości roztworów o tych samych ciśnieniach osmotycznych zawierają (T=const) jednakowe ilości cząsteczek osmotycznie czynnych
- Czyli roztwory równocząsteczkowe charakteryzują się tym samym ciśnieniem osmotycznym
- Ciśnienie osmotyczne roztworu zawierającego kilka substancji rozpuszczonych jest równe sumie ciśnień osmotycznych poszczególnych składników

Roztwory oddzielone od siebie półprzepuszczalną błoną, zawierające jednakową ilość cząsteczek osmotycznie czynnych i w danej T o jednakowym ciśnieniu osmotycznym – to tzw. **roztwory izoosmotyczne**

Jednostka ciśnienia osmotycznego – osmole (Os)

Osmolalność – stężenie cząsteczek osmotycznie czynnych wyrażone w osmolach na 1kg wody.

1 osmol – odpowiada ciśnieniu osmotycznemu jakie w temp. 0°C wywiera roztwór niedysocjującej substancji o stężeniu 1mol/kg rozpuszczalnika

Jednomolowe roztwory nieelektrolitów w temperaturze **0°C** wykazują względem wody ciśnienie osmotyczne równe **22 693 hP (22,4 atm)**

Ciśnienie osmotyczne – roztwory izotoniczne

W organizmach ciśnienie osmotyczne uzależnione jest od:

- mechanicznej obecności błony (sita molekularnego)
- oddziaływań cząsteczek substancji rozpuszczonej
- zmian koloidowych
- zmian elektrycznych właściwości białkowo-lipidowych błon biologicznych

Daje to możliwość dyfundowania:

- Zarówno cząsteczek polarnych jak i niepolarnych (różna szybkość i różny stopień przejścia)
- Na drodze dyfuzji lub po rozpuszczeniu się w tłuszczach (cząsteczki niezjonizowane, niepolarne, o niskiej ilości grup polarnych) albo przez otwory utworzone z łańcuchów białkowych (niskocząsteczkowe substancje polarne, woda, elektrolity, substancje organiczne)

Efektywne ciśnienie osmotyczne zależy również od przepuszczalności błony dla każdego ze składników z osobna (przechodzą np. związki niskocząsteczkowe – nie powodują wzrostu ciśnienia, ale zatrzymują się związki wielkocząsteczkowe – np. białka – zgodnie z prawami osmozy)

Roztwory przedzielone błoną nie wywierające żadnego ciśnienia osmotycznego – **roztwory izotoniczne** – czyli pozostają one w równowadze osmotycznej.

Roztwór o wyższym ciśnieniu osmotycznym – **hipertoniczny**; roztwór o niższym - **hipotoniczny**

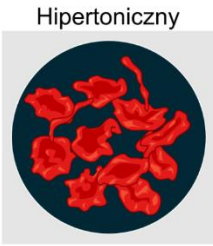
- W roztworze izotonicznym (0,9%roztworze chlorku sodu – soli fizjologicznej) – krwinki nie ulegają zmianom morfologicznym, ich objętość pozostaje taka sama.
- Jeśli choremu podawany jest płyn bezpośrednio do układu krążenia to musi on być izotoniczny (uszkodzenie.
- Np. surowica – roztwór 0,3 molalny (temp. krzepnięcia -0,57°C). Izotoniczny względem surowicy będzie roztwór 0,9% NaCl, ale też 5,4% roztwór glukozy czy 10,2% roztwór sacharozy.

Ciśnienie osmotyczne ma ogromne znaczenie dla funkcjonowania wszystkich organizmów żywych. Błony biologiczne obecne w komórkach roślinnych i zwierzęcych charakteryzują się asymetrią budowy i mają charakter błon półprzepuszczalnych. Komórka stanowi podstawowy budulec tkanek, zaś tkanki pełnią określone funkcje w organizmach żywych. Jeżeli poszczególne komórki nie są w stanie spełniać swojej roli, to i tkanka z nich zbudowana ulega degradacji i obumiera. Wiadomo, że ciśnienie osmotyczne sprawia, że woda będzie albo migrowała do komórki lub z komórki na zewnątrz.

Co się stanie z krwinką czerwoną gdy umieścimy ją w:

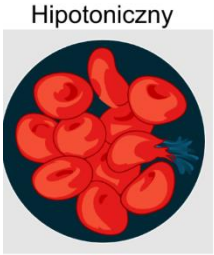
Roztworze hipertonicznym:

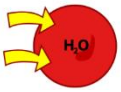
Ciśnienie osmotyczne – roztwory izotoniczne



Będzie zmniejszała swoją objętość – woda z płynu komórkowego przenika na zewnątrz komórki – zjawisko obkurczania się krwinki w wyniku obniżenia ciśnienia wywieranego na jej błonę to tzw. **Plazmoliza.** W sytuacji skrajnej może mieć miejsce zapadnięcia się jej struktury.

Roztworze hipertonicznym:

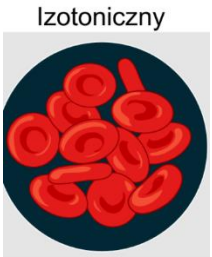


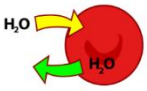


Będzie zwiększała swoją objętość – błona ulegnie napięciu, rozerwaniu, co spowoduje wydostanie się hemoglobiny. Proces ten to – **hemoliza**. W sytuacji skrajnej, może dojść do rozerwania błony.

Zarówno doprowadzenie rozpuszczalnika do komórki jak i jego wypływ unormują się w momencie, gdy po obu stronach błony komórkowej nastąpi wyrównanie ciśnienia. Roztwór, który ma ciśnienie osmotyczne równe ciśnieniu panującemu w komórce nazywa się roztworem izotonicznym.

Roztworze izotonicznym:





Sporządzenie roztworów:
1. Sporządzić roztwory soli kuchennej oraz glukozy o stężeniu 0,1 %, 0,5 %, 0,9%, 5%. Wykonać po jednym pomiarze osmolalności za pomocą osmometru krioskopowego dla wszystkich sporządzonych roztworów.

Opracowanie wyników:

1. Przelicz zmierzoną osmolalność dla każdego roztworu na ciśnienie osmotyczne wyrażone w paskalach, atmosferach i barach.

2. Żeby to zrobić należy najpierw obliczyć jakiemu ciśnieniu odpowiada 1 Osm/kg. Korzystając z definicji osmolalności oraz zakładając, że gęstość rozcieńczonego roztworu wodnego wynosi 1 kg/dm^3 , dla przemiany fazowej zachodzącej w 273 K uzyskuje się następującą wartość:

$$\pi = \frac{n_s R T_{pf}}{V_r} = \frac{1\ mol \cdot 8{,}314\ J\ mol^{-1} K^{-1} \cdot 273\ K}{0{,}001\ m^3} = 2269722\ Pa = 2{,}27\ MPa$$

Dzieląc tak uzyskaną wartość ciśnienia przez 10^5 uzyska się ciśnienie osmotyczne wyrażone w barach, zaś dzieląc wartość w Pa przez 101325 uzyska się ciśnienie osmotyczne wyrażone w atmosferach. Następnie pamiętając, że ciśnienie osmotyczne zależy od temperatury przemiany fazowej, z prostej proporcji można przeliczyć mOsm/kg na ciśnienie w innych jednostkach. Dla każdego z badanych roztworów wyniki przedstaw w tabeli.

Na jednym wykresie nanieś krzywe zmian ciśnienia osmotycznego w funkcji stężenia każdego z badanych roztworów.
Z pomiarów ciśnienia osmotycznego oblicz masę cząsteczkową glukozy.
Porównaj uzyskane w ten sposób wartości z danymi dostępnymi w literaturze.

Określ w jaki sposób zmienia się ciśnienie osmotyczne wraz z rosnącym stężeniem każdej z substancji oraz czy ciśnienie osmotyczne istotnie jest wielkością koligatywną.
Dla podanych stężeń oblicz teoretyczną wielkość ciśnienia osmotycznego i porównaj ją z wartościami uzyskanymi eksperymentalnie. Ciśnienie wyraź w dowolnych jednostkach Pa, atm lub bar. Wyznacz współczynnik van't Hoffa (i) korzystając z następującej zależności:

$$i = \frac{\pi_e}{\pi_t}$$