

KOLIGATIVNE OSOBINE RAZBLAŽENIH RASTVORA

Koligativne osobine (colligatus-uzajamno povezano) su osobine koje zavise samo od **broja čestica u rastvoru** a ne i od njihove prirode. Tu spadaju:

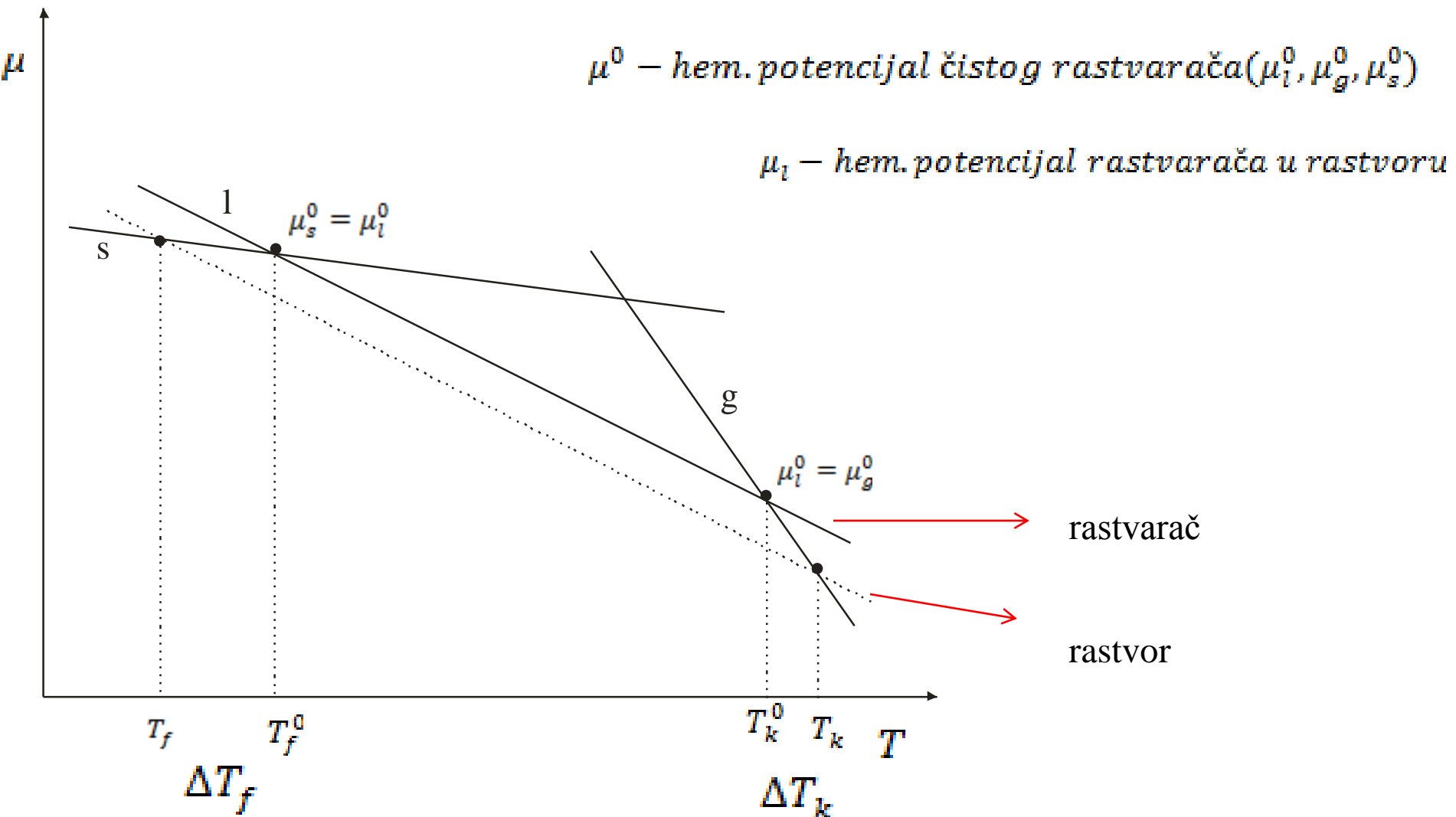
- sniženje napona pare (manji napon pare rastvora u odnosu na čist rastvarač)
- povišenje tačke ključanja (tačka ključanja rastvora veća)
- sniženje tačke mržnjenja (tačka mržnjenja rastvora niža)
- osmoza i osmotski pritisak

Rastvorena supstanca treba da bude:

- neisparljiva (u pari iznad rastvora samo čestice rastvarača);
- da ne gradi čvrst rastvor sa rastvaračem (odnosno potpuno su nerastvorljive u čvrstom stanju);
- da se ne menja hemijski (ne reaguje sa rastvaračem; ne asosuje i ne disosuje).

Čist rastvarač, zbog težnje ka povećanju ukupne entropije sistema, odnosno prelaska u neuređenije stanje, isparava i javlja se određeni napon pare. Rastvaranjem supstance u rastvaraču, rastvarač sad postaje neuređeniji nego kao čist pa se smanjuje težnja ka isparavanju, snižava se napon pare, povećava tačka ključanja, snižava tačka mržnjenja.

ZAVISNOST HEMIJSKOG POTENCIJALA OD T



Rastvaranjem neisparljive supstance μ rastvarača u rastvoru (μ_1) je niži od hemijskog potencijala čistog rastvarača μ^0 :

$$\mu_{(l)} = \mu_{(l)}^0 + RT \ln x$$
$$\mu_{(l)} < \mu_{(l)}^0 \text{ zbog } RT \ln x < 0$$

Posledica sniženja μ rastvarača u rastvoru u odnosu na čist rastvarač je **povišenje tačke ključanja i sniženje tačke mržnjenja**.

Rastvaranje supstance ima veći efekat na sniženje tačke mržnjenja $\Delta T_f > \Delta T_k$ zbog razlike u nagibima $\mu = f(T)$.

SNIŽENJE NAPONA PARE

Pri rastvaranju neisparljive supstance u isparljivom rastvaraču dolazi do **snižavanja njegovog napona pare**.

P^0 -napon pare čistog rastvarača

P -napon pare rastvora (odnosno napon pare rastvarača jer samo on učestvuje u pari)

$(P^0 - P)$ -apsolutno sniženja (ΔP)

$\frac{P^0 - P}{P^0}$ relativno sniženje koje je isto za sve rastvore iste koncentracije nezavisno od prirode rastvarača i temperature a zavisi samo od količine rastvorene supstance.

RAUL:

$$P = P_A + P_B$$

$P_B = 0$ neisparljiva rastvorena supstanca

$$P = x_A P_A^0$$


$$P = (1 - x_B) P_A^0 = P_A^0 - x_B P_A^0$$

$$\frac{P_A^0 - P}{P_A^0} = x_B$$

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = x_B$$

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{n_2}{n_2 + n_1} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{m_2 M_1}{m_1 M_2}$$

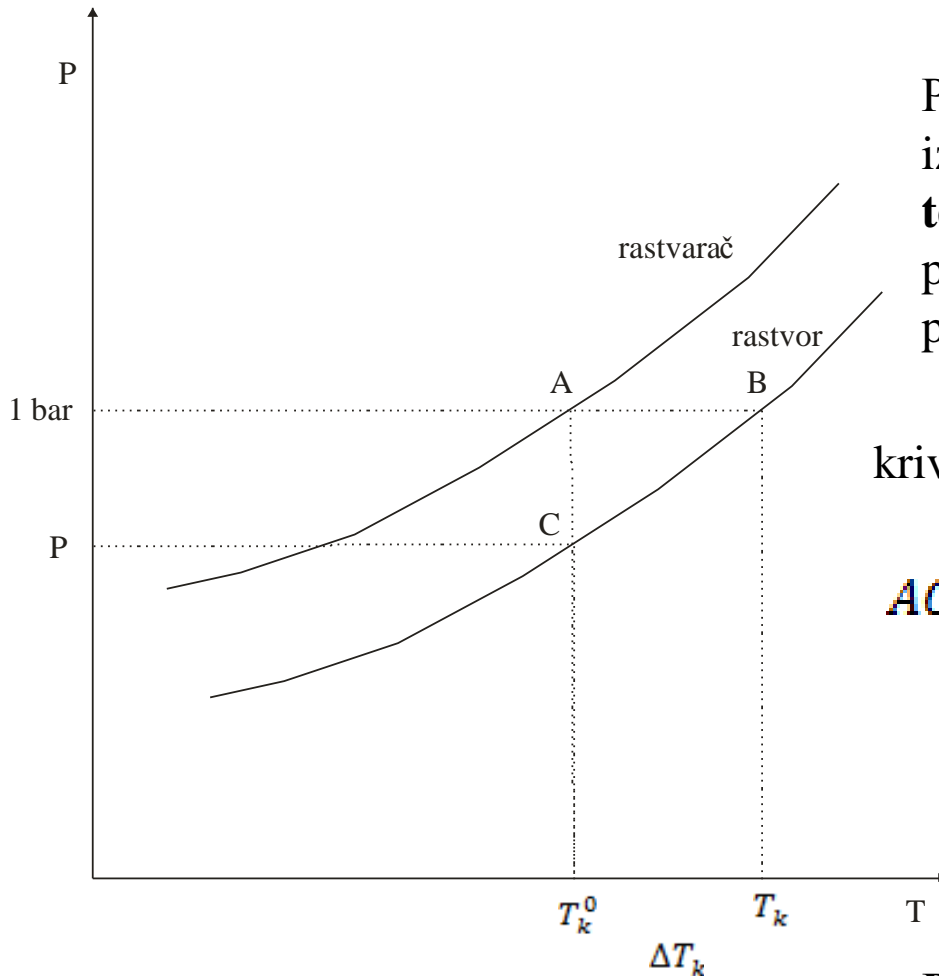
kod veoma razblaženih rastvora


$$M_2 = \frac{m_2 M_1 P^0}{m_1 (P^0 - P)}$$

Znajući m_1 , m_2 i P^0 (iz tablica) a merenjem P može se odrediti M_2 .

Ako je više supstanci rastvoreno onda se sabiraju molски udeli svih komponenti.

POVIŠENJE TAČKE KLJUČANJA



Pošto je napon pare iznad rastvora niži nego iznad čistog rastvarača biće potrebna **veća temperatura** da rastvor proključa tj. da se napon pare iznad rastvora izjednači sa atmosferskim pritiskom.

krive $p=f(T)$ skoro paralelne $\rightarrow \frac{AB}{AC} \approx const.$

$$AC \propto \Delta P \rightarrow AC \propto \frac{\Delta P}{P^0}$$

$$\frac{\Delta P}{P^0} = x_2 \rightarrow AB = \Delta T_k \propto x_2$$

Povišenje tačke ključanja je srazmerno **molskoj frakciji** rastvorene supstance i ne zavisi od njene prirode

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T \Delta V}$$

Klauzijus-Klapejronova jednačina

$$d \ln P = \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2} dT$$

tečno-para (ravnoteža između tečnog rastvora i gasovitog rastvarača na T_k)

$$\int_P^{P^0} d \ln P = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \int_{T_k^0}^{T_k} \frac{1}{T^2} dT$$

granice integraljenja sa grafika

$$\ln \frac{P^0}{P} = -\frac{\Delta_{vap}H}{R} \left(\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_k^0} \right) \quad \longrightarrow \quad \ln \frac{P^0}{P} = -\frac{\Delta_{vap}H}{R} \frac{T_k^0 - T_k}{T_k T_k^0} \quad \longrightarrow$$

$$\ln \frac{P^0}{P} = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \frac{T_k - T_k^0}{T_k T_k^0} \quad \frac{P}{P^0} = x_1 = 1 - x_2 \quad \longrightarrow \quad \ln(1 - x_2) = -\frac{\Delta_{vap}H}{R} \frac{T_k - T_k^0}{T_k T_k^0}$$

$$T_k T_k^0 = (T_k^0)^2$$

$$\ln(1 - x_2) = -x_2$$

za veoma razblažene rastvore (ΔT jako malo)

$$x_2 = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \frac{\Delta T_k}{(T_k^0)^2}$$

$$\Delta T_k = \frac{R(T_k^0)^2}{\Delta_{vap}H} x_2 = \frac{R(T_k^0)^2 m_2 M_1}{\Delta_{vap}H m_1 M_2}$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_1} \approx \frac{n_2}{n_1}$$

ako je $m_1=1000\text{g}$



$$\frac{m_2 M_1}{1000 M_2} = \frac{n_2 M_1}{1000} = m M_1$$



molalnost rastvora (mol/kg rastvarača)

$$\Delta T_k = \frac{R(T_k^0)^2 M_1}{\Delta_{vap}H} m = K_b m$$

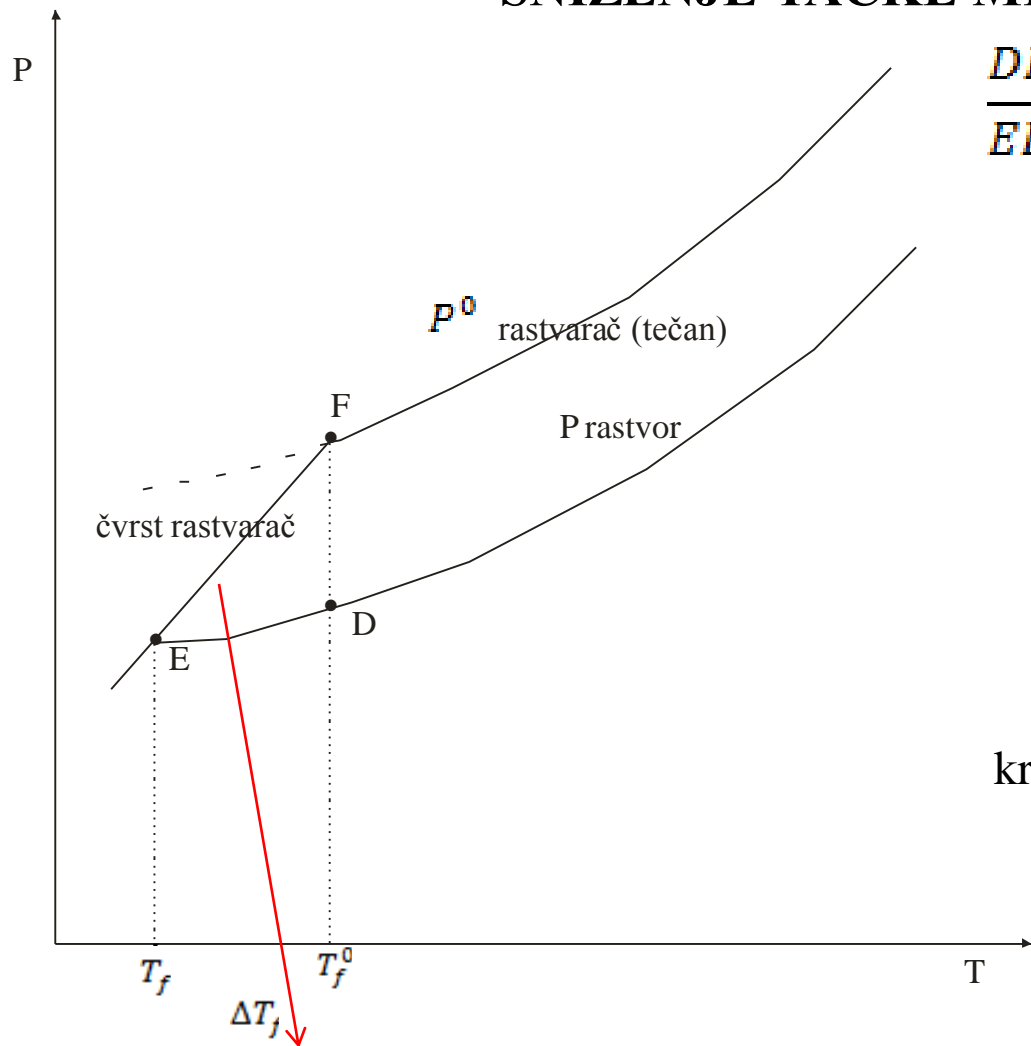
konstanta za dati rastvarač

K_b -EBULIOSKOPSKA KONSTANTA (ebullire-ključati) zavisi samo od osobina rastvarača (T_k , M , ΔH). Definiše se kao molalno povišenje T_k odnosno povišenje T_k rastvora molalnosti 1 mol/kg. Jedinice K kg mol^{-1} .

ΔT_k ne zavisi od prirode rastvorene supstance pa će različite supstance pri istim koncentracijama u istom rastvaraču imati isto ΔT_k .

EBULIOSKOPIJA- na bazi merenja ΔT_k (ili oznaka ΔT_b)

SNIŽENJE TAČKE MRŽNENJA



$$\frac{DF}{ED} = \text{const.} \quad FD \propto \Delta P$$

$$ED \propto \Delta T_f \quad \rightarrow \quad \Delta P \propto \Delta T_f$$

$$\rightarrow \Delta T_f \propto x_2$$

$$\Delta T_f = K_f m$$

krioskopska konstanta (krios-led)

u čvrstoj fazi je samo rastvarač

KRIOSKOPIJA- na bazi merenja ΔT_f . Više se koristi od ebulioskopije jer je $\Delta T_f > \Delta T_b$ pa je veća tačnost merenja. Koristi se **BEKMANOV TERMOMETAR** koji meri razliku temperature ΔT .

OSMOZA I OSMOTSKI PRITISAK

Kada se **dva rastvora različitih koncentracija** ili **čist rastvarač i rastvor** odvoje **polupropustljivom** (semipermeabilnom) membranom (membrana propustljiva samo za molekule rastvarača) doći će do spontanog prelaza rastvarača iz razblaženijeg u koncentrovaniji odnosno iz čistog rastvarača u rastvor. Rastvarač prelazi jer mu je μ u čistom rastvaraču (odnosno razblaženijem rastvoru) veći i postoji težnja izjednačavanja μ (termodinamički uslov ravnoteže). Van't Hof je primetio analogiju u ponašanju idealnih gasova i razblaženih rastvora:

$$PV = nRT$$

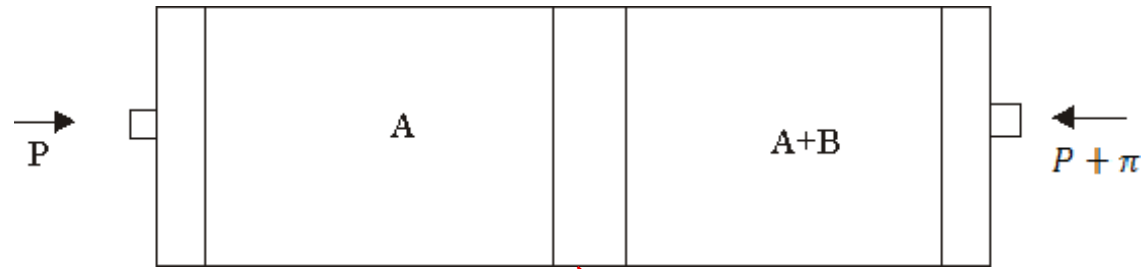
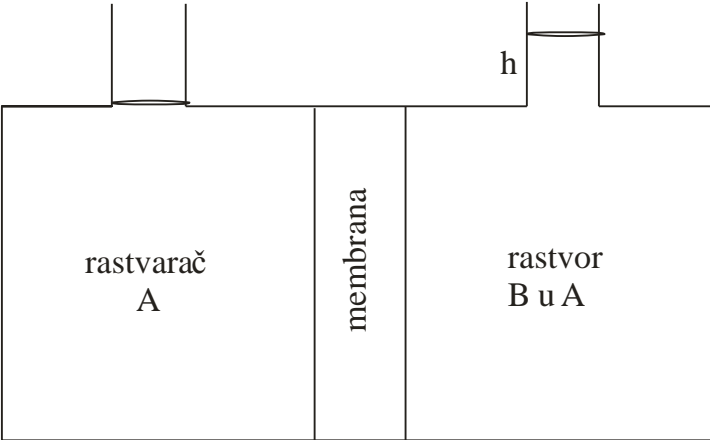
$$P = \frac{n}{V}RT$$

$$\pi = cRT$$

osmotski pritisak (Pa)

TERMODINAMIČKO IZVOĐENJE

Npr. **voda i rastvor šećera u vodi** sipaju se do istog nivoa i razdvoje polupropustljivom membranom. Rastvarač prodire kroz membranu i podiže se nivo rastvora na **h**. Taj nivo zavisi od **c** rastvora. Stvara se **hidrostatički pritisak ρgh** i po veličini je to **osmotski pritisak π** .



životinjska bešika, celofan

Sistem u ravnoteži: μ rastvarača isti u oba dela

Rastvarač $\mu_1^0(P)$

Rastvor $\mu_1(x_1, P + \pi)$

$$\mu_1 < \mu_1^0$$

$$\mu_1(x_1, P + \pi) = \mu_1^0(P + \pi) + RT \ln x_1$$

$$\mu_1^0(P + \pi) = \mu_1^0(P) + \int_P^{P+\pi} V_m dP$$

$$\mu_1^0(P) = \mu_1(x_1, P + \pi) \quad \text{uslov ravnoteže}$$

$$\mu_1^0(P) = \mu_1^0(P) + \int_P^{P+\pi} V_m dP + RT \ln x_1$$

molarna zapremina rastvarača

$$-RT \ln x_1 = \int_P^{P+\pi} V_m dP \quad \longrightarrow \quad \ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2$$

π nije mnogo veliko pa je V_m konstantno

$$RT x_2 = V_m \pi \quad RT \frac{n_2}{n_1} = V_m \pi \quad x_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_1} \approx \frac{n_2}{n_1}$$

$$n_1 V_m = V_1 = V$$

zapremina rastvora

zapremina rastvarača

za razblažene rastvore

$$RT n_2 = V \pi$$

$$\pi = \frac{RT n_2}{V} = CRT$$

Osmotski pritisak rastvora neelektrolita- ne zavisi ni od osobina rastvorene supstance ni od osobina rastvarača.

Merenje osmotskog pritiska se koristi za određivanje molarne mase rastvorene supstance pogotovu kod polimera, proteina...

Npr. ćelijska membrana je polupropustljiva za vodu i neke materije pa ako se dovede u kontakt s vodom, voda će prodirati u ćeliju pa može doći do pucanja membrane ili ako se ćelija dovede u kontakt sa koncentrovanim rastvorom soli ona će da gubi vodu.

IZOTONIČNI RASTVORI-rastvori istog π .

KOLIGATIVNE OSOBINE REALNIH RASTVORA

Kao mera odstupanja od idealnosti uvodi se **Φ -OSMOTSKI KOEFICIJENT RASTVARAČA**

$$\Phi = \frac{1}{M_A m_B} \ln \frac{P_A^0}{P_A} \quad \longrightarrow \quad \Delta T_f = \Phi K_f m \quad \Delta T_b = \Phi K_b m$$

KOLIGATIVNE OSOBINE RASTVORA ELEKTROLITA

Koligativne osobine rastvora **elektrolita** veće su od odgovarajućih koligativnih osobina neelektrolita. Ovo je posledica Arenijusove teorije elektrolitičke disocijacije koju je Van'tHof prihvatio. Uvodi **i - Van'tHofov broj** koji pokazuje koliko puta se povećao broj čestica usled disocijacije u rastvoru elektrolita čime objašnjava da su koligativne osobine elektrolita veće zbog prisustva većeg broja čestica.

$$\Delta P = ix_2 \quad \Delta T_f = iK_f m \quad \Delta T_b = iK_b m \quad \pi = iCRT$$

$$i = \frac{\Delta T_f'}{\Delta T_f} = \frac{\Delta T_b'}{\Delta T_b} = \frac{\Delta P'}{\Delta P} = \frac{\pi'}{\pi}$$

→ elektrolit
→ neelektrolit

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

RASTVORLJIVOST GASOVA U TEČNOSTIMA-HENRIJEV ZAKON

RASTVORLJIVOST GASOVA: količina rastvorenog gasa u određenoj zapremini tečnosti koja je na konstantnoj temperaturi u ravnoteži sa pritiskom tog gasa iznad tečnosti.

Obzirom na to da je u ovom slučaju **rastvorak potpuno isparljiv** i da su gasovi ograničene rastvorljivosti sledi da je takav rastvor idealno razblažen.

Rastvorljivost zavisi od prirode rastvarača i rastvorene supstance:

$$f = c - p + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

Rastvorljivost je mala ako gas hemijski ne reaguje sa rastvaračem (1 dm³ vode rastvara samo 0,002 g H₂; rastvorljivost N₂ je takođe mala; rastvorljivost O₂ oko 2x veća).

HENRIJEV ZAKON važi za razblažene rastvore gasova u tečnostima i daje kvantitativnu vezu između P gasa i njegove rastvorljivosti: masa gasa rastvorena u određenoj zapremini rastvarača srazmerna je pritisku gasa iznad rastvora u stanju ravnoteže između gasa i tečnosti:

$$m = kP$$

→ ravnotežni pritisak gasa iznad tečnosti

→ masa gasa u jedinici zapremine rastvarača

→ Henrijeva konstanta (zavisi od prirode gasa i rastvarača i od T)

Jednačina važi za vrlo niske P i ne suviše visoke T tj. kada se gas približava idealnom gasnom stanju.

Ako gas reaguje sa rastvaračem (NH₃; SO₂; HCl) ne pokorava se Henrijevom zakonu.

Ako se smeša gasova rastvara istovremeno u istom rastvaraču, njihova rastvorljivost, saglasno Daltonovom zakonu je proporcionalna parcijalnom pritisku gasa u smeši što znači da Henrijev zakon važi nezavisno za svaki gas (k se razlikuje).

Henrijev zakon se može posmatrati kao poseban vid:

1. opšteg zakona raspodele
2. Raulovog zakona

$$k = \frac{m}{P} = \frac{c_1}{c_2} \longleftrightarrow K = \frac{c_1}{c_2}$$

\rightarrow koncentracija gasa u tečnoj fazi
 \rightarrow koncentracija gasa u gasnoj fazi

zakon raspodele

$$m = kP$$

Masa gasa u jedinici zapremine V rastvarača može da se prikaže kao masa gasa u jedinici mase rastvarača:

$$\frac{m_2}{m_1} = k_1 P_2 / \frac{M_1}{M_2} \quad \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_1}{M_1}} = \frac{n_2}{n_1} = k_2 P_2 \quad k_1 \text{ prelazi u } k_2 \text{ zbog množenja sa } M_1/M_2$$

$$\frac{n_2}{n_1 + n_2} = x_2 = k_2 P_2 \quad n_2 \ll n_1$$

$$x_2 = k_2 P_2$$

uobičajen način izražavanja Henrijevog zakona

Zakon je primenjiv u čitavom području koncentracija-od čistog rastvarača do čiste rastvorene supstance.

Ako je $x_2=1$ sledi

$$1 = k_2 P_2^0 \longrightarrow k_2 = \frac{1}{P_2^0} \longrightarrow x_2 = \frac{1}{P_2^0} P_2 \longrightarrow P_2 = x_2 P_2^0$$

↓
Raulov zakon

Sledi da je Henrijev zakon poseban vid Raulovog zakona što znači da kada važi Raulov zakon za neku supstancu za nju mora važiti i Henrijev zakon ali ne i obrnuto.

Rastvorljivost gasova je skoro uvek praćena oslobađanjem toplote pa sledi da će **porast temperature smanjivati rastvorljivost**. Na ovoj činjenici se zasniva uklanjanje gasova iz tečnosti zagrevanjem to T_k . I ovde važi Van't Hofova jednačina:

$$\ln \frac{c_2}{c_1} = - \frac{\Delta_r H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$