Koligativna svojstva

Lubina, Katarina

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:882337

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek







Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera
Odjel za kemiju
Preddiplomski studij kemije

Katarina Lubina

Koligativna svojstva

Završni rad

Mentorica: doc.dr.sc. Martina Medvidović-Kosanović

Osijek, 2020.

Sažetak

Primarni cilj ovog rada je opisati karakteristike i svojstva otopina s naglaskom na tekuće smjese. Kako bi ih bolje razumjeli, u ovom radu definirani su važni pojmovi (poput otopine, otapala i otopljene tvari) te su opisane i odgovarajuće jednadžbe. Nadalje, u radu je definiran i kemijski potencijal koji pomaže u opisivanju fizikalnih svojstva otopina. Kako se mijenja kemijski potencijal određene komponente u ovisnosti o promjeni sastava smjese opisuje poznata kemijska jednadžba pod nazivom Gibs – Duhemova jednadžba. Neka svojstva, koja su karakteristična za otopine ovise samo o broju čestica otopljene tvari, a ne o njihovoj prirodi. Takva svojstva nazivaju se koligativna svojstva te se mogu objasniti termodinamički na temelju smanjenja kemijskog potencijala otopine u odnosu na kemijski potencijal čistog otapala. Ovaj rad završava upravo detaljnim tumačenjem kako koligativna svojstva kao što su povišenje vrelišta, sniženje ledišta i osmotski tlak otopina ovise o količini prisutne otopljene tvari, te kako se matematički iz navedenih svojstava mogu odrediti molarne mase.

Ključne riječi: Raoultov zakon, Henryev zakon, sniženje tlaka pare, povišenje vrelišta, sniženje ledišta, osmotski tlak

Abstract

The main goal of this paper is to describe the characteristics and properties of solutions, focusing on liquid mixtures. In order to better understand them, this paper defines important terms (such as solution, solvent and solute) and the corresponding equations are described. Furthermore, the paper defines the chemical potential which helps to describe the physical properties of solutions. How the chemical potential of a certain component changes alters on the change in the composition of the mixture is described by a well-known chemical equation called the Gibbs-Duhem equation. Some properties, which are unique to solutions, depend only on the number of particles of the solute and not on their nature. Such properties are called colligative properties and can be explained thermodynamically based on the reduction of the chemical potential of the solution with regard to the chemical potential of the pure solvent. This paper concludes with a detailed interpretation of how colligative properties such as boiling point elevation, freezing point depression and the osmotic pressure of solutions depend on the amount of solute present, and how molar masses can be determined mathematically from the above properties.

Keywords: Raoult's law , Henry's law, vapor pressure lowering, boiling point elevation, freezing point depression, osmotic pressure

Sadržaj

1. UVOD 1
2. ISTRAŽIVANJE SASTAVA SMJESE 1
3. TERMODINAMIČKI OPIS SMJESE 2
3.1 PARCIJALNE MOLARNE VELIČINE 2
3.1.2. KEMIJSKI POTENCIJAL 4
4.TERMODINAMIKA MIJEŠANJA 7
5.KEMIJSKI POTENCIJAL TEKUĆINA 10
5.1. IDEALNE OTOPINE 11
5.2. IDEALNE RAZRIJEĐENE OTOPINE 15
6. KOLIGATIVNA SVOJSTVA 18
6.1. POVIŠENJE VRELIŠTA 18
6.2. SNIŽENJE LEDIŠTA 22
6.3. OSMOTSKI TLAK 26
7. ZAKLJUČAK 30
8. LITERATURA: 31

1. UVOD

Većina materijala sa kojima se surećemo u svakodnevnom životu su smjese pojedinih tvari. Mnoge smjese su homogene, odnosno njihove komponente se ne mogu razlikovati golim okom niti mikroskopom. Primjere takvih smjesa možemo opaziti svuda oko nas. Zrak koji udišemo smjesa je nekoliko plinova. Tekućine koje prolaze kroz naše tijelo otopine su koje sadrže veliku količinu esencijalnih hranjivih sastojaka, soli i drugih tvari. Otopine mogu biti plinovi, tekućine ili krutine. Otapalo je obično komponenta koja je prisutna u najvećoj količini, dok se ostale komponente nazivaju otopljenim tvarima. Budući da su tekuće otopine najčešće, u sljedećim poglavljima usredotočit ćemo se najviše na njih te na proučavanje svojstava otopina, poput tlaka pare i koligativnih svojstava [1].

2. ISTRAŽIVANJE SASTAVA SMJESE

U kemiji, homogenu smjesu dvaju ili više sastojaka nazivamo otopinom. Pod homogenom smjesom podrazumijeva se da su njezin sastav i svojstva ujednačeni u cijeloj smjesi. Općenito, komponenta koja otapa ostale sastojke je u suvišku i naziva se otapalo te mu je uloga definirati agregatno stanje u kojem otopina postoji. Jedna ili više komponenti prisutnih u otopini u manjim količinama nazivaju se otopljene tvari, te ovisno o njihovoj količini otopina može poprimiti različita svojstva. Da bi mogli termodinamički opisati složene smjese, potrebno je znati kako primijeniti različite načine izražavanja koncentracija kako bi se uzeo u obzir doprinos svake komponente svojstvu sustava. Sastav smjese može se izraziti pomoću tri veličine: molarne koncentracije, molaliteta i molnog udjela [2].

Molarna koncentracija tvari B, c_B, koristi se za izražavanje količine tvari B, n_B ,koja je otopljena u poznatom volumenu otapala V:

$$c_B = \frac{n_B}{V} \qquad (2.1.)$$

Jedinica za koncentraciju u SI sustavu je mol/m^3, ali se obično upotrebljava mol/dm^3.

Molalitet i molni udio koriste se za izražavanje relativnog broja molekula otapala i otopljene tvari u uzorku.

Molalitet tvari B, b_B, jednak je omjeru količine tvari B, n_B, i mase otapala,

$$b_B = \frac{n_B}{m_{sol}} \qquad (2.2.)$$

a obično se izražava u mol / kg.

Množinski udio B, x_B, je količina molekula B, n_B, izražena kao udio ukupne količine molekula, n, u smjesi:

$$x_B = \frac{n_B}{n} \qquad (2.3.)$$

3. TERMODINAMIČKI OPIS SMJESE

Ekstenzivna termodinamička svojstva otopine kao što su volumen *V*, unutrašnja energija *U*, entropija *S*, Helmholtzova energija *A*, Gibbsova energiija *G*, osim o temperaturi, također ovise o tlaku i sastavu otopine [2] . Upravo ta ovisnost izražava se pomoću parcijalnih molarnih svojstava otopine pa će u nastavku biti opisane parcijalne molarne veličine.

3.1 PARCIJALNE MOLARNE VELIČINE

U ovom poglavlju razmotriti ćemo promjene ekstenzivnih veličina stanja sustava koje isključivo ovise o promjeni količine tvari u sustavu uz koje se odvija velik broj procesa. U takvom slučaju, sve druge veličine stanja čija bi promjena utjecala na promatranu ekstenzivnu veličinu , moraju se održavati konstantnima. Ekstenzivne veličine stanja, osim o količini tvari u sustavu , ovise o tlaku, volumenu i temperaturi. Postojanjem jednadžbe stanja, samo su dvije od navedenih veličina nepromjenjive te uvjet koji je potreban podrazumijeva konstantne vrijednosti bilo kojeg para od ovih vrijednosti (npr. *p* i *T*).

Ekstenzivnu veličinu stanja sustava možemo vrlo lako odrediti ako je u pitanju homogeni sustav koji sadrži samo jednu komponentu. Ako se pri uvjetima konstantnog tlaka i temperature sustavu doda dn molova iste komponente, promjena promatrane veličine može se prikazati na sljedeći način:

$$dX(p,T) = X_m^* dn \qquad (3.1.1)$$

gdje X_m^* označava molarnu vrijednost ekstenzivne veličine.

Ako je u pitanju višekomponentni sustav koji sadrži npr. komponente 1, 2 i 3, diferencijalna promjena funkcije X u procesu u otvorenom sustavu će biti definirana relacijom:

$$dX = \frac{\partial X}{\partial T}(p, n_1, n_{2,} n_3)dT + \frac{\partial X}{\partial p}(T, n_1, n_{2,} n_3)dp + \frac{\partial X}{\partial n_1}(T, p, n_{2,} n_3)dn_1 + \frac{\partial X}{\partial n_2}(T, p, n_1, n_3) + \frac{\partial X}{\partial n_3}(T, p, n_1, n_2) \qquad (3.1.2)$$

Za konstantnu temperaturu i konstantan tlak , ova jednadžba glasi:

$$dX = \frac{\partial X}{\partial n_1}(T, p, n_{2,} n_3)dn_1 + dX = \frac{\partial X}{\partial n_2}(T, p, n_{1,} n_3)dn_2 + \; dX = \frac{\partial X}{\partial n_3}(T, p, n_{1,} n_2)dn_3 \quad (3.1.3)$$

Upravo izvodi iz jednadžbe (3.1.3) nazivaju se parcijalne molarne veličine. One se općenito označavaju simbolom X_B, gdje je B oznaka komponente na koju se sama veličina odnosi.

Također, jednadžba (3.1.3) za sustav sa tri komponente se može zapisati i u sljedećem obliku:

$$dX = X_1 dn_1 + X_2 dn_2 + X_3 dn_3 \qquad (3.1.4.)$$

Kako parcijalna molarna veličina označava doprinos količine tvari promatrane komponente ukupnoj vrijednosti promatrane ekstenzivne veličine X prikazuje sljedeći izraz:

$$dX = n_1 X_1 + n_2 X_2 + n_3 X_3 \qquad (3.1.5.)$$

Totalnim diferenciranjem jednadžbe (3.1.5), infinitezimalna promjena funkcije X definirana je relacijom:

$$dX = n_1 dX_1 + X_1 dn_1 + n_2 dX_2 + X_2 dn_2 + n_3 dX_3 + X_3 dn_3 \qquad (3.1.6.)$$

Oduzimanjem jednadžbe (3.1.4) od (3.1.6) dobije se Gibs- Duhemova jednadžba:

$$n_1 dX_1 + n_2 dX_2 + n_3 dX_3 = 0 \qquad (3.1.7.)$$

gdje su n_1, n_2 i n_3 količine tvari komponenti 1, 2 i 3 a dX_1, dX_2 i dX_3 odgovarajuće infinitezimalne promjene funkcije X. Gibs – Duhemova jednadžba poznata je kemijska jednadžba koja opisuje kako se mijenja kemijski potencijal određene komponente u ovisnosti o promjeni sastava smjese, odnosno kemijski potencijal jedne komponente u smjesi ne može se mijenjati neovisno o kemijskom potencijalu ostalih sastojaka smjese. Ako se u dvokomponentnom sustavu kemijski potencijal komponente 1 poveća za vrijednost dX_1 , tada će se i kemijski potencijal komponente 2 smanjiti za dX_2 prema relaciji:

$$dX_2 = -\frac{n_1}{n_2} dX_1 \qquad (3.1.8)$$

Upravo takvim razmatranjem, Gibbs – Duhemova jednadžba se može izvesti za bilo koju parcijalnu molarnu veličinu [3,4].

3.1.2. KEMIJSKI POTENCIJAL

Sve ranije izvedene jednadžbe za parcijalne molarne veličine mogu se primijeniti na kemijski potencijal (μ), kao parcijalnu molarnu Gibbsovu energiju. Ako komponentu koju promatramo označimo sa B, u promjenama stanja pri konstantnim vrijednostima tlaka i temperatura, prema jednadžbi (3.1.4), promjena Gibbsove energije biti će dana izrazom:

$$dG = (p, T) = \sum_B \mu_B n_B \qquad (3.1.2.1)$$

Naime, kemijski potencijal, μ_B komponente višekomponentnog sustava ni u idealnom sustavu nije jednak kemijskom potencijalu komponente u čistom stanju, $\mu_B *$ jer je μ_B logaritamska funkcija relativnog sastava sustava. Jednadžba (3.1.5) primijenjena na Gibbsovu energiju prikazana je sljedećom jednadžbom:

$$G(p, T) = \sum_B \mu_B n_B \qquad (3.1.2.2)$$

Kada postoji situacija da su poznate količine svih komponenata u sustavu i kemijski potencijal svake od njih, pri danom sastavu može se pri konstantnom tlaku i temperaturi izračunati ukupna Gibbsova energija višekomponentnog sustava. Kako bi se dokazala jednadžba (3.1.2.2) može se zamisliti kako se sustav koji sadrži više komponenata (obilježene sa B) podvrgne promjeni iz stanja 1 (količine komponenata su jednake nule i Gibbsova energija $G = 0$) u stanje 2 (količine komponenata n_1,n_2.., sadržaj Gibbsove energije G). Do promjene u stanju sustava dolazi se sa istovremenim dodavanjem svih komponenata malo po malo, pri konstantim vrijednostima tlaka i temperature te se na način da tijekom promjene stanja sustava njihove koncentracije ne mijenjaju.

Diferencijalna promjena Gibbsove energije tijekom promjene stanja može se izraziti na sljedeći način:

$$dG = \sum_B \mu_B n_B \qquad (3.1.2.3)$$

Na kraju, kod promjene sustava iz stanja 1 u stanje 2 , promjena Gibbsove energije definirana je relacijom:

$$\int_0^G dG = \int_0^{nB} \sum_B \mu_B n_B \qquad (3.1.2.4)$$

Kako su tlak, temperatura i koncentracije svih komponenata sustava konstantne, odnosno ne mijenjaju se tijekom procesa, kemijski potencijal $\boldsymbol{\mu_B}$ pojedinih komponenti ostati će konstantan, te u tome slučaju jednadžba (3.1.2.4) poprima sljedeći oblik:

$$\int_0^G dG = \sum_B \mu_B \int_0^{nB} dn_B \qquad (3.1.2.5)$$

Integriranjem jednadžbe (3.1.2.5) dobije se relacija:

$$G = \sum_B \mu_B n_B \qquad (3.1.2.6)$$

Što zapravo predstavlja dokaz jednadžbe (3.1.2.2.) kojom je sadržaj Gibbsove energije višekomponentnog sustava izražen pomoću kemijskih potencijala komponenata.

Promjene kemijskih potencijala komponenata, slijede Gibbs- Duhamovu jednadžbu, čiji je općeniti oblik:

$$\sum_B \mu_B n_B = 0 \qquad (3.1.2.7)$$

Osnovna jednadžba termodinamike koja omogućava da se i druge termodinamičke funkcije izraze pomoću kemijskog potencijala glasi:

$$\mathrm{d}G = Vdp - SdT + \sum_B \mu_B n_B \qquad (3.1.2.8)$$

Kombiniranjem te jednadžbe s jednadžbama koje predstavljaju vezu ekstenzivne funkcije stanja sustava i Gibbsove energije ($G = H - TS, G = U + pV - TS\ i\ G = pV + U - TS = pV + A$) te njihovim diferenciranjem dobiju se sljedeće jednadžbe:

$$dH = Vdp + TdS + \sum_B \mu_B n_B \qquad (3.1.2.9)$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B n \qquad (3.1.2.10)$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_B \mu_B n_B \qquad (3.1.2.11)$$

Iz prethodnih jednadžbi proizlazi da se kemijski potencijal komponente B u otvorenom sustavu može izraziti preko sljedećih parcijalnih molarnih veličina pod određenim uvjetima:

$$\boldsymbol{\mu_B} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)(T, p, n_1, n_2 \ldots n_{B-1}) = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)(p, S, n_1, n_2 \ldots n_{B-1}) = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)(S, V, n_1, n_2 \ldots n_{B-1}) = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)(T, V, n_1, n_2 \ldots n_{B-1}) \qquad (3.1.2.12)$$

Kemijski potencijal komponente otvorenog sustava, osim što je parcijalna molarna Gibbsova energija pri konstantnim uvjetima tlaka i temperature, također predstavlja i parcijalnu molarnu entalpiju sustava pri konstantnom tlaku i entropiji [4].

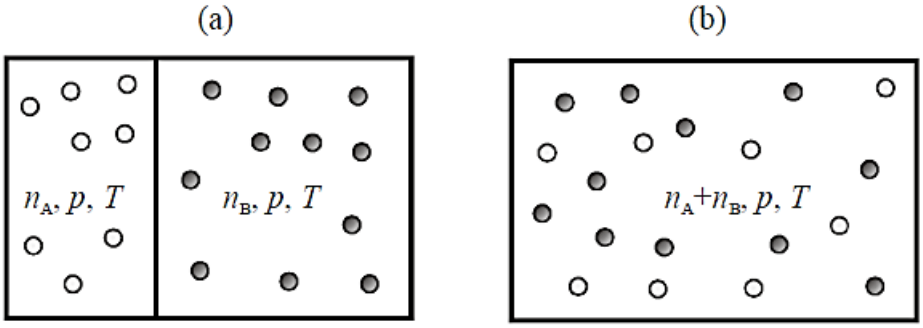
4.TERMODINAMIKA MIJEŠANJA

Ovisnost Gibbsove energije smjese o njezinom sastavu dana je jednadžbom:

$$G = n_A\mu_A + n_B\mu_B \qquad (4.1)$$

Činjenica da pri konst. temperaturi i tlaku sustavi teže nižoj Gibbsovoj enegiji od izrazite je važnosti kako bi se termodinamika primijenila na miješanje tvari. Kao jedan od primjera navodi se i postupak miješanja dva plina koja se nalaze u istom spremniku. Naime, to miješanje je spontano, pa samim time odgovara smanjenju Gibbsove enregije.

Može se zamisliti sustav u kojemu se pri konstantnom tlaku i temperaturi nalaze dva idealna plina A i B te su međusobno odvojeni pomičnom pregradom kako je i prikazano na slici 1.a.



Slika 1. Miješanje dva idealna plina A i B pri tlaku *p* i temperaturi *T*.
(a) početno stanje (b) konačno stanje [5].

Kada se makne pregrada koja odvaja plinove, oni će se pomiješati i zauzeti ukupan volumen (slika 1.b).

Nakon miješanja ukupna Gibbsova energija sustava je definirana jednadžbom:

$$G_1 = n_A\mu_A^\circ + n_B\mu_B^\circ = n_A\left(\mu^\circ + RTln\frac{p}{p^\circ}\right) + n_B\left(\mu^\circ + RTln\frac{p}{p^\circ}\right) \qquad (4.2)$$

Odnosno:

$$G_2 = n_A\mu_A + n_B\mu_{\boldsymbol{B}} = n_A\left(\mu^\circ + RTln\frac{p_A}{p^\circ}\right) + n_B\left(\mu^\circ + RTln\frac{p_B}{p^\circ}\right) \qquad (4.3.)$$

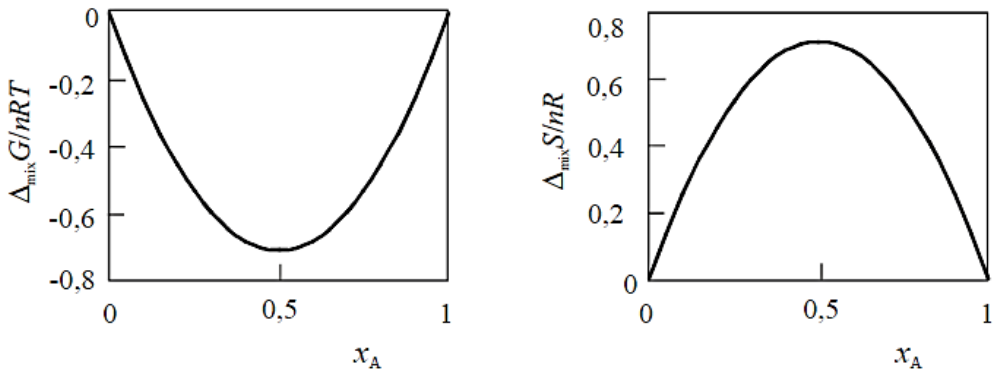
gdje su sada p_A i p_B parcijalni tlakovi plinova A i B u smjesi ($p_A + p_B = p$).

Gibbsova energija miješanja plinova A i B jednaka je razlici Gibbsovih energija konačnog (slika 1.b) i početnog (slika 1.a) stanja:

$$\Delta_{mix}G = G_2 - G_1 = n_A RT ln x_A + n_B RT ln x_B = nRT\,(x_A ln x_A + x_B ln x_B) \quad (4.4)$$

gdje je ukupan broj molova $n = n_A + n_B$.

Budući da su množinski udjeli x_A i x_B manji od jedan, pri bilom kojem udjelu x_A , tj. x_B vrijednost $\Delta_{mix}G$ bit će negativna (slika 2). To znači da je miješanje idealnih plinova spontan proces za bilo koji sastav nastale smjese.



Slika 2. Prikazana je ovisnost Gibbsove energije ($\Delta_{mix}G$) i entropije ($\Delta_{mix}S$) miješanja dvaju idealnih plinova pri stalnom tlaku i temperaturi o sastavu nastale smjese [6].

U uvjetima konstantnog tlaka vrijedi relacija

$$dG = -SdT \quad (4.5.)$$

odnosno

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_p = -S \quad (4.6.)$$

tada se relacija 4.6. može primijeniti na proces miješanja, pa se entropija miješanja može definirati relacijom:

$$\Delta_{mix}S = -\left(\frac{dG_{mix}}{dT}\right)_p \qquad (4.7.)$$

Uvrštavanjem izraza (4.4.) u izraz (4.7.) dobije se relacija (4.8.) koja opisuje entropiju miješanja idealnih plinova A i B dobiva se:

$$\Delta_{mix}S = -n_A R ln x_A - n_B R ln x_B = -nR(x_A ln x_A + x_B ln x_B) \qquad (4.8.)$$

Logaritmi u gornjoj jednadžbi su negativni, pa je entropija miješanja pozitivna veličina pri svim množinskim udjelima koponenata smjese, udjelima x_A, odnosno x_B (slika 2.).

Naime, sada kada je to poznato, entalpija miješanja idealnih plinova može se lako odrediti:

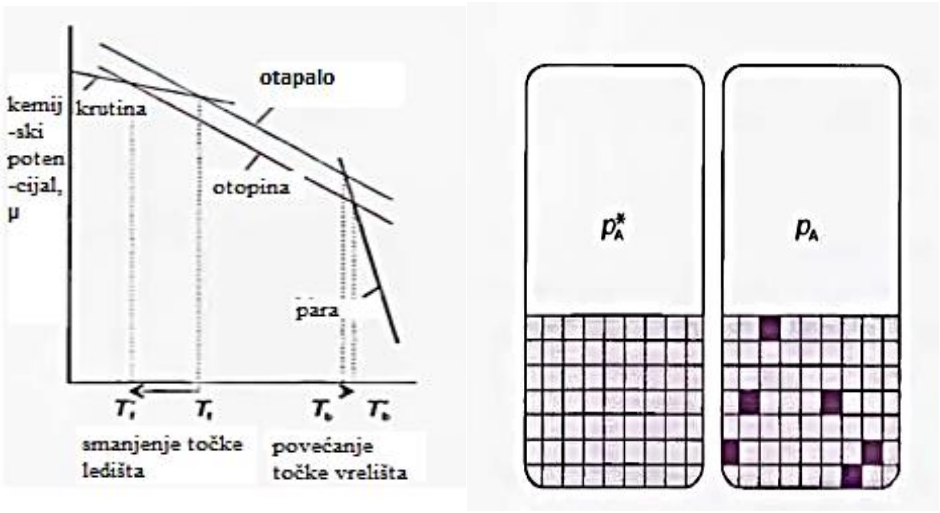
Za entalpiju miješanja vrijedi:

$$\Delta_{mix}H = \Delta_{mix}G + \Delta_{mix}S = 0 \qquad (4.9.)$$

Taj rezultat je logičan jer se radi o miješanju jedinki među kojima nema interakcija. Iz istog tog razloga će i promjena volumena prilikom miješanja biti jednaka nuli [3,5,6].

5.KEMIJSKI POTENCIJAL TEKUĆINA

Koligativna svojstva mogu se objasniti termodinamički na temelju smanjenja kemijskog potencijala otopine u odnosu na kemijski potencijal čistog otapala. Promatrat ćemo idealnu otopina koja se sastoji od otapala A i otopljene tvari B (Slika 3.)



a) b)

Slika 3. a) Kemijski potencijal čistog otapala i otopine u ovisnosti o temperaturi te b) parcijalni tlak otapala iznad čistog otapala (p_A*) i iznad otopine (p_A) [6].

Pri standardnom tlaku kemijski potencijal čistog otapala (tvar A) u tekućem stanju, $\mu_A(l)$ jednak je njegovom standardnom kemijskom potencijalu, $\mu_A^*(l)$:

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) \qquad (5.1.)$$

Otapanjem nehlapljive tvari B kemijski potencijal otapala u otopini mijenja se za vrijednost $RT\ lnx_A$ prema relaciji:

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RTlnx_A \qquad (5.2.)$$

Kako je je $x_A < 1$, lnx_A je negativno, pa je samim time kemijski potencijal otapala u otopini, pri istim uvjetima, niži od kemijskog potencijala čistog otapala (Slika 3.). Kao posljedica sniženja kemijskog potencijala otapala u otopini u odnosu na čisto otapalo, javlja se povišenje vrelišta i sniženje ledišta. Kako na slici možemo primijetiti, prema nagibu pravca koji odgovara kemijskom potencijalu čvrste i plinovite faze u odnosu na otapalo i otopinu, otopljena tvar ima veći utjecaj na ravnotežu čvrsto-tekuće nego na ravnotežu tekuće-plinovito. Upravo zbog toga se javlja ~~se~~ veće sniženje ledišta nego povišenje vrelišta otopine u odnosu na čisto otapalo [6].

5.1. IDEALNE OTOPINE

Iznad bilo koje otopine postoji različit broj molekula koje uzrokuju neki tlak, koji se naziva tlak para tekućine**.** Može se razmatrati stanje ravnoteže između idealne otopine u tekućem agregatnom stanju i plinovite faze iznad otopine koju čini samo otapalo (A), budući da je otopljena tvar (B) ne hlapljiva. U stanju ravnoteže procesi isparavanja i kondenzacije otapala su izjednačeni tj. jednak je kemijski potencijal otapala u plinovitoj, $\mu_A(g)$ i tekućoj fazi, $\mu_A(l)$

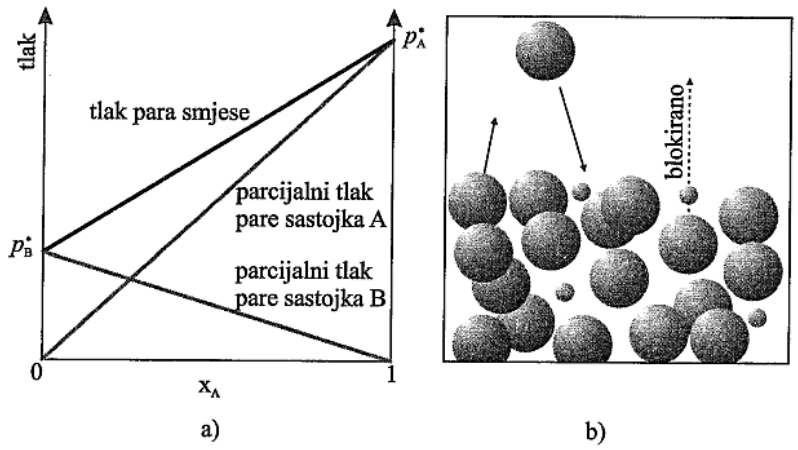
$$\mu_A(g) = \mu_A(l) \qquad (5.1.1)$$

Svaka tvar ima točno definiran tlak pare pri određenoj temperaturi. Francuski kemičar Raoult, proveo je veliki dio svoga života mjereći tlakove para te je svoje rezultate sažeo 1886. godine pri čemu je naveo kako će parcijalni tlak para jedne komponente u smjesi biti jednak tlaku para čiste komponente pomnoženim s njenim množinskim udjelom u tekućini.

$$p_A = x_A p_A^* \qquad (5.1.2)$$

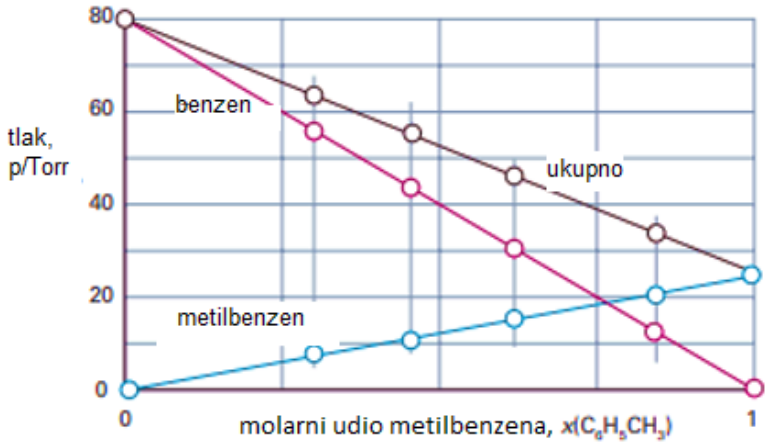
Taj izraz nazvan je Raoultovim zakonom. Tako npr. za idealnu otopinu koja se sastoji od dvije komponente A i B (Slika 4.) , koje u čistom stanju imaju tlak para p_A^* i p_B^*, parcijalni tlak pojedine komponente u smjesi je:

$$p_A = x_A p_A^* \quad i \quad p_B = x_B p_B^* \qquad (5.1.3)$$



Slika 4. a) Ukupni tlak pare idealne otopine i parcijalni tlakovi komponenata A i B. b) Sniženje tlaka pare iznad otopine može se prikazati i na sljedeći način: molekule otopljene tvari (male kuglice) blokiraju molekule otapala (velike kuglice) pri isparavanju, stoga će manje molekula otapala ispariti. Istovremeno otopljena tvar ne sprječava kondenzaciju pare otapala što dovodi do sniženja tlaka pare [8].

Na slici 4.a) može se opaziti kako je tlak para smjese jednak p_B^* kada nema tvari A (x_A=0) i da se linearno mijenja s povećanjem x_A. Kada nema B (x_A =1) tlak para je p_A^*. Tekućine koje pokazuju takvo ponašanje zovu se idealne otopine. Linearna ovisnost tlaka para o sastavu nađena je u praksi samo za vrlo slične parove tekućina jer su im Van der Waalsova međudjelovanja slična. To je prikazano za slučaj benzen/metilbenzen (Slika 5.). Navedena smjesa je dobra aproksimacija idealnoj otopini, jer parcijalni tlak para obje komponente slijedi Raoultov zakon relativno dobro u cijelom području koncentracija od čistog benzena do čistog toluena.

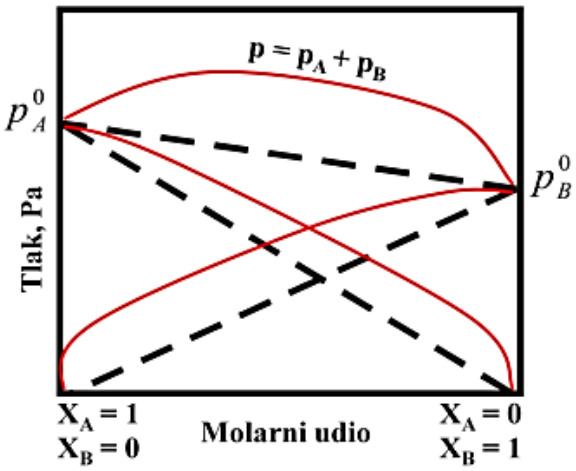


Slika 5. Dvije slične tekućine, u ovom slučaju benzen i metilbenzen (toluen), ponašaju se gotovo idealno [6].

No, kako nijedna smjesa nije u potpunosti idealna, sve realne smjese odstupaju od Raoultovog zakona. Broj idealnih otopina izrazito je mali te postoje dvije vrste odstupanja od Raultovog zakona:

1. Pozitivno odstupanje.

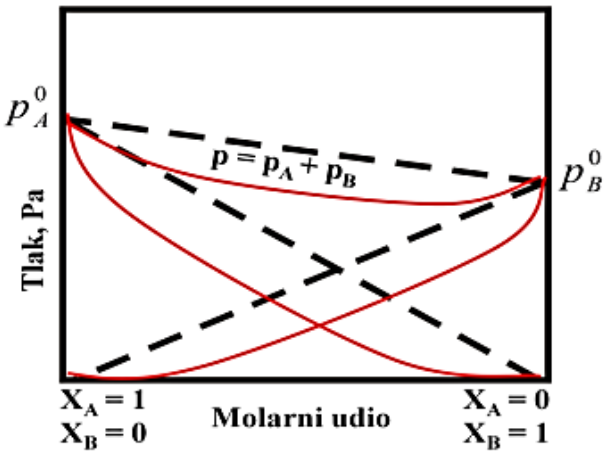
   Naime kod pozitivnog odstupanja parcijalni tlakovi komponenata A i B te ukupan tlak para smjese viši su od predviđenog (Slika 6.). Ova vrsta odstupanja opaža se kada su privlačne sile između molekula A i B slabije od privlačenja između molekula tvari A odnosno između molekula tvari B. U takvom slučaju molekulama pojedine tvari A odnosno tvari B bit će lakše napustiti tekuću te prijeći u plinovitu fazu.



Slika 6. Pozitivno odstupanje od Raoultovog zakona [9].

2. Negativno odstupanje.

Kod negativnog odstupanja parcijalni tlakovi tekućina A i B te ukupni tlak smjese tekućina bit će niži od očekivanih vrijednosti (Slika 7). Međumolekulska privlačenja između molekula A i molekula B, bit će jača od privlačnih sila između molekula A i posebno između molekula B. Upravo zbog toga će molekulama A odnosno molekulama B biti teže napustiti smjesu zbog čega će doći do sniženja tlaka para iznad otopine [1,6].



Slika 7 .Negativno odstupanje Raoultovog zakona [9].

5.2. IDEALNE RAZRIJEĐENE OTOPINE

Kada se primjerice neki plin nalazi u dodiru sa tekućinom dolazi do njegovog otapanja, te će se ono odvijati sve dok se ne upostavi ravnoteža između plinovite i tekuće faze. U ovom slučaju otopljena tvar je potpuno hlapljiva i kako su plinovi topljivi u tekućinama, ovakve otopine smatraju se idealno razrijeđenim otopinama.

Eksperimentalno je pokazano da je za razrijeđene otopine tlak para otopljene tvari proporcionalan njezinom molnom udjelu, baš kao i za otapalo. Za razliku od otapala, konstanta proporcionalnosti nije tlak para čiste otopljene tvari. Tu linearnu, ali drugačiju ovisnost, otkrio je engleski kemičar William Henry i danas se naziva Henryevim zakonom: Tlak para hlapljive otopljene tvari B proporcionalan je njezinom množinskom udjelu u otopini:

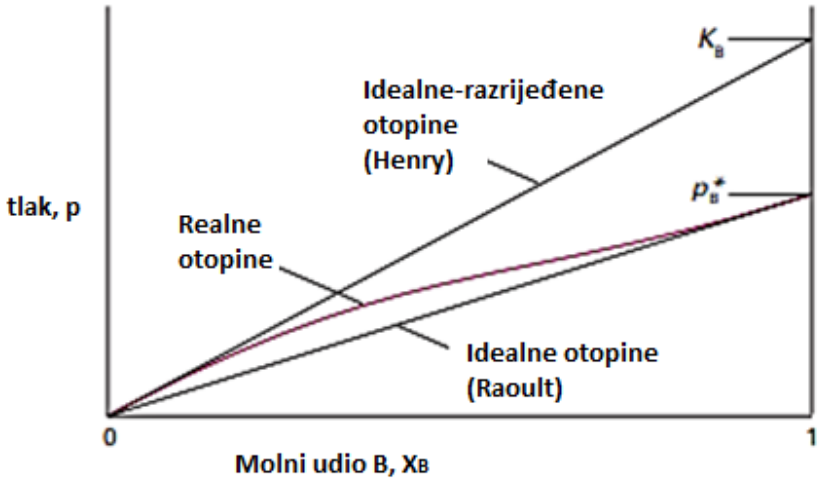
$$p_B = x_B K_B \qquad (5.2.1)$$

gdje je K_B konstanta Henrijevog zakona (ima dimenziju tlaka), karakteristična za otopljenu tvar i ukazuje na to koliko je molnih udjela plina otopljeno u otapalu pri određenom tlaku. Ako istovremeno dođe do otapanja više plinova u istom otapalu, Henryev zakon vrijedit će neovisno za svaki plin. Također, neovisno o tlaku drugih plinova, topljivost će biti razmjerna njegovom parcijalnom tlaku u smjesi. Henryeva konstanta drugačija je i karakteristična za svaki plin što je i prikazano u tablici 3. Konstnta se može i grafički odrediti na način da se x_B prikaže u odnosu na p_B/x_B te ekstrapolacijom na $x_B=0$ vrijednost konstante se dobije kao odsječak na osi y.

Tablica 3. Konstante Henrijevog zakona za plinove otopljene u vodi pri $\theta = 25$ °C.

Plin	K_H / *mol* m^{-3} *kPa*$^{-1}$
Ugljikov dioksid, CO_2	$3{,}39 \times 10^{-1}$
Vodik, H_2	$7{,}78 \times 10^{-3}$
Metan, CH_4	$1{,}48 \times 10^{-2}$
Dušik, N_2	$6{,}48 \times 10^{-3}$
Kisik, O_2	$1{,}30 \times 10^{-2}$

Za razrijeđene otopine (Slika 8.), kada molni udio otapala, x_B teži jedinici vrijedi Raoultov zakon, a kada molni udio komponente x_B teži nuli vrijedi Henryev zakon. Ovakve otopine nazivaju se idealno razrijeđene otopine.



Slika 8. Usporedba Raoultovog i Henryjevog zakona [6].

Henrijev zakon možemo napisati i tako da pokažemo kako molarna koncentracija otopljene tvari (c_B) ovisi o parcijalnom tlaku te tvari (p_B):

$$c_B = K_H p_B \qquad (5.2.2)$$

Taj oblik zakona omogućava računanje molarne koncentracije otopljenog plina. Jednadžba 5.2.2 koristi se za procjenu koncentracije O_2 u prirodnim vodama ili koncentracije CO_2 u krvnoj plazmi.

Ako tlak pare otopljene tvari slijedi Henrijev zakon, on nam omogućava izvođenje izraza za kemijski potencijal otopljene tvari u otopini (μ_B):

$$\mu_B = \mu_B^* + RTlnx_B \qquad (5.2.3)$$

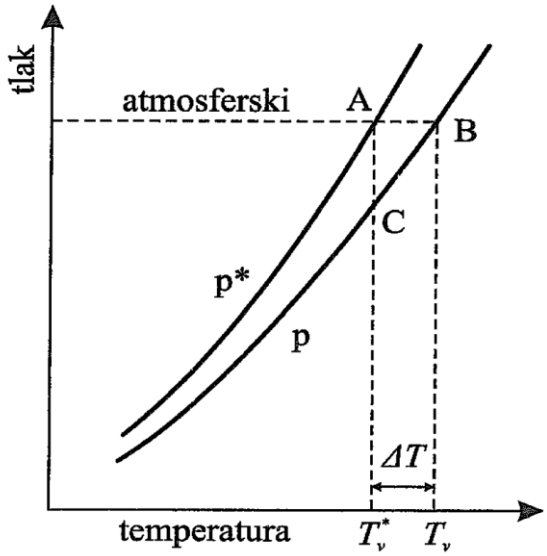
Taj izraz primjenjiv je za vrlo razrijeđene otopine. Kemijski potencijal otopljene tvari ima vrijednost jednaku vrijednosti kemijskog potencijala čiste tvari kada je otopljena tvar čista, dok se u otopini ~~se~~ kemijski potencijal otopljene tvari smanjuje [6,7].

6. KOLIGATIVNA SVOJSTVA

Niz svojstava razrijeđenih otopina čvrstih tvari u tekućinama, kao što su povišenje vrelišta, sniženje ledišta i osmotski tlak nazivaju se koligativna svojstva te potječu od latinske riječi ″colligtus″ što znači uzajamno povezan. Ono što povezuje ova svojstva je to što ovise samo o broju čestica u sustavu, a ne ovise o njihovoj prirodi. Dakle, ta svojstva korisna su za određivanje molarnih masa otopljenih tvari. Pri proučavanju ovih svojstava najprije se polazi od zatvorenog sustava u kojem se nalazi razrijeđena otopina. Naime, pretpostavlja se kako otapalo i otopljena tvar međusobno kemijski ne reagiraju i samim time ne podliježu elektrolitičkoj disocijaciji niti asocijaciji molekula. Također, otapalo i otopljena tvar ne grade čvrstu otopinu [8].

6.1. POVIŠENJE VRELIŠTA

Kao važna posljedica sniženja tlaka pare otopine u odnosu na tlak pare čistog otapala javlja se povišenje vrelišta otopine u odnosu na vrelište čistog otapala. Pod vrelištem neke tvari podrazumijeva se ona temperatura pri kojoj je tlak para te tvari jednak atmosferskom tlaku (p_{atm} = 10^5 Pa). Kako je tlak iznad otopine niži, potrebno je više toplinske energije kako bi se isparavanjem otapala dostigao vanjski tlak i postiglo vrenje. Na slici 9. prikazana je ovisnost tlaka pare o temperaturi pri konstantnom vanjskom tlaku.



Slika 9. Krivulja tlaka pare otopine (p) i čistog otapala(p*) [8].

Promatrajući dijagram na slici 9. očito je kako pri temperaturi T_v^* tlak pare čistog otapala (p*) dostiže atmosferski tlak u točki vrelišta A, a tlak pare otapala u otopini (p) pri toj temperaturi pokazuje nešto nižu vrijednost (točka C). Kako bi se izazvalo vrenje otopine, mora se tlak pare otapala povisiti i dostići atmosferski tlak. To se postiže u točki B pri temperaturi T_v. Povišenje temperature vrelišta (ΔT_v) otopine u odnosu na otapalo definirano je jednadžbom:

$$\Delta T_v = T_v - T_v^* \qquad (6.1.1)$$

a odgovara udaljenosti AB.

Sniženje tlaka pare otapala u otopini u odnosu na čisto otapalo iznosi:

$$\Delta p = p^* - p \qquad (6.1.2)$$

i odgovara udaljenosti AC. Kao što se vidi na slici 9. krivulje tlaka pare otapala i otopine približno su paralelne za idealne otopine, te se odnos udaljenosti AB i BC može ~~se~~ smatrati konstantnim. Iz navedenog proizlazi kako je povišenje vrelišta razmjerno relativnom sniženju tlaka pare. Prema Roultovom zakonu, relativno sniženje tlaka pare razmjerno je molnom udjelu otopljene tvari te će i povišenje vrelišta ovisiti o koncentraciji otopine a ne o prirodi otopljene tvari. Do jednadžbe koja definira povišenje vrelišta , ΔT_v može se doći termodinamički uz uvjet za ravnotežu:

$$\mu_A^*(g) = \mu_A(l) \qquad (6.1.3)$$

Odnosno:

$$\mu_A^*(g) = \mu_A^*(l) + RTlnx_A \qquad (6.1.4)$$

U izvodima koji slijede pokazat će se kako ova jednadžba ukazuje na to da prisutnost otopljene tvari B, u molnom udjelu x_B, uzrokuje povišenje vrelišta s T^* na $T^* + \Delta T$, pri čemu je:

$$\Delta T = Kx_B \qquad K = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{vap}H} \qquad (6.1.5)$$

Preuređivanjem jednadžbe (6.1.4.) dobije se relacija:

$$lnx_A = \frac{\mu_A(g) - \mu_A(l)}{RT} = \frac{\Delta_{vap}G}{RT} \qquad (6.1.6.)$$

gdje je $\Delta_{vap}G$ - Gibbsova energija isparavanja čistog otapala (A).

Cilj je da se odredi razlika temperatura vrelišta otopine i čistog otapala , a to se može uspostaviti diferenciranjem i ako se uzme u obzir Gibbs- Helmholtzova jednadžba slijedi:

$$\frac{dlnx_A}{dT} = \frac{1}{R}\frac{d(\frac{\Delta_{vap}G}{T})}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2} \qquad (6.1.7)$$

Množenjem obje strane jednadžbe (6.1.7) s dT i integriranjem u intervalu od $x_A = 1$ (što odgovara $lnx_A = 0$) do x_A, kojima odgovaraju temperature vrelišta T_v *i* T_v^* dobije se relacija:

$$\int_0^{lnx_A} dlnx_A = -\frac{1}{R}\int_{T_v^*}^{T}\frac{\Delta_{vap}H}{{T_v}^2}dT \qquad (6.1.8)$$

Lijeva strana integrira se u lnx_A, što je jednako $\ln(1 - x_B)$. Desna strana može se integrirati ako pretpostavimo da je entalpija isparavanja konstantna u malom temperaturnom intervalu te se dobije jednadžba:

$$\ln(1 - x_B) = \frac{\Delta_{vap}H}{R}\left(\frac{1}{T_v} - \frac{1}{T_v^*}\right) \qquad (6.1.9)$$

Uz pretpostavku da je količina prisutne otopljene tvari toliko mala da je $x_B \ll 1$, vrijedi da je $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$ te se jednadžba (6.1.9) može napisati u sljedećem obliku:

$$x_B = \frac{\Delta_{vap}H}{R}\left(\frac{1}{T_v^*} - \frac{1}{T_v}\right) \qquad (6.1.10)$$

Budući da je $T_v \approx T_v^*$, također slijedi:

$$\frac{1}{T_v^*} - \frac{1}{T_v} = \frac{T_v - T_v^*}{T_v T_v^*} = \frac{\Delta T_v}{T_v^{*2}} \qquad (6.1.11)$$

Prethodna se jednadžba preuređuje u jednadžbu (6.1.5)

Budući da se u jednadžbi (6.1.5) ne govori o identitetu otopljene tvari, već samo o njeznom molnom udjelu, može se zaključiti kako je povišenje vrelišta koligativno svojstvo. Za praktičnu primjenu jednadžbe (6.1.5) važno je napomenuti kako je molni udio x_B , otopljene tvari B proporcionalan njegovoj molalnosti, b u otopini što je prikazano jednadžbom:

$$\Delta T_v = K_b b \qquad (6.1.12)$$

Konstanta K_b / K kg mol $^{-1}$ naziva se još i ebulioskopska konstanta (lat. ebullire- ključati) te označava molalno povišenje temperature vrelišta otopine. Njezina se vrijednost ~~se~~ može izračunati ako su poznate fizikalne osobine otapala [1,6,8]. Ebulioskopske konstante nekoliko otapala, te odgovarajuće temperature vrelišta prikazani su u tablici 4.

Tablica 4. Ebulioskopske konstante nekih otapala te temperature vrelišta (θ_v / °C).

Otapalo	θ_v / °C	K_b / °C/m
$HC_2H_3O_2$	117.90	3.07
C_6H_6	80.10	2.53
CCl_4	76.8	4.95
H_2O	100.00	0.512

Molarnu masu otopljene tvari možemo odrediti uz pomoć povišenja vrelišta, odnosno koristeći se jednadžbom (6.1.12) što je i prikazano u sljedećem računskom primjeru:

Zadatak : Normalno vrelište benzena je 80,1°C, a njegova ebulioskopska konstanta je 2,67 K / kg mol. Kada se 0,668 g kamfora otopi u 20 g benzena, vrelište otopine povisi se za 0,646 K (razlike temperatura vrenja mogu se odrediti puno točnije nego sama vrelišta). Kolika je molarna masa kamfora?

Odgovor: Molalitet otopine, b može se izračunati iz jednadžbe 6.1.12 kao:

$$b = \frac{\Delta T}{K_b} = \frac{0{,}694\ K}{2{,}67\mathrm{K/kgmol}} = 0{,}242\ molkg^{-1}$$

Molalitet je također dan kao (b / mol kg^{-1} $= \frac{m(\text{kamfor})/\text{g}}{Mr\ (\text{kamfor}) * m\ (benzen)/kg} = \frac{33{,}4}{Mr\ (kamfor)}$).

Izjednačavanje tih izraza dovodi dobije se relacija za molarnu masu kamfora:

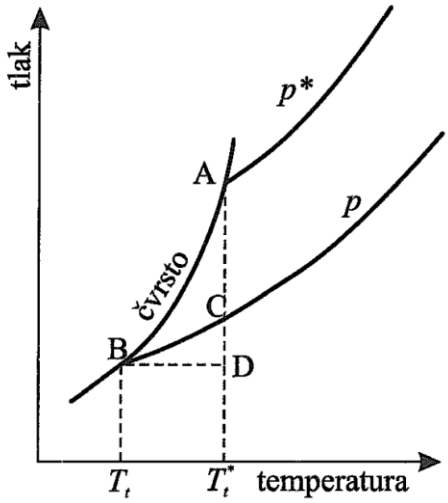
$$Mr\ (\text{kamfor}) = \frac{33{,}4}{0{,}242} = 138.$$

Dakle, molarna masa kamfora iznosi, M =138 g/mol.

Napomena: Formula kamfora je $C_{10}H_{16}O$, te mu je molarna masa 152,23 g / mol, tako da je dobiven rezultat s velikom pogreškom (% greške = 9,3). Stoga se ebulioskopija rijetko upotrebljava za određivanje molarnih masa jer su povišenja vrelišta vrlo mala, a neki materijali su osjetljivi na temperaturu.

6.2. SNIŽENJE LEDIŠTA

Sniženje ledišta otopine druga je važna posljedica sniženja tlaka pare otapala iznad otopine u odnosu na čisto otapalo. Od izrazitog značaja je ravnoteža čvrsto-tekuće, odnosno ravnoteža između čistog otapala A u čvrstom stanju i otopine u tekućem stanju u kojoj je otopljena tvar prisutna u molnom udjelu x_B. Može se pokazati kako je sniženje ledišta otopine razmjerno relativnom sniženju tlaka pare, tj. molnom udjelu otopljene tvari (slika 10.).



Slika 10. Krivulje tlaka pare otapala i otopine te krivulja sublimacije u ovisnosti o temperaturi [8].

Pod temperaturom ledišta definira se ona temperatura pri kojoj je tlak pare tekuće faze jednak tlaku pare čvrste faze. Za čisto otapalo, čiji je tlak pare p*, to je temperatura koja odgovara točki A na slici 10. Ledište otopine, koja ima niži tlak pare je na sjecištu krivulje tlaka pare otopine p i krivulje sublimacije, u točki B. Sniženje ledišta (ΔT_f) definirano je jednadžbom:

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f \qquad (6.2.1)$$

pri čemu je T_f^* ledište čistog otapala, a T_f ledište otopine. Na slici 10. to odgovara udaljenosti BD.

Uvjet da otapalo A, koje s otopljenom tvari B čini otopinu, bude u ravnoteži s krutom fazom koja sadrži čisto otapalo je jednakost kemijskih potencijala u oba sustava:

$$\mu_A^*(s) = \mu_A(l) \qquad (6.2.2)$$

Na isti način kao i kod povišenja vrelišta dolazi se do jednadžbe koja određuje sniženje ledišta otopine u odnosu na čisto otapalo:

$$\Delta T_f = \frac{RT_f^* M_A}{\Delta_{fus} H} b_B \qquad (6.2.3)$$

gdje su ΔT_f- razlika između temperature ledišta čistog otapala i ledišta otopine, T_f^*- temperatura ledišta čistog otapala, R- plinska konstanta, $\Delta_{fus} H$ – latantna toplina taljenja, M_A-molarna masa otapala, a b_B – molalnost otopljene tvari. Količnik u gornjoj jednadžbi je konstanta koja ovisi samo o svojstvima otapala:

$$K_f = \frac{RT_f^* M_A}{\Delta_{fus} H} \qquad (6.2.4)$$

Uzimajući u obzir krioskopsku konstantu, K_f jednadžba kojom se definira sniženje ledišta poprima oblik:

$$\Delta T_f = K_f b \qquad (6.2.5)$$

Konstanta K_f / K kg mol $^{-1}$ zove se molalno sniženje ledišta ili krioskopska konstanta (grčki, krios: led). Vrijednosti krioskopskih konstanti pojedinih otapala te odgovarajuće temperature ledišta navedene su u tablici 5.

Tablica 5. Krioskopske konstante nekih otapala te temperature ledišta (θ_f/ °C).

Otapalo	θ_f **/ °C**	K_f **/ °C/m**
$HC_2H_3O_2$	16.60	3.90
C_6H_6	5.51	4.90
C_6H_{12}	6.4	20.2
$C_{10}H_8$	80.2	6.8
H_2O	0.00	1.86

Ako usporedimo vrijednosti ebulioskopskih i krioskopskih konstanti za otapalo koje se najčešće koristi, a to je u ovom slučaju voda, one iznose K_b=0,513 K kg mol^{-1} i K_f=1,86 K kg mol^{-1}. Iz ovog primjera može se uočiti je da je krioskopska konstanta iznosom oko četiri puta veća od ebulioskopske, što pokazuje da su preciznosti mjerenja sniženja ledišta vode gotovo četiri puta veća od preciznosti mjerenja povišenja vrelišta vode. Veća preciznost mjerenja sniženja ledišta pokazana je u sljedećem zadatku [1,6,8].

Zadatak : Sniženje temperature ledišta uzrokovano otapanjem 2,16 g sumpora u 100 g otapala je iznosilo 0,58 K. Kad se 3,12 g joda otopilo u 100 g istog otapala, sniženje ledišta iznosilo je 0,85K. Budući da je jod prisutan kao molekula I_2 u navedenom otapalu, odredite molekulski oblik sumpora.

Postupak: Sniženje ledišta definirano je jednadžbom (6.2.5) s jednakom vrijednosti K_f za obje zadane otopine. Zato je omjer dvaju sniženja ledišta jednak omjeru molaliteta dviju otopina. Kako je masa otapala jednaka u oba slučaja, omjer molaliteta jednak je omjeru množina i u oba slučaja. množine su definirane kao m/M. Zato vrijedi relacija:

$$\frac{\Delta T(sumpor)}{\Delta\ T(jod)} = \frac{n(sumpor)}{n(jod)} = \left(\frac{m(sumpor)}{M(sumpor)}\right)\left(\frac{M(jod)}{m(jod)}\right)$$

Kako je jedina nepoznanica u tom izrazu molarna masa sumpora, ona se može odrediti iz zadanih podataka. Kako je relativna atomska masa sumpora poznata (Mr = 32,06), može se odrediti broj atoma po molekuli sumpora. Relativna atomska masa joda je 126,9 pa je Mr (I_2)= 253,8.

Odgovor: Uvrštavanjem podataka u izvedeni izraz dobije se jednadžba :

$$\frac{\Delta T(sumpor)}{\Delta T(jod)} = \frac{0{,}58\ K}{0{,}85\ K} = 0{,}682$$

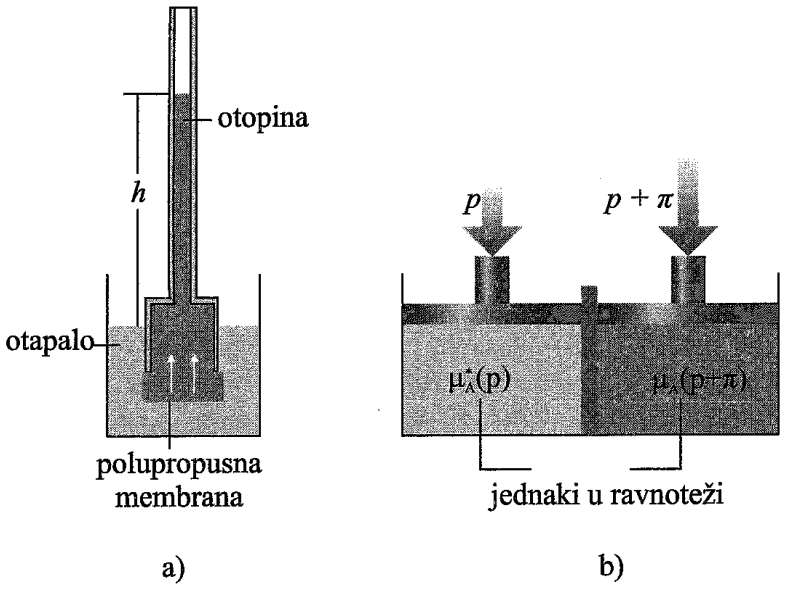
$$\frac{m\ (sumpor)}{M\ (sumpor)} \times \frac{M(jod)}{m(jod)} = \left(\frac{2{,}16\ g}{M}\right) \times \frac{253{,}8\ \frac{g}{mol}}{3{,}12\ g} = (176\ g/mol)/M$$

Zato je $M\ \ (sumpor) = \frac{176\frac{g}{mol}}{0{,}682} = 258\frac{g}{mol}$. Takva molarna masa odgovara molekulskoj formuli S_8: M_r (S_8) = 256,5 g/mol.

6.3. OSMOTSKI TLAK

Sredinom 18. stoljeća došlo je do pojave osmoze (od grčkog ″gurati″) koja se smatra još jednim koligativnim svojstvom, te nije samo vrlo korisna za izračunavanje molarne mase nego ima i veliko biološko značenje. Definira se kao pojava spontanog prolaska otapala kroz polupropusnu membranu u otopinu ili prolaz otapala iz područja niže koncentracije u područje veće koncentracije kada su otopine odijeljene polupropusnom membranom koja je propusna za molekule otapala, a nije propusna za molekule otopljene tvari. Prva istraživanja u ovom području vezana su za prolaz otapala kroz životinjske membrane. Kako su životinjske membrane pored otapala, propuštale i otopljenu tvar, nisu bile najpogodnije za primjenu. Pronalazak umjetnih polupropusnih membrana, omoglućilo je da se osmoza krene detaljnije istraživati. Membrana od bakar(II) heksacijanoferata(II), koju je 1867. prvi uveo Traube, a kasnije usavršio Pfeffer, bila je od prvih koja se pokazala izrazito djelotvornom [8].

Na slici 11.a) shematski je prikazana osmoza. Naime, pod utjecajem osmotskog tlaka otapalo kroz polupropusnu membranu prolazi u otopinu, razina otopine u vertikalnoj cijevi sve više raste dok ne dođe do određene visine h, što dovodi do tlaka koji djeluje u suprotnom smjeru. Kako bi se spriječio ulazak otapala u otopinu kroz polopropusnu membranu tlak koji se treba primijeniti na otopinu naziva se osmotski tlak , a oznaka mu je π.



Slika 11. Shematski prikaz a) osmoze i b) osmotske ravnoteže [8].

Prolazak otapala kroz membranu zbiva se sve dok hidrostatski tlak (tlak visine stupca) ne postane dovoljno velik te do uspostave ravnoteže s obje strane membrane. Kao težnja otapala da prijeđe u otopinu kako ~~se~~ bi se izjednačile koncentracije s obje strane membrane pojavit će se osmotski tlak te će rasti sve dok se ne izjednači s hidrostatskim:

$$\pi = \rho g h \qquad (6.3.1)$$

pri čemu je : ρ gustoća otopine, g = 9,81 m s^{-2} te h visina stupca otopine.

Termodinamički, promatranjem uspostavljene osmotske ravnoteže kada je kemijski potencijal otapala jednak s obje strane membrane (Slika 11. b), može se izvesti jednadžba koja povezuje osmotski tlak i koncentraciju otopine.

Zbog prisustva otopljene tvari, kemijski potencijal čistog otapala biti će niži, jer se u otopini smanjuje molni udio otapala od 1 do x_A. Kemijski potencijal na strani otopine kompenzira se povećanjem tlaka $(p + \pi)$ i iznosi $\mu_A(x_A, p + \pi)$.

U ravnoteži kemijski potencijal otapala A jednak je s obje strane, te vrijedi:

$$\mu_A^*(p) = \mu_A(x_A, p + \pi) \qquad (6.3.2.)$$

Kemijski potencijal otapala za idealnu otopinu može se definirati kao:

$$\mu_A(x_A, p + \pi) = \mu_A^*(p + \pi) + RT\ lnx_A \qquad (6.3.3)$$

Nadalje, uvrštavanjem u jednadžbu (6.3.2) dobiva se relacija:

$$\mu_A^*(p) = \mu_A^*(p + \pi) + RT\ lnx_A \qquad (6.3.4)$$

Ako se u obzir uzme utjecaj tlaka na kemijski potencijal, učinak povećanog tlaka se može izraziti kao:

$$\mu_A^*(p + \pi) = \mu_A^*(p) + \int_p^{p+\pi} V_{m,A} dp \qquad (6.3.5)$$

gdje $V_{m,A}$ označava parcijalni molarni volumen otapala A. Zatim, kombiniranjem jednadžbe (6.3.4) i (6.3.5), dobiva se relacija :

$$-RT\ lnx_A = \int_p^{p+\pi} V_{m,A} dp \qquad (6.3.7)$$

Kako se u ovom slučaju radi o razrijeđenoj otopini , parcijalni molarni volumen otapala u otopini može se zamijeniti molarnim volumenom otapala. Molarni udio otapala A u razrijeđenim otopinama može se izraziti kao:

$$x_A = \ln(1 - x_B) \approx -x_B \qquad (6.3.8)$$

pa se dobiva:

$$RTx_B = V_{m,A}\pi \qquad (6.3.9)$$

$$\pi = \frac{RT}{V_{m,A}} x_B \qquad (6.3.10)$$

Količina otopljene tvari (n_B) puno je manja od količine otapala (n_A), jer je otopina razrijeđena te se može zanemariti u odnosu na broj molova otapala:

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} \qquad (6.3.11)$$

$$\pi = \frac{RT}{V_{m,A}} \frac{n_B}{n_A} \qquad (6.3.12)$$

Kako su n_A i $V_{m,A}$ jednaki ukupnom volumenu otapala (V_A) , a za razrijeđene otopine ukupnom volumenu otopine (V), izraz za osmotski tlak razrijeđenih otopina , π dobiva oblik :

$$\pi = \frac{RT}{V} n_B \qquad (6.3.13)$$

A kako je $\frac{n_B}{V} = c$, preuređivanjem se dobije:

$$\pi = cRT \qquad (6.3.14)$$

Jednadžba (6.3.14) predstavlja vezu između koncentracije i osmotskog tlaka otopine, a a prvi ju je izveo nizozemski kemičar Van't Hoff i ona vrijedi za idealne otopine neelektrolita. Sličnost sa jednadžbom idealnog plina, kao i činjenica kako osmotski tlak idealne otopine ne ovisi o prirodi otapala kao ni o prirodi otopljene tvari, ukazuje na slično ponašanje idealnih otopina neelektrolita s idealnim plinovima.

Kako koligativna svojstva otopina ovise samo o broju čestica otopljene tvari, a ne o njezinoj prirodi, pri otapanju elektrolita, kao npr. jakih lužina i jakih kiselina dolazi do povećanja vrijednosti koligativnih svojstava s obzirom na činjenicu da su u otopini prisutni ioni. Koligativna svojstva, u tom se slučaju ~~se~~ izražavaju uz pomoć Van't Hoffovog koeficijenta *i*, te slijedi:

$$\Delta T_v = iK_b b \qquad (6.3.15)$$

$$\Delta T_f = iK_f b \qquad (6.3.16)$$

$$\pi = icRT \qquad (6.3.17)$$

Van't Hoffov koeficijent ovisi o karakteru spoja kao i njegovoj koncentraciji. On raste razrjeđivanjem i približava se graničnoj vrijednosti ovisno o tipu jakih elektrolita. U slučaju razrijeđenih otopina *i* se može definirati kao broj iona koje daje formulska jedinka u otopini [6,8].

Osmotski tlak, kao i ostala koligativna svojstva, također je vrlo korisna za određivanje molarne mase.

Zadatak:

Otopi se 1,10 g bjelančevine u 100g vode pri 20°C. Osmotski tlak je izmjeren kao 396 Pa. Kolika je molarna masa bjelančevine?

$$n = \frac{\pi V}{RT} = \frac{(396\ \mathrm{J\ m^{-3}}) \times (10^{-4}\ \mathrm{m^3})}{(8{,}314\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}) \times (293\ \mathrm{K})} = 1{,}63 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol.}$$

Masa uzorka je 1,10 g , zato je molarna masa bjelančevine:

$$M = \frac{m}{n} = \frac{1{,}10\ \text{g}}{(1{,}63 \times 10^{-5}\ \text{mol})} = 6{,}7 \times 10^{4}\ \text{g/mol}$$

Dakle, molarna masa bjelančevine, *M* = je 67000 g/mol.

7. ZAKLJUČAK

Homogena smjesa dvije ili više tvari naziva se otopinom. Koncentracija pojedine otopine izražava se pomoću molnog udjela, molarnosti i molalnosti. Otapanje plinova u tekućini slijedi Henryjev zakon prema kojemu je sadržaj plina otopljenog u tekućini pri određenoj temperaturi upravo razmjeran parcijalnom tlaku tog plina iznad tekućine Tlak pare otapala snižava se uz prisutnost nehlapljive otopljene tvari u otopini i to sniženje tlaka pare otapala slijedi Raoultov zakon prema kojemu je sniženje tlaka pare otapala nad otopinom jednako molnom udjelu nehlapljive otopljene tvari prisutne u otopini. Otopine koje slijede Raoultov zakon u cijelom rasponu koncentracija nazivaju se idealnim otopinama. Promatraju se dvije vrste odstupanja od Raoultovog zakona, nazvane pozitivna i negativna odstupanja. Svojstva otopina koja ovise o broju čestica otopljene tvari i neovisna su o njihovom kemijskom identitetu nazivaju se koligativna svojstva. To su povišenje vrelišta ,sniženje ledišta i osmotski tlak. Koligativna svojstva koriste se također i za određivanje molarne mase otopljenih tvari.

8. LITERATURA:

1. P.W. Atkins, M.J. Clugston "Načela fizikalne kemije", Školska knjiga, Zagreb 1996.
2. https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/otopine.pdf (ptistupljeno 5.9.2020.)
3. V. Martinac, Termodinamika, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2015
4. Dražić V.J., Đorđević S.Đ.: *Fizička hemija*, Tehnološko-metalurški fakultet Beograd, 1987.
5. https://www.pmf.unizg.hr/_download/repository/OFK%5B3%5D%5B1%5D.pdf (ptistupljeno 7.9.2020.)
6. Atkins P., de Paula J.: *Physical Chemistry 9th edition*, W.H.Freeman and Company New York, 2010
7. R.J.Silbey, R.A. Alberty, Physical chemistry , John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001
8. Pilić, Zora, Fizikalna kemija I, Fakultet prirodoslovno-matematičkih i odgojnih znanosti, Sveučilište u Mostaru, 2010
9. J. Malina, Predavanja iz kolegija Fizikalna kemija I, nerecenzirana skripta, Metalurški fakultet, Sisak, 2010.