

RAVNOTEŽA FAZA: RAZBLAŽENI RASTVORI

Razblaženi rastvori

Rastvor: jednofazni sistem (bilo kog agregatnog stanja) od dve ili više komponenata, u kome su hemijske vrste koje ga sačinjavaju dispergovane do veličine molekula.

Analiziraćemo sisteme čije komponente:

- međusobno hemijski ne reaguju
- koji ne podležu elektrolitičkoj disocijaciji.

Tipovi rastvora

Rastvor		Primer
rastvarač	rastvorak	
gas tečnost čvrsto telo	gas tečnost čvrsto telo	vazduh ROH – H ₂ O legura
gas tečnost gas čvrsto telo tečnost čvrsto telo	tečnost gas čvrsto telo gas čvrsto telo tečnost	vazduh – H ₂ O H ₂ O – O ₂ smog Pt – H ₂ H ₂ O – NaCl metal – Hg

Koligativne osobine

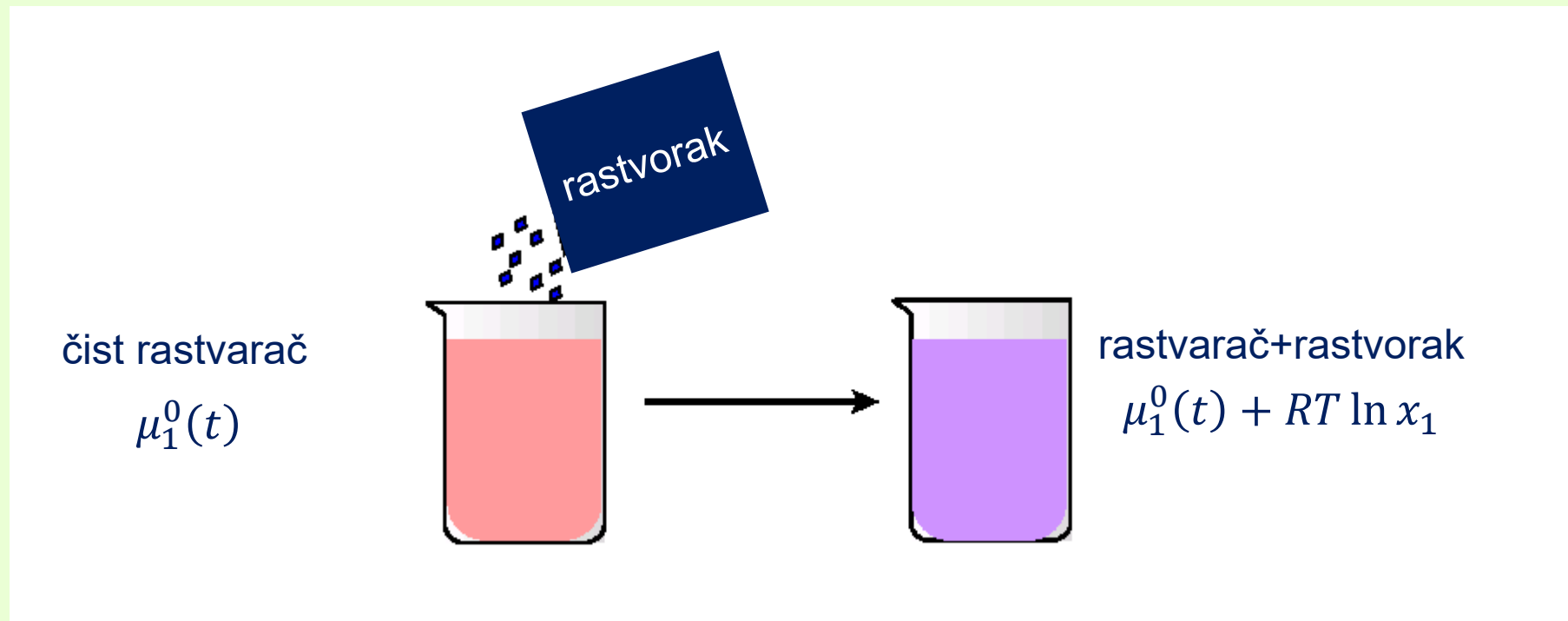
Koligativne osobine zavise samo od broja čestica rastvorka, a ne zavise od prirode i vrste rastvorenih čestica.

- sniženje napona pare
- sniženje tačke mržnjenja
- povišenje tačke ključanja
- osmoza

Pretpostavke

- količina rastvorka je mnogo manja od količine rastvarača, (rastvor je **razblažen**);
- rastvorak je **neisparljiv** (ne pojavljuje se u gasnoj fazi);
- rastvorak **ne gradi čvrst rastvor** sa rastvaračem;
- rastvorak **ne menja svoj hemijski oblik** pri rastvaranju, (ne reaguje hemijski sa rastvaračem, ne asosuje niti disosuje pri rastvaranju).

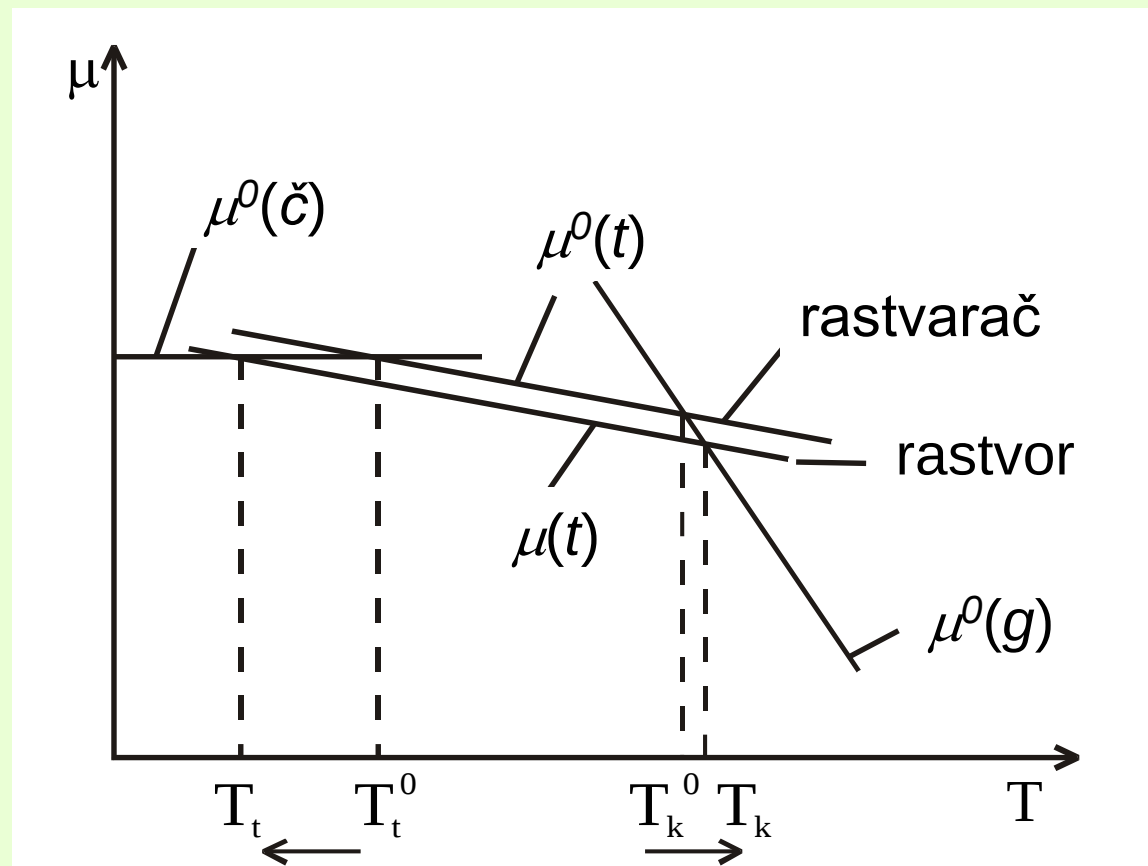
Hemijski potencijal rastvarača



$$\mu_1(t) = \mu_1^0(t) + RT \ln x_1$$

$$x_1 < 1 \quad \rightarrow \quad \ln x_1 < 0 \quad \rightarrow \quad \mu_1(t) < \mu_1^0(t)$$

Koligativne osobine



$$\mu_1(t) = \mu_1^0(t) + RT \ln x_1$$

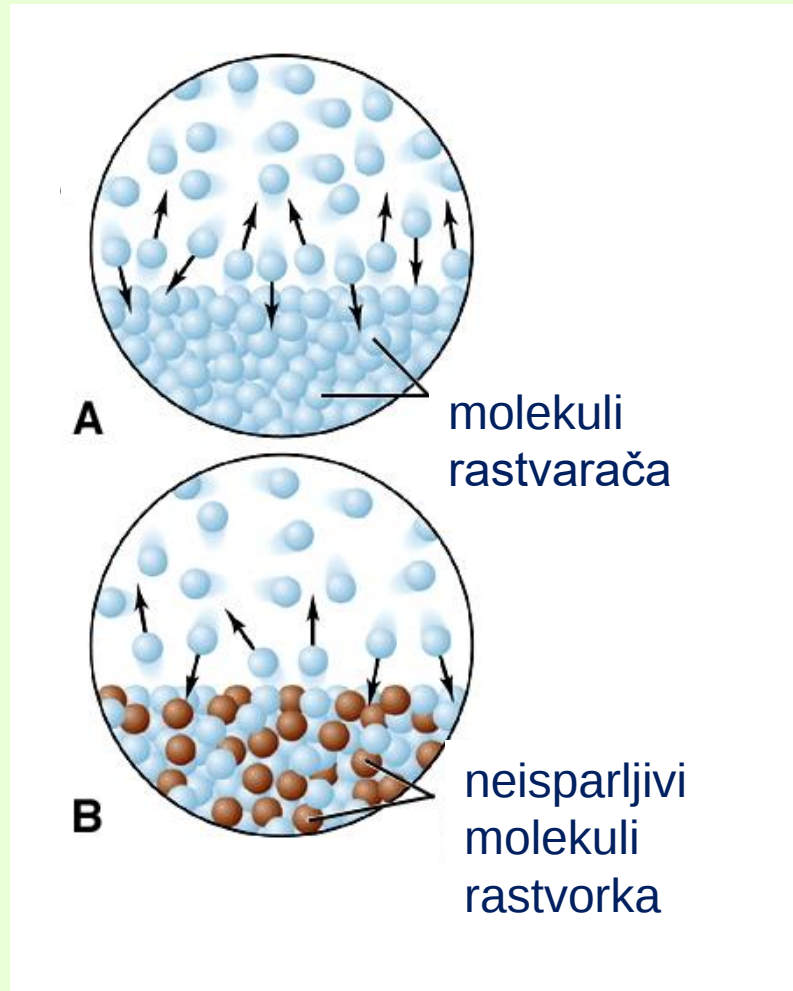
Koligativne osobine

- sniženje napona pare
- povišenje tačke ključanja
- sniženje tačke mržnjenja
- osmoza

Koligativne osobine

- sniženje napona pare
- povišenje tačke ključanja
- sniženje tačke mržnjenja
- osmoza

Sniženje napona pare



Fon Babo:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \text{const.}$$

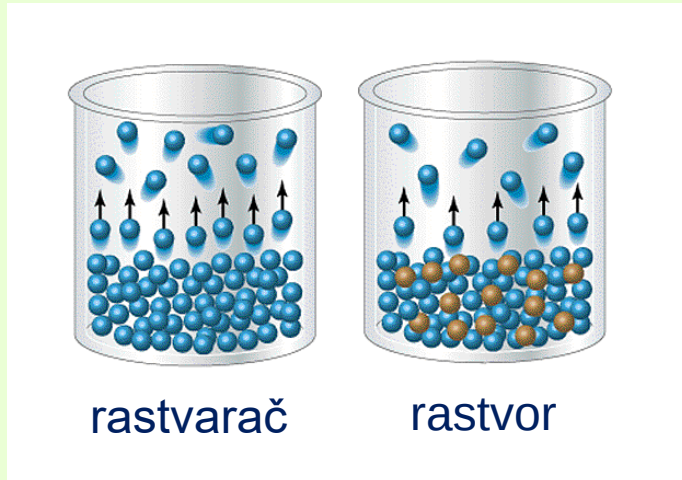
Raul:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2$$

Raulov zakon:

$$p_1 = p_1^0 x_1$$

Sniženje napona pare



Relativno sniženje
napona pare:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2$$

- isto za sve rastvore iste koncentracije
- ne zavisi od temperature
- da bi ovo bilo ispunjeno potrebno je da je diferencijalna toplota razblaživanja jednaka nuli, tj. da je rastvor idealan

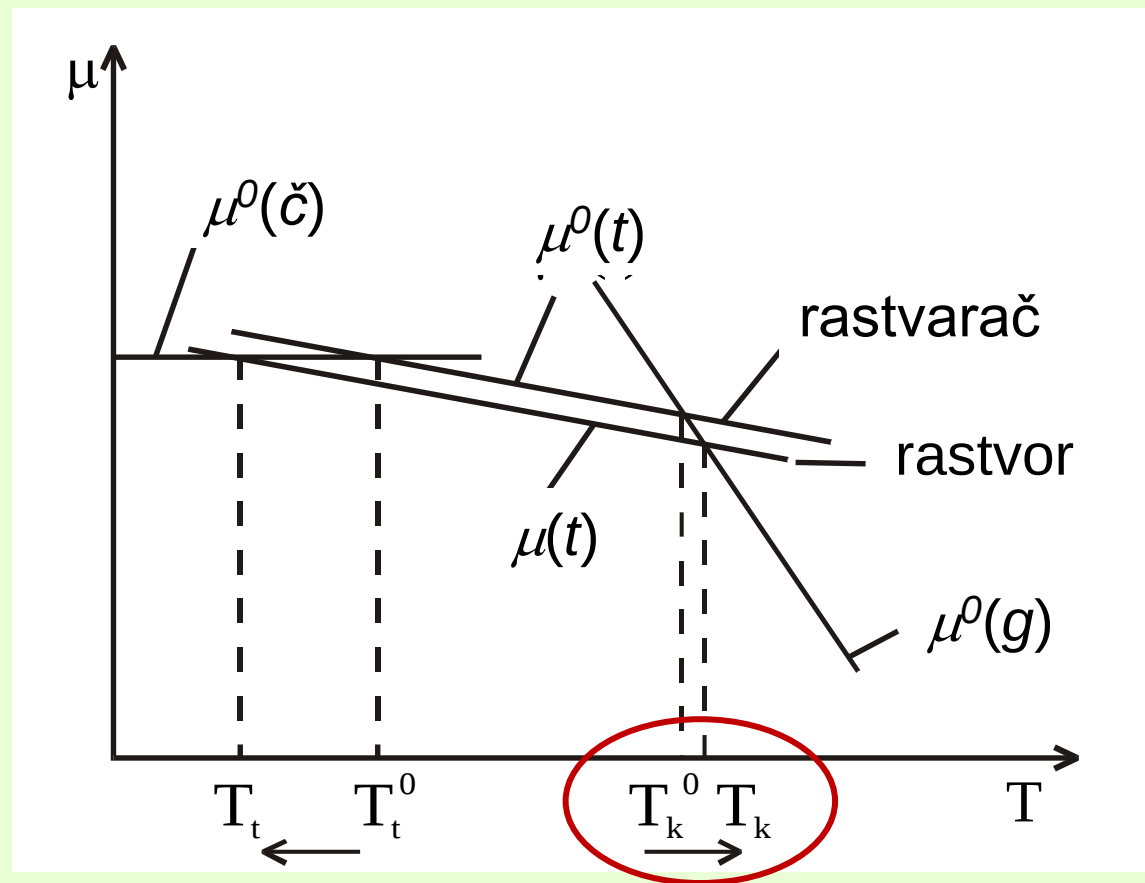
Određivanje molarne mase rastvorene supstancije

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{m_2 M_1}{m_1 M_2}$$

Koligativne osobine

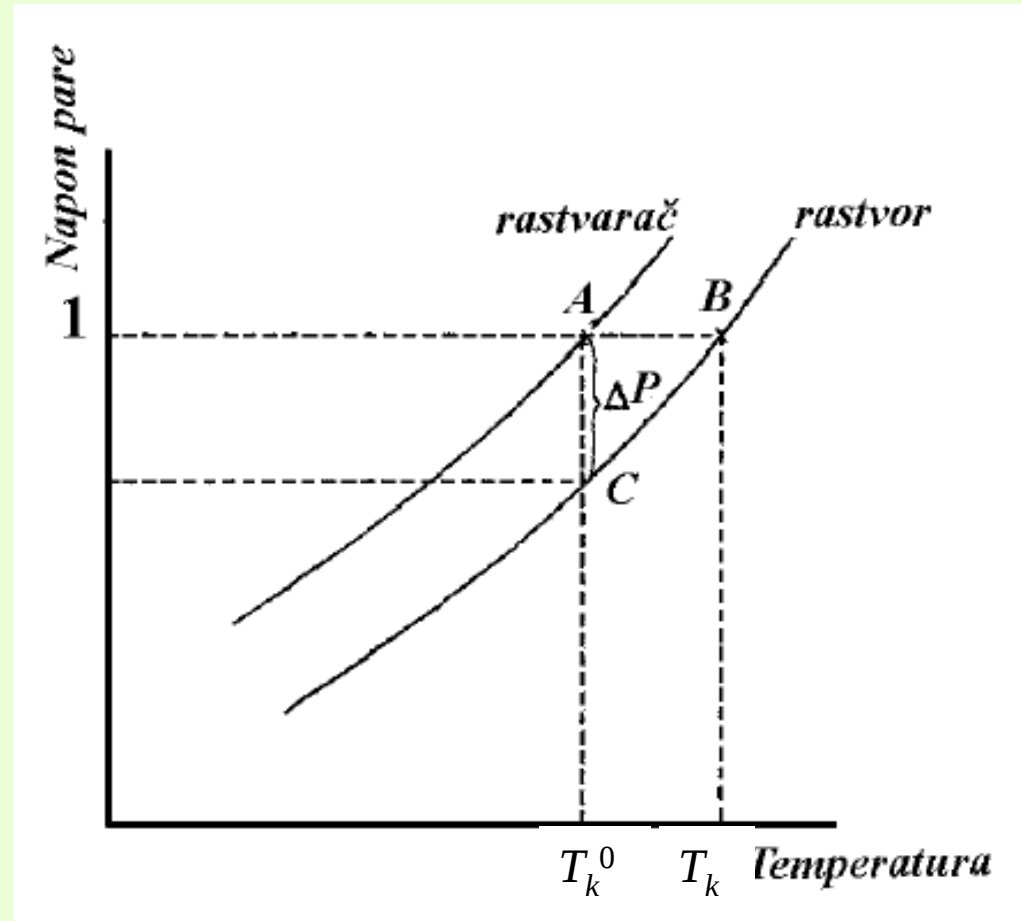
- sniženje napona pare
- povišenje tačke ključanja
- sniženje tačke mržnjenja
- osmoza

Koligativne osobine



$$\mu_1(t) = \mu_1^0(t) + RT \ln x_1$$

Povišenje tačke ključanja



$$\Delta T_k = k_b \cdot m$$

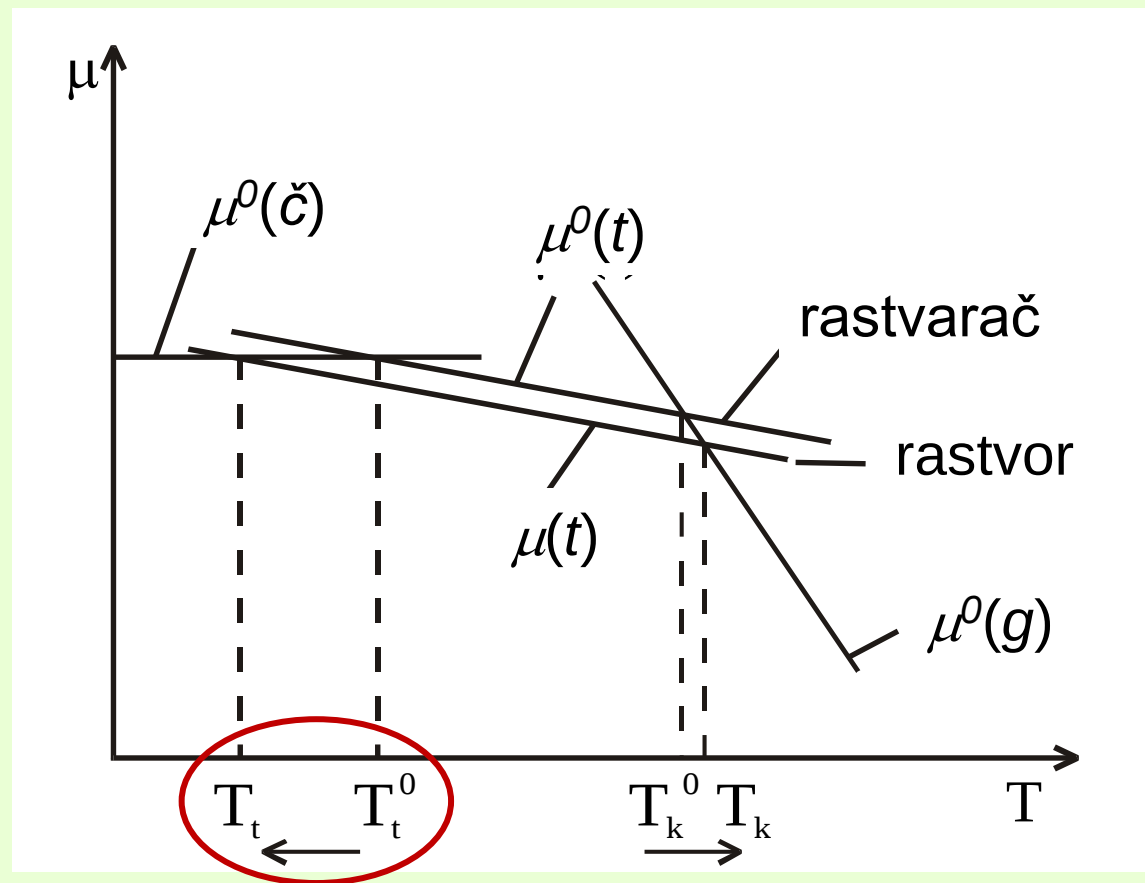
Primena



Koligativne osobine

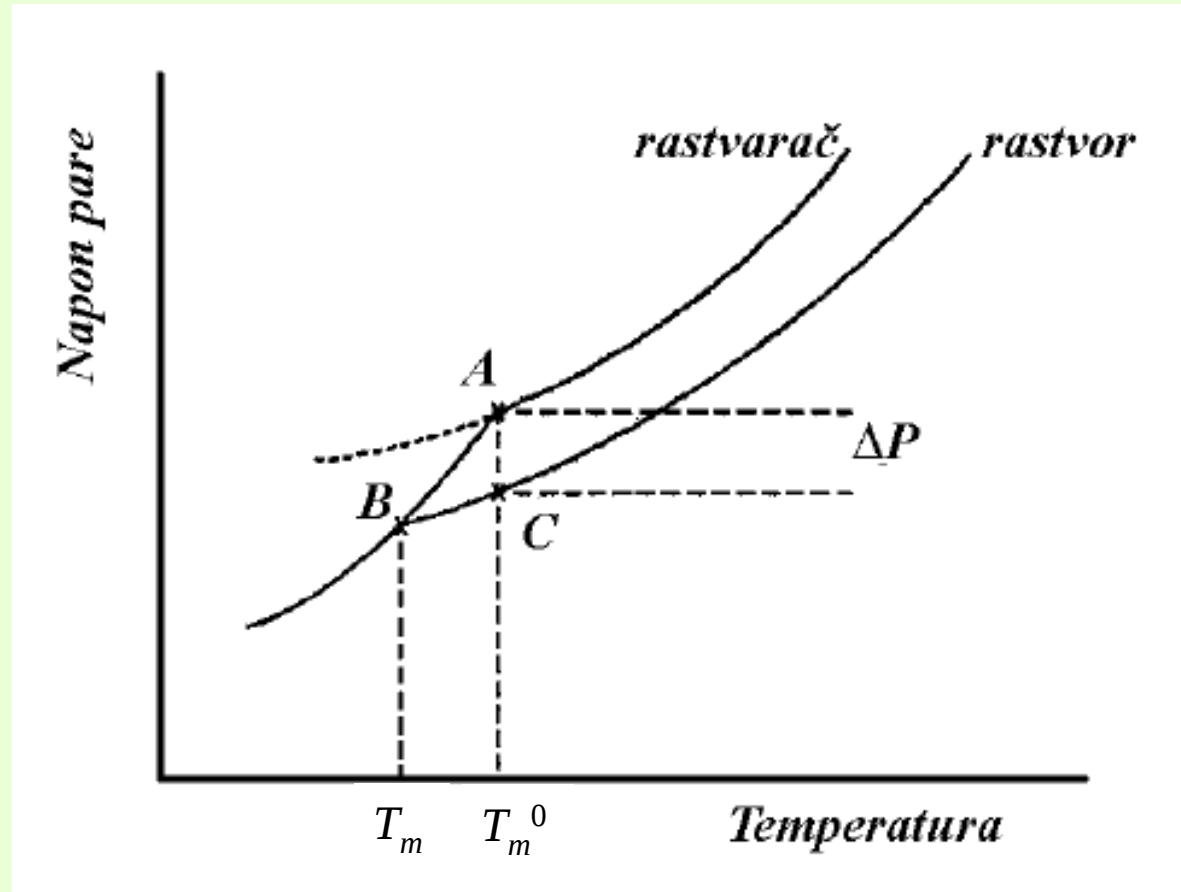
- sniženje napona pare
- povišenje tačke ključanja
- sniženje tačke mržnjenja
- osmoza

Koligativne osobine



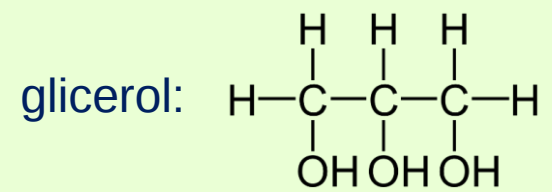
$$\mu_1(t) = \mu_1^0(t) + RT \ln x_1$$

Sniženje tačke mržnjenja



$$\Delta T_m = k_f \cdot m$$

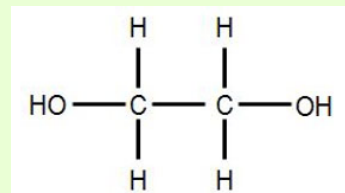
Značaj



Primena



etilen glikol:



Krioskopska i ebulioskopska konstanta

jedinice k_f i k_b : ($^{\circ}\text{C kg}_{\text{rastvarača mol}^{-1} \text{rastvorka}}$)

rastvarač	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	k_f	T_k ($^{\circ}\text{C}$)	k_b
voda	0,0	1,86	100,0	0,51
sirćetna kiselina	16,6	3,90	118,5	3,07
benzen	5,5	5,1	80,1	2,53

Van't Hofov faktor

$$i = \frac{\text{merena koligativna osobina}}{\text{očekivana vrednost kada nema disocijacije}}$$

- a) tipične vrednosti za neelektrolite (urea, saharoza, glukoza) $i=1$
- b) za elektrolitičke rastvore

elektrolit	idealno i	izmereno i
NaCl	2	1,9
HIO ₃	2	1,7
MgCl ₂	3	2,7
AlCl ₃	4	3,2

Uticaj interakcija privlačenja dovodi do razlike u izmerenoj i izračunatoj vrednosti temperature mržnjenja za jonske vrste. Van't Hofov faktor omogućava nalaženje stepena disocijacije elektrolita.

Koligativne osobine

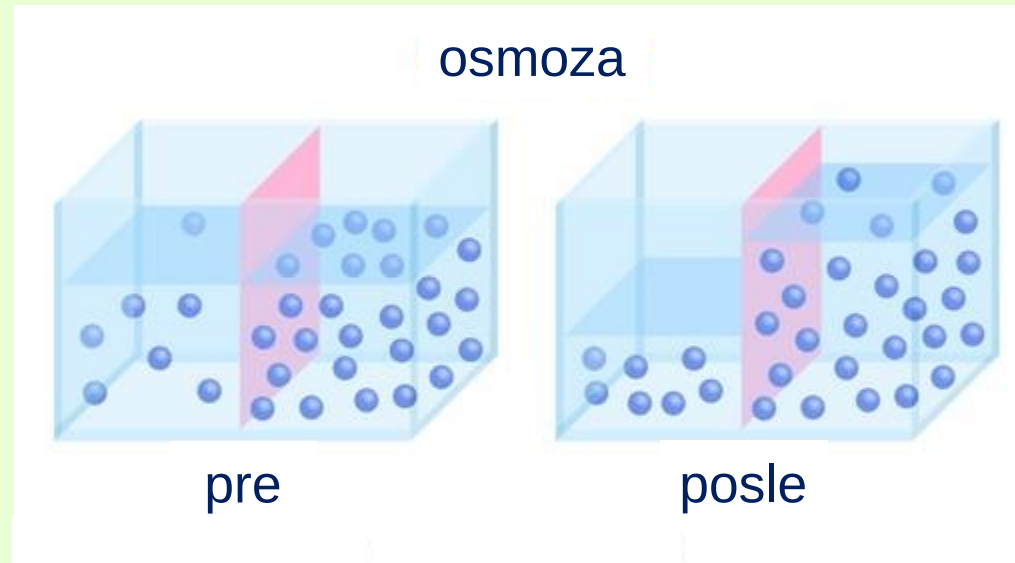
- sniženje napona pare
- povišenje tačke ključanja
- sniženje tačke mržnjenja
- osmoza

Membrane

Permeabilne (propustljive) membrane: dozvoljavaju prolaz svih rastvorenih supstancija, kao i rastvarača.

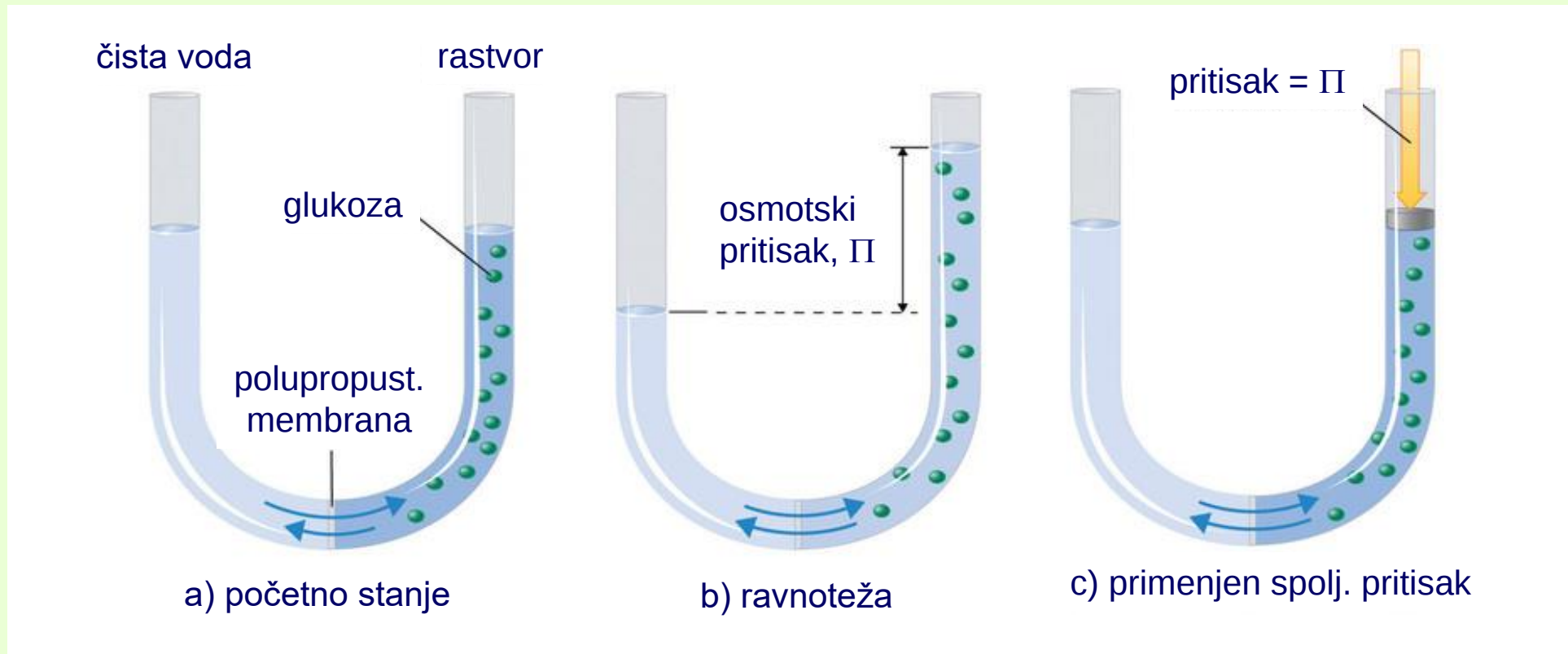
Semipermeabilne (polupropustljive) membrane: propustljive samo za rastvarač (najčešće voda) a nepropustljive za većinu rastvoraka.

Osmoza



Osmoza: pojava spontanog prolaska rastvarača kroz polupropustljivu membranu u rastvor, ili prolaz rastvarača iz razblaženijeg u koncentracovaniji rastvor, kada su rastvori razdvojeni polupropustljivom membranom.

Osmotski pritisak



Pritisak kojim treba delovati na rastvor da bi se sprečio prolazak rastvarača u rastvor kroz polupropustljivu membranu

Osmotski pritisak

$$\pi = c_m RT$$

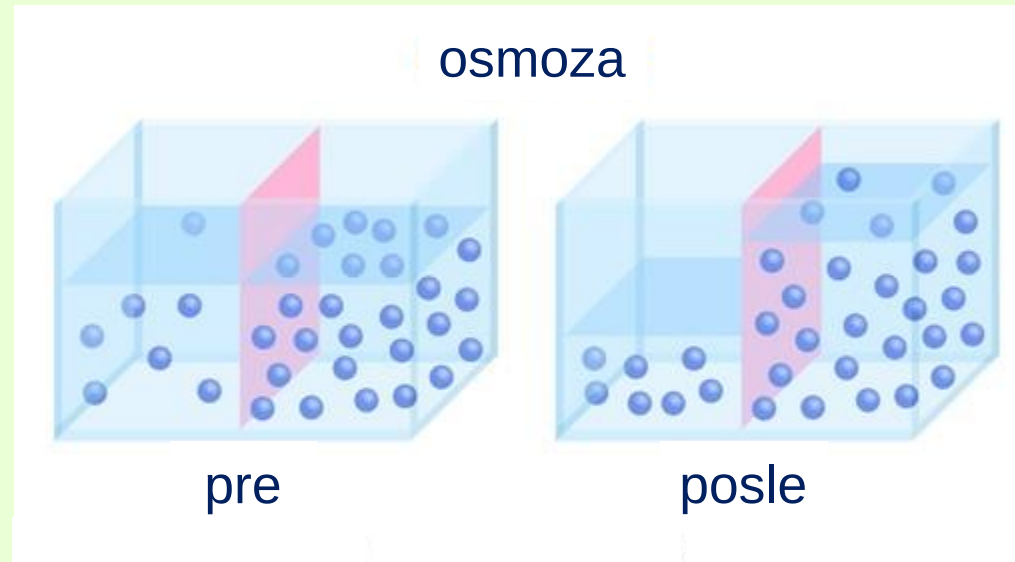
Ova jednačina važi za beskonačno razblažene rastvore neelektrolita.

Odstupanje nekog rastvora od idealnog ponašanja izražava se Van't

Hofovim faktorom i :

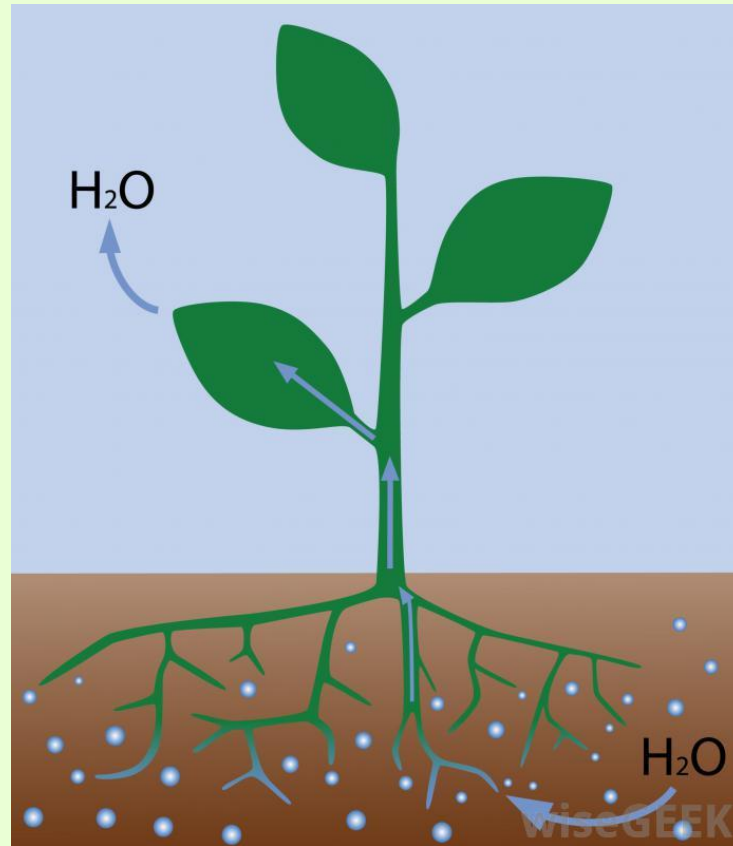
$$\pi = i c_m RT$$

Teorije osmotskog pritiska



- teorija bombardovanja
- razlika u naponima pare
- molekulski filter
- adsorpcija rastvarača na membrani

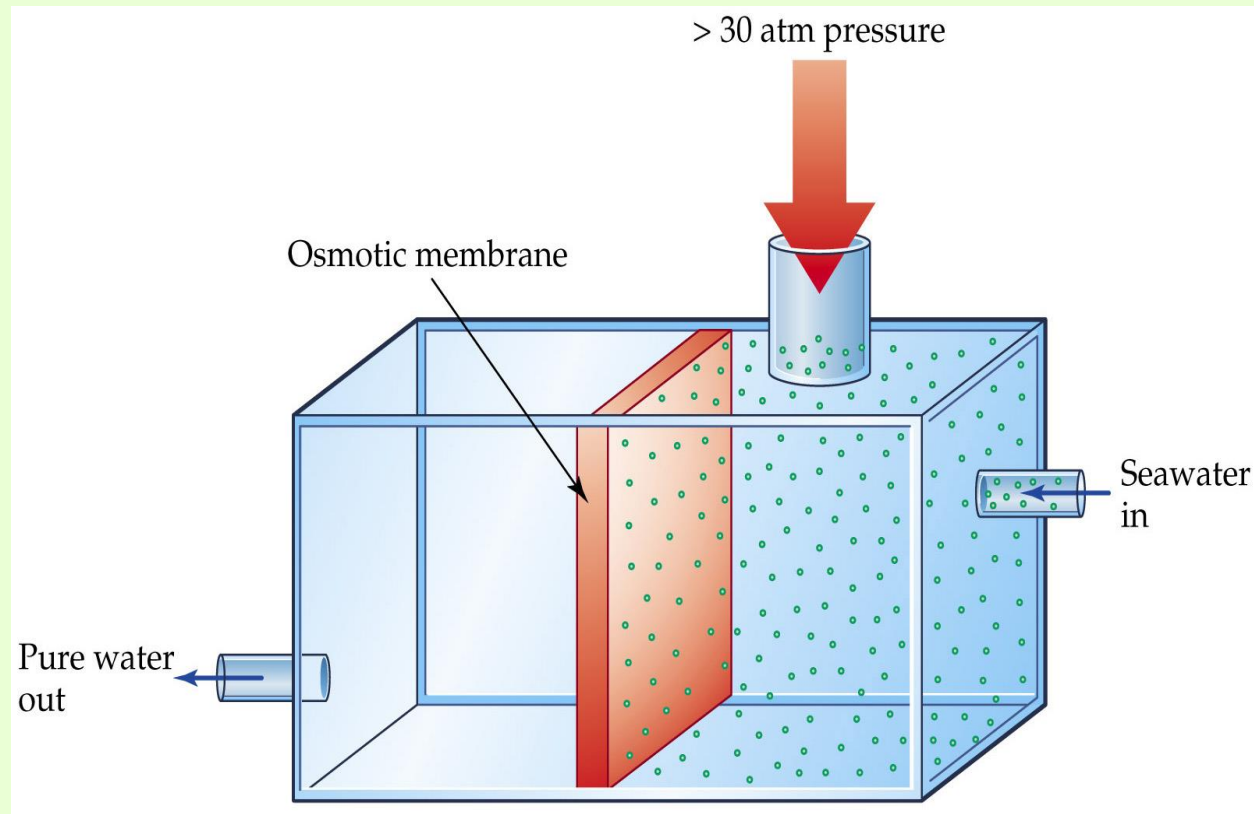
Značaj



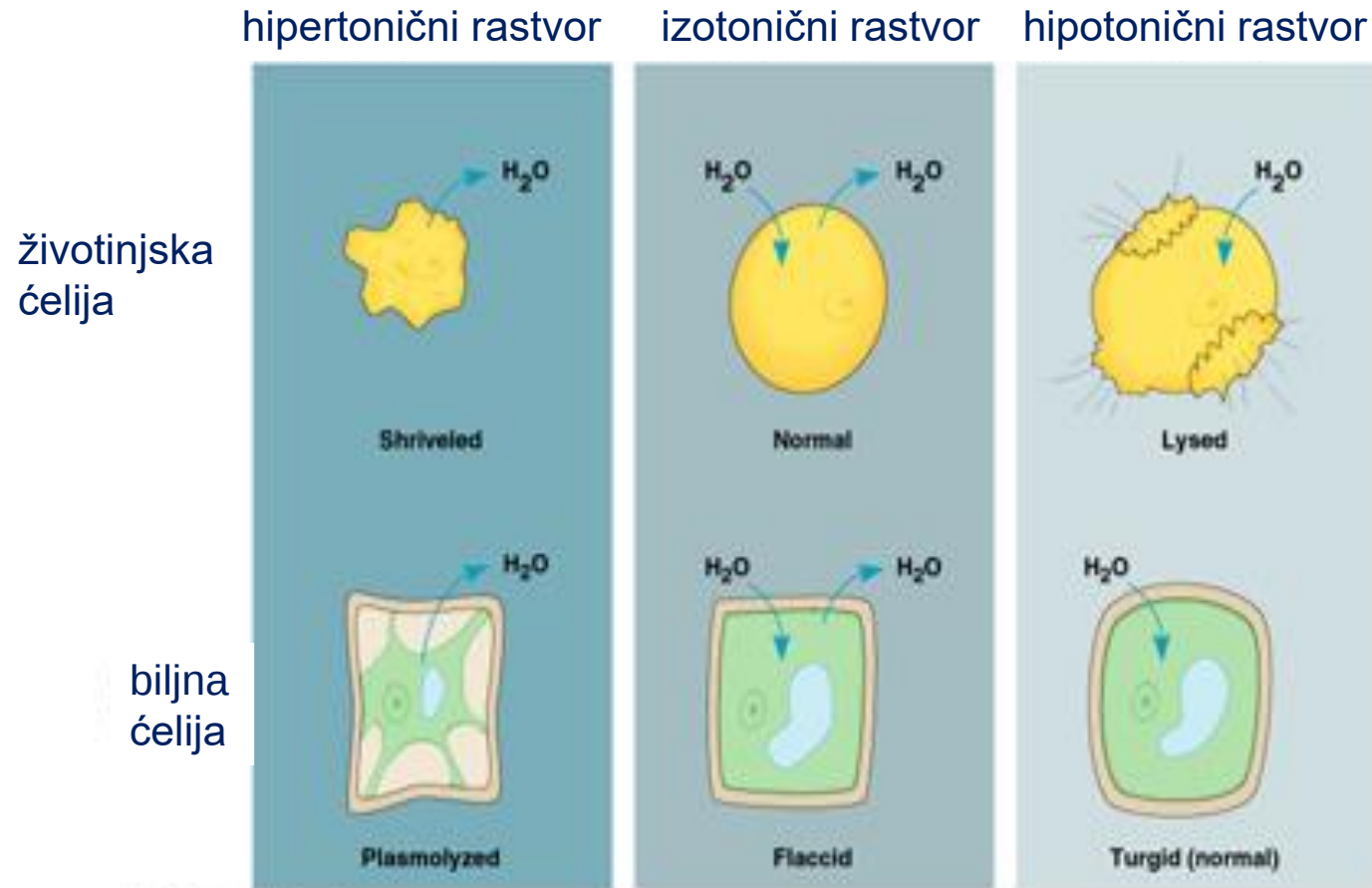
Primena



Prečiščavanje vode reversnom osmozom



Biljne i životinjske ćelije u rastvorima



Koligativne osobine – izvođenja formula

- sniženje napona pare
- povišenje tačke ključanja
- sniženje tačke mržnjenja
- osmoza

Sniženje napona pare – termodinamičko izvođenje

hemijski potencijal rastvarača u tečnoj fazi:

$$\mu_1(t) = \mu_1^0(t) + RT \ln x_1$$

hemijski potencijal rastvarača u gasovitoj fazi:

$$\mu_1(g) = \mu_1^0(g) + RT \ln \frac{p_1}{p^\theta}$$

hemijski potencijal čistog rastvarača:

$$\mu_1^0(t) = \mu_1^0(g) + RT \ln \frac{p_1^0}{p^\theta}$$

$$\mu_1(t) = \mu_1(g)$$

$$\mu_1^0(t) + RT \ln x_1 = \mu_1^0(g) + RT \ln \frac{p_1}{p^\theta}$$

$$\mu_1^0(g) + RT \ln \frac{p_1^0}{p^\theta} + RT \ln x_1 = \mu_1^0(g) + RT \ln \frac{p_1}{p^\theta}$$

$$\boxed{p_1 = x_1 p_1^0}$$

relativno sniženje napona pare:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{p_1^0 - x_1 p_1^0}{p_1^0} = \frac{p_1^0(1 - x_1)}{p_1^0} = x_2$$

Koligativne osobine – izvođenja formula

- sniženje napona pare
- povišenje tačke ključanja
- sniženje tačke mržnjenja
- osmoza

Povišenje tačke ključanja – termodinamičko izvođenje

$$\frac{d \ln p_1}{dT} = \frac{L_{isp,m}}{RT^2}$$

$$\int_{\ln p_1}^{\ln p_1^0} d \ln p_1 = \frac{L_{isp,m}}{R} \int_{T_k^0}^{T_k} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{p_1^0}{p_1} = -\ln x_1 = -\frac{L_{isp,m}}{R} \left(\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_k^0} \right) = -\frac{L_{isp,m}}{R} \frac{T_k^0 - T_k}{T_k T_k^0}$$

$$-\ln(1 - x_2) \approx x_2 = \frac{L_{isp,m} \Delta T_k}{R(T_k^0)^2}$$

$$\Delta T_k = \frac{R(T_k^0)^2}{L_{isp,m}} x_2$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{n_2 M_1}{m_1}$$

$$\Delta T_k = \frac{R(T_k^0)^2}{L_{isp,m}} \frac{n_2 M_1}{m_1}$$

$$n_2 : m_1 = m : 1000$$

$$\Delta T_k = \frac{R(T_k^0)^2 M_1}{L_{isp,m}} \cdot \frac{m}{1000}$$

Ebulioskopija

$$\Delta T_k = \frac{R(T_k^0)^2 M_1}{L_{isp,m}} \cdot \frac{m}{1000}$$

$$k_b = \frac{R(T_k^0)^2 M_1}{1000 L_{isp,m}}$$

$$\boxed{\Delta T_k = k_b \cdot m}$$

Povišenje tačke ključanja

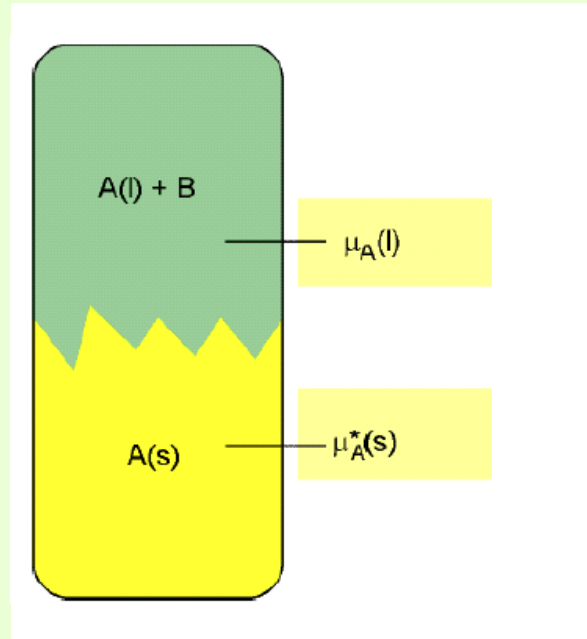
Aproksimacije:

- rastvorak je neisparljiv, nije asosovan ni disosovan u rastvoru i ne gradi jedinjenje sa rastvaračem
- molarna zapremina tečne faze se zanemaruje zbog mnogo veće molarne zapremine pare
- para se ponaša po zakonima idealnog gasnog stanja
- za rastvarač važi Raulov zakon
- latentna toplota isparavanja rastvarača je konstantna, nezavisna od temperature

Koligativne osobine – izvođenja formula

- sniženje napona pare
- povišenje tačke ključanja
- sniženje tačke mržnjenja
- osmoza

Sniženje tačke mržnjenja – termodinamičko izvođenje



$$\frac{d \ln p^{\check{c}}}{dT} = \frac{L_{sub,m}}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln p^t}{dT} = \frac{L_{isp,m}}{RT^2}$$

Termodinamičko izvođenje

$$\frac{d \ln(p^{\check{}}/p^t)}{dT} = \frac{L_{sub,m} - L_{isp,m}}{RT^2}$$

$$T_m: \quad p^{\check{}} = p_1; \quad p^t = p_1^0$$

$$p^{\check{}}/p^t = p_1/p_1^0 = x_1$$

$$\frac{d \ln x_1}{dT} = \frac{L_{top,m}}{RT^2}$$

$$\int_{\ln x_1}^{\ln 1} d \ln x_1 = \frac{L_{top,m}}{R} \int_{T_m}^{T_m^0} \frac{dT}{T^2} \qquad \ln 1 - \ln x_1 = -\frac{L_{top,m}}{R} \left(\frac{1}{T_m^0} - \frac{1}{T_m} \right)$$

$$\Delta T_m = \frac{R(T_m^0)^2 M_1}{1000 L_{top,m}} \cdot m = k_f \cdot m$$

Krioskopija

$$\Delta T_m = k_f \cdot m$$

Sniženje tačke mržnjenja

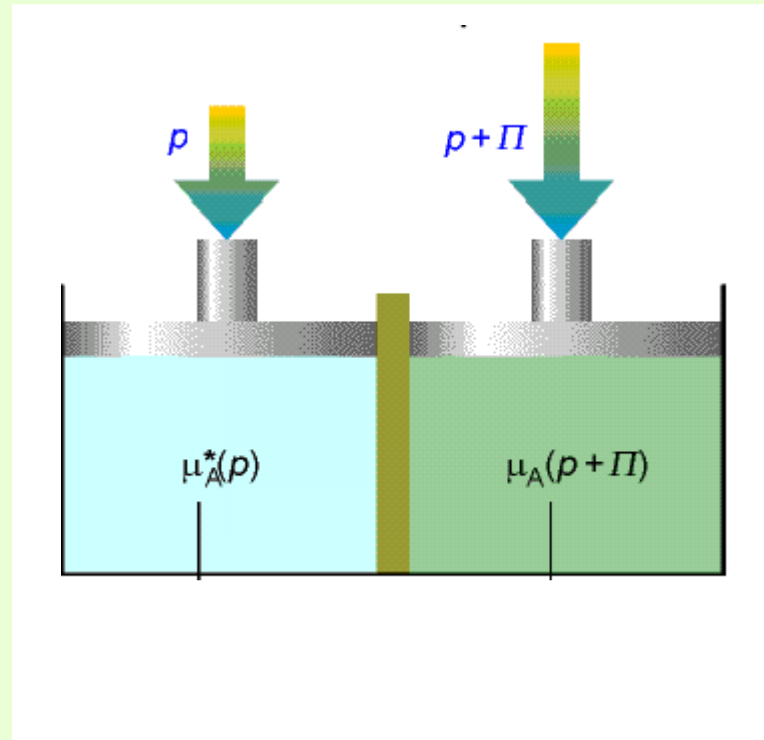
Aproksimacije:

- rastvorak je neisparljiv, nije asosovan ni disosovan u rastvoru i ne gradi jedinjenje sa rastvaračem
- samo rastvarač se izdvaja kao čvrsta faza
- molarne zapremine tečne i čvrste faze se zanemaruju zbog mnogo veće molarne zapremine pare
- para (iznad čvrste kao i iznad tečne faze) se ponaša po zakonima idealnog gasnog stanja
- za rastvarač važi Raulov zakon
- latentna toplota topljenja čvrstog rastvarača je konstantna, nezavisna od temperature

Koligativne osobine – izvođenja formula

- sniženje napona pare
- povišenje tačke ključanja
- sniženje tačke mržnjenja
- osmoza

Osmotski pritisak – termodinamičko izvođenje



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

Termodinamičko izvođenje

$$\begin{aligned}\mu_1^0(P) &= \mu_1(x_1, P + \pi) \\ &= \mu_1^0(P + \pi) + RT \ln x_1 = \\ &= \mu_1^0(P) + \int_P^{P+\pi} V_m dP + RT \ln x_1 \\ -RT \ln x_1 &= \int_P^{P+\pi} V_m dP\end{aligned}$$

$$x_2 \ll 1 \quad \ln(1 - x_2) \approx -x_2 \quad \longrightarrow \quad RTx_2 = V_m\pi$$

$$x_2 \approx \frac{n_2}{n_1} \quad n_1 V_m = V_1 \quad \longrightarrow \quad \boxed{\pi = c_m RT}$$

RASTVORI GASOVA U TEČNOSTIMA

Rastvori gasova u tečnostima

Rastvorljivost gasa u nekom rastvaraču zavisi od:

- prirode gasa
- prirode rastvarača
- pritiska
- temperature

$$F = c - p + 2 = 2 - 2 + 2 = 2 \quad (p, T)$$

Rastvorljivost gasova

Bunzenov koeficijent rastvorljivosti:

$$\alpha = \frac{v_0 P_0}{VP}$$

Ostvaldov koeficijent rastvorljivosti:

$$\beta = \frac{v}{V}$$

Rastvorljivost gasova i temperatura

$$\frac{d \ln C_M}{dT} = \frac{\Delta H_{ras,m}}{RT^2}$$

$$\ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = -\frac{\Delta H_{ras,m}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Povećanje temperature smanjuje rastvorljivost gasa (prečišćavanje tečnosti od gasova).

Izuzetak: hlorovodonik u vodi.

Henrijev zakon

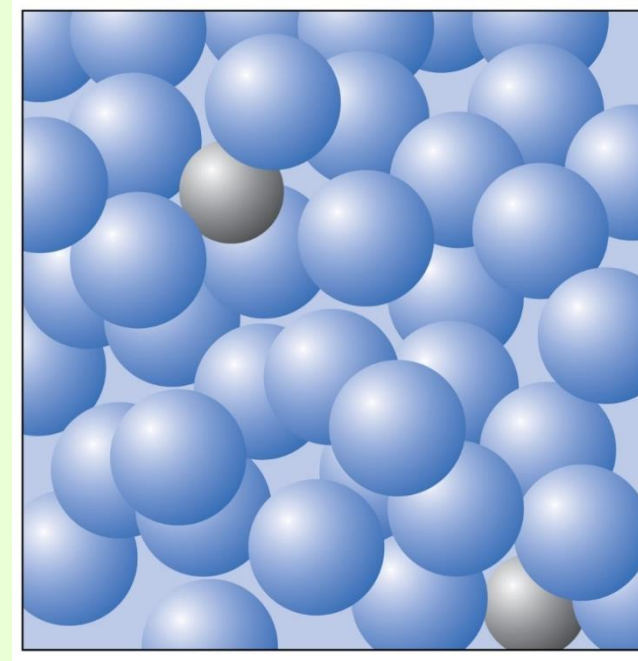
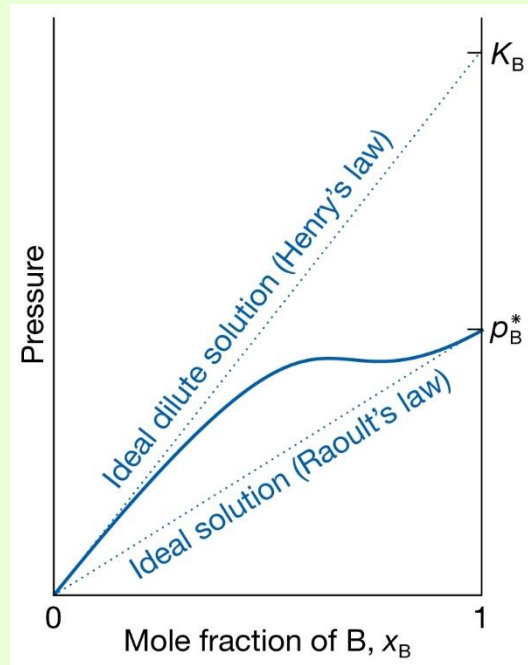
$$m = kP$$

m - masa gasa rastvorena u određenoj zapremini rastvarača

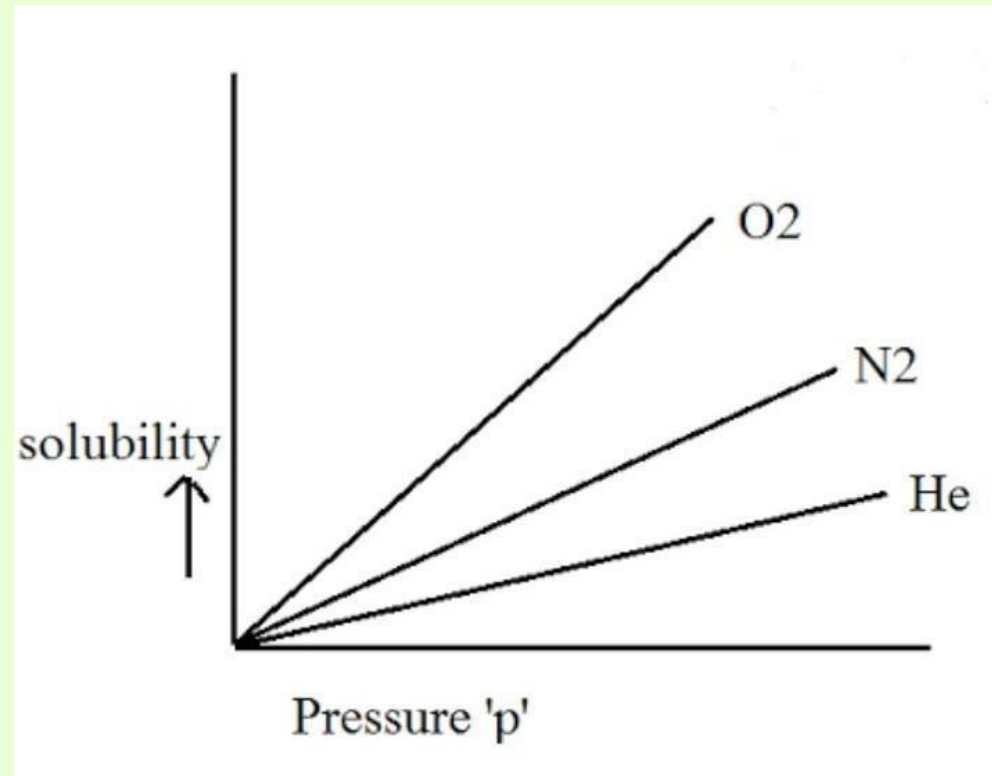
P - pritisak gasa iznad rastvora

k - konstanta koja zavisi od prirode gasa, prirode rastvarača i temperature

Razblaženi rastvor gasa u tečnosti



Rastvorljivost gasova u vodi i Henrijev zakon



Zakon raspodele

Henrijev zakon je poseban slučaj opšteg zakona raspodele:

$$\frac{m}{P} = \frac{\text{koncentracija gasa u tečnoj fazi}}{\text{koncentracija gasa u parnoj fazi}} = \textit{const.}$$