

8. DVOKOMPONENTNI SISTEMI: RAZBLAŽENI RASTVORI

Ako sistem sadrži dve komponente onda je broj stepeni slobode u njemu $F = 4 - P$, što znači da ovakav sistem zavisi od broja faza koje su u ravnoteži može biti maksimalno trovarijantan, ako sadrži samo jednu fazu. Fazni dijagram ovakvog sistema je stoga trodimenzionalan sa temperaturom, pritiskom i koncentracijom jedne od komponenta, kao promenljivim, a koje su nanete duž koordinatnih osa. Ako je sastav, izražen u molskim frakcijama jedne od komponenta, nezavisno promenljiva, tada je sastav druge komponente određen uslovom da je suma molskih frakcija dve komponente jednaka jedinici ($x_1 + x_2 = 1$). S obzirom da trodimenzionalni dijagram nije najpraktičniji za opisivanje ravnoteže u sistemu, to se obično razmatranje uslova ravnoteže vrši tako da se jedna od promenljivih drži konstantnom, obično temperatura ili pritisak i posmatra zavisanost druge dve nezavisno promenljive u dvodimenzionalnom dijagramu.

Jednofazni dvokomponentni sistem se naziva rastvorom i kao svaki homogeni deo sistema može se javiti u svakom od tri agregatna stanja materije. Na početku treba pomenuti da će se razmatrati sistemi čije komponente međusobno hemijski ne reaguju i koji ne podležu elektrolitičkoj disocijaciji.

Bilo koja dva gasa prisutna u bilo kom međusobnom odnosu su uvek potpuno mešljiva i njihova smeša se može smatrati rastvorom u gasovitom stanju. Gasovi se zavisi od svoje prirode, prirode tečnosti u kojoj se rastvaraju spoljašnjih uslova, rastvaraju u tečnostima, gradeći tečne rastvore, a takođe se rastvaraju u manjoj meri i u čvrstim supstancijama gradeći čvrste rastvore. Dve tečnosti grade tečan rastvor kada su potpuno mešljive. Tečan rastvor nastaje i pri rastvaranju čvrste supstance u tečnosti. Rastvaranje tečnosti kao i supstance u čvrstom stanju u čvrstom rastvaraču dovodi do gradjenja čvrstih rastvora. Sastav rastvora, bez obzira u kom stanju se javlja, je veoma važna njegova osobina i može se menjati u širokom opsegu koncentracija tj. od sastava jedne čiste komponente do druge, ili u uskom opsegu zavisi od međusobne rastvorljivosti u posmatranom sistemu. Uobičajeni način izražavanja sastava, odnosno koncentracije rastvora zavisi od međusobne rastvorljivosti, odnosno mešljivosti komponenta. Ako se dve komponente veoma razlikuju u tački topljenja i ključanja, onda je jedna od komponenta prisutna u velikom višku u odnosu na drugu. Komponenta u višku naziva se rastvaračem, a druga komponenta je rastvorak. Koncentracija ovakvih rastvora izražava se kao molarnost ili

molarnost. U slučaju komponentata sličnih tački ključanja tj. isparljivosti, sastav rastvora se meri od jedne čiste komponente do druge, praktično je nemoguće razlikovati rastvorak od rastvarača i za izražavanje koncentracije ovakvog rastvora najpogodnije je koristiti molske frakcije.

Dvokomponentne sisteme koji se javljaju u tačnom i gasovitom stanju, često analizirati polazeći od rastvora čvrstih, slabo isparljivih supstancija koje se slabo rastvaraju u tečnosti i stoga su u rastvoru prisutne u manjku, predstavljaju rastvorak. Za ovakve razblažene rastvore se posmatra ravnoteža između tečnog rastvora i gasovite faze koju praktično sačinjava samo rastvarač, s obzirom da je rastvorak skoro neisparljiv. Razblaženi rastvori nastaju i pri rastvaranju gasova u tečnostima, gde s obzirom na relativno slabu rastvorljivost, gasovi predstavljaju komponentu prisutnu u manjku. Konačno ćemo posmatrati ravnoteže potpuno mešljivih komponentata koje podjednako učestvuju u tečnoj i gasovitoj fazi. Ovo su pravi binerni tečni sistemi ili pravi rastvori koji zavise od osobina komponentata mogu biti idealni i neidealni, dovodeći i do delimične mešljivosti kao i do potpune nemešljivosti komponentata (odeljci 9.2 i 9.3).

Dvokomponentni sistemi koji se javljaju u tačnom i čvrstom stanju obično se posmatraju pri uslovima konstantnog pritiska najčešće atmosferskog. S obzirom da pritisak tada nema ravnotežnu vrednost odnosno ne odgovara ravnotežnom naponu pare posmatranog sistema, to sistem u celini nije u stanju ravnoteže. Ali, kako kod sistema tečnost-čvrsta supstancija je uticaj pritiska na ravnotežu mali, to se može smatrati da nema bitne razlike između sistema pod izabranim npr. atmosferskim pritiskom i pod ravnotežnim naponom pare. Ovakvi tečno-čvrsti sistemi pri konstantnom spoljašnjem pritisku nazivaju se *kondenzovanini*, na predlog Van 't Hoffa.

Pri razmatranju osobina smeša kod idealnog gasnog stanja, udeo svako pojedine komponente na ukupni pritisak smeše uzima se kroz njen parcijalni pritisak, a kroz fugasnost kod realnog gasnog stanja. Kod tečnih i čvrstih višekomponentnih sistema uvode se parcijalne molarne veličine kao parcijalno molarne zapremine ili parcijalno molarne Gipsova funkcija ili hemijski potencijal. U smeši, hemijski potencijali se ne mogu menjati nezavisno jedan od drugoga, već postoji međusobna relacija između promene hemijskog potencijala svake od komponentata. Pri gradjenju smeša, s obzirom da se stanje sistema menja, svaka takva promena prućena je odgovarajućom promenom termodinamičke funkcije stanja, pa se mogu definisati entalpija mešanja, entropija mešanja, Gipsova funkcija mešanja.

8.1. Koligativne osobine

Osobine razblaženih rastvora koje zavise samo od broja čestica u sistemu, a ne i od njihove prirode su *koligativne osobine*. U ove osobine spadaju sniženje napona pare, povišenje tačke ključanja, sniženje tačke mržnjenja

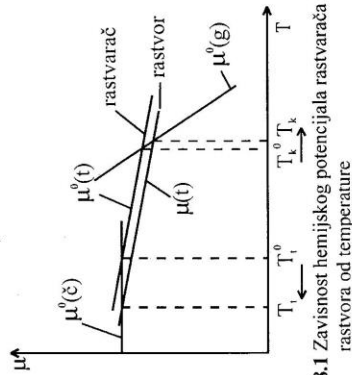
osmoza. Pri tome se pod rastvorom, kao što smo već pomenuli, podrazumeva jednofazni sistem od dve ili više komponenti u kome su hemijske vrste koje ga sačinjavaju dispergovane do veličine molekula.

Kada se govori o koligativnim osobinama, pretpostavlja se da je rastvorak neisparljiv tj. ne učestvuje u gasnoj fazi, a takođe da ne gradi čvrst rastvor sa rastvaračem. Pored toga njegova količina je mnogo manja od količine rastvarača, pa je stoga rastvor razblažen. Konačno rastvorak ne menja svoj hemijski oblik pri rastvaranju tj. ne reaguje hemijski sa rastvaračem, ne asosuje niti disosuje pri rastvaranju.

Imajući u vidu sve ove pretpostavke, koligativne osobine se mogu interpretirati termodinamički na sledeći način. Hemijski potencijal čistog rastvarača (1) u tečnom stanju jednak je njegovom standardnom hemijskom potencijalu, $\mu_1^0(t)$. Ali, kada se neisparljiva supstanca (2) rastvori u isparljivom rastvaraču, hemijski potencijal rastvarača u rastvoru, $\mu_1(t)$ je niži zbog prisustva rastvorka i jednak je:

$$\mu_1(t) = \mu_1^0(t) + RT \ln x_1 \quad (8.1)$$

Kako je molska frakcija rastvarača x_1 manja od jedinice, to je $\ln x_1 < 0$, pa je hemijski potencijal rastvarača u rastvoru $\mu_1(t)$ niži od standardnog hemijskog potencijala čistog rastvarača $\mu_1^0(t)$ za $RT \ln x_1$. Pri tome se hemijski potencijal rastvarača u čvrstoj i gasnoj fazi ne menja u prisustvu neisparljivog rastvorka koji ne gradi čvrst rastvor sa rastvaračem. Posledica sniženja hemijskog potencijala rastvarača u rastvoru u odnosu na čist rastvarač je da dolazi i do snižavanja tačke mržnjenja i povišavanja tačke ključanja. Ako se prikaže grafički zavisnost hemijskog potencijala od



Sl. 8.1 Zavisnost hemijskog potencijala rastvarača i rastvora od temperature

temperature pri standardnom pritisku za rastvarač kao i za rastvor onda se vidi da je uticaj neisparljivog rastvorka veći na sniženje tačke mržnjenja nego na povišenje tačke ključanja zbog toga što je veća promena u nagibu prave pri

prelazu iz tečne u gasnu fazu (jer je veća promena u entropiji) nego pri mržnjenju tj. prelasku iz tečne u čvrstu fazu (sl. 8.1). Čitav ovaj efekat se može objasniti preko promene entropije. Naime, napon pare neke supstance određuje težinom čitavog sistema da isparavanjem pređe u neuređeno stanje tj. dodaje do povećanja ukupne entropije sistema. Ako se supstanca rastvori u rastvaraču postići će se već u tečnom stanju veći stepen neuređenosti nego u čistom rastvaraču, tako da će se smanjiti težnja za isparavanjem i čitav sistem će postići isto povećanje entropije kada manja količina rastvarača ispari. Tim se snižava napon pare rastvarača, a tačka ključanja povećava. Pri mržnjenju međutim, jednakost hemijskih potencijala između tečnog rastvora i čvrstoj rastvarača će se postići pri nižoj temperaturi nego kod čistog tečnog rastvorka jer prisustvo rastvorka u rastvoru dovodi do povećane entropije, pa će sistom težiti da zadrži stanje veće entropije i rastvor će mrznuti na nižoj temperaturi od čistog rastvarača.

8.1.1. Sniženje napona pare

Naučnici su još početkom XIX veka zapazili da pri rastvaranju neke supstance u rastvaraču dolazi do snižavanja njegovog napona pare. Naime, ako se u zatvorenom sudu nalazi čist rastvarač na određenoj temperaturi, tada će se posle dovoljno dugog vremena uspostaviti ravnoteža između tečne i gasne faze, tako da je pritisak iznad tečnosti jednak njenom ravnotežnom naponu pare. Ako se neka slabo isparljiva supstanca rastvori u čistom rastvaraču, posle uspostavljene ravnoteže u istom sistemu pritisak iznad rastvora će se promeniti i biti niži od onoga koji je pokazivao čist rastvarač. Proučavajući ovu pojavu kvantitativno, Fon Babo (Von Babo, 1847) je utvrdio da ako je napon pare čistog rastvarača p^0 , a rastvarača nad rastvorom p , tada je sniženje napona pare rastvora u odnosu na čist rastvarač $p^0 - p$, dok je ovo sniženje podeljeno naponom pare čistog rastvarača jednako relativnom sniženju napona pare, $(p^0 - p)/p^0$ i ono je isto za sve rastvore iste koncentracije (nezavisno od prirode rastvarača) i ne zavisi od temperature. Da bi ovo bilo ispunjeno potrebno je da je diferencijalna toplota razblaživanja jednaka nuli tj. da je rastvor idealan. Međutim kod razblaženih rastvora ova toplota je veoma mala, tako da se može uzeti da je relativno sniženje napona pare nezavisno od temperature.

Eksperimentalnim merenjima relativnog sniženja napona pare za niz razblaženih rastvora Raul (F. Raoult, 1830-1901) je došao do zaključka da je relativno sniženje napona pare jednako molskoj frakciji rastvorene supstance x_2 :

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = x_2 \quad (8.2)$$

ako je samo jedna supstanca rastvorena u rastvaraču, a u slučaju da je veći broj supstancija rastvoreno u istom rastvaraču, onda je relativno sniženje napona pare

Jednako sumi molskih frakcija svih supstancijska rastvoreni u rastvaraču (nezavisno od prirode rastvarača, naravno ako su ispunjeni ranije pomenuti uslovi). Ovdje se jednostavnom transformacijom dolazi do izraza za Raulov zakon za isparljiv rastvarač u razblaženom rastvoru:

$$p = p^0 x_1 \quad (8.3)$$

gde je x_1 molska frakcija rastvarača. U razblaženom rastvoru napon pare isparljivog rastvarača srazmeran je svojoj koncentraciji u rastvoru izraženom u molskim frakcijama, pri čemu je konstanta proporcionalnosti jednaka naponu pare čistog rastvarača.

Merenjem relativnog sniženja napona pare moguće je odrediti molarnu misku rastvorene supstance M_2 :

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{n_2 M_1}{n_1 M_2} \quad (8.4)$$

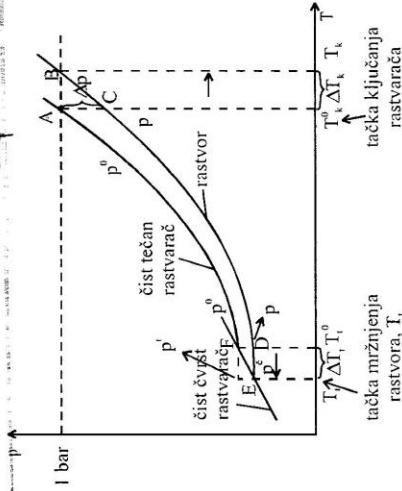
gde je u gornjem izrazu, s obzirom da se radi o razblaženom rastvoru, u imeniocu broj molova rastvorene supstance zanemaren u odnosu na broj molova rastvarača.

Eksperimentalno merenje relativnog sniženja napona pare rastvarača vrši se nekom od metoda: diferencijalnom, dinamičkom, transpiracionom, metodom tačke rose ili izopiestičkom.

8.1.2. Povišenje tačke ključanja

Posledica sniženja napona pare rastvora u odnosu na čist rastvarač je povišenje tačke ključanja rastvora, takođe u odnosu na čist rastvarač. Pošto je pritisak iznad rastvora slabije isparljivog rastvorka u isparljivom rastvaraču niži nego iznad rastvarača, to će biti potrebna viša temperatura da rastvor prokjuča tj. da napon pare iznad rastvora postane jednak spoljašnjem pritisku, negde u slučaju čistog rastvarača. Činjenica da je i povišenje tačke ključanja kao i sniženje napona pare koligativna osobina, može se objasniti posmatranjem zavisnosti napona pare rastvarača i rastvora od temperature u blizini tačke ključanja kao na sl. 8.2. Ako je spoljašnji pritisak jednak atmosferskom, tj. 101 325 Pa, tada je napon pare rastvarača jednak ovom pritisku. pri tački ključanja rastvarača, T_k^0 , a napon pare nad rastvorom jednak spoljašnjem pritisku pri tački ključanja rastvora, T_k . Povišenje tačke ključanja rastvora u odnosu na rastvarač jednako je $\Delta T_k = T_k - T_k^0$ na slici 8.2. odgovara rastojanju AB, dok je sniženje napona pare rastvarača u odnosu na rastvor na tački ključanja rastvarača $\Delta p = p^0 - p$ i odgovara rastojanju AC. S obzirom da je napon pare čistog rastvarača za određenu tečnost konstantan, to je i relativno sniženje napona pare rastvora u odnosu na čist rastvarač, $(p^0 - p)/p^0$ inkode srazmerno rastojanju AC.

Kako su za razblažene rastvore krive napona pare u zavisnosti od temperature u blizini tačke ključanja skoro paralelne, to se može u dobroj aproksimaciji uzeti da je odnos sniženja AB i AC konstantan, što znači da je povišenje tačke ključanja srazmerno relativnom sniženju napona pare. Kako smo već pokazali da



Sl. 8.2 Zavisnost napona pare od temperature rastvarača i rastvora

je relativno sniženje napona pare razblaženog rastvora srazmerno molskoj frakciji rastvorene supstance (što predstavlja drugi oblik Raulovog zakona), to će i povišenje tačke ključanja biti srazmerno samo koncentraciji rastvorka u molskim frakcijama, a neće zavistiti od njegove prirode, naravno kada su ispunjeni svi na početku navedeni uslovi. Konstanta proporcionalnosti predstavlja ekvimolarno povišenje tačke ključanja i za svaki rastvarač ima određenu konstantnu vrednost.

Termodinamički se do veze između povišenja tačke ključanja i molske frakcije rastvorka u rastvoru može doći na različite načine. Ako se posmatra ravnoteža koja se pri ključanju uspostavlja između rastvarača u gasnoj i tečnoj fazi, tada hemijski potencijali rastvarača koga smo označili sa 1, moraju biti isti u fazama koje su u ravnoteži. Kako je u gasnoj fazi prisutan samo rastvarač, to je njegov hemijski potencijal jednak standardnom hemijskom potencijalu rastvarača u gasnoj fazi $\mu_1^0(g)$ koji se razlikuje od standardnog hemijskog potencijala rastvarača u tečnoj fazi $\mu_1^0(l)$ za $RT \ln x_1$, odnosno u ravnoteži imamo da je:

$$\mu_1^0(g) = \mu_1^0(l) + RT \ln x_1 \quad (8.5)$$

Ako podemo od toga da je $x_2 = 1 - x_1$ i malo preuredimo gornju jednačinu dolazimo do izraza:

$$\ln(1-x_2) = \frac{\mu_1^0(g) - \mu_1^0(l)}{RT} = \frac{\Delta G_{isp,m}}{RT} \quad (8.6)$$

gde je razlika molarne Gibsove slobodne energije u gasnom i tečnom stanju jednako molarnoj Gibsovoj slobodnoj energiji isparavanja $\Delta G_{isp,m}$.

$$\Delta G_{isp,m} = \mu_1^0(g) - \mu_1^0(l) \quad (8.7)$$

Ako dalje Gibbs-Helmholcovu jednačinu primenimo na isparavanje:

$$\Delta G_{isp,m} = \Delta H_{isp,m} - T\Delta S_{isp,m} \quad (8.8)$$

tada imamo da je pri tački ključanja rastvora T_k :

$$\ln(1-x_2) = \frac{\Delta H_{isp,m}}{RT_k} - \frac{\Delta S_{isp,m}}{R} \quad (8.9)$$

Ako gornju jednačinu primenimo na čist rastvarač kada je $x_2 = 0$ pri njegovoj tački ključanja T_k^0 dolazimo do jednačine:

$$\ln 1 = 0 = \frac{\Delta H_{isp,m}}{RT_k^0} - \frac{\Delta S_{isp,m}}{R} \quad (8.10)$$

Oduzimanjem jednačine (8.10) od jednačine (8.9) dobijamo da je:

$$\ln(1-x_2) = -\frac{\Delta H_{isp,m}}{R} \left(\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_k^0} \right) \quad (8.11)$$

Ako dalje za razblažen rastvor pretpostavimo da je molaska frakcija rastvoraka tako mala da je $x_2 \ll 1$, tada se može uzeti da je $\ln(1-x_2) \approx -x_2$, odakle se dobija da je:

$$x_2 = \frac{\Delta H_{m,isp}}{R} \left(\frac{1}{T_k^0} - \frac{1}{T_k} \right) \quad (8.12)$$

Drugi način termodinamičkog tretiranja pojave povišenja tačke ključanja se može odrediti termodinamički i primenom Klauzijus-Klapejronove jednačine, odnosno jednačine napona pare, na ravnotežu između tečnog rastvora i gasovitog rastvarača u tački ključanja. Ako se napiše jednačina napona pare u sledećem obliku:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{L_{isp,m}}{RT^2} \quad (8.13)$$

i ako se posle razdvajanja promenljivih izvrši integracija od tačke ključanja rastvarača T_k^0 pri kojoj je ravnotežni napon pare iznad rastvora p , do tačke ključanja rastvora T_k pri kome je pritisak iznad rastvora jednak naponu pare čistog rastvarača p^0 :

$$\int_p^{p^0} \frac{d \ln p}{p} = \frac{L_{isp,m}}{R} \int_{T_k^0}^{T_k} \frac{dT}{T^2} \quad (8.14)$$

tada se kao rezultat integracije dobija da je:

$$\ln \frac{p}{p^0} = -\frac{L_{isp,m}}{R} \left(\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_k^0} \right) \quad (8.15)$$

Kako smo pokazali da je prema Raulovom zakonu za rastvarač $p/p^0 = x_1 = 1 - x_2$ onda se dalje može doći do istog izraza (8.11) do koga smo došli polazeći od jednakosti hemijskih potencijala rastvarača u gasnoj i tečnoj fazi:

$$\ln(1-x_2) = -\frac{L_{m,l}}{R} \left(\frac{T_k - T_k^0}{T_k \cdot T_k^0} \right) \quad (8.16)$$

gde latentna toplota isparavanja $L_{isp,m}$ odgovara molarnoj entalpiji isparavanja, $\Delta H_{isp,m}$. Odavde se dalje mogu uvesti sledeća pojednostavljenja. Kod razblaženih rastvora se tačke ključanja rastvarača i rastvora malo razlikuju, pa se može u aproksimaciji uzeti da je $T_k \cdot T_k^0 \approx T_k^{02}$. S druge strane, za razblažene rastvore, pošto je x_2 vrlo malo, to se može uzeti da je $\ln(1-x_2) \approx -x_2$, tako da je:

$$x_2 = \frac{L_{isp,m}}{R} \cdot \frac{\Delta T_k}{T_k^{02}} \quad (8.17)$$

odnosno povišenje tačke ključanja je:

$$\Delta T_k = \frac{RT_k^{02}}{L_{isp,m}} \cdot x_2 \quad (8.18)$$

Pošto je rastvor razblažen, to je broj molova rastvorka mnogo manji od broja molova rastvarača, $n_2 \ll n_1$, tako da se u limitu, u izrazu za molsku frakciju rastvorka, broj molova rastvorka može zanemariti u odnosu na broj molova rastvarača, tako da je:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{m_2 M_1}{M_2 m_1} \quad (8.19)$$

odnosno povišenje tačke ključanja je:

$$\Delta T_k = \frac{RT_k^{02}}{L_{\text{isp},m}} \cdot \frac{m_2 M_1}{M_2 m_1} \quad (8.20)$$

Ako se izrazi broj molova rastvarača u 1 000 g rastvarača, $n_1 = 1000/M_1$ i unese u gornji izraz za povišenje tačke ključanja, tada, imajući u vidu da je molalnost rastvora, m , jednaka broju molova rastvorka u 1 000g rastvarača, $m_2/1000M_2$, dobijamo da je:

$$\Delta T_k = \frac{RT_k^{02}}{L_{m,i}} \cdot \frac{n_2}{1000} \cdot M_1 = \frac{RT_k^{02} M_1}{L_{m,i}} \cdot m \quad (8.21)$$

gde se konstanta proporcionalnosti k_c naziva *ebulioskopskom konstantom* i data je izrazom:

$$k_c = \frac{RT_k^{02}}{L_{\text{isp},m}} M_1 \quad (8.22)$$

koji pokazuje da ova konstanta zavisi samo od osobina rastvarača odn. određena je njegovom tačkom ključanja T_k^0 , molarnom latentnom toplotom isparavanja $L_{\text{isp},m}$ i molarnom masom, M_1 . Iz gornjeg izraza se vidi da ebulioskopska konstanta predstavlja povišenje tačke ključanja rastvora jedinične koncentracije, pa se naziva i konstantom molalnog povišenja tačke ključanja. Kao što se vidi iz gornjeg izraza (8.21) povišenje tačke ključanja zavisi samo od količine rastvorene supstancije, a ni na koji način ne zavisi od njene prirode, tako da će različite supstancije pri istim koncentracijama davati ista povišenja tačke ključanja, naravno u granicama greške merenja i ispravnosti aproksimacija koje smo tokom izvođenja izraza za povišenje tačke ključanja uzeli u obzir.

8.1.3. Sniženje tačke mržnjenja

Druge posledica sniženja napona pare mistvora u odnosu na rastvarač u razblaženim rastvorima je da je tačka mržnjenja mistvora niža od tačke mržnjenja rastvarača. Ovo je očigledno sa slike koja pokazuje zavisnost napona pare tečnih rastvarača i rastvora i čvrstog rastvarača (jer po polaznoj pretpostavci u čvrstoj fazi učestvuje samo rastvarač) u funkciji temperature, u blizini njihovih tački mržnjenja (sl. 8.2). Kao što se vidi, temperatura pri kojoj su naponi pare tečno i čvrste faze jednaki se razlikuju za $\Delta T_f = T_f^0 - T_f$, gde je T_f^0 tačka mržnjenja (topljenja) rastvarača, a T_f tačka mržnjenja rastvora.

Pojavu da je sniženje tačke mržnjenja rastvora-raznerno njegovoj koncentraciji, zapazio je još Watson (R. Watson, 1771) čiju je generalizaciju izrazio Blagden (1778) kao Blagdenov zakon, a napredak u njenom izučavanju dao je Raul, dok se i Bekman (Beckman) bavio njenim preciznim eksperimentalnim merenjem.

Sličnim kvalitativnim tretmanom kao kod povišenja tačke ključanja, se može pokazati na osnovu približne paralelnosti krivih napona pare tečnih rastvora i rastvarača, da je odnos odsečaka DF (koji je proporcionalna relativnom sniženju napona pare rastvora u odnosu na rastvarač na tački mržnjenja rastvarača prema kosinatom naponu pare rastvarača) i odsečka ED (koji je proporcionalan sniženju tačke mržnjenja) konstantan, što znači da je sniženje tačke mržnjenja raznerno relativnom sniženju napona pare odnosno molskoj frakciji rastvorka. Teorijsko objašnjenje je međutim dao Van't Hof.

Polazi se od jednačine napona pare za čvrstu fazu:

$$\frac{d \ln p^s}{dT} = \frac{L_{\text{sub},m}}{RT^2} \quad (8.23)$$

gde je p^s napon pare čvrstog rastvarača, a $L_{\text{sub},m}$ njegova molarna toplota sublimacije. Ista jednačina se primenjuje i na tečnu fazu:

$$\frac{d \ln p^l}{dT} = \frac{L_{\text{vap},m}}{RT^2} \quad (8.24)$$

gde je p^l napon pare prehladene tečnosti, odnosno rastvarača, a $L_{\text{vap},m}$ njegova molarna toplota isparavanja. Ako se poslednja jednačina (8.24) oduzme od jednačine (8.23) dobija se:

$$\frac{d \ln(p^s/p^l)}{dT} = \frac{L_{\text{sub},m} - L_{\text{vap},m}}{RT^2} \quad (8.25)$$

Kako je na tački mržnjenja rastvor, napon pare čvrstog rastvarača jednak naponu pare rastvora (u stvari naponu pare rastvarača nad rastvorom), to je $p^c = p_1$, pa imamo da je:

$$\frac{d \ln(p_1 / p^c)}{dT} = \frac{L_{\text{top},m}}{RT^2} \quad (8.26)$$

gde je $L_{\text{top},m}$, molarna latentna toplota topljenja (jednaka razlici latentnih toplota sublimacije i isparavanja). Pošto je p^c napon pare prehlađenog čistog rastvarača (p_1^0), a p_1 napon pare rastvarača nad rastvorom na istoj temperaturi mržnjenja rastvora, to je prema Raulovom zakonu $p_1/p^c = x_1$, odakle je:

$$\frac{d \ln x_1}{dT} = \frac{L_{\text{top},m}}{RT^2} \quad (8.27)$$

Integracijom gornje jednačine od niže temperature mržnjenja rastvora T_m pri kojoj je molska frakcija rastvarača u rastvoru x_1 , do više temperature mržnjenja rastvarača T_0 pri kojoj je molska frakcija čistog rastvarača jednaka jedinici:

$$\int_{x_1}^1 d \ln x_1 = \frac{L_{\text{top},m}}{R} \int_{T_m}^{T_0} \frac{dT}{T^2} \quad (8.28)$$

dobijamo da je:

$$\ln x_1 = -\frac{L_{\text{top},m}}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (8.29)$$

odnosno kako je $x_1 = 1 - x_2$, to na isti način kao i u slučaju povišenja tačke ključanja, dolazimo do krajnjeg izraza za sniženje tačke mržnjenja:

$$\Delta T_m = \frac{RT_m^2}{L_{\text{top},m}} \cdot M_1 m = k_f m \quad (8.30)$$

gde je k_f *krioskopska konstanta* jednaka molalnom sniženju tačke mržnjenja:

$$k_f = \frac{RT_m^2}{L_{\text{top},m}} \cdot M_1 = \frac{RT_m^2}{L_{\text{top}}} \quad (8.31)$$

Kao što je pokazano, izraz za sniženje tačke mržnjenja (8.30) izveden je uz izvesne aproksimacije. Prvo je pretpostavljeno da se ponašanje čvrstog kao i iznad tačke faze) ponaša po zakonima idealnog gasnog stanja i da je njena zapremina mnogo veća od zapremine čvrste, odnosno tečne faze. Zatim smo pretpostavili da za rastvarač važi Raulov zakon. Pretpostavili smo takođe da je latentna toplota topljenja čvrstog rastvarača konstantna, odnosno da ne zavisi od temperature. Samo kod razblaženih rastvora se može $\ln(1-x_1)$ zameniti sa $-x_2$, a T_m sa T_m^0 . Pretpostavlja se da je rastvorak neisparljiv, da nije asosovan ni disosovan u rastvoru i da ne gradi jedinjenje sa rastvaračem, a da se samo rastvarač izdvaja kao čvrsta faza. Ispravnost svih aproksimacija i pretpostavki se najbolje može ispitati poređenjem eksperimentalnih merenja sa rezultatima dobijenim na osnovu teorijskih izvođenja. Eksperimentalna merenja su zaista pokazala da pri merenjima u razblaženim rastvorima, sniženje tačke mržnjenja je srazmerno molalitetu rastvora (jednačina 8.30). Krioskopska konstanta eksperimentalno određena iz merenja sniženja tačke mržnjenja za rastvor poznate molalnosti saglasna je sa teorijski izračunatom vrednošću na osnovu izraza 8.31 i ne zavisi od prirode rastvorene supstance.

Sličnim razmatranjem ravnoteže između čvrstog rastvarača i tečnog rastvora u kome je prisutan i rastvorak, na osnovu jednakosti hemijskih potencijala ove dve faze, dolazi se do istog krajnjeg izraza za sniženje tačke mržnjenja.

Ukoliko rastvorena supstanca disosuje u rastvoru tada se iz sniženja tačke mržnjenja može odrediti stepen disocijacije.

Pored primene sniženja tačke mržnjenja za određivanje molarne mase, na ovaj pojava se zasniva dejstvo antifriz. Najčešće korišćeni antifriz je glikol koji se meša sa vodom, tačka ključanja mu je 197°C , a tačka mržnjenja $-17,4^\circ\text{C}$. Njegov dodatak vodi snižava tačku mržnjenja i povećava tačku ključanja u odnosu na čistu vodu. Smeša sa vodom u odnosu 1:1 ima tačku mržnjenja oko -36°C . Mnoge ribe i insekti koji žive u polarnim predelima imaju u svojoj krvi veliku količinu glicerola koji se takođe meša sa vodom, a deluje kao prirodni antifriz sprečavajući mržnjenje krvi kod ovih riba.

8.1.4. Osmoza

8.1.4.1. Osmoza i osmotski pritisak

Osmoza takođe spada u koligativne osobine. To je pojava kojom su naučnici počeli da se bave još u XVIII veku (A. Nollet, 1748) ispitujući prolaz rastvarača kroz membranu životinjskog porekla u rastvor. Za opaženu pojavu Ditröse (Dutrochet) je uveo pojam endosmoza i egzooosmoza, ali je kasnije prefiks izostao. Stoga se danas pojava spontanog prolaska rastvarača kroz polupropustljivu membranu u rastvor, ili generalano prolaz rastvarača iz

$\Delta p = \frac{RT}{V} \ln \frac{p_2}{p_1} = \Delta \mu$

razblaženijeg u koncentrovaniji rastvor, kadbi su rastvori razdvojeni polupropustljivom membranom, naziva osmozom.

S obzirom da animalne membrane nisu bile potpuno propustljive samo za rastvarač a ne i za rastvorenu supstanciju, to se počelo sa ispitivanjem različitih veštačkih membrana. Kao najpogodnija se pokazala membrana bakkar(II)-heksacijanoferat(II) koju je prvi upotrebio M. Traube, a usavršio Fefer (W. Pfefer). Membrana je napravljena tako što su cilindrične gline posude napunjene 2% rastvorom kalijum-heksacijanoferat(II) i spuštene u rastvor 2% bakkar(II)-sulfata i tako ostavljene par dana dok se bakkar(II)-heksacijanoferat(II) nije nataložio u porama i tako stvorena polupropustljiva membrana. Ako se posuda koja je povezana sa živinim manometrom napuni rastvorom i zatvori, a zatim spusti u čist rastvarač, tada usled osmoze rastvarač prodire u rastvor kroz membranu stvarajući pritisak koji se meri manometrom. Ovaj pritisak kojim treba delovati na rastvor da bi se sprečio prolazak rastvarača u rastvor kroz polupropustljivu membranu naziva se osmotskim pritiskom. Ako pritisaci nisu suviše visoki, za njihovo merenje se može upotrebiti uska vertikalna cev koja prolazi kroz zatvarač posude sa membranom (sl.8.3). Hidrostatski pritisak stuba tečnosti koji nastaje usled povećane zapremine rastvora usled prodiranja rastvarača u rastvor odgovara osmotskom pritisku.

8.1.4.2. Van't Hofova jednačina i osmotski pritisak

Fefer se sistematski bavio merenjem osmotskog pritiska (Π) različitih supstancija i našao da on na određenoj temperaturi zavisi samo od koncentracije rastvora (C), odnosno srazmeran je koncentraciji. De Vries (H. de Vries) je ovo zapažanje proširio tvrdnjom da rastvori istih koncentracija na istim temperaturama imaju iste osmotske pritiske (izotonični rastvori). S druge strane Fefer je zaključio na osnovu svojih merenja da osmotski pritisak linearno raste sa temperaturom za svaki pojedini rastvor.

Mada Feferovi eksperimenti nisu bili savršeni, ipak su poslužili kao eksperimentalna osnova Van't Hofu za uočavanje analogije u ponašanju gasova u razblaženih rastvora. Naime zaključak o proporcionalnosti osmotskog pritiska sa koncentracijom razblaženog rastvora analogan je Bojll-Mariotovom zakonu za gasove. Koncentracija C u molovima po litru, odgovara recipročnoj vrednosti zapremine V jednog mola, tako da je:

$$\Pi V_m = const_1 \quad (8.32)$$

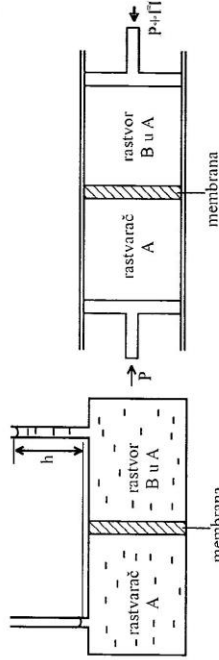
S druge strane, proporcionalnost osmotskog pritiska sa temperaturom znači da se Gej-Lisakov zakon može primeniti na razblažene rastvore, tako da je:

$$\Pi T = const_2 \quad (8.33)$$

Kombinovanjem ova dva izraza dolazi se do izraza:

$$\Pi V_m = const \cdot T \quad (8.34)$$

Van't Hof je pokazao da konstanta u gornjoj jednačini, odgovara vrednosti molarne gasne konstante R . Do ovog zaključka je došao percipirajući osmotski pritisak saharoze, i gasni pritisak vodonika pri istoj temperaturi i istim koncentracijama. Stega sledi da je jednačina 8.34 po obliku potpuno analogna sl.



Sl. 8.3 Sematski prikaz aparature za merenje osmotskog pritiska

Sl. 8.4 Ravnoteža pritiska pri osmozi

jednačinom idealnog gasnog stanja, i za razblažene rastvore ima oblik: $\Pi V_m = RT$; odnosno za n molova rastvorenih u zapremini V jednačinu je: $\Pi V = nRT$. Kako je n/V jednak koncentraciji rastvora C_M , to se opšta jednačina osmotskog pritiska razblaženih rastvora može izraziti u obliku:

$$\Pi = C_M RT \quad (8.35)$$

a naziva se Van't Hofovom jednačinom.

Do jednačine istog oblika može se doći termodinamički na sledeći način. Pretpostavimo da u posudi koja je podeljena polupropustljivom membranom, jedna polovina je ispunjena čistim rastvaračem, a druga rastvorom rastvorka u istom rastvaraču. Ako je pritisak na rastvarač P , tada je pritisak na rastvor $P + \Pi$ kada je sistem u ravnoteži (sl. 8.4). Posmatrani sistem će biti u ravnoteži kada je hemijski potencijal rastvarača isti u oba dela suda sa svake strane membrane. Hemijski potencijal rastvarača I sa leve strane membrane odgovara hemijskom potencijalu rastvarača na pritisku P , $\mu_1(x_1, P)$. Hemijski potencijal rastvarača u rastvoru, sa desne strane membrane je $\mu_1(x_1, P + \Pi)$ i manji je od hemijskog potencijala čistog rastvarača $\mu_1^0(P)$ zbog prisustva rastvorka koji dovodi do većeg stepena neuređenosti rastvora (entropijski efekat) čime je smanjena tendencija rastvarača da iz rastvora pređe u čist rastvarač:

$$\mu_1(x_1, P + \Pi) = \mu_1^0(P + \Pi) + RT \ln x_1 \quad (8.36)$$

S druge strane, zbog većeg pritiska koji u stanju ravnoteže deluje na rastvor, hemijski potencijal rastvarača u rastvoru je povećan prema jednačini:

$$\mu_1^0(P + \Pi) = \mu_1^0(P) + \int_P^{P+\Pi} V_m dP \quad (8.37)$$

gde je V_m molarna zapremina rastvarača. U stanju ravnoteže između rastvarača pri pritisku P i rastvora u kome je koncentracija rastvarača x_1 (manja od jedinice) i koji je pod pritiskom $P + \Pi$, hemijski potencijali rastvarača u čistom stanju (μ_1^0) i u rastvoru [$\mu_1(x_1, P + \Pi)$] moraju biti jednaki, tako da je:

$$\mu_1^0(P) = \mu_1^0(P) + RT \ln x_1 + \int_P^{P+\Pi} V_m dP. \quad (8.38)$$

Odatve dalje sledi da je:

$$-RT \ln x_1 = \int_P^{P+\Pi} V_m dP. \quad (8.39)$$

Ako se pretpostavi da je rastvor razblažen, tada se može uzeti da je $\ln x_1 = -\ln(1 - x_2) \approx -x_2$. Pored toga se može uzeti da osmotski pritisak nije suviše veliki pa je molarna zapremina rastvarača konstantna u relativno uskom intervalu pritisaka, tako da je:

$$RTx_2 = V_m \Pi. \quad (8.40)$$

Iz ovog izraza se vidi da osmotski pritisak zavisi od molske frakcije rastvorka, a ne i od njegove prirode, što potvrđuje da je to koligativna osobina. Za razblažene rastvore se može uzeti da je $x_2 \approx n_2/n_1$ i kako je proizvod iz broja molova rastvarača i molarne zapremine jednak ukupnoj zapremini rastvarača ($n_1 V_m = V_1$), odnosno za razblažene rastvore ukupnoj zapremini rastvora (V), tada je

$$\Pi = C_M RT \quad (8.41)$$

gde je C_M koncentracija rastvora (ranije molarna koncentracija). Ova jednačina važi za beskonačno razblažene rastvore neelektrolita. Jedno vreme je korišćena kao kriterijum za utvrđivanje idealnosti nekog rastvora. Njen analogni oblik sa jednačinom idealnog gasnog stanja kao i činjenica da osmotski pritisak idealnog rastvora ne zavisi ni od prirode rastvarača ni od prirode rastvorene supstancije, ukazuje na analogno ponašanje razblaženih rastvora neelektrolita sa gasovima u

idealnom gasnom stanju. Odstupanje nekog rastvora od idealnog ponašanja izražava se Van't Hofovim faktorom i :

$$\Pi V = iRT \quad (8.42)$$

Postojali su i drugi pokušaji da se Van't Hofova jednačina modifikuje tako da daje bolja slaganja sa merenim vrednostima za osmotski pritisak.

8.1.4.3. Polupropustljive membrane

Pojava osmoze je veoma značajna za funkcionisanje živih ćelija. Naime, zidovi biljnih i životinjskih ćelija, zidovi bakterija, krvni sudovi, različite opne, bešike i biljna tkiva predstavljaju prirodne polupropustljive membrane kroz koje se transportuju fluidi. Ove prirodne membrane imaju različite stepene permeabilnosti, različitih su debljina (reda nm) i različitih veličina pora (reda 10 nm). One su propustljive za vodu, CO₂, O₂ i N₂ kao i organske molekule (amino kiseline i glukoza), a nepropustljive su za proteine i polisaharide. Neorganske soli i disaharidi prolaze vrlo sporo kroz njih. Transport kroz ćelijske membrane složen je zbog prisustva različitih rastvoraka.

Pored prirodnih postoje i različite sintetičke membrane. Takve su celofanske membrane čija je glavna komponenta celuloza i poliestarske na bazi poliestarskih polietilena. Posebna grupa veštačkih membrana su jonoizmenjivačke membrane čija je struktura smolasta sa otvorima slična sunderima i sadrži kontinualnu mrežu vode. Primena ovih membrana je za dijalizu i kao ultrafiltera. Pored toga se koriste kao ambalažni materijal.

Polupropustljive membrane se mogu javiti kao čvrste (na primer bakar(II)-cijanoferrat(II) i celofan), kao tečne (npr. fenol za vodene rastvore) ili gasovite koje omogućavaju difuziju lakisparljivog rastvarača u gasnoj fazi. Stoga se polupropustljiva membrana može definisati kao bilo koja faza koja razdvaja dva rastvora različitih koncentracija, dozvoljavajući protok čistog rastvarača, a zadržavajući rastvorenu supstanciju. Idealno polupropustljive membrane ne postoje već se govori o više ili manje polupropustljivim membranama.