

## Systém kapalina + tuhá látka, která se v kapalině rozpouští

### Zředěné roztoky

Budeme předpokládat, že daná tuhá látka je netěkavá (nepřispívá k tenzi páry nad roztokem) a nerozpouští se v tuhém rozpouštědle. Rozpuštění takové tuhé látky (B) v rozpouštědle (A) vede ke zvýšení teploty varu roztoku  $T_v$  oproti čistému rozpouštědlu  $T_v^*$  (ebulioskopický efekt), ke snížení teploty tání roztoku  $T_t$  oproti rozpouštědlu  $T_t^*$  (kryoskopický efekt) a ke vzniku osmózy. Všechny tyto vlastnosti závisí pouze na počtu rozpuštěných částic a nikoliv na rozpuštěné látce jako takové. Souhrnně se tyto vlastnosti zředěných roztoků označují jako **koligativní vlastnosti (jevy, efekty)**.

Koligativní vlastnost:	Veličina, která ji kvantifikuje:
ebulioskopický efekt	$\Delta T_v = T_v - T_v^* > 0$
kryoskopický efekt	$\Delta T_t = T_t - T_t^* < 0$
osmóza	osmotický tlak $\pi$

Společnou příčinou všech koligativních vlastností je snížení chemického potenciálu rozpouštědla v roztoku oproti čistému rozpouštědlu. Pro chemický potenciál rozpouštědla v roztoku platí

$$\mu_A(l) = \mu_A^\circ(l) + RT \ln x_A,$$

přičemž standardní chemický potenciál rozpouštědla je totožný s chemickým potenciálem čistého rozpouštědla při standardním tlaku

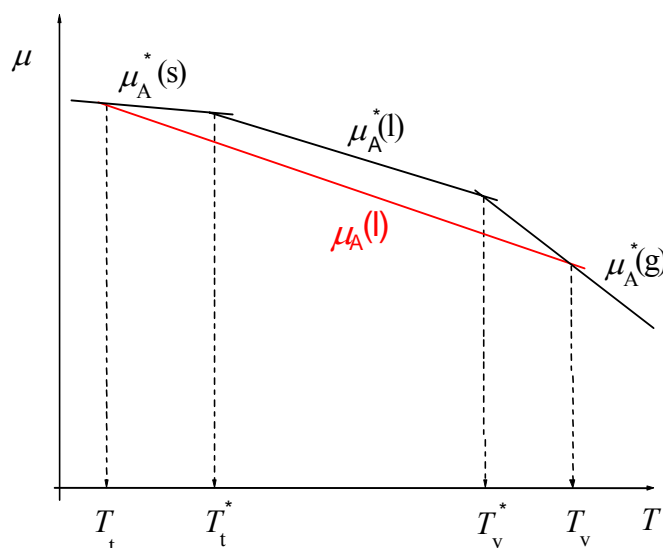
$$\mu_A^\circ(l) \equiv \mu_A^*(l).$$

Pro  $x_A < 1$ , tzn.  $\ln x_A < 0$ , tedy dostaneme

$$\mu_A(l) < \mu_A^*(l).$$

Schematicky si lze souvislost mezi snížením chemického potenciálu a zvýšením bodu varu, resp. snížením bodu tuhnutí ukázat na diagramu  $\mu$  vers.  $T$ .

## Schématické znázornění kryoskopického a ebullioskopického efektu



Chemický potenciál s rostoucí teplotou klesá,  
neboť

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m$$

Strmost tohoto poklesu vyplývá z relace

$$S_m(s) < S_m(l) < S_m(g).$$

## Kvantitativní popis ebullioskopického a kryoskopického efektu

### Ebullioskopický efekt

Odvození vychází z termodynamického popisu rovnováhy kapalně a plynné fáze, kdy pouze rozpouštědlo je přítomno v obou fázích. Tlak zvolíme konstantní, a to standardní.

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

$$\mu_A^*(g) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$$

$$\frac{\mu_A^*(g) - \mu_A^*(l)}{RT} = \ln x_A$$

$$\frac{\Delta_{\text{výp}} G_m(A)}{RT} = \ln x_A$$

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta_{\text{výp}} G_m(A)}{T} \right) = \frac{d \ln x_A}{dT}$$

$$-\frac{\Delta_{\text{výp}} H_m(A)}{RT^2} = \frac{d \ln x_A}{dT}$$

Separace proměnných

$$-\frac{\Delta_{\text{výp}} H_m(\text{A})}{RT^2} dT = d \ln x_A$$

Integrace v určitých mezích

$$\int_{T_v^*}^{T_v} -\frac{\Delta_{\text{výp}} H_m(\text{A})}{RT^2} dT = \int_0^{\ln x_A} d \ln x_A$$

Za předpokladu, že v daném teplotním intervalu výparná molární entalpie nezávisí na teplotě

$$\Delta_{\text{výp}} H_m(\text{A}) \neq f(T)$$

$$\frac{\Delta_{\text{výp}} H_m(\text{A})}{R} \left( \frac{1}{T_v} - \frac{1}{T_v^*} \right) = \ln x_A$$

$$\frac{\Delta_{\text{výp}} H_m(\text{A})}{R} \left( \frac{1}{T_v} - \frac{1}{T_v^*} \right) = \ln(1 - x_B)$$

Pro velmi zředěné roztoky využijeme přibližných vztahů

$$T_v T_v^* \cong T_v^{*2}, \quad \ln(1 - x_B) \cong -x_B, \quad x_B \cong c_{m,B} M_A$$

ke konečné úpravě na tvar

$$\Delta T_v = \frac{RT_v^{*2} M_A}{\underbrace{\Delta_{\text{výp}} H_m(\text{A})}_{K_e}} c_{m,B},$$

ve kterém  $K_e$  představuje ebulioskopickou konstantu daného rozpouštědla (zahrnuje pouze charakteristiky rozpouštědla). Zvýšení teploty varu velmi zředěných roztoků oproti čistému rozpouštědлу je tedy přímo úměrné molální koncentraci rozpuštěné látky, tedy počtu částic látky B.

Kryoskopický efekt

Při odvození postupujeme analogicky jako u ebulioskopického efektu.

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

$$\frac{\mu_A^*(s) - \mu_A^*(l)}{RT} = \ln x_A$$

$$\frac{-\Delta_{\text{tání}} G_m(A)}{RT} = \ln x_A$$

$$\frac{\Delta_{\text{tání}} H_m(A)}{RT^2} = \frac{d \ln x_A}{dT}$$

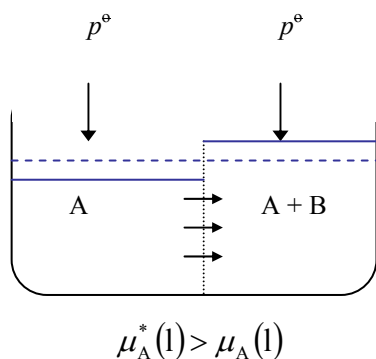
$$-\frac{\Delta_{\text{tání}} H_m(A)}{R} \left( \frac{1}{T_t} - \frac{1}{T_t^*} \right) = \ln x_A$$

$$-\Delta T_t = K_k c_{m,B} \quad K_k = \frac{RT_t^{*2} M_A}{\Delta_{\text{tání}} H_m(A)}$$

## Osmóza

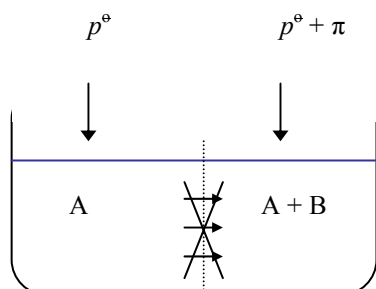
Osmóza je samovolné pronikání rozpouštědla do roztoku. Tendence rozpouštědla pronikat do roztoku opět vyplývá z nižší hodnoty chemického potenciálu rozpouštědla v roztoku oproti hodnotě chemického potenciálu čistého rozpouštědla (při stejné teplotě a tlaku).

### Schématické znázornění



Roztok a rozpouštědlo jsou od sebe odděleny semipermeabilní membránou, která je propustná pouze pro molekuly rozpouštědla. Toto uspořádání je nutné pro zamezení dalšího jevu – difúze, tedy samovolného pronikání rozpuštěných částic z roztoku do rozpouštědla. V důsledku osmózy se bude zvyšovat hladina roztoku a klesat hladina rozpouštědla. Hydrostatický tlak nakonec dalším samovolnému pronikání rozpouštědla do roztoku zamezí.

Osmóze lze tedy zabránit působením vyššího vnějšího tlaku. Tlak, o který musíme zvýšit vnější tlak působící na hladinu roztoku, abychom právě zabránili osmóze, se nazývá osmotický tlak  $\pi$ .



Působením tlaku  $p^\circ + \pi$  na hladinu roztoku dojde k „vynucené rovnováze“ vyjádřené rovnicí

$$\mu_A^*(l, p^\circ) = \mu_A(l, p^\circ + \pi)$$

Vliv tlaku na složky v kapalně fázi zahrneme do hodnoty chemického potenciálu čisté složky.

Pro rozpouštědlo A platí

$$\mu_A(l, p^\circ + \pi) = \mu_A^*(l, p^\circ + \pi) + RT \ln x_A .$$

Závislost chemického potenciálu čistého rozpouštědla na tlaku je dána vztahem

$$\left( \frac{\partial \mu_A^*(l)}{\partial p} \right)_T = V_{m,A} .$$

Tuto diferenciální rovnici řešíme za předpokladu nestlačitelnosti kapalného rozpouštědla

$$\int_{\mu_A^*(l, p^\circ)}^{\mu_A^*(l, p^\circ + \pi)} d\mu_A^*(l) = V_{m,A} \int_{p^\circ}^{p^\circ + \pi} dp$$

$$\mu_A^*(l, p^\circ + \pi) - \mu_A^*(l, p^\circ) = V_{m,A} \pi$$

Po dosazení do „rovnice vynucené rovnováhy“ dostaneme

$$\mu_A^*(l, p^\circ) = \mu_A^*(l, p^\circ) + V_{m,A} \pi + RT \ln x_A$$

a odtud

$$\pi = -\frac{RT}{V_{m,A}} \ln(1 - x_B) .$$

Analogicky jako u ebullioskopického a kryoskopického efektu využijeme přibližných vztahů

$$\ln(1 - x_B) \cong -x_B, \quad \frac{x_B}{V_{m,A}} \cong c_B ,$$

ke konečné úpravě na tvar

$$\pi = RTc_B ,$$

kde  $c_B$  je molární koncentrace rozpuštěné látky ovšem v jednotkách  $\text{mol m}^{-3}$ .

Vztahy pro  $\Delta T_v$ ,  $\Delta T_t$  a  $\pi$  jsou přibližné a platí pouze pro zředěné roztoky. Nicméně z nich vyplývá, že nezávisí na vlastnostech rozpuštěné látky, neboť neobsahují žádnou jejich charakteristiku. Konstanty - ebullioskopická a kryoskopická - zahrnují pouze charakteristiky rozpouštědla. Odvozené vztahy umožňují tedy přibližný výpočet těchto konstant, jinak se jejich hodnoty stanovují experimentálně. Koligativních vlastností roztoků se využívá ke stanovení molárních hmotností rozpuštěných látek. Příslušné metody se nazývají ebullioskopie, kryoskopie a osmometrie.

## Využití koligativních vlastností ke stanovení molární hmotnosti rozpuštěné látky

Princip si ukážeme např. pro kryoskopický efekt

$$-\Delta T_t = K_k c_{m,B}$$

$$-\Delta T_t = K_k \frac{m_B}{M_B m_A}$$

Připravíme-li roztok o známé hmotnosti rozpuštěné látky  $m_B$  a rozpouštědla  $m_A$ , experimentálně určíme teplotu tání tohoto roztoku i čistého rozpouštědla, v tabulkách vyhledáme kryoskopickou konstantu rozpouštědla, zbývá v předchozím vztahu jediná neznámá - molární hmotnost rozpuštěné látky  $M_B$ .

### **„Anomálie“ koligativních vlastností**

Van't Hoff zjistil, že roztoky některých látek vykazují vyšší hodnotu  $\Delta T_v$ ,  $-\Delta T_t$  a  $\pi$  než podle příslušných vztahů odpovídá jejich koncentraci. Do těchto vztahů proto zavedl empirický korekční faktor  $i$  (označuje se jako van't Hoffův korekční koeficient). Tuto „anomálii“ vykazují roztoky solí, kyselin a zásad. Nejedná se o anomálii. Tyto látky – elektrolyty – v roztoku disociují, tzn. že počet částic v roztoku je vyšší než je počet molekul odpovídající chemickému vzorci. Např. každá formální molekula  $K_2SO_4$  v roztoku disociuje na dva draselné kationty a jeden síranový anion  $\Rightarrow$  v roztoku je třikrát větší počet částic a tomu odpovídá třikrát vyšší koligativní efekt. Pro silné elektrolyty nabývá koeficient  $i$  hodnot malých celých čísel, u slabých elektrolytů, které v závislosti na koncentraci disociují pouze zčásti, hodnota  $i$  je necelistedvé číslo a souvisí se stupněm disociace.