

RASTVORI

DISPERZNI SISTEMI

- Nastaju dispergovanjem (ravnomernim raspodeljivanjem) jedne supstance u drugoj.
- Sastoje se od dve komponente:
 - ❖ rastvorene supstance (dispergovana faza, rastvorak)
 - ❖ rastvarača (disperziono sredstvo) → supstanca koja je u višku
- Prema veličini čestica rastvorene supstance, disperzni sistemi se dele na:
 - ❖ homogene – pravi rastvori (veličina čestica < 1 nm)
 - koloidni rastvori (veličina čestica 1–100 nm)
 - ❖ heterogene (veličina čestica > 100 nm)

RASTVORI

DISPERZNI SISTEMI

- Homogeni disperzni sistemi = rastvori = homogene smeše:
 - ❖ tečno – čvrsto (rastvori čvrstih supstanci u tečnostima)
 - ❖ tečno – tečno (rastvori tečnosti u tečnostima)
 - ❖ tečno – gas (rastvori gasova u tečnostima)
 - ❖ čvrsto – čvrsto (čvrsti rastvori)
- Heterogeni disperzni sistemi = heterogene smeše:
 - ❖ suspenzije – čvrsta supstanca dispergovana u tečnoj
 - ❖ emulzije – tečnosti koje se ne mešaju

RASTVORI

RASTVORI ČVRSTIH SUPSTANCI U TEČNOSTIMA

- Rastvorljivost čvrste supstance u nekom rastvaraču zavisi od:
 - ❖ prirode čvrste rastvorene supstance i rastvarača
 - ❖ temperature
- Priroda supstanci (tip veze, polarnost) određuje tip međumolekulske interakcije između rastvorene supstance i rastvarača.

Čvrsta supstanca	Rastvarač	Tip interakcije	Rastvorljivost	Primer
kovalentna	nepolaran	ind. dipol-ind. dipol	velika	I ₂ u C ₆ H ₆
nepolarna	polaran	ind.dipol-dipol	mala	I ₂ u H ₂ O
kovalentna	nepolaran	dipol-ind. dipol	mala	glukoza u C ₆ H ₆
polarna	polaran	dipol-dipol	velika	glukoza u H ₂ O
jonska	nepolaran	jon-ind. dipol	mala	NaCl u C ₆ H ₆
	polaran	jon-dipol	velika	NaCl u H ₂ O



slično se u sličnom rastvara

RASTVORI

RASTVORI ČVRSTIH SUPSTANCI U TEČNOSTIMA

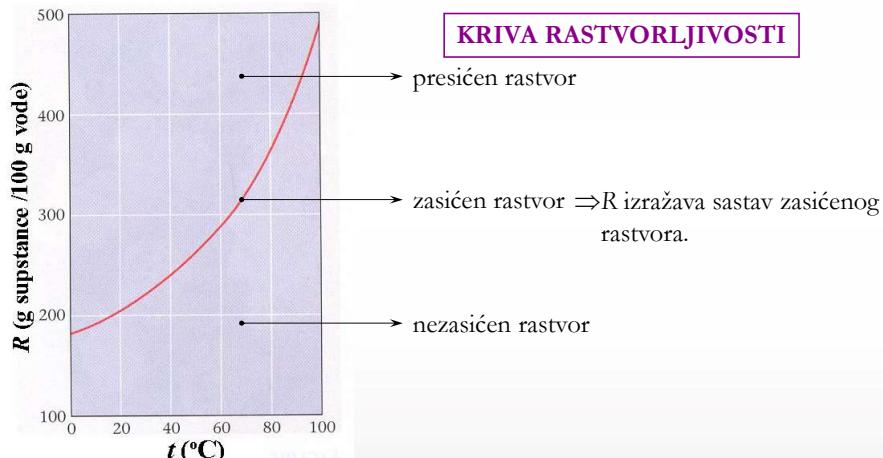
- Rastvorljivost čvrste supstance u rastvaraču (vodi) se izražava pomoću **KOEFICIJENTA RASTVORLJIVOSTI (*R*)**, koji predstavlja maksimalnu masu supstance koja može da se rastvori u 100 g vode na datoј temperaturi.

$$R = \frac{m(\text{supstancje})}{m(\text{H}_2\text{O})} \cdot 100$$

- Bezdimenziona veličina.
- $R (\text{AgNO}_3, 50^\circ\text{C}) = 405,1 \Rightarrow$ u 100 g vode na 50°C može maksimalno da se rastvori 405,1 g AgNO₃.
- Dijagram zavisnosti koeficijenta rastvorljivosti od temperature naziva se **KRIVA RASTVORLJIVOSTI**.

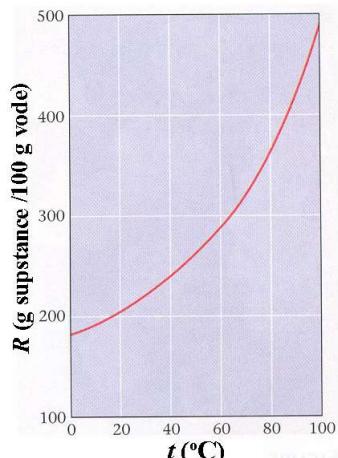
RASTVORI

RASTVORI ČVRSTIH SUPSTANCI U TEČNOSTIMA



RASTVORI

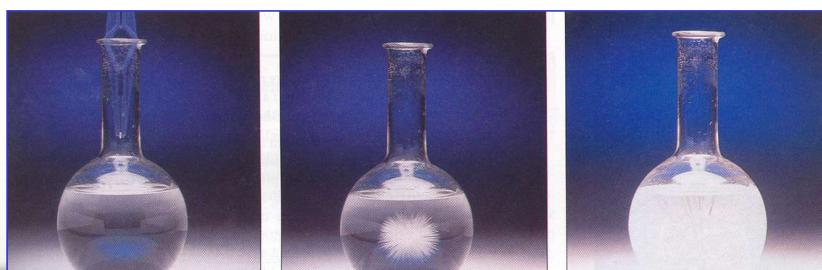
RASTVORI ČVRSTIH SUPSTANCI U TEČNOSTIMA



RASTVORI

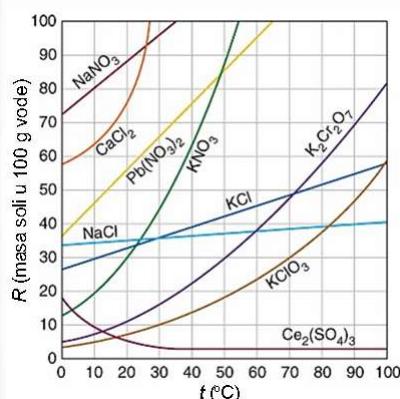
RASTVORI ČVRSTIH SUPSTANCI U TEČNOSTIMA

- Ako zasićen rastvor sadrži **maksimalnu** masu supstance koja može da se rastvori u određenoj masi rastvarača na datoj t , kako presičen rastvor sadrži više?
- Dobija se naglim promenama t , čime se ne dozvoljava postizanje stabilnog stanja → presičen rastvor je termodinamički nestabilan.
- Kada se u presičen rastvor doda „klica”, dolazi do kristalizacije viška rastvorene supstance i prelaska u stabilno stanje → zasićen rastvor.



RASTVORI

RASTVORI ČVRSTIH SUPSTANCI U TEČNOSTIMA

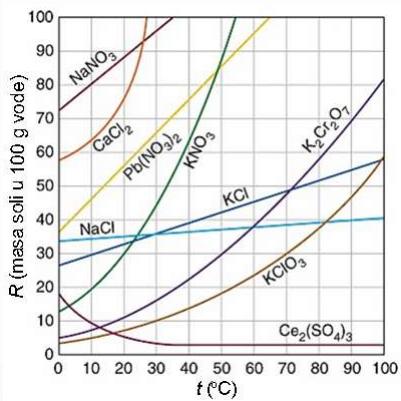


KRIVE RASTVORLJIVOSTI

- U većini slučajeva rastvorljivost raste sa porastom temperature.
- Uticaj t na rastvorljivost neke supstance zavisi od topotnog efekta rastvaranja te supstance ($\Delta_{\text{sol}}H$).
- Topotni efekat rastvaranja supstance u rastvaraču može biti:
 - ❖ endoterman ($\Delta_{\text{sol}}H > 0$, t opada)
 - ❖ egzoterman ($\Delta_{\text{sol}}H < 0$, t raste)

RASTVORI

RASTVORI ČVRSTIH SUPSTANCI U TEČNOSTIMA



- Le Šatelijeov princip:
 - kada se na sistem u dinamičkoj ravnoteži izvrši spoljašnji uticaj promenom nekog od faktora ravnoteže (c, p, t, \dots) doći će do pomeranja ravnoteže u smeru suprotstavljanja spoljašnjem uticaju.
 - (ili) sistem u ravnoteži teži da se suprotstavi nametnutoj promeni.
- Kada je proces rastvaranja endoterman (toplota se apsorbuje, sistem se hlađi), rastvorljivost se povećava zagrevanjem.
- Kada je proces rastvaranja egzoterman (toplota se oslobađa, sistem se greje), rastvorljivost se povećava hlađenjem.

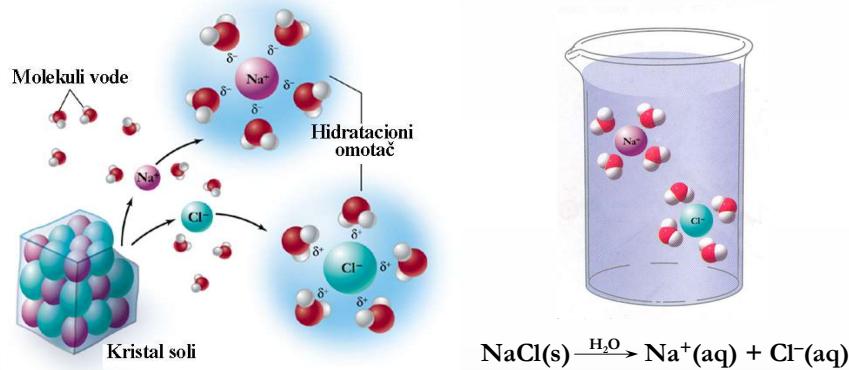
RASTVORI

RASTVORI ČVRSTIH SUPSTANCI U TEČNOSTIMA

- Pri rastvaranju čvrstih jonskih jedinjenja u vodi odigravaju se dva procesa:
 - razaranje kristalne rešetke ($\Delta_c H > 0$)
 - hidratacija jona ($\Delta_{\text{hid}} H < 0$)
- Toplotni efekat rastvaranja jonskog jedinjenja u vodi:
 - $\Delta_{\text{sol}} H = \Delta_c H + \Delta_{\text{hid}} H \rightarrow$ Hesov zakon
- $E_c \ll 0 \Rightarrow \Delta_c H \gg 0$.
- Entalpije rastvaranja su relativno male po absolutnoj vrednosti $\Rightarrow \Delta_{\text{hid}} H \ll 0$.

RASTVORI

RASTVORI ČVRSTIH SUPSTANCI U TEČNOSTIMA



RASTVARANJE SOLI U VODI

- razaranje kristalne rešetke i hidratacija jona (okruživanje molekulima vode).

RASTVORI

RASTVORI ČVRSTIH SUPSTANCI U TEČNOSTIMA

- Kristalohidrat i odgovarajuća anhidrovana so po pravilu imaju toplotne efekte rastvaranja suprotnog znaka (npr. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i CuSO_4):
 - $\Delta_{\text{sol}}H(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) > 0$
 - $\Delta_{\text{sol}}H(\text{CuSO}_4) < 0$
$$\boxed{\Delta_{\text{sol}}H = \Delta_cH + \Delta_{\text{hid}}H}$$
- Pri rastvaranju kristalohidrata:
 - $|\Delta_cH| > |\Delta_{\text{hid}}H|$
 - proces hidratacije je manje izražen jer je deo jona u rešetki delimično hidratisan u prisustvu kristalne vode
 - kristalna rešetka je znatno stabilnija
- Pri rastvaranju anhidrovane soli:
 - $|\Delta_{\text{hid}}H| > |\Delta_cH|$
 - proces hidratacije je znatno izraženiji

RASTVORI

RASTVORI TEČNOSTI U TEČNOSTIMA

- Rastvaranje jedne tečnosti u drugoj zavisi od prirode supstanci, tj. tipa međumolekulskih interakcija.

Tečnost	Rastvarač	Tip interakcije	Rastvorljivost	Primer
nepolarna	nepolaran	ind. dipol-ind. dipol	velika	CCl ₄ u C ₆ H ₆
	polaran	ind.dipol-dipol	mala	CCl ₄ u H ₂ O
polarna	nepolaran	dipol-ind. dipol	mala	CH ₃ OH u C ₆ H ₆
	polaran	dipol-dipol	velika	CH ₃ OH u H ₂ O

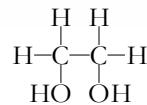
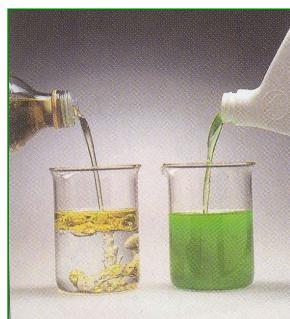


slično se u sličnom rastvara

RASTVORI

RASTVORI TEČNOSTI U TEČNOSTIMA

- Ulje i voda se ne mešaju (ne rastvaraju).
- Etilen-glikol i voda se mešaju (rastvaraju).



- Etilen-glikol, metanol, etanol se potpuno rastvaraju u vodi (potpuno su mešljivi)
→ dominiraju vodonične veze.

RASTVORI

RASTVORI TEČNOSTI U TEČNOSTIMA

- Rastvorljivost alkohola u vodi opada sa porastom molarne mase, jer polarna –OH grupa predstavlja sve manji deo molekula, a nepolarni ugljovodonični deo postaje sve veći.

Alkohol	Formula	Rastvorljivost (g supstance/dm ³ H ₂ O)
metanol	CH ₃ OH	potpuno rastvoran
etanol	CH ₃ CH ₂ OH	potpuno rastvoran
propanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	potpuno rastvoran
butanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	74
pentanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	27
heksanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	6,0
heptanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	1,7

RASTVORI

RASTVORI TEČNOSTI U TEČNOSTIMA

- Iznad tečnosti postoji odgovarajuća gasovita faza (para) koja je u ravnoteži sa tečnošću.
 $\text{tečnost} \rightleftharpoons \text{para}$
- U stanju dinamičke ravnoteže izjednačene su brzine isparavanja i kondenzacije tečnosti.
- Pritisak gasovite faze → **napon pare**.

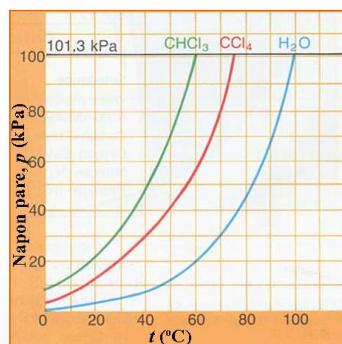


Dinamička ravnoteža
broma u tečnom i
gasovitom stanju.

RASTVORI

RASTVORI TEČNOSTI U TEČNOSTIMA

- Napon pare tečnosti (p) zavisi od temperature, tj. raste sa povećanjem t .
- Temperatura ključanja (t_b) je temperatura na kojoj se napon pare izjednači sa atmosferskim pritiskom.
- Standardna t_b vode iznosi $100\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow t$ na kojoj napon vodene pare iznosi 101325 Pa .
- Ako se snizi pritisak moguće je sniziti t_b tečnosti → destilacija na sniženom pritisku ili vakuum destilacija → za tečnosti koje imaju visoku t_b ili se razlažu na visokim t .



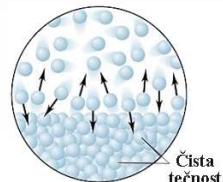
RASTVORI

RASTVORI TEČNOSTI U TEČNOSTIMA

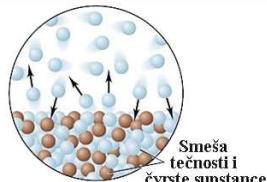
- Idealni rastvor – rastvor jedne tečnosti u drugoj u kojem je tip međumolekulske interakcije između molekula dve tečnosti sličan interakcijama između molekula u pojedinačnim tečnostima (npr. smeša, tj. rastvor n -heptana u n -heksanu).
- Za idealne rastvore važe Raulovi zakoni (ima ih četiri).
- Raulov zakon:
 - ♦ pri mešanju tečnosti dolazi do sniženja napona pare komponenata, a napon pare svake tečnosti u smeši proporcionalan je njenom molskom udelu u rastvoru.
$$p(A) = x(A) p^{\circ}(A)$$
where:
 - $p(A)$ = napon pare tečnosti u smeši
 - $x(A)$ = molekulski udio A u rastvoru
 - $p^{\circ}(A)$ = standardni napon pare čiste tečnosti A

RASTVORI

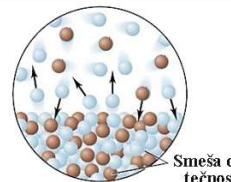
RASTVORI TEČNOSTI U TEČNOSTIMA



$$p(A) = p^o(A)$$



$$p(A) = x(A) p^o(A)$$



$$p(A) = x(A) p^o(A)$$

$$p(B) = x(B) p^o(B)$$

$p_{sm} = p(A)$
(čvrsta supstanca je neisparljiva → ne utiče na napon pare)

$p_{sm} = p(A) + p(B)$
(obe komponente utiču na napon pare)

- Ukupan napon pare iznad rastvora (p_{sm}) jednak je zbiru napona pare svake komponente.

RASTVORI

PRIMERI

- Izračunati napon pare iznad 20 mas.% vodenog rastvora glukoze ($C_6H_{12}O_6$) na 23 °C. Napon pare čiste vode na 23 °C iznosi 2,809 kPa.

$$p = x(H_2O) p^o(H_2O) \quad \text{glukoza je neisparljiva → ne utiče na napon pare}$$

$$x(H_2O) = \frac{n(H_2O)}{n(H_2O) + n(C_6H_{12}O_6)} = \frac{4,44 \text{ mol}}{4,44 \text{ mol} + 0,11 \text{ mol}} = 0,97$$

$$n(H_2O) = \frac{m}{M} = \frac{80 \text{ g}}{18,02 \text{ g mol}^{-1}} = 4,44 \text{ mol}$$

$$n(C_6H_{12}O_6) = \frac{m}{M} = \frac{20 \text{ g}}{180,2 \text{ g mol}^{-1}} = 0,11 \text{ mol}$$

$$p = x(H_2O) p^o(H_2O) = 0,97 \cdot 2,809 \text{ kPa} = 2,72 \text{ kPa}$$

RASTVORI

RASTVORI GASOVA U TEČNOSTIMA

- Rastvorljivost gasova u tečnostima zavisi od:
 - ❖ prirode rastvarača i gasa
 - ❖ temperature
 - ❖ pritiska

Gas	Rastvarač	Tip interakcije	Rastvorljivost	Primer
nepolaran	nepolaran	ind. dipol-ind. dipol	mala	H ₂ u C ₆ H ₆
	polaran	ind.dipol-dipol	mala	H ₂ u H ₂ O
polaran	nepolaran	dipol-ind. dipol	mala	NH ₃ u C ₆ H ₆
	polaran	dipol-dipol	velika	NH ₃ u H ₂ O

- Rastvorljivost nepolarnih i plemenitih gasova u tečnostima (nepolarnim i polarnim) je mala.

RASTVORI

RASTVORI GASOVA U TEČNOSTIMA

- Rastvorljivost nepolarnih i plemenitih gasova raste sa porastom molarne mase zbog veće polarizabilnosti molekula.

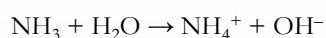
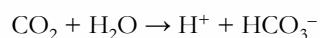
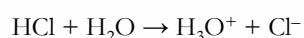
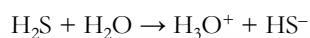
Gas	Molarna masa (g mol ⁻¹)	Rastvorljivost (g/100 g rastvarača)	
		voda	benzen
He	4,00	1,68·10 ⁻⁴	3,36·10 ⁻⁴
H ₂	2,016	1,92·10 ⁻⁴	6,72·10 ⁻⁴
N ₂	28,02	2,94·10 ⁻³	20,58·10 ⁻³
O ₂	32,00	6,95·10 ⁻³	69,50·10 ⁻³
Ar	39,95	1,01·10 ⁻²	4,04·10 ⁻²

Rastvorljivost nepolarnih i plemenitih gasova (na 0 °C i 101 kPa).

RASTVORI

RASTVORI GASOVA U TEČNOSTIMA

- Rastvorljivost polarnih gasova u nepolarnim i polarnim rastvaračima je očekivana (slično se u sličnom rastvara).
- Neki polarni gasovi se neočekivano dobro rastvaraju u vodi → H₂S, HCl, HF, CO₂, NH₃, itd.
 - ❖ pored dipol-dipol interakcija, dolazi do hemijskih reakcija:



RASTVORI

RASTVORI GASOVA U TEČNOSTIMA

- Velika rastvorljivost NH₃ u poređenju sa SO₂ (gas iste polarnosti) → zbog prisustva vodoničnih veza.

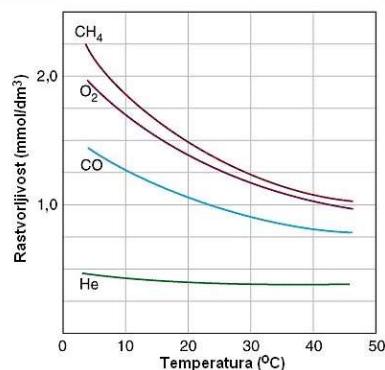
Gas	Rastvorljivost (g/100 g vode)
NH ₃	89,5
SO ₂	0,7066
CO	0,0044

Rastvorljivost polarnih
gasova u vodi
(na 0 °C i 101 kPa).

RASTVORI

RASTVORI GASOVA U TEČNOSTIMA

- Rastvorljivost gasova u tečnostima opada sa povećanjem temperature.

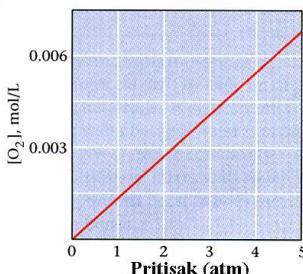


- Pri zagrevanju, molekuli gase mogu lakše da savladaju međumolekulske privlačne sile u rastvoru.
- Za većinu gasova, rastvaranje u tečnosti je egzoterman proces → pri solvataciji (hidrataciji) molekula gase toplota se oslobađa.
$$\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{aq}) \quad \Delta_{\text{sol}}H < 0$$
- Kada je proces rastvaranja egzoterman (toplota se oslobađa, sistem se greje), zagrevanjem se rastvorljivost smanjuje.

RASTVORI

RASTVORI GASOVA U TEČNOSTIMA

- Rastvorljivost gasova u tečnostima raste sa povećanjem pritiska.



- Henrijev zakon:
 - molski udio gase u rastvoru (x) je proporcionalan parcijalnom pritisku gase iznad rastvora (p), na konstantnoj t
 - $x = Kp$ (K – Henrijeva konstanta)
 - važi za male pritiske
 - ne važi za jako rastvorljive gasove i visoke pritiske

RASTVORI

RASTVORI GASOVA U TEČNOSTIMA

- Primena uticaja pritiska na rastvorljivost gasova u tečnostima:
 - ❖ flaširanje gaziranih pića – u prisustvu CO₂ na pritisku i do 4 atm; kada se boca otvori i pritisak opadne na 1 atm, rastvorljivost naglo opada i mehurići CO₂ izlaze iz rastvora.
- Posledica uticaja pritiska na rastvorljivost gasova u tečnostima:
 - ❖ kesonska bolest – kada se brzo izroni sa većih dubina (visok p) na površinu (nizak p), naglo se smanji rastvorljivost gasova u krvi, pa mehurići gasa ometaju normalnu cirkulaciju; opasnost od dekompresije se smanjuje korišćenjem smeše He/O₂ umesto vazduha, jer He manje rastvorljiv od N₂.



RASTVORI

NAČINI IZRAŽAVANJA SASTAVA RASTVORA

- Maseni udeo:

$$w = \frac{m(\text{supstance})}{m(\text{smeše})} = \frac{m(\text{supstance})}{m(\text{rastvora})}$$

$$\text{u procentima} \rightarrow w = \frac{m(\text{supstance})}{m(\text{rastvora})} \cdot 100 \quad (\text{mas.}\%)$$

ppm → parts per million → µg/g → µg/ml

ppb → parts per billion → ng/g → ng/ml

RASTVORI

NAČINI IZRAŽAVANJA SASTAVA RASTVORA

- (Količinska) koncentracija – molaritet:

$$c = \frac{n(\text{supstance})}{V(\text{rastvora})} \quad (\text{mol dm}^{-3})$$

$$1 \text{ mol dm}^{-3} = 1\text{M rastvor}$$

- Molalitet:

$$m = \frac{n(\text{supstance})}{m(\text{rastvarača})} \quad (\text{mol kg}^{-1})$$

RASTVORI

PRIMERI

- Izračunati zapreminu rastvora natrijum-hidroksida koncentracije $6,0 \text{ mol dm}^{-3}$ koja je potrebna za pripremu 250 cm^3 rastvora koncentracije $0,75 \text{ mol dm}^{-3}$.

$$c_1 = \frac{n(\text{NaOH})}{V_1} \Rightarrow n(\text{NaOH}) = \text{const.} = c_1 V_1 \\ = 0,75 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 250 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 0,188 \text{ mol}$$

$$c_2 = \frac{n(\text{NaOH})}{V_2} \Rightarrow V_2 = \frac{n(\text{NaOH})}{c_2} = \frac{0,188 \text{ mol}}{6,0 \text{ mol dm}^{-3}} = 0,031 \text{ dm}^3 = 31 \text{ cm}^3$$