

RASTVORI



RASTVORI

Homogeni sistemi:

- elementi,
- jedinjenja,
- **rastvori (homogene smeše, disperzni sistemi).**

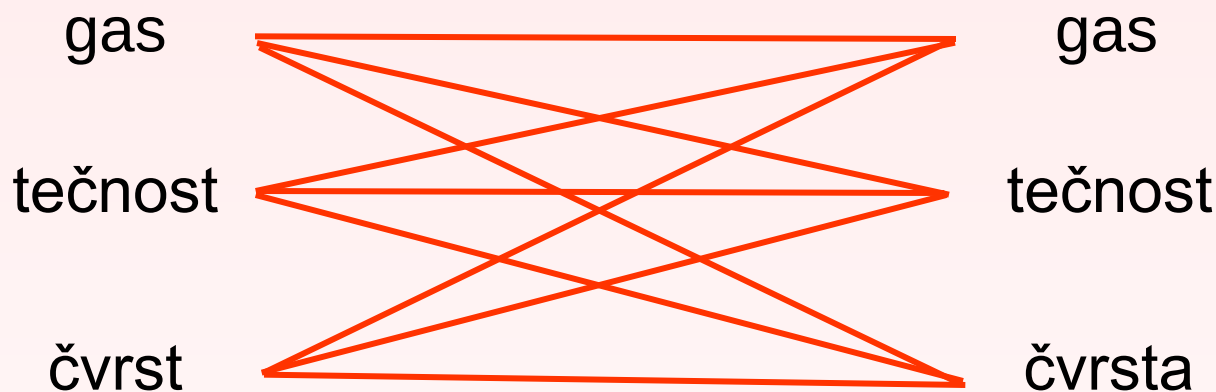
Arenijus: „*Rastvori ispunjavaju okeane i teku u našim venama*”

RASTVARAČ

(disperzno sredstvo)

RASTVORENA SUPSTANCA

(disperzna faza, rastvorak)



Dve kombinacije ne daju rastvor! Koje?
(gas-tečnost i gas-čvrsta)

Šta je rastvarač, a šta rastvorena supstanca?

Po definiciji rastvarač je supstanca koje ima u višku.

Rastvor = homogena smeša

Rastvor = tečnost – čvrsto (tečnost, gas)

Rastvor = voda – čvrsto (tečnost, gas)

Čvrsti rastvori
imaju sve veći
značaj!

SLIČNO SE RASTVARA U SLIČNOM!

neorganske supstance – neorganski rastvarači (**prvo voda!**)

organske supstance – organski rastvarači

Misli se na: **tip veze**, **polarnost supstanci** i **međumolekulske sile**

Ako se izuzmu jonska jedinjenja, pri rastvaranju se raskidaju i
nastaju međumolekulske veze, a proces rastvaranja
supstance A u B (ili obrnuto), može da se prikaže na sledeći
način:



Što su međumolekulske sile u A i B međusobno sličnije po
jačini, to je veća šansa za dobru rastvorljivost (ili mešljivost).

primeri:

tip interakcije

rastvorljivost

voda i metanol,
voda i etanol
(CH₃OH, C₂H₅OH)

dipol-dipol + H-veze

odlična,
potpuno
mešljivi

voda i propanol,
butanol, pentanol ...
(C₃H₇OH, C₄H₉OH)

dipol-slabiji dipol
+ H-veze

lošija,
postepeno
opada

voda i benzen
(C₆H₆)

dipol-indukovani dipol

nema je

Značaj vode za rastvaranje jonskih jedinjenja:

$$F = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Z_+ Z_- e^2}{r^2} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0} \frac{Z_+ Z_- e^2}{r^2}$$

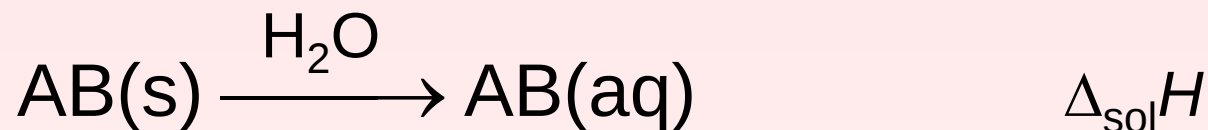
$$\epsilon_r(\text{H}_2\text{O}) \approx 80$$

$$\epsilon \nearrow \Rightarrow F \searrow$$

Međusobno privlačenje jona u vodenom rastvoru je 80
puta slabije nego u kristalnoj rešetki!!!

PROCES RASTVARANJA

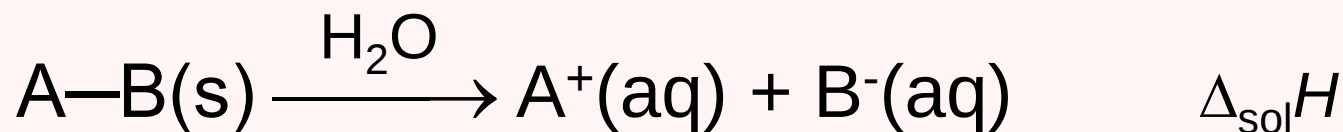
- tipična kovalentna jedinjenja:



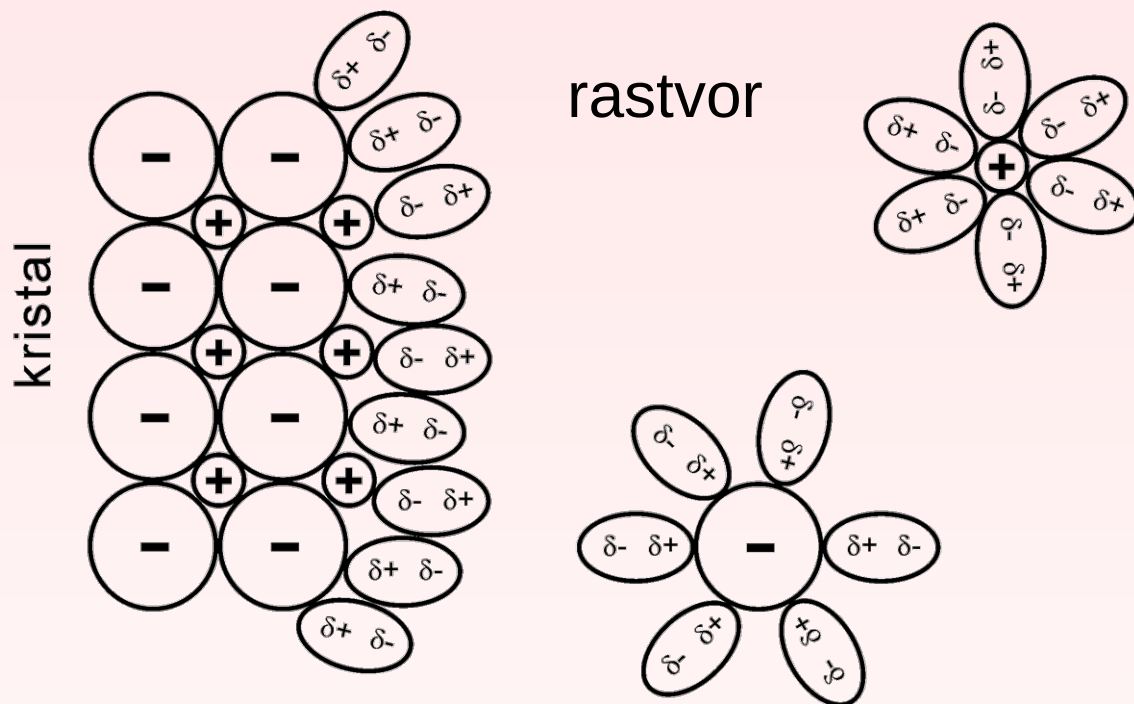
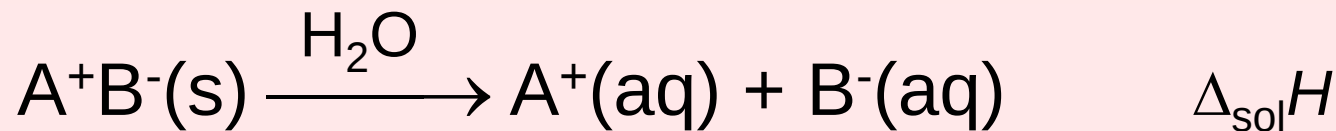
PROMENA ENTALPIJE RASTVARANJA (TOPLITNI EFEKAT RASTVARANJA)

Supstance u rastvoru su uvek hidratizane (solvatisane)!

- neka kovalentna polarna jedinjenja – **jonizacija**
(govorićemo o tome kasnije):



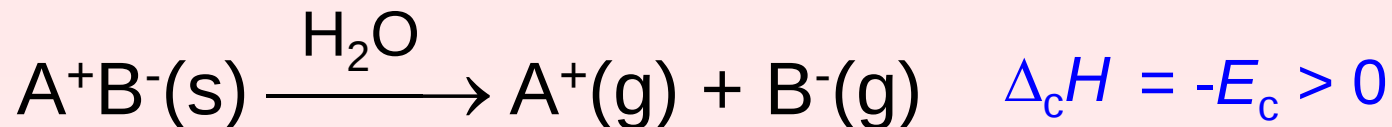
- jonska jedinjenja – **disocijacija**:



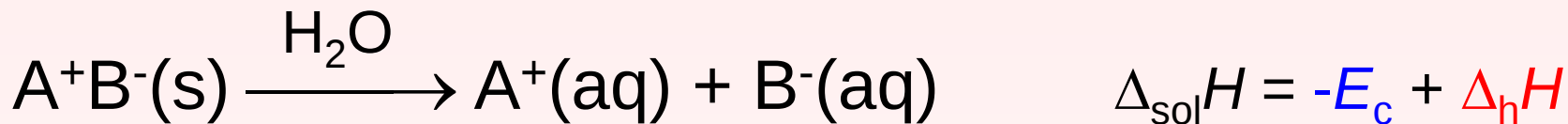
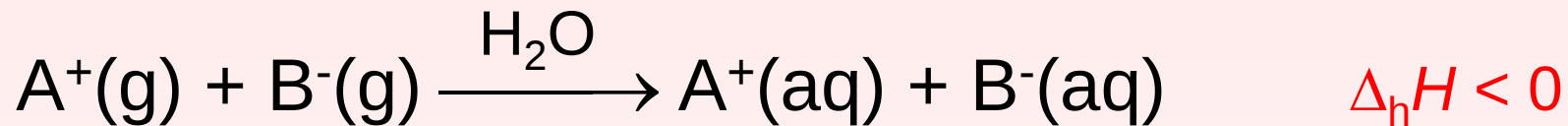
Većina katjona i anjona okružena je u proseku sa šest molekula vode.

Rastvaranje se sastoji od **dva procesa** koji se odigravaju istovremeno – iskoristićemo Hesov zakon (**ponovo!**).

I RAZARANJE KRISTALNE REŠETKE



II HIDRATACIJA (SOLVATACIJA)



Da je $E_c \ll 0$ znamo iz priče o jonskim jedinjenjima, pa sledi da je $\Delta_c H \gg 0$. Pošto su entalpije rastvaranja relativno male po apsolutnoj vrednosti, sledi da mora biti i $\Delta_h H \ll 0$.

Dokaz je postojanje kristalohidrata, soli koje sadrže vodu u čvrstom stanju, na primer: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ itd.

Pri pravljenju rastvora primečujemo **zagrevanje** ili **hlađenje** rastvora, pri čemu se ukupni toplotni efekat zove promena entalpije rastvaranja, $\Delta_{\text{sol}}H$.

REZIME:

$$\Delta_{\text{sol}}H = \Delta_{\text{c}}H + \Delta_{\text{h}}H \begin{matrix} < \\ > \end{matrix} 0$$

$$|\Delta_{\text{c}}H| > |\Delta_{\text{h}}H| \Rightarrow \Delta_{\text{sol}}H > 0$$

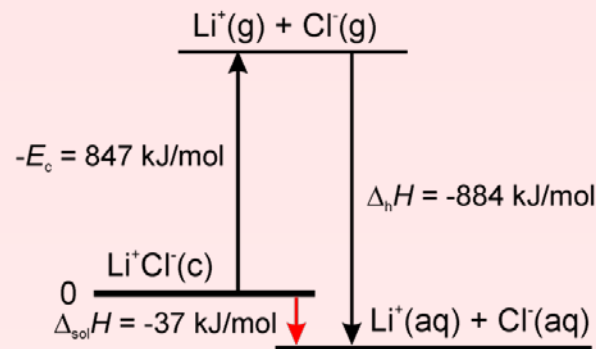
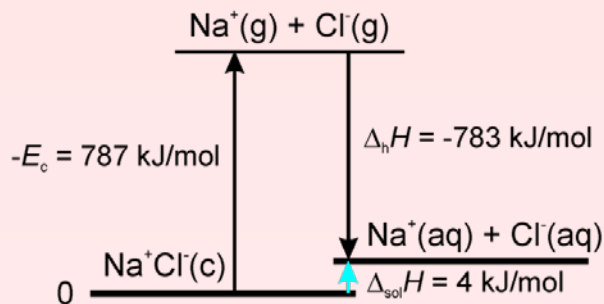
i obrnuto:

$$|\Delta_{\text{c}}H| < |\Delta_{\text{h}}H| \Rightarrow \Delta_{\text{sol}}H < 0$$

primeri:

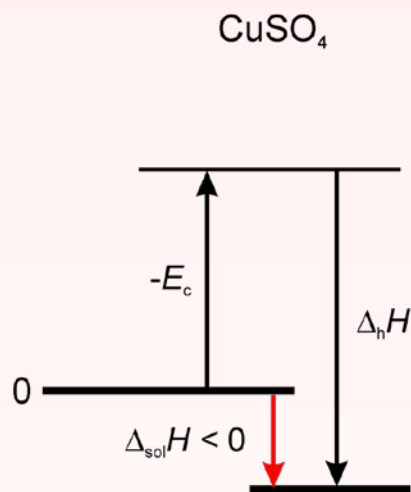
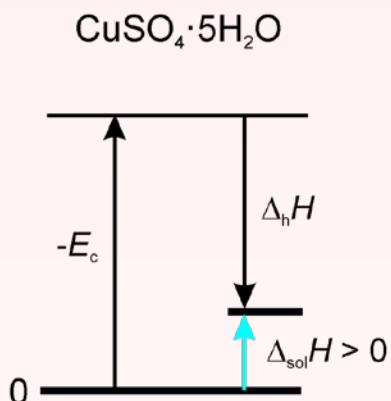
NaCl i

LiCl



Kod **razblaženih** rastvora neorganskih jedinjenja egzotermno i endotermno rastvaranje su približno podjednako zastupljeni. Kristalohidrati i odgovarajuće anhidrovane soli po pravilu imaju toplotne efekte rastvaranja suprotnog znaka!

Primer: CuSO_4 i $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



Pri rastvaranju kristalohidrata,

$$|\Delta_c H| > |\Delta_h H| :$$

- 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,

$$|\Delta_h H| > |\Delta_c H| :$$

©T.M.F.

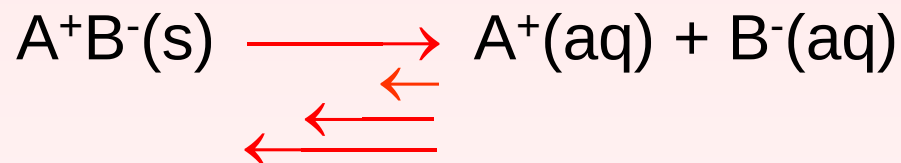
- proces hidratacije je znatno izraženiji.

Postavlja se pitanje zašto se rastvaranje odigrava kao spontan proces i kada je rastvaranje endotermno?

$$\Delta_{\text{sol}}G = \Delta_{\text{sol}}H - T\Delta_{\text{sol}}S$$

Rastvor je mnogo neuređeniji od odgovarajuće čvrste faze, sledi da je $\Delta_{\text{sol}}S \gg 0$, pa je $\Delta_{\text{sol}}G$ skoro uvek manja od nule.

Do sada smo pričali samo o **rastvaranju** ne vodeći računa da postoji i suprotan proces – **kristalizacija**.



DINAMIČKA RAVNOTEŽA !!!

Dva suprotna procesa odigravaju se jednakim brzinama, što u našem slučaju daje **zasićen rastvor**.

Sledi, **zasićen rastvor** je onaj rastvor u kome se rastvaranje i kristalizacija odigravaju jednakim brzinama, to jest rastvor u kome se uspostavila dinamička ravnoteža između čvrste supstance i jona u rastvoru.

Praktičan savet: pri pravljenju zasićenog rastvora mora vam ostati nešto nerastvorene supstance na dnu suda.

Pošto stanje ravnoteže zavisi od **temperature**, zasićen rastvor može da se definiše i na sledeći način:

to je rastvor koji na datoj temperaturi sadrži maksimalnu moguću količinu rastvorene supstance.

Rastvorljivost, **s**, neke supstance predstavlja na bilo koji način izražen sastav (koncentraciju) zasićenog rastvora.

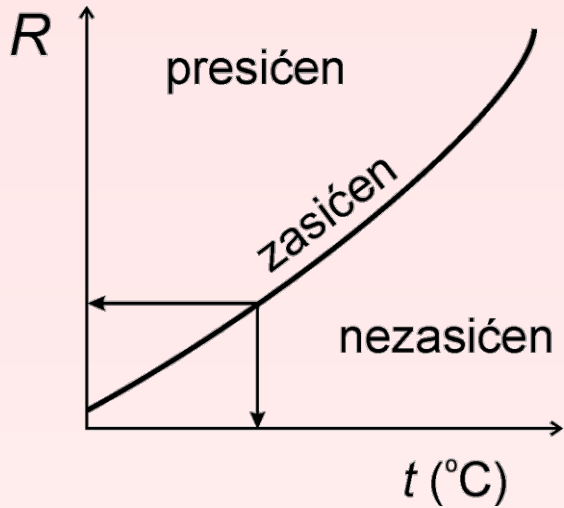
Vrlo često se koristi **KOEFICIJENT RASTVORLJIVOSTI, R**, koji predstavlja masu rastvorene supstance u 100 g vode, na određenoj temperaturi.

$$R_B = \frac{m_B}{m_{H_2O}} \cdot 100 \quad \text{bezdimenziona veličina!}$$

Kada se nacрта dijagram koji predstavlja promenu koeficijenta rastvorljivosti u zavisnosti od temperature dobija se **KRIVA RASTVORLJIVOSTI**.

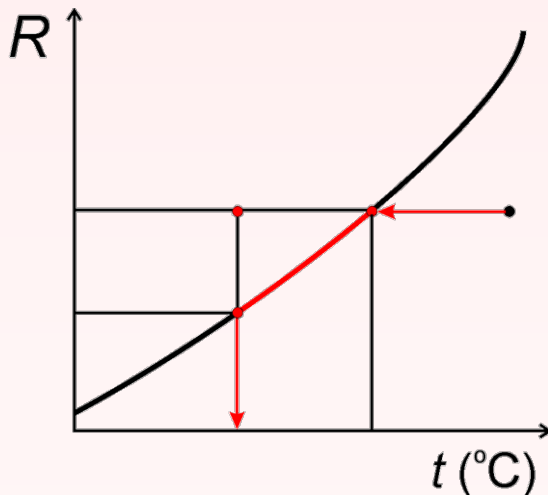
DIJAGRAMI STANJA SISTEMA ^{©TMF} - (skoro) prvi put

Tri oblasti:



- u oblastima nezasićenog i presićenog rastvora mogu se nezavisno menjati i masa rastvorene supstance i temperatura,
- u oblasti na krivoj može se menjati samo jedna veličina, dok je druga određena oblikom krive.

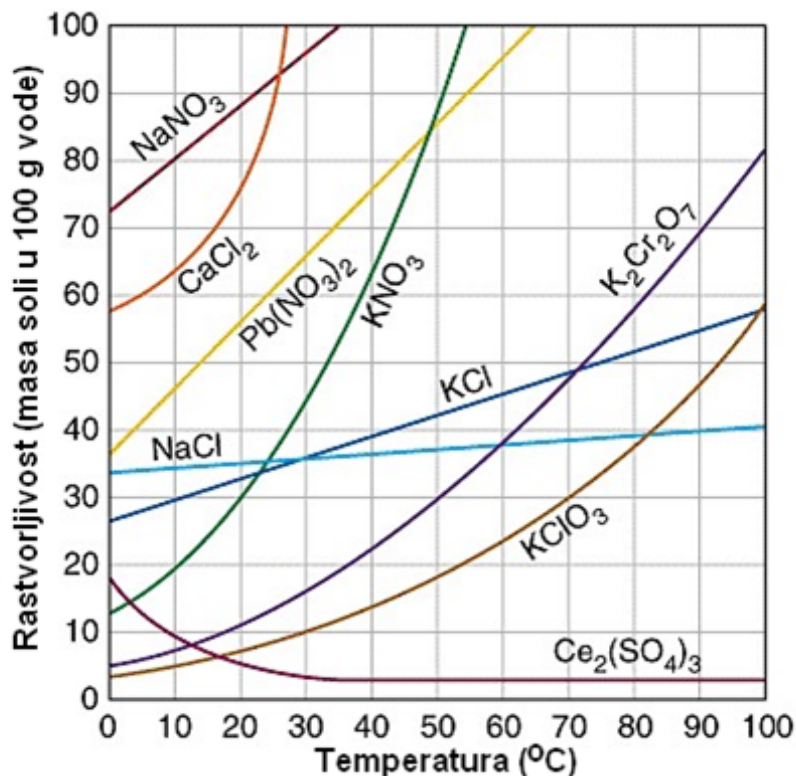
Primena krive rastvorljivosti: određivanje rastvorljivosti, određivanje koliko supstance će iskristalisati, ...



Presićeni rastvori ???

Termodinamički nestabilni sistemi, koji teže da pređu u stabilno stanje, to jest u zasićene rastvore.

Primeri krivih rastvorljivosti:



Princip prekrystalizacije – kada treba prečistiti neku supstancu sa malim sadržajem nečistoća

Princip frakcione kristalizacije – kada treba razdvojiti čvrste supstance sa različitom rastvorljivošću

Primer: dobijanje kuhinjske soli iz morske vode u solanama.

U većini slučajeva rastvorljivosti raste sa porastom temperature.

Nekoliko suprotnih primera: Li₂CO₃, Ca(CH₃COO)₂, Ce₂(SO₄)₃

To nam govori da je kada su u pitanju zasićeni rastvori proces rastvaranja najčešće endoterman. Zašto ?

Kako to znamo?

Le Šateljov princip

Ako se na sistem koji je u dinamičkoj ravnoteži izvrši spoljašnji uticaj promenom nekog od faktora ravnoteže (c , p , T , ...), doći će do pomeranja ravnoteže u smeru suprotavljanja spoljašnjem uticaju.

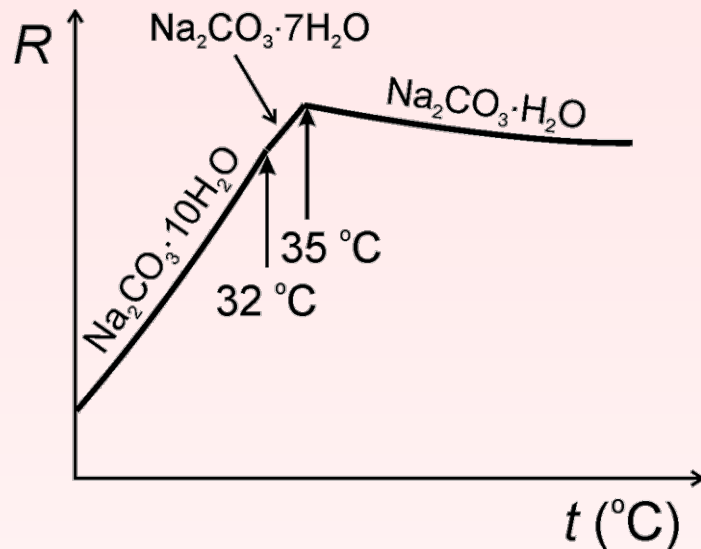
Spoljašnji uticaj nikada se ne može potpuno poništiti!

U konkretnom slučaju to znači:

- ako je rastvaranje **endotermno**, sa porastom temperature (dovođenje energije) rastvorljivost se povećava, jer se pri dodatnom rastvaranju apsorbuje energija
($\Delta_{\text{sol}}H > 0$; $\nearrow T \Rightarrow \nearrow R$),
- ako je rastvaranje **egzotermno** (ređi slučaj), sa porastom temperature rastvorljivost se smanjuje, jer se pri kristalizaciji apsorbuje energija ($\Delta_{\text{sol}}H < 0$; $\nearrow T \Rightarrow \searrow R$).

Važe i obrnute relacije!

Kriva rastvorljivosti ne mora biti gladka, to jest može imati prelome. Tada se po pravilu radi o različitim kristalohidratima (oblicima) jedne iste soli.



Pravilo: Na višim temperaturama kristališu oblici sa manje vode.

Toplotni efekat rastvaranja koristi se za pravljenje hladnih i toplih obloga.

SMEŠE (RASTVORI) TEČNOSTI

Ako je rastvorena supstanca tečna, razlikujemo tri osnovna slučaja:

I

rastvor



tečnosti se potpuno mešaju (rastvaraju)

primer:

etanol i voda



II

zas. rastvor B u A

$$\rho(B) > \rho(A)$$

zas. rastvor A u B



tečnosti se delimično mešaju (rastvaraju)

primer:

fenol (C_6H_5OH) i
voda

III

$$\rho(B) > \rho(A)$$

A

B



tečnosti se ne mešaju (ne rastvaraju)

primer:

ulje i voda

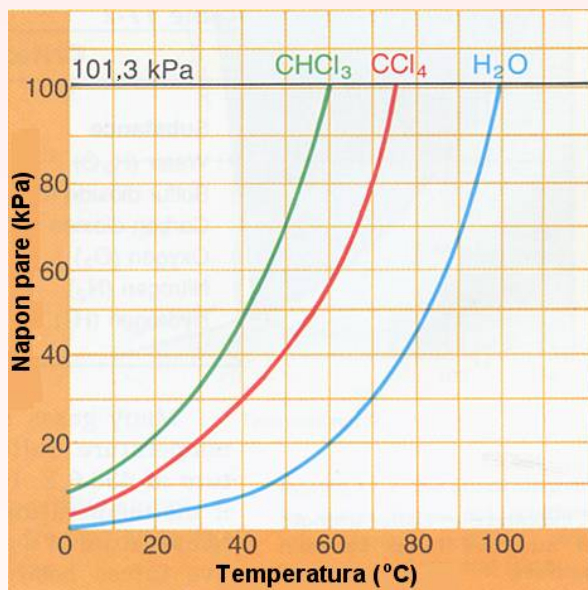
I.1. Idealno ponašanje – važe Raulovi zakoni

(TK smeše je između TK pojedinih komponenti)

Kod tečnosti nas pre svega interesuju njihove TK i mogućnost razdvajanja tečnih supstanci destilacijom ili frakcionom destilacijom.

Iznad tečnosti postoji odgovarajuća gasovita faza (**para**) koja je u ravnoteži sa tečnošću: tečnost $\rightleftharpoons$ para (gas).

Pritisak gasovite faze – **napon pare** – zavisi od temperature.



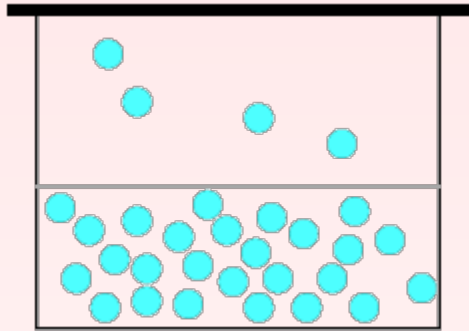
(Standardna) temperatura ključanja je temperatura kada se napon pare, p^0 , izjednači sa (standardnim) atmosferskim pritiskom.

Dijagram istovremeno pokazuje mogućnost destilacije na sniženom pritisku ...

Ključno za razumevanje budućeg gradiva !!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!

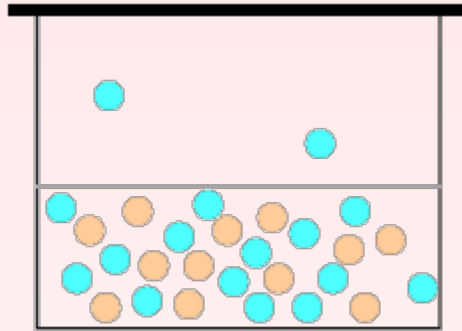
Raulov zakon (jedan od četiri): $p(A) = x(A) p^{\circ}(A)$

U smeši dolazi do sniženja napona pare komponenti, a napon pare je proporcionalan molaskom udelu komponente tečnosti u smeši.



čista tečnost:

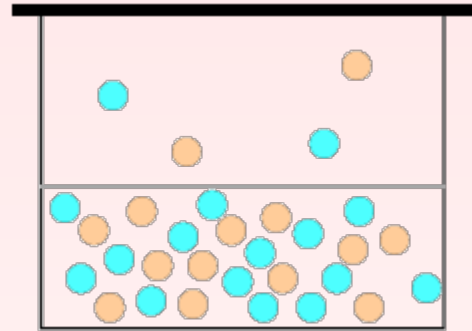
$$p(A) = p^{\circ}(A)$$



smeša tečnosti i
čvrste supstance:

$$p(A) = x(A) p^{\circ}(A)$$

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

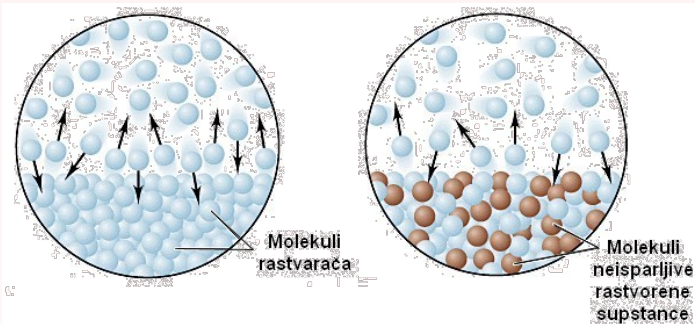


smeša dve
tečnosti:

$$p(A) = x(A) p^{\circ}(A)$$

$$p(B) = x(B) p^{\circ}(B)$$

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



RASTVORI GASOVA U TEČNOSTIMA

Živeći u našoj atmosferi navikli smo na prisustvo gasova, pa najčešće previđamo rastvorljivost gasova u vodi i drugim tečnostima.

I. Idealno ponašanje – važi Henrijev zakon

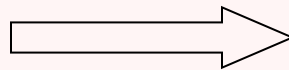
O₂, N₂, H₂, plemeniti gasovi: interakcija dipol-indukovani dipol, pa je rastvorljivost mala.

Henrijev zakon (važi za male pritiske):

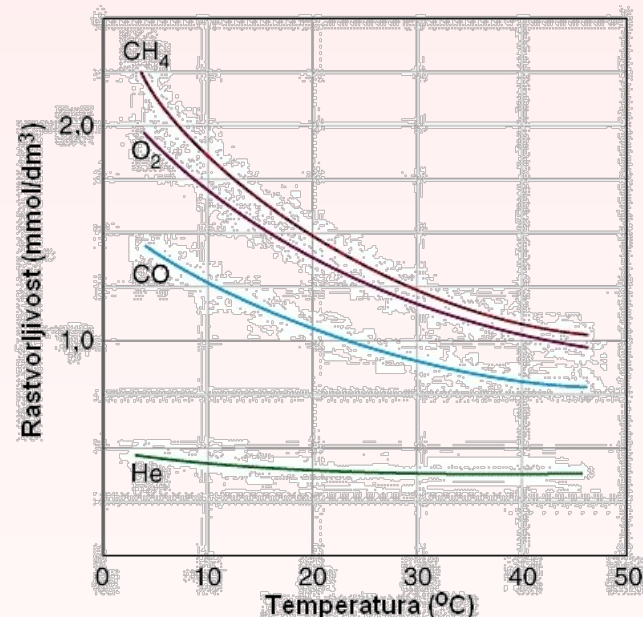
$$x = K_x \cdot p$$

Henrijeva konstanta parcijalni pritisak gasa iznad rastvora

Uticaj temperature



©TMF

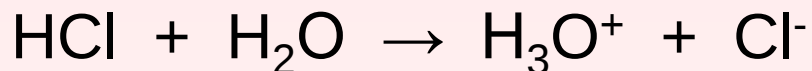
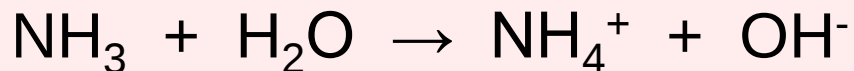
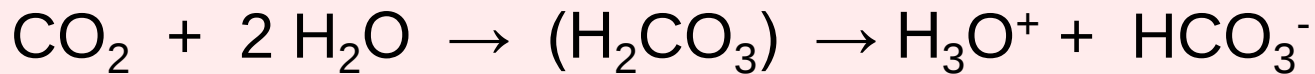


II. Neidealno ponašanje – gasovi koji se neočekivano dobro rastvaraju u vodi

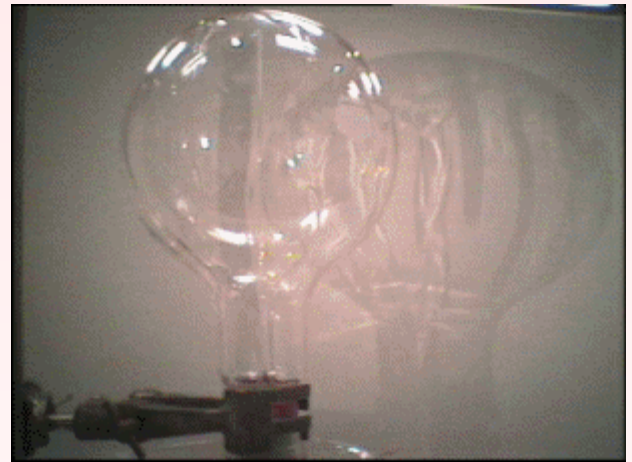
Primeri: H_2S , HCl , HF , NH_3 , CO_2

- 8020 zapremina gasovitog NH_3 na jednu zapreminu vode.

dipoli-dipol interakcija + H-veze + **hemijska reakcija**



Voditi računa kada se radi sa destilovanom vodom!



Rezime

Na rastvorljivost gasova u tečnostima utiču:

- priroda gasa,
- temperatura (porast temperature smanjuje rastvorljivost),
- pritisak (porast pritiska povećava rastvorljivost).