

OSOBINE RAZBLAŽENIH RASTVORA ili KOLIGATIVNE OSOBINE



KOLIGATIVNE OSOBINE ©TMF - zavise od broja čestica

OSOBINE RAZBLAŽENIH RASTVORA ili KOLIGATIVNE OSOBINE

Zašto „koligativne”? *colligare* (lat.) = povezati, udružiti

Smisao je da se radi o „združenim” osobinama rastvora, koje ne zavise od **vrste** rastvorene supstance, već samo od **broja** rastvorenih čestica. **Stalno misliti i tome!**

- sniženje napona pare
- povišenje temperature ključanja
- sniženje temperature mržnjenja
- osmotski pritisak rastvora.

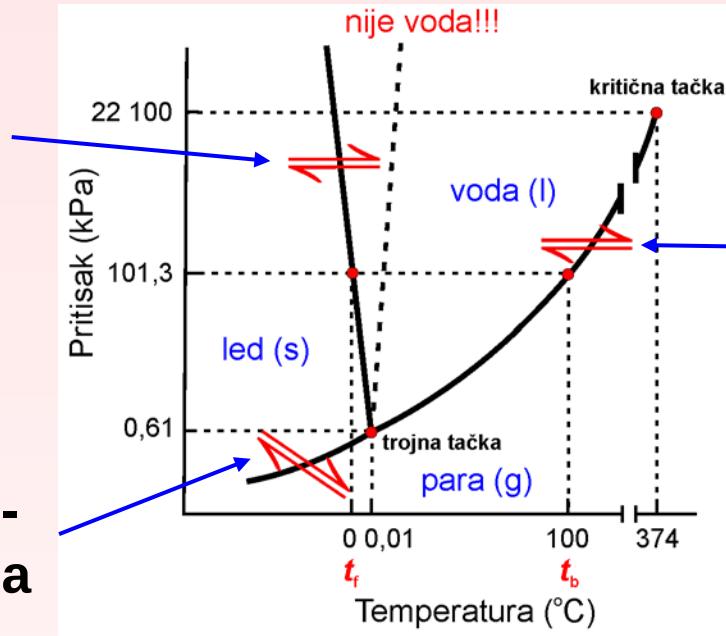
Zašto „razblaženi”?

Zato što je samo kod razblaženih rastvora ($c < 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$) ponašanje idealno, ili se približava idealnom.

Dijagram stanja vode

topljenje -
mržnjenje
(očvršćavanje,
kristalizacija)

sublimacija -
kondenzacija

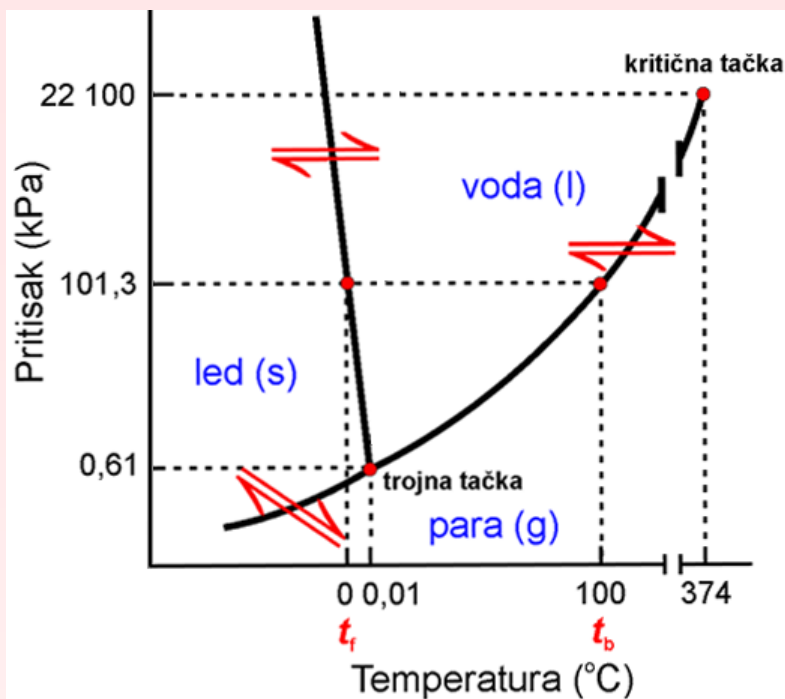


isparavanje -
kondenzacija

Krive isparavanja, topljenja i sublimacije – prikazuju uslove pod kojima se dve odgovarajuće faze nalaze u ravnoteži.

Trojna tačka:

- tačka u kojoj se seku tri ravnotežne krive
- pokazuje uslove pod kojima su sve tri faze u ravnoteži, tj. postoje tri agregatna stanja supstance



Na krivoj isparavanja (l-g):

$$t_b = 100 \text{ }^{\circ}\text{C}, p = p^{\theta}.$$

Na krivoj topljenja (s-l):

$$t_f = 0 \text{ }^{\circ}\text{C}, p = p^{\theta}.$$

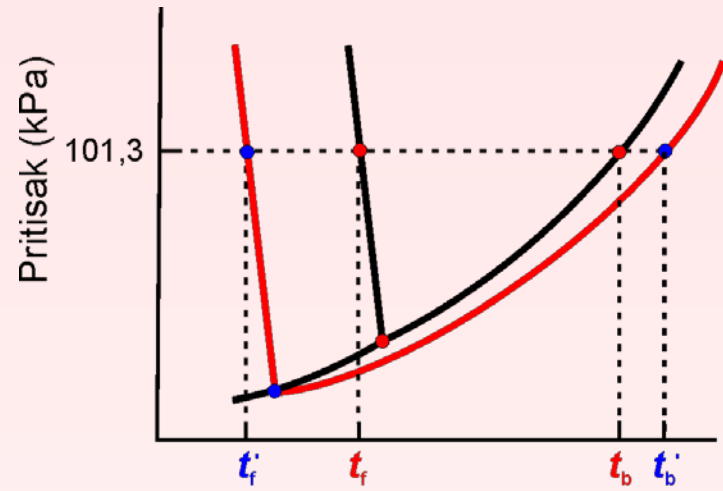
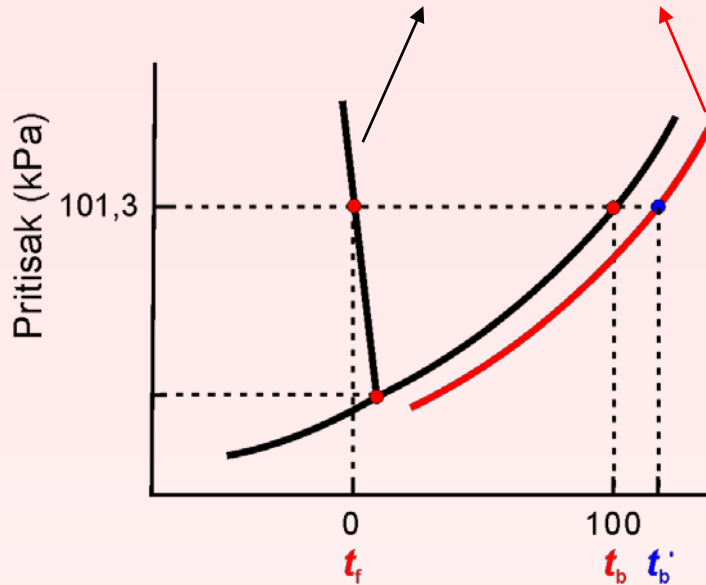
- Krive topljenja i sublimacije (s-g) nisu ograničene, dok je kriva isparavanja ograničena **kritičnom tačkom**.

- Za kritičnu tačku karakteristična je kritična t i kritični p (374 °C i 22,1 MPa).
- Na t većim od kritične nema tečne faze i postoji samo gasovita faza, bez obzira na povećanje pritiska.
- Do kritične t moguće je komprimovati gas povećanjem pritiska i prevesti ga u tečno stanje.

Kriva topljenja ima negativan nagib - sa porastom p temperatura topljenja leda se snižava.

Kriva sublimacije – do sublimacije dolazi samo na temperaturama ispod trojne tačke i veoma niskim pritiscima.

Sve osobine razblaženih rastvora potiču od sniženja napona pare rastvarača u rastvoru (v. ranije Raoulov zakon).



$$\Delta t_b = \Delta T_b = t_b' - t_b \quad \Delta t_f = \Delta T_f = t_f - t_f' \quad (\Delta t_f > \Delta t_b)$$

b – boiling (ključanje); f – freezing (mržnjenje)

$$p(\text{H}_2\text{O}) = x(\text{H}_2\text{O}) p^0(\text{H}_2\text{O}); \quad x(\text{H}_2\text{O}) = 1 - x(\text{B}) \quad \text{B – rastvorena supstanca}$$

$$p^0(\text{H}_2\text{O}) - p(\text{H}_2\text{O}) = \Delta p = p^0(\text{H}_2\text{O}) x(\text{B})$$

$$\Delta T_b = K_b m^*$$

$$\Delta T_f = K_f m^*$$

Dva nova Raulova zakona !!!

m^* – molalitet (mol kg^{-1})^{TMF}

Važna digresija – najčešći načini izražavanja sastava rastvora

maseni udeo:

$$w = \frac{m(B)}{m(\text{smeše})} = \frac{m(B)}{m(\text{rastvora})} = \frac{n(B) \cdot M(B)}{\rho(\text{rastvora}) \cdot V(\text{rastvora})} = \frac{c \cdot M(B)}{\rho(\text{rastvora})} \quad [1]$$

ili u procentima: $w = \frac{m(B)}{m(\text{rastvora})} \cdot 100 \quad [\text{mas.\%}]$

(količinska) koncentracija – molaritet:

$$c = \frac{n(B)}{V(\text{rastvora})} = \frac{m(B)}{M(B) \cdot V(\text{rastvora})} \quad [\text{mol m}^{-3}, \text{mol dm}^{-3}, \text{M}]$$

oznake: $c_B \equiv c(B) \equiv [B]$

molaletet: $m^* = \frac{n(B)}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(B)}{M(B) \cdot m(\text{H}_2\text{O})} \quad [\text{mol kg}^{-1}]$

K_f – molalno sniženje temperature (tačke) mržnjenja,
krioskopska konstanta

K_b – molalno povišenje temperature (tačke) ključanja,
ebulioskopska konstanta

	K_f	K_b	[K kg mol ⁻¹]
H ₂ O	1,86	0,53	
benzol	5,1	2,57	
kamfor	40,0	6,09	

Tablica 4, Priručnik

Značaj sniženja temperature mržnjenja:

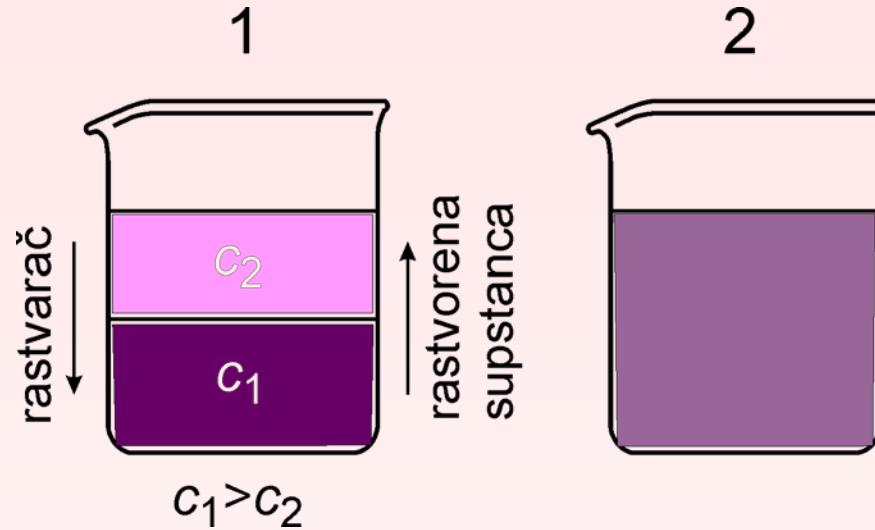
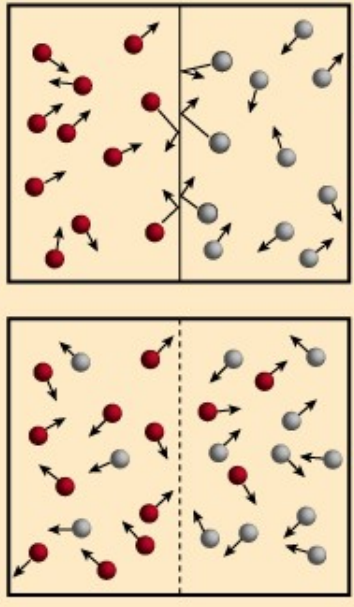
- posipanje ulica solima (NaCl, CaCl₂) protiv poledice,
- dodatak antifriza (etilen-glikol) u hladnjake automobila,
- priprema ledenih kupatila (smeša NaCl i leda, -20 °C),
- određivanje molarne mase (metode: krioskopija i ebulioskopija).

$$\Delta T_f = K_f \frac{m(B)}{M(B) \cdot m(H_2O)} \xrightarrow{\text{©TMF}} M(B) = K_f \frac{m(B)}{\Delta T_f \cdot m(H_2O)}$$

DIFUZIJA, OSMOZA I REVERZNA OSMOZA

gasovi

rastvori, tečnosti



$$\Delta_{\text{mix}} H = ?$$

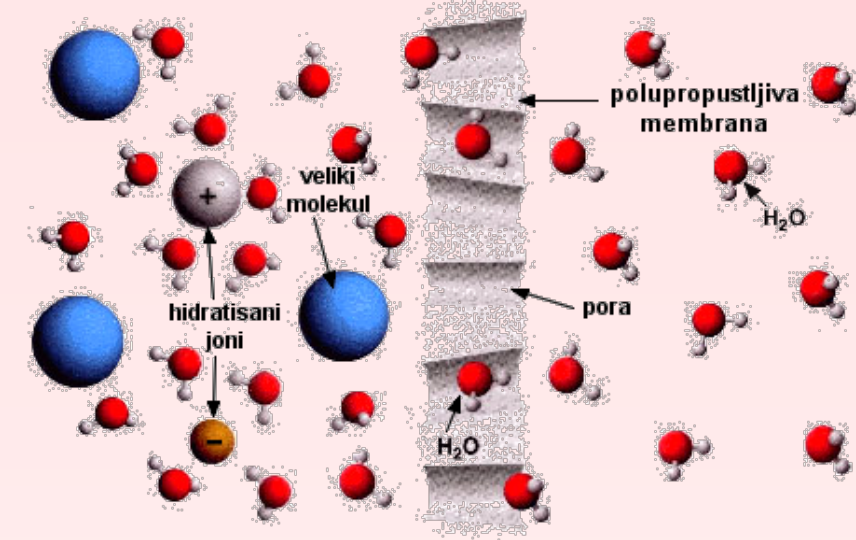
$$\Delta_{\text{mix}} S > 0$$

$$\Delta_{\text{mix}} G < 0$$

Kada se dva rastvora različitih koncentracija dovedu u neposredan kontakt i bez mešanja doći će do izjednačavanja koncentracija u celokupnom rastvoru.

Difuzija - molekuli rastvarača difunduju iz razblaženijeg u koncentrovaniji rastvor, a čestice rastvorene supstance iz koncentrovanijeg u razblaženiji rastvor, dok se ne uspostavi ravnoteža.

Osmoza je specijalan tip difuzije kada se dva rastvora ili rastvor i rastvarač odvoje ^{©TME}polupropustljivom membranom.



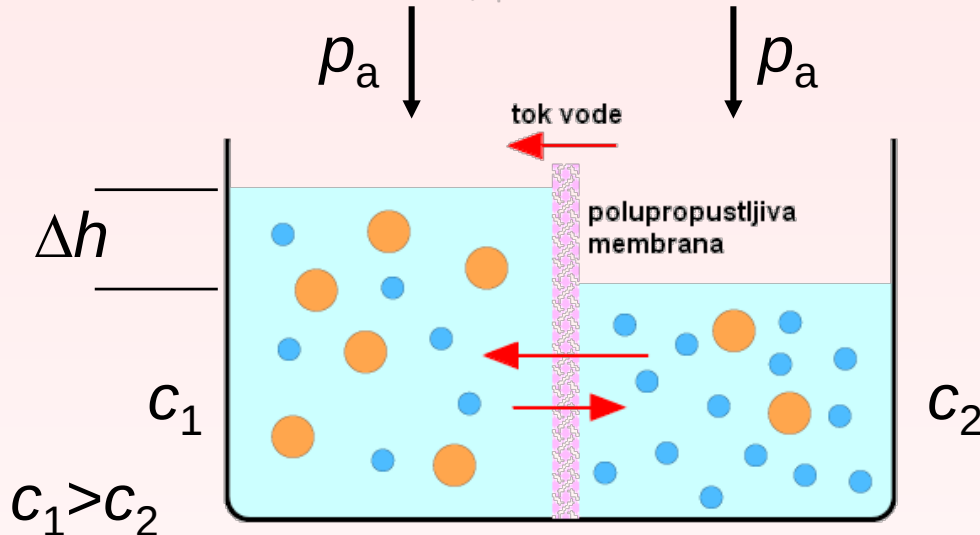
poslednji (četvrti) **Raulov zakon**
(poznatiji kao **Ostvaldov zakon**):

$$\Pi V = nRT$$

$$\Pi = \frac{n}{V} RT = cRT$$

$$pV = nRT$$

Stanje u razblaženom
rastvoru poredivo je sa
stanjem kod idealnog gasa!



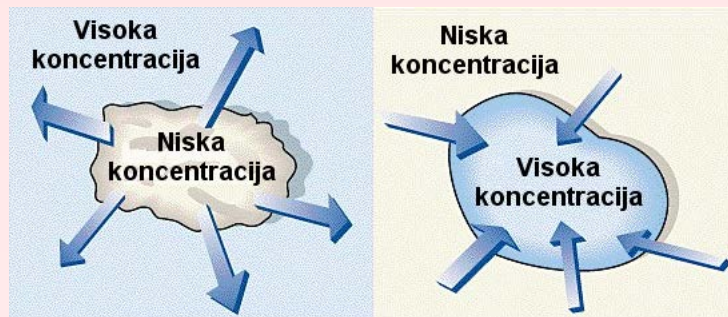
$$\Delta p = \rho g \Delta h = \Pi$$

- usmereno kretanje molekula rastvarača
iz razblaženijeg u koncentrovaniji rastvor
sve dok se sila difuzije ne izjednači sa
pritiskom vodenog stuba.

Značaj osmoze za život:

- ćelijske opne su polupropustljive membrane,
- ishrana biljaka (plus kapilarne pojave).

IZOTONIČNI RASTVORI – rastvori koji imaju jednake osmotske pritiske



- unošenjem rastvora u krvotok može doći do uništavanja krvnih zrnaca (krvnih ćelija) usled smežuravanja ili bubrenja zbog osmoze.

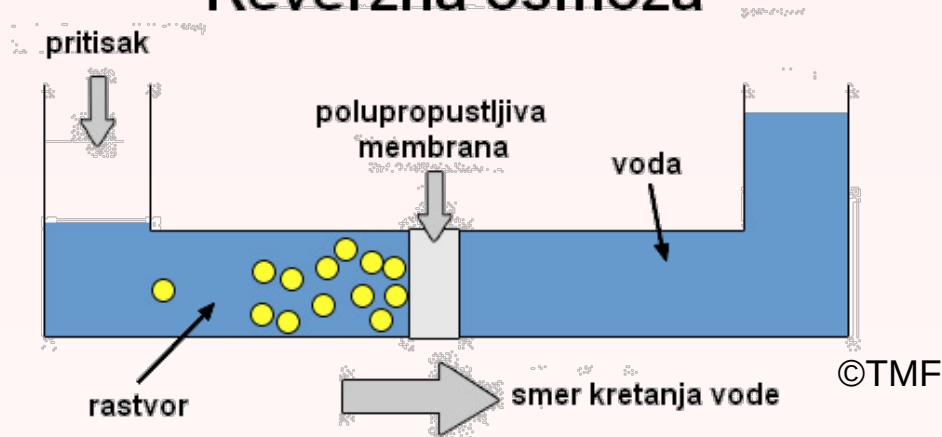
fiziološki rastvor: 0,95 % rastvor NaCl

Dijaliza je takođe vrsta osmoze!

Reverzna osmoza

- difuzija molekula rastvarača iz koncentrovanijeg u razblaženiji rastvor kroz polupropustljivu membranu
- nije spontan proces, već je potrebno primeniti pritisak veći od osmotskog

Reverzna osmoza

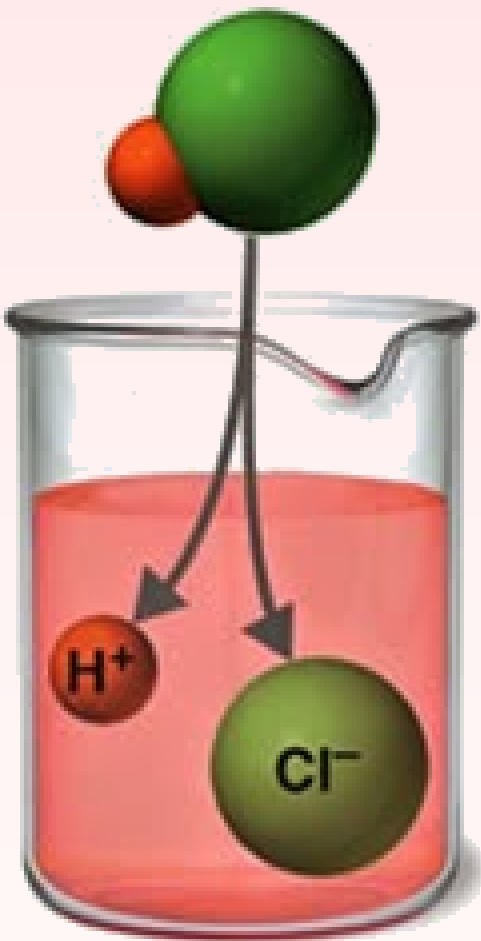


Primena reverzne osmoze za:

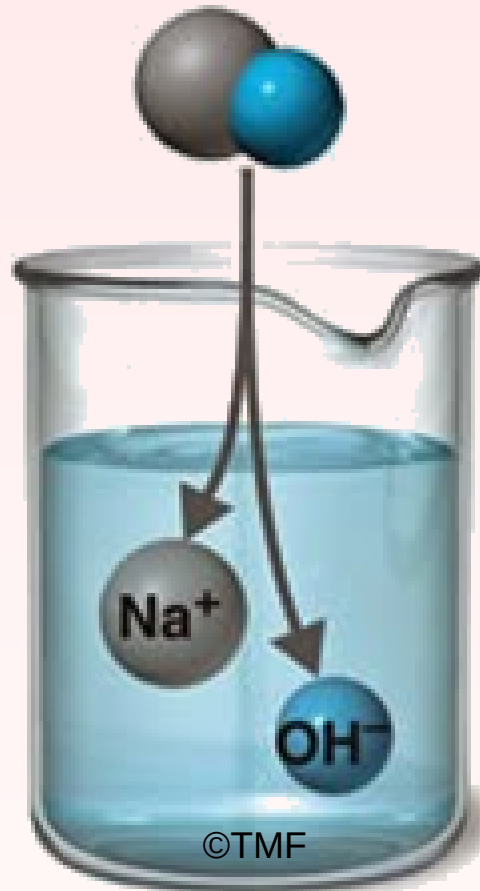
- dobijanje ultračiste i pitke vode (druga mogućnost za pitku vodu je destilacija)
- desalinaciju morske vode
- omekšavanje tvrde vode
- prečišćavanje otpadnih voda

RASTVORI ELEKTROLITA

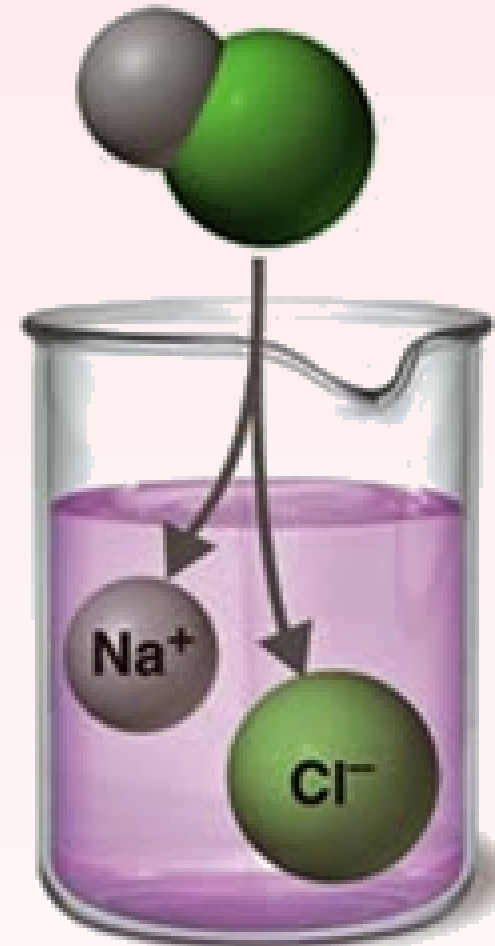
HCl



NaOH



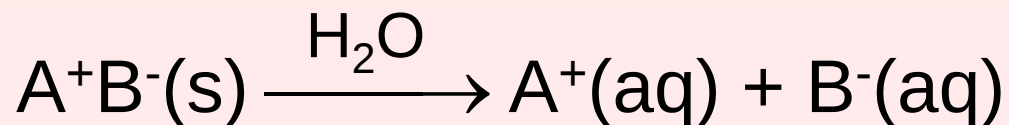
NaCl



RASTVORI ELEKTROLITA

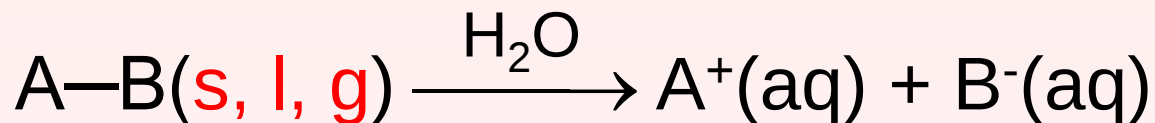
Najjednostavnija definicija: elektroliti su supstance čiji vodeni rastvori provode električnu struju.

- rastvori soli i kompleksnih soli:



Elektrolitička disocijacija

- rastvori nekih (jako) kovalentnih polarnih jedinjenja:



Elektrolitička jonizacija

Jedan od načina da se opiše jačina elektrolita jeste **stepen jonizacije (disocijacije)**, α (jači elektroliti bolje provode elektricitet).

Stepen jonizacije (disocijacije) daje odnos između broja molekula (formulskih jedinica) koji su se raspali na jone i ukupnog broja molekula (formulskih jedinica) prisutnih u rastvoru.

$$0 < \alpha < 1$$

$$(0 \% < \alpha < 100 \%)$$

do 30 % - slab elektrolit, od 30 do 100 % - jak elektrolit

U razblaženim vodenim rastvorima elektrolita dolazi do odstupanja od Raulovih zakona, ali se ono dešava na sistematski način.

ΔT_f – izračunata vrednost

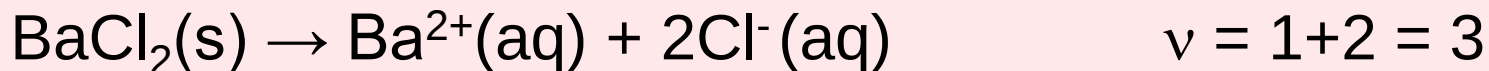
$\Delta T_f'$ – eksperimentalna vrednost (uvek veća!)

$\Delta T_f' / \Delta T_f = i$, gde je **i - Vant Hofov broj**

$$\left. \begin{array}{l} \Delta T_b = i K_b m \\ \Delta T_f = i K_f m \\ \Pi = i c R T \end{array} \right\} \begin{array}{l} i = \Delta T_f' / \Delta T_f = \Delta T_b' / \Delta T_b = \Pi' / \Pi = N' / N \\ \text{Raulovi zakoni za rastvore elektrolita} \\ i = 1 + (v - 1) \alpha \end{array}$$

v - ukupan broj jona koje daje jedan molekul ili formulska jedinica elektrolita u rastvoru

Poenta (vraćamo se na početak): koligativne osobine razblaženih rastvora zavise samo od broja, a ne i od vrste rastvorenih čestica!



Kod elektrolita na osnovu Raulovih zakona može da se odredi stepen disocijacije (jonizacije):

$$\Delta T_f = i K_f m \quad \Longrightarrow \quad i = \dots \quad \Longrightarrow \quad \alpha = \dots$$

Na osnovu jednačine disocijacije elektrolita i poznate vrednosti α može da se odredi koncentracija jona u rastvoru:

$$c(\text{Ba}^{2+}) = [\text{Ba}^{2+}] = v(\text{Ba}^{2+}) c \alpha = c \alpha \quad v(\text{Ba}^{2+}) = 1$$

$$c(\text{Cl}^-) = [\text{Cl}^-] = v(\text{Cl}^-) c \alpha = 2 c \alpha \quad v(\text{Cl}^-) = 2$$

JAKI ELEKTROLITI:

- sva jedinjenja sa jonskom vezom **ako su rastvorna u vodi**
 - soli i kompleksne soli,
 - baze alkalnih i zemnoalkalnih metala,
- jake kiseline
 - HCl, HBr, HI, HClO₄, H₂SO₄, HNO₃ ...

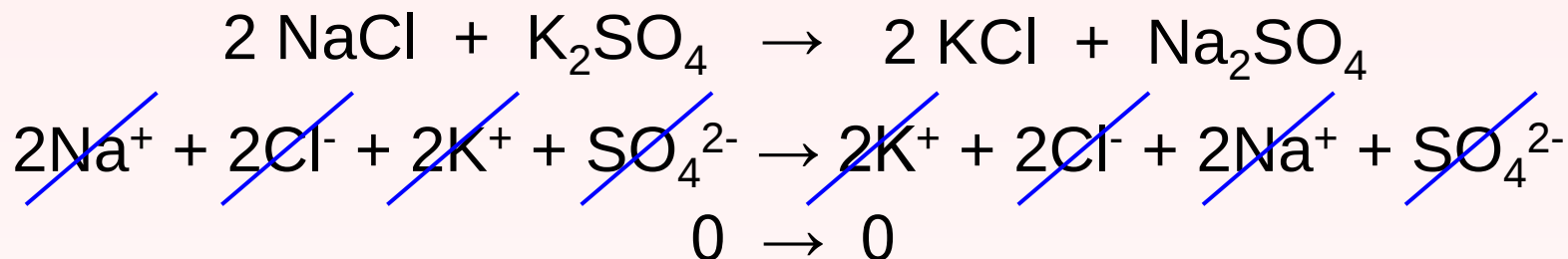
SLABI ELEKTROLITI:

- sva jedinjenja koja **nisu rastvorna u vodi**,
- slabe baze (NH_3),
- slabe kiseline (CH_3COOH , HClO , HClO_2 , HNO_2 , H_2S , „ H_2SO_3 ”),
- **sama voda(!)**.

Ako se u vodenom rastvoru mnoge supstance nalaze u obliku jona, onda o tome moramo voditi računa pri odigravanju reakcija i pisanju odgovarajućih jednačina!

JEDNAČINE U JONSKOM OBLIKU

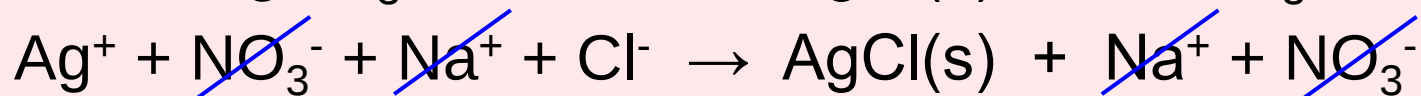
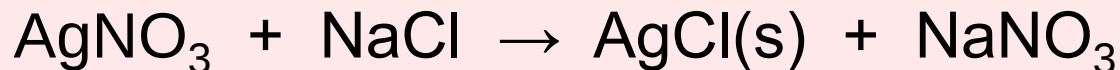
OD DANAS OBAVEZNE!



NEMA REAKCIJE !!!

naziv: **REAKCIJE JONSKE IZMENE**

Primer gde ima reakcije:



Reakcija u jonskom obliku pokazuje suštinu reakcije, u ovom slučaju: kada se srebro-joni i hlorid-joni iz bilo kog izvora nađu jedni pored drugih mora doći do taloženja AgCl.

Šta pišemo jonizovano? Jake elektrolite prema datoj tabeli.

Kada se odigrava reakcija između jona?

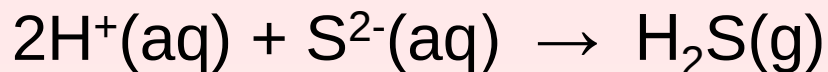
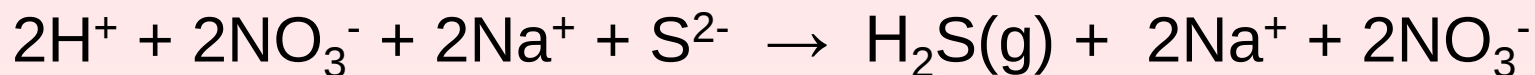
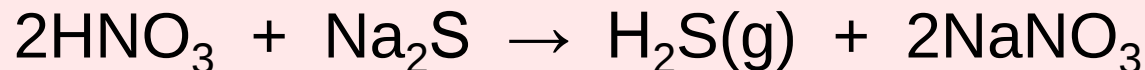
Vučna sila je nastanak slabi(ji)h elektrolita ili
veći broj jona → manji broj jona u rastvoru

Proizvod može biti: **SLAB ELEKTROLIT**

ili **TALOG** } PROIZVOD
ili **GAS** } NAPUŠTA
SISTEM
(RASTVOR)

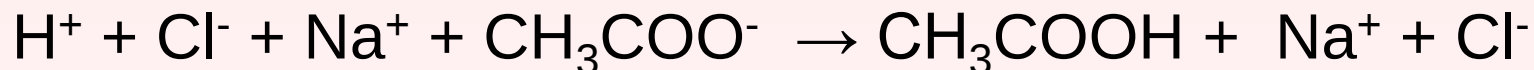
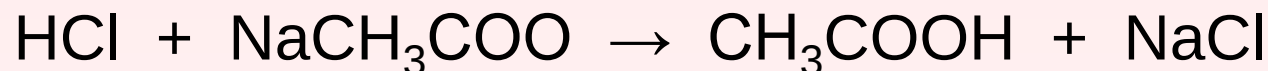
Još par primera ...

Nastaje gas:

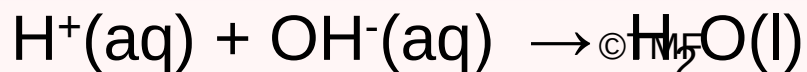
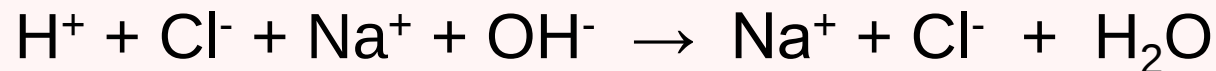
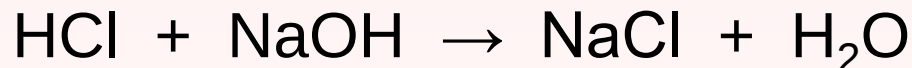


Nastaje slab elektrolit (koji ostaje u rastvoru):

- jače kiseline (baze) istiskuju slabije kiseline (baze) iz njihovih soli



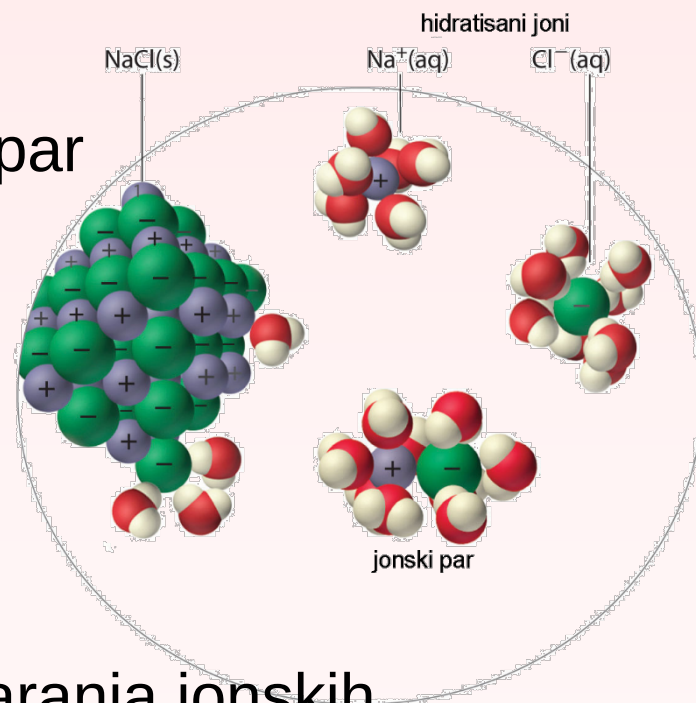
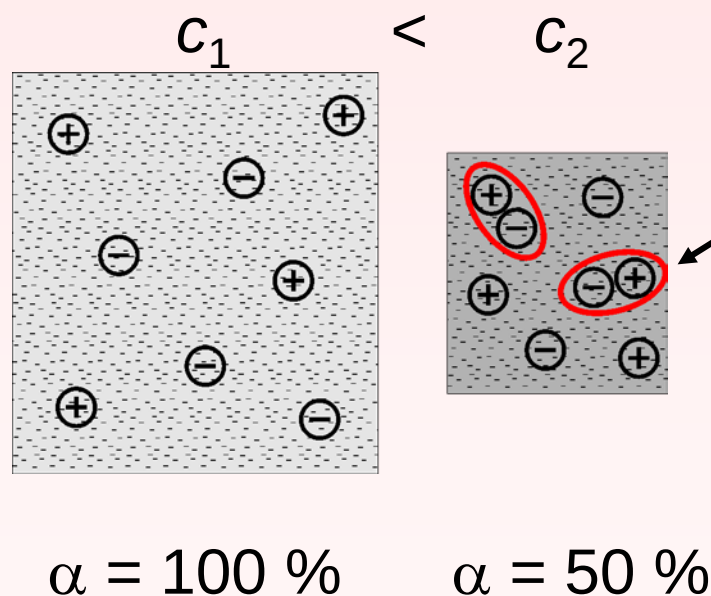
- neutralizacija, reakcija između kiseline i baze



STVARNI I PRIVIDNI STEPEN DISOCIJACIJE

Jonska jedinjenja moraju u rastvoru biti potpuno disosovana, što znači da bi α morao imati vrednost 100 % - **stvarni stepen disocijacije**.

Eksperimentalno određena vrednost α uvek je manja od 100 % - nešto nam se priviđa - **prividni stepen disocijacije**.



- sa porastom koncentracije, zbog stvaranja jonskih parova, α opada.