

# **RAVNOTEŽA FAZA: RAZBLAŽENI RASTVORI**

# Razblaženi rastvori

---

**Rastvor:** jednofazni sistem (bilo kog agregatnog stanja) od dve ili više komponenata, u kome su hemijske vrste koje ga sačinjavaju dispergovane do veličine molekula.

Analiziraćemo sisteme čije komponente:

- međusobno hemijski ne reaguju
- koji ne podležu elektrolitičkoj disocijaciji.

# Tipovi rastvora

---

Rastvor		Primer
rastvarač	rastvorak	
gas	gas	vazduh
tečnost	tečnost	ROH – H <sub>2</sub> O
čvrsto telo	čvrsto telo	legura
gas	tečnost	vazduh – H <sub>2</sub> O
tečnost	gas	H <sub>2</sub> O – O <sub>2</sub>
gas	čvrsto telo	smog
čvrsto telo	gas	Pt – H <sub>2</sub>
tečnost	čvrsto telo	H <sub>2</sub> O – NaCl
čvrsto telo	tečnost	metal – Hg

# Koligativne osobine

---

**Koligativne osobine** zavise samo od **broja** čestica rastvorka, a ne zavise od prirode i vrste rastvorenih čestica.

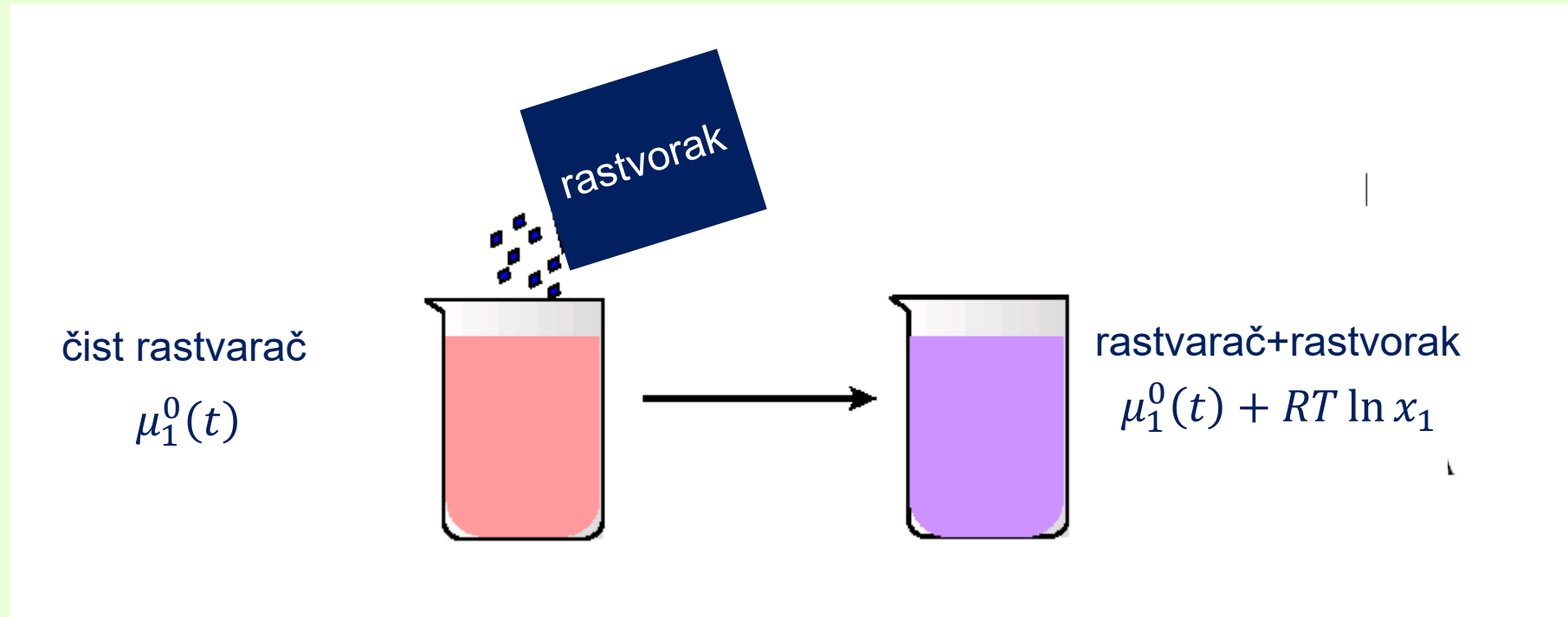
- sniženje napona pare
- sniženje tačke mržnjenja
- povišenje tačke ključanja
- osmoza

# Pretpostavke

---

- količina rastvorka je mnogo manja od količine rastvarača, (rastvor je **razblažen**);
- rastvorak je **neisparljiv** (ne pojavljuje se u gasnoj fazi);
- rastvorak **ne gradi čvrst rastvor** sa rastvaračem;
- rastvorak **ne menja svoj hemijski oblik** pri rastvaranju, (ne reaguje hemijski sa rastvaračem, ne asosuje niti disosuje pri rastvaranju).

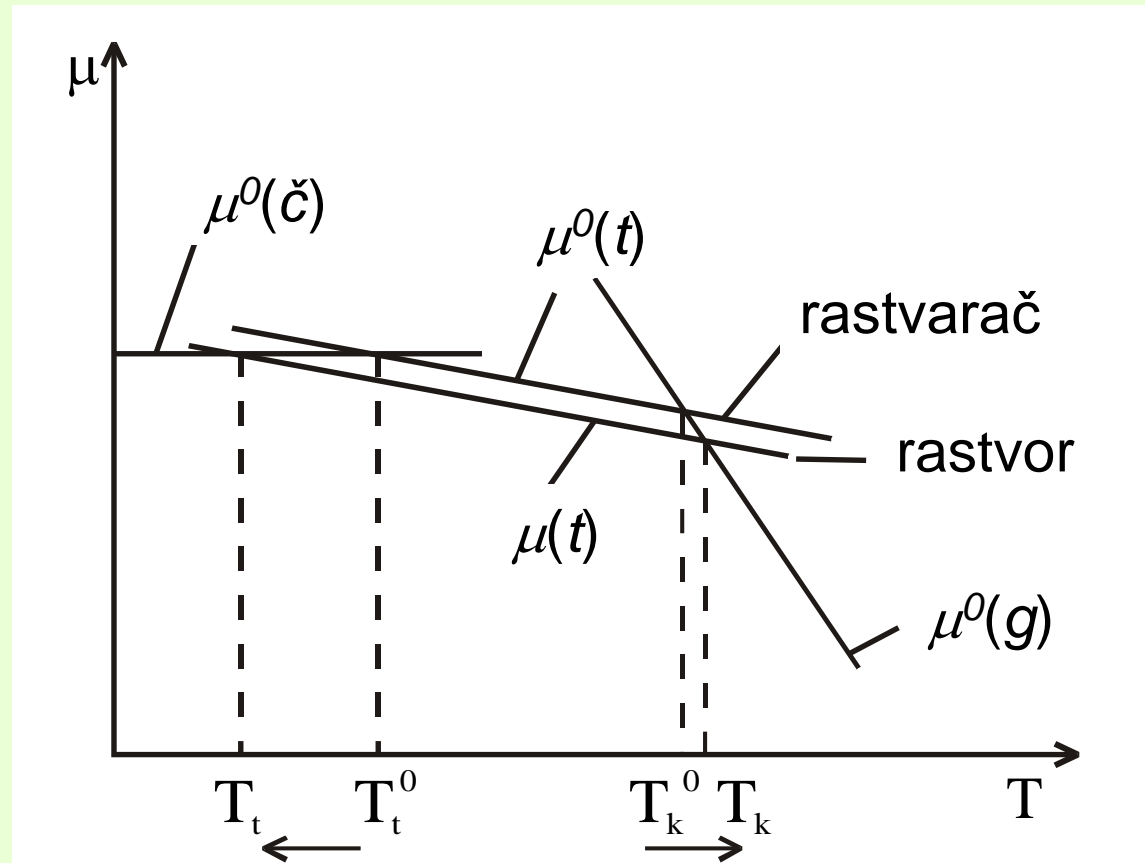
# Hemijski potencijal rastvarača



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

$$x_1 < 1 \quad \rightarrow \quad \ln x_1 < 0 \quad \rightarrow \quad \mu_1(t) < \mu_1^0(t)$$

# Koligativne osobine



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

# Koligativne osobine

---

- sniženje napona pare
- povišenje tačke ključanja
- sniženje tačke mržnjenja
- osmoza

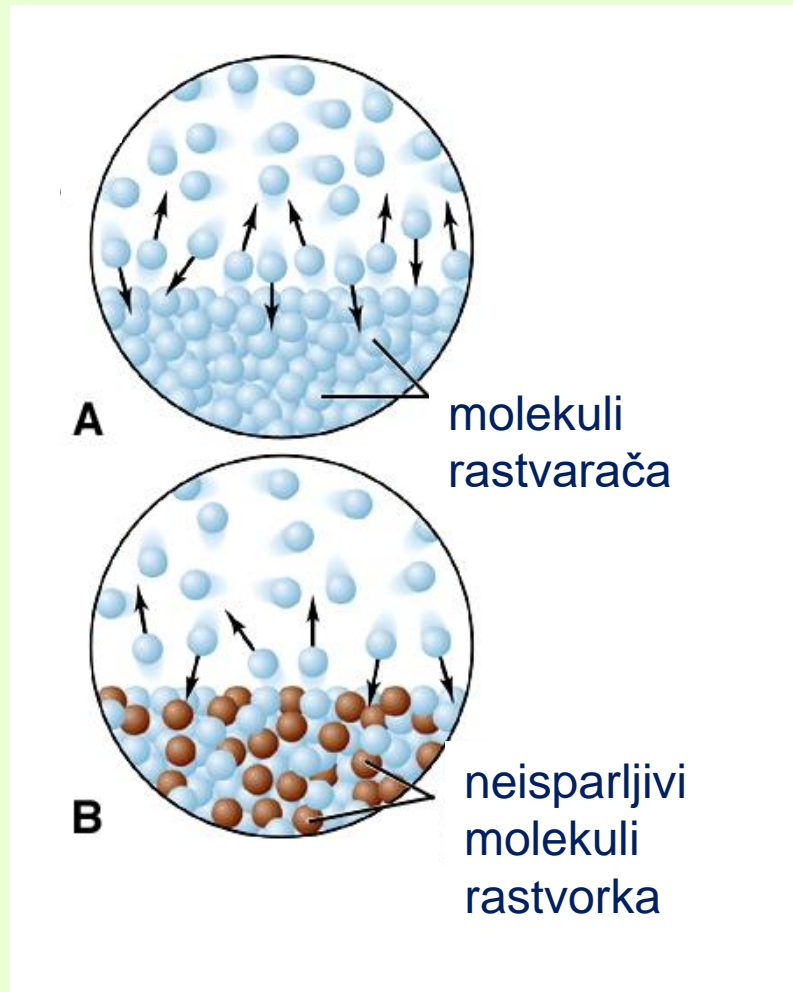


# Koligativne osobine

---

- **sniženje napona pare**
- povišenje tačke ključanja
- sniženje tačke mržnjenja
- osmoza

# Sniženje napona pare



Fon Babo:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \text{const.}$$

Raul:

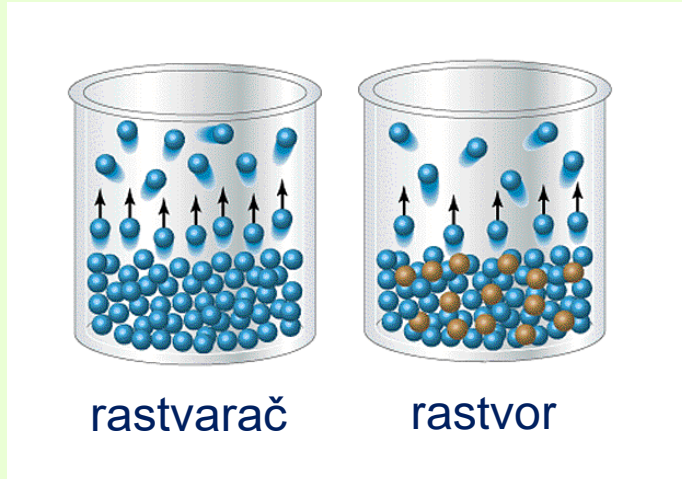
$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2$$

**Raulov zakon:**

$$p_1 = p_1^0 x_1$$

# Sniženje napona pare

---



Relativno sniženje  
napona pare:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2$$

- isto za sve rastvore iste koncentracije
- ne zavisi od temperature
- da bi ovo bilo ispunjeno potrebno je da je diferencijalna toplota razblaživanja jednaka nuli, tj. da je rastvor idealan

# Termodinamičko izvođenje

hemijski potencijal rastvarača u tečnoj fazi:

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

hemijski potencijal rastvarača u gasovitoj fazi:

$$\mu_1(g) = \mu_1^0(g) + RT \ln \frac{p_1}{p^\theta}$$

hemijski potencijal čistog rastvarača:

$$\mu_1^0(t) = \mu_1^0(g) + RT \ln \frac{p_1^0}{p^\theta}$$

$$\mu_1(t) = \mu_1(g)$$

$$\mu_1^0(t) + RT \ln x_1 = \mu_1^0(g) + RT \ln \frac{p_1}{p^\theta}$$

$$\mu_1^0(g) + RT \ln \frac{p_1^0}{p^\theta} + RT \ln x_1 = \mu_1^0(g) + RT \ln \frac{p_1}{p^\theta}$$

$$\boxed{p_1 = x_1 p_1^0}$$

relativno sniženje napona pare:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{p_1^0 - x_1 p_1^0}{p_1^0} = \frac{p_1^0(1 - x_1)}{p_1^0} = x_2$$

# Određivanje molarne mase rastvorene supstancije

---

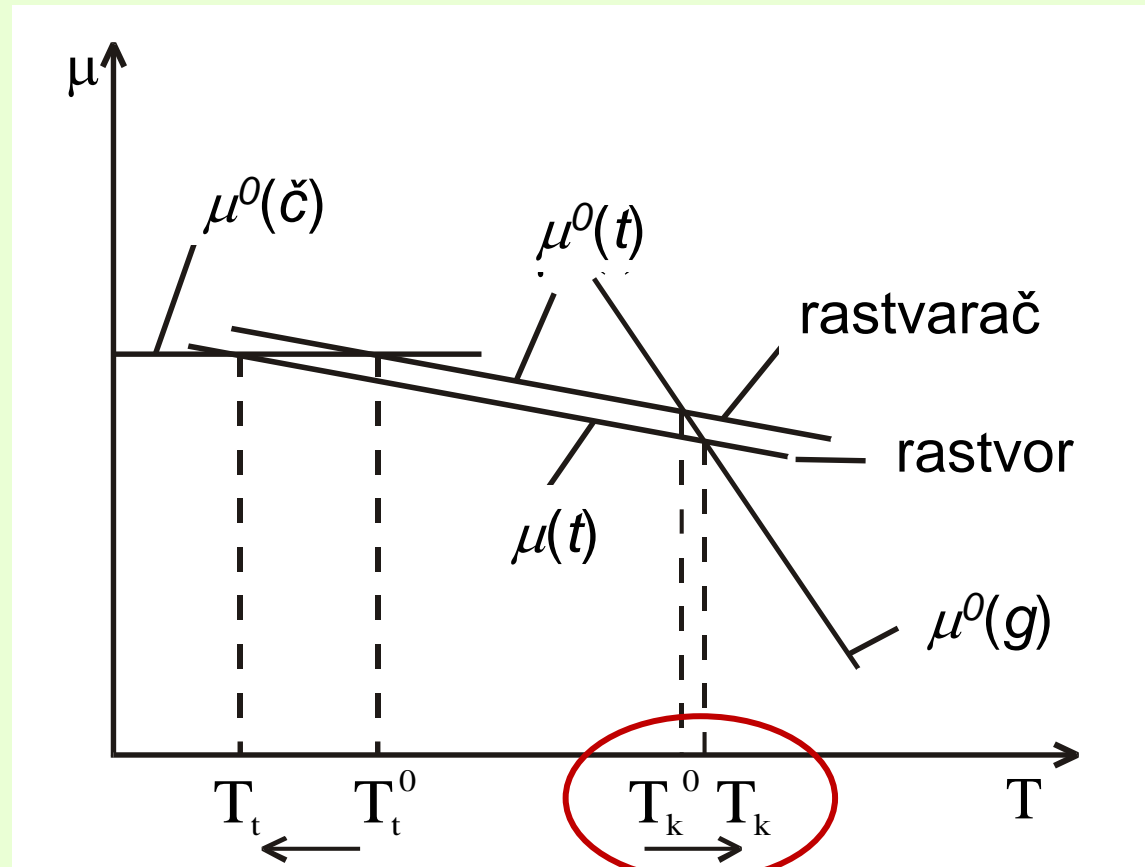
$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{m_2 M_1}{m_1 M_2}$$

# Koligativne osobine

---

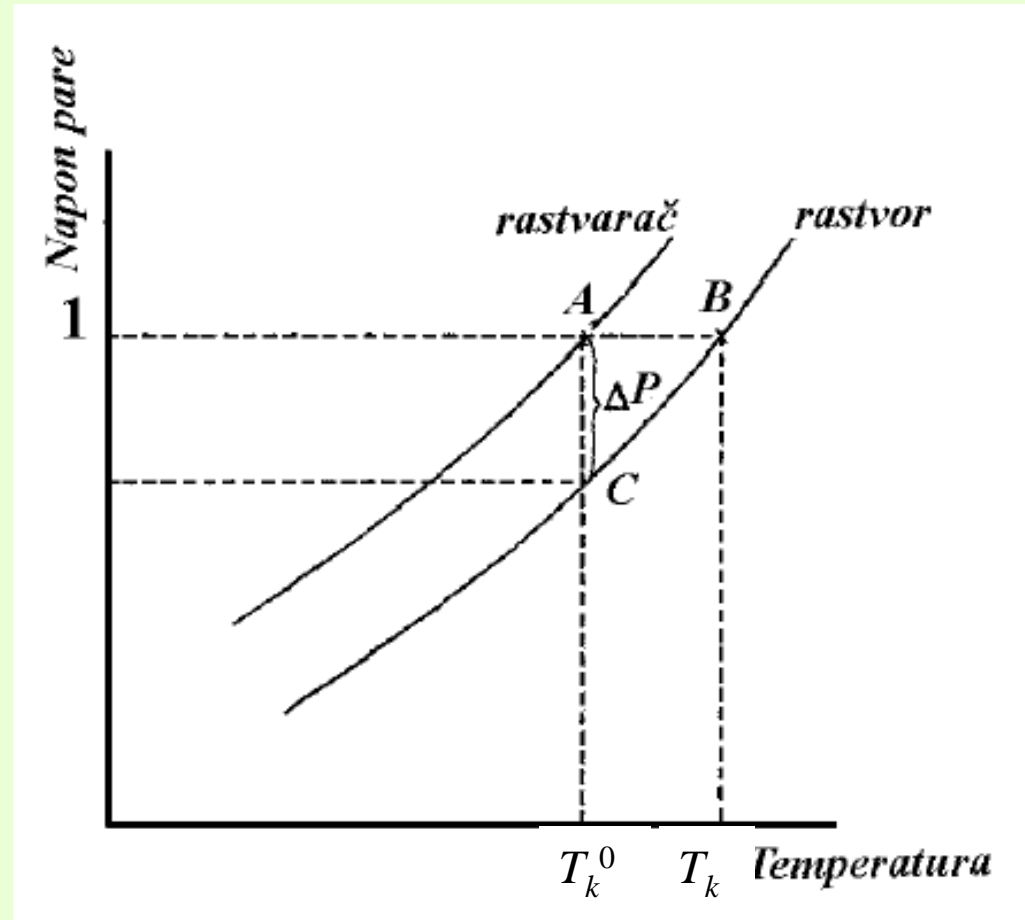
- sniženje napona pare
- **povišenje tačke ključanja**
- sniženje tačke mržnjenja
- osmoza

# Koligativne osobine



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

# Povišenje tačke ključanja





# Termodinamičko izvođenje

$$\frac{d \ln p_1}{dT} = \frac{L_{isp,m}}{RT^2}$$

$$\int_{\ln p_1}^{\ln p_1^0} d \ln p_1 = \frac{L_{isp,m}}{R} \int_{T_k^0}^{T_k} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{p_1^0}{p_1} = -\ln x_1 = -\frac{L_{isp,m}}{R} \left( \frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_k^0} \right) = -\frac{L_{isp,m}}{R} \frac{T_k^0 - T_k}{T_k T_k^0}$$

$$-\ln(1 - x_2) \approx x_2 = \frac{L_{isp,m} \Delta T_k}{R(T_k^0)^2}$$

$$\Delta T_k = \frac{R(T_k^0)^2}{L_{isp,m}} x_2$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{n_2 M_1}{m_1}$$

$$\Delta T_k = \frac{R(T_k^0)^2}{L_{isp,m}} \frac{n_2 M_1}{m_1}$$

$$n_2 : m_1 = m : 1000$$

$$\Delta T_k = \frac{R(T_k^0)^2 M_1}{L_{isp,m}} \cdot \frac{m}{1000}$$

# Ebulioskopija

---

$$\Delta T_k = \frac{R(T_k^0)^2 M_1}{L_{isp,m}} \cdot \frac{m}{1000}$$

$$k_b = \frac{R(T_k^0)^2 M_1}{1000 L_{isp,m}}$$

$$\boxed{\Delta T_k = k_b \cdot m}$$

# Povišenje tačke ključanja

---

Aproksimacije:

- rastvorak je neisparljiv, nije asosovan ni disosovan u rastvoru i ne gradi jedinjenje sa rastvaračem
- molarna zapremina tečne faze se zanemaruje zbog mnogo veće molarne zapremine pare
- para se ponaša po zakonima idealnog gasnog stanja
- za rastvarač važi Raulov zakon
- latentna toplota isparavanja rastavarača je konstantna, nezavisna od temperature

# Primena

---

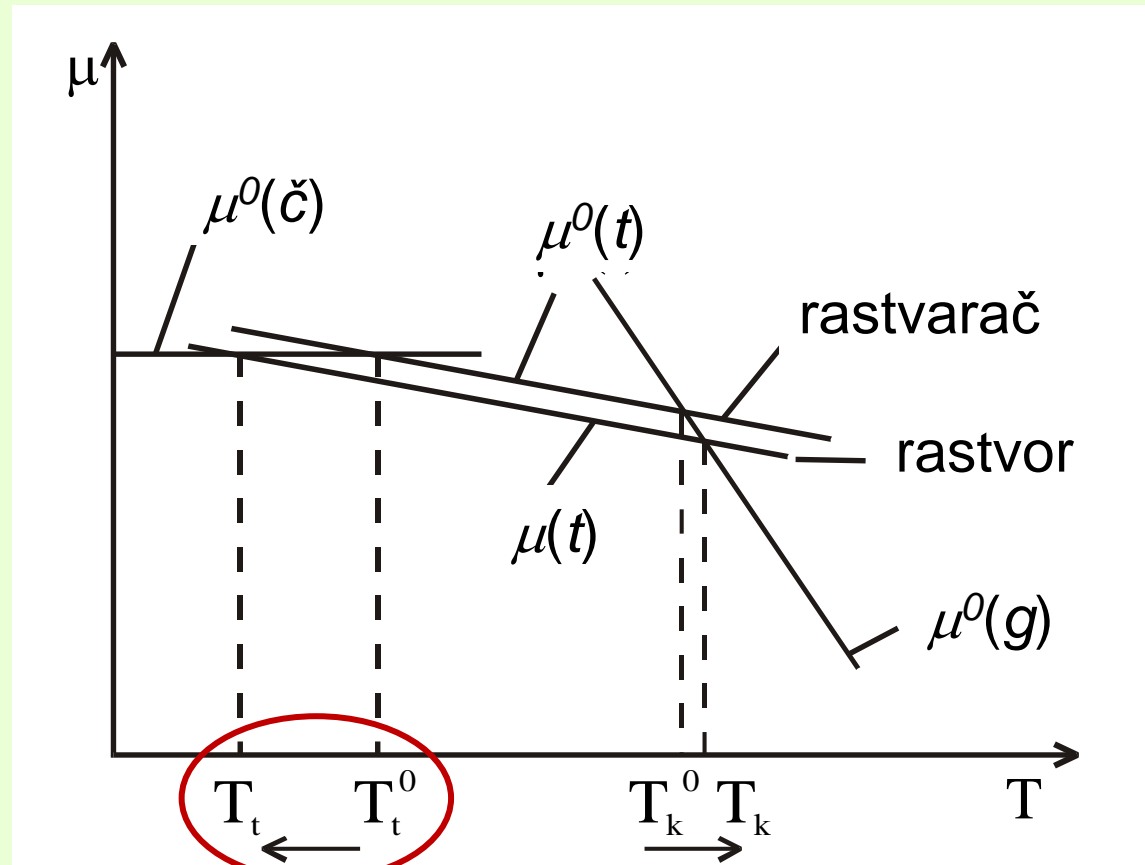


# Koligativne osobine

---

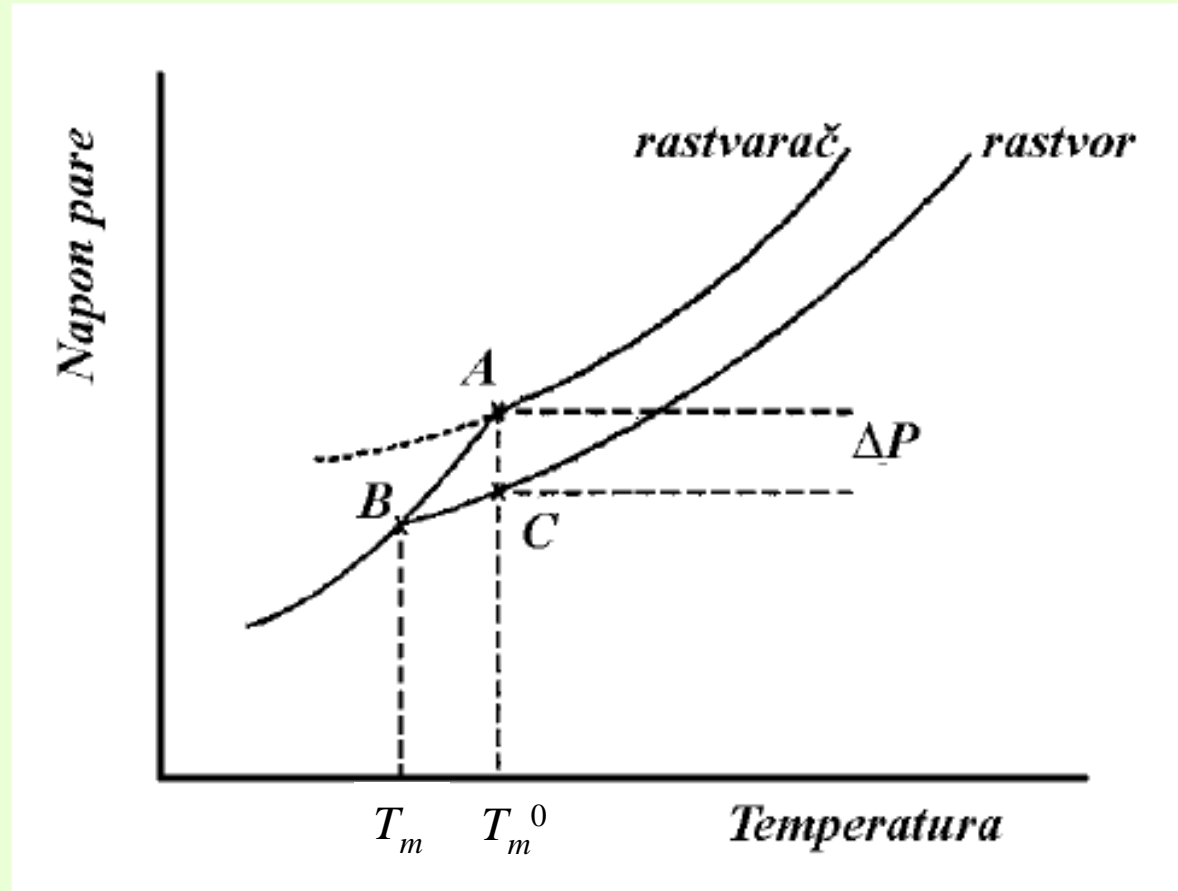
- sniženje napona pare
- povišenje tačke ključanja
- **sniženje tačke mržnjenja**
- osmoza

# Koligativne osobine



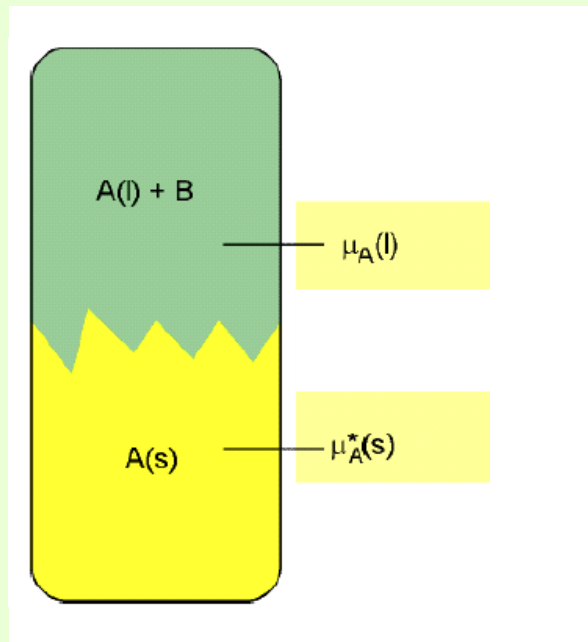
$$\mu_1(t) = \mu_1^0(t) + RT \ln x_1$$

# Sniženje tačke mržnjenja



# Termodinamičko izvođenje

---



$$\frac{d \ln p^{\check{c}}}{dT} = \frac{L_{sub,m}}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln p^t}{dT} = \frac{L_{isp,m}}{RT^2}$$



# Termodinamičko izvođenje

---

$$\frac{d \ln(p^{\check{c}}/p^t)}{dT} = \frac{L_{sub,m} - L_{isp,m}}{RT^2}$$

$$T_m: \quad p^{\check{c}} = p_1; \quad p^t = p_1^0$$

$$p^{\check{c}}/p^t = p_1/p_1^0 = x_1$$

$$\frac{d \ln x_1}{dT} = \frac{L_{top,m}}{RT^2}$$

$$\int_{\ln x_1}^{\ln 1} d \ln x_1 = \frac{L_{top,m}}{R} \int_{T_m}^{T_m^0} \frac{dT}{T^2} \qquad \ln 1 - \ln x_1 = -\frac{L_{top,m}}{R} \left( \frac{1}{T_m^0} - \frac{1}{T_m} \right)$$

$$\Delta T_m = \frac{R(T_m^0)^2 M_1}{1000 L_{top,m}} \cdot m = k_f \cdot m$$

# Krioskopija

---

$$\Delta T_m = k_f \cdot m$$

# Sniženje tačke mržnjenja

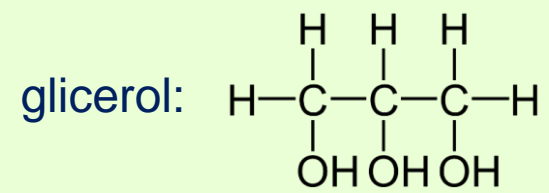
---

Aproksimacije:

- rastvorak je neisparljiv, nije asosovan ni disosovan u rastvoru i ne gradi jedinjenje sa rastvaračem
- samo rastvarač se izdvaja kao čvrsta faza
- molarne zapremine tečne i čvrste faze se zanemaruju zbog mnogo veće molarne zapremine pare
- para (iznad čvrste kao i iznad tečne faze) se ponaša po zakonima idealnog gasnog stanja
- za rastvarač važi Raulov zakon
- latentna toplota topljenja čvrstog rastvarača je konstantna, nezavisna od temperature

# Značaj

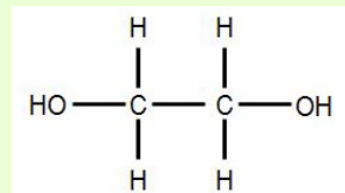
---



# Primena



etilen glikol:



# Krioskopska i ebulioskopska konstanta

---

jedinice  $k_f$  i  $k_b$ : ( $^{\circ}\text{C kg}_{\text{rastvarača mol}^{-1} \text{rastvorka}}$ )

<b>rastvarač</b>	<b><math>T_m</math> (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b><math>k_f</math></b>	<b><math>T_k</math> (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b><math>k_b</math></b>
voda	0,0	1,86	100,0	0,51
sirćetna kiselina	16,6	3,90	118,5	3,07
benzen	5,5	5,1	80,1	2,53

# Van't Hofov faktor

---

$$i = \frac{\text{merena koligativna osobina}}{\text{očekivana vrednost kada nema disocijacije}}$$

- a) tipične vrednosti za neelektrolite (urea, saharoza, glukoza)  $i=1$
- b) za elektrolitičke rastvore

elektrolit	idealno $i$	izmereno $i$
NaCl	2	1,9
HIO <sub>3</sub>	2	1,7
MgCl <sub>2</sub>	3	2,7
AlCl <sub>3</sub>	4	3,2

Uticaj interakcija privlačenja dovodi do razlike u izmerenoj i izračunatoj vrednosti temperature mržnjenja za jonske vrste. Van't Hofov faktor omogućava nalaženje stepena disocijacije elektrolita.

# Koligativne osobine

---

- sniženje napona pare
- povišenje tačke ključanja
- sniženje tačke mržnjenja
- osmoza



# Membrane

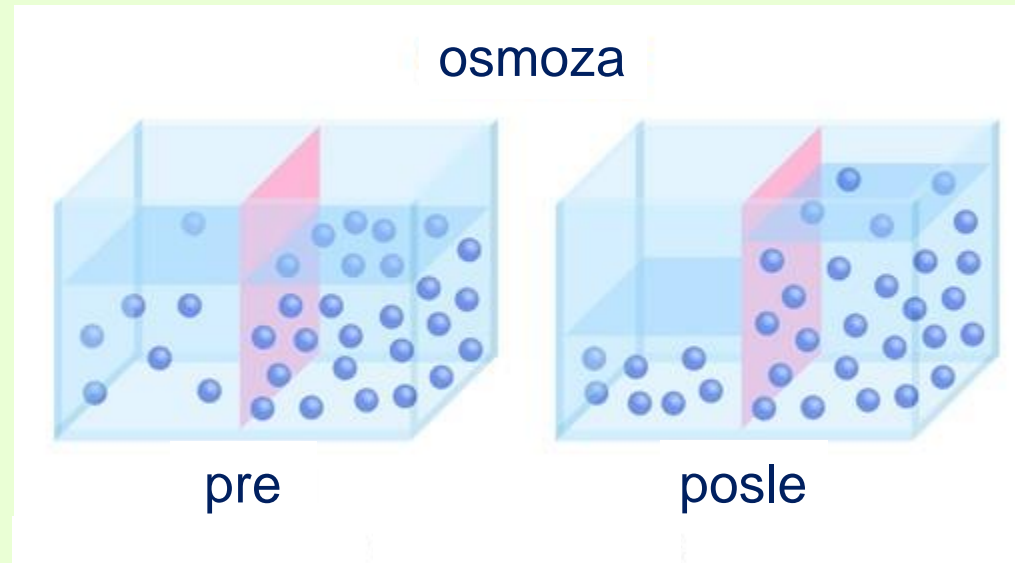
---

**Permeabilne (propustljive) membrane:** dozvoljavaju prolaz svih rastvorenih supstancija, kao i rastvarača.

**Semipermeabilne (polupropustljive) membrane:** propustljive samo za rastvarač (najčešće voda) a nepropustljive za većinu rastvoraka.

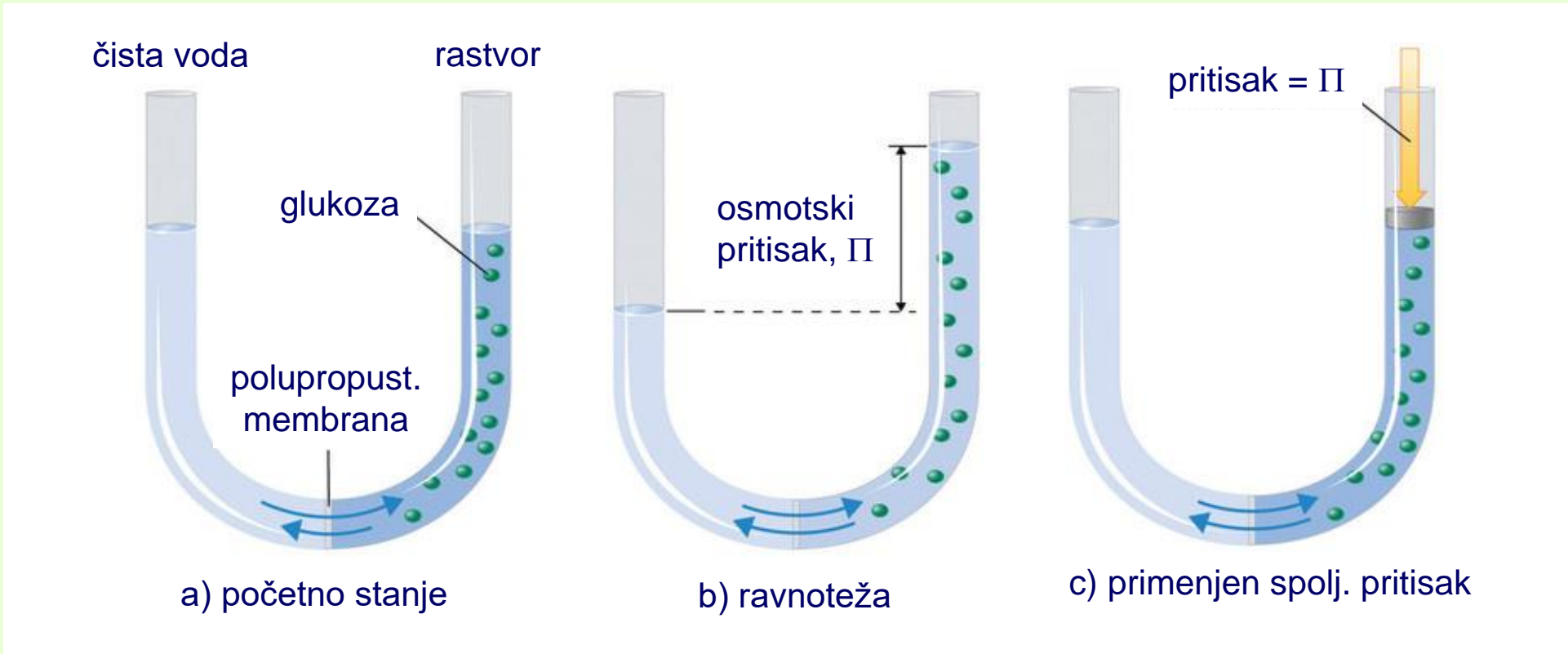
# Osmoza

---



Osmoza: pojava spontanog prolaska rastvarača kroz polupropustljivu membranu u rastvor, ili prolaz rastvarača iz razblaženijeg u koncentrovaniji rastvor, kada su rastvori razdvojeni polupropustljivom membranom.

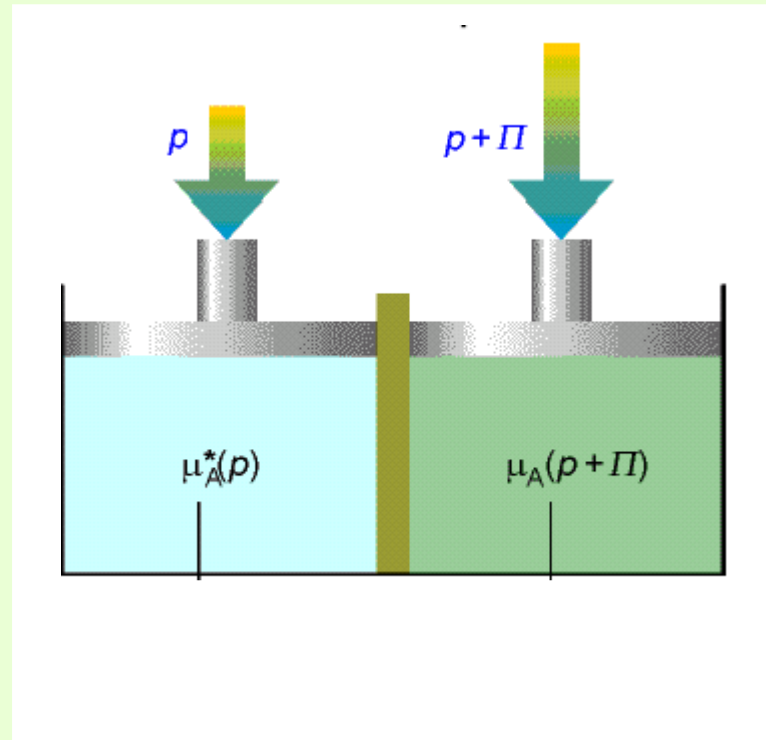
# Osmotski pritisak



Pritisak kojim treba delovati na rastvor da bi se sprečio prolazak rastvarača u rastvor kroz polupropustljivu membranu

# Termodinamičko izvođenje

---



$$\mu_1^0(P) = \mu_1(x_1, P + \pi)$$

# Termodinamičko izvođenje

---

$$\begin{aligned}\mu_1^0(P) &= \mu_1(x_1, P + \pi) \\ &= \mu_1^0(P + \pi) + RT \ln x_1 = \\ &= \mu_1^0(P) + \int_P^{P+\pi} V_m dP + RT \ln x_1 \\ -RT \ln x_1 &= \int_P^{P+\pi} V_m dP\end{aligned}$$

$$\begin{array}{lll} x_2 \ll 1 & \ln(1 - x_2) \approx -x_2 & \longrightarrow RTx_2 = V_m\pi \\ x_2 \approx \frac{n_2}{n_1} & n_1 V_m = V_1 & \longrightarrow \boxed{\pi = c_m RT}\end{array}$$

# Osmotski pritisak

---

$$\pi = c_m RT$$

Ova jednačina važi za beskonačno razblažene rastvore neelektrolita.

Odstupanje nekog rastvora od idealnog ponašanja izražava se Van't

Hofovim faktorom  $i$  :

$$\pi = i c_m RT$$

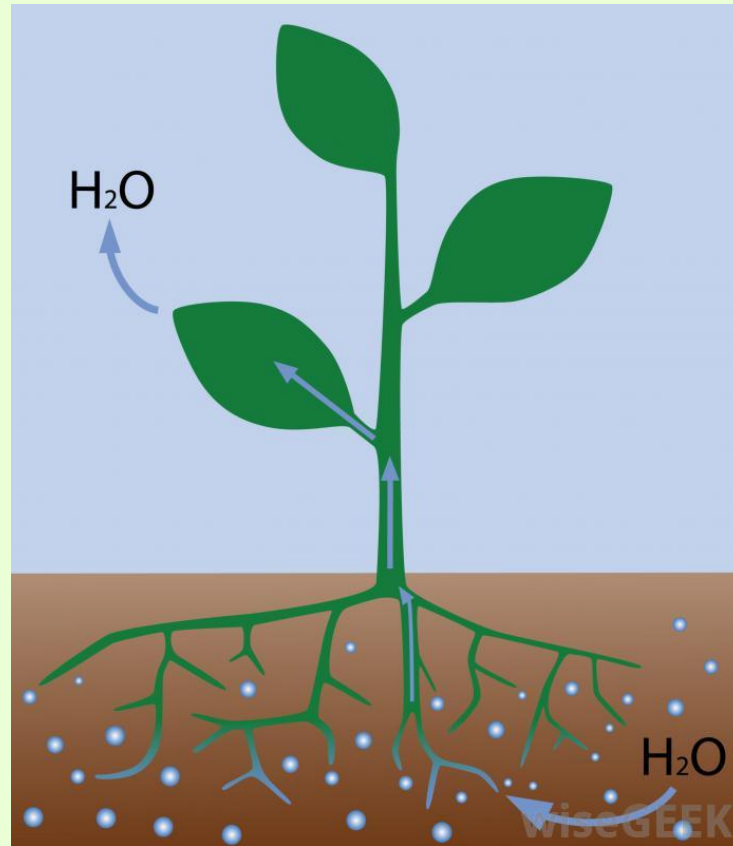
# Teorije osmotskog pritiska

---

- teorija bombardovanja
- razlika u naponima pare
- molekularni filter
- adsorpcija rastvarača na membrani

# Značaj

---



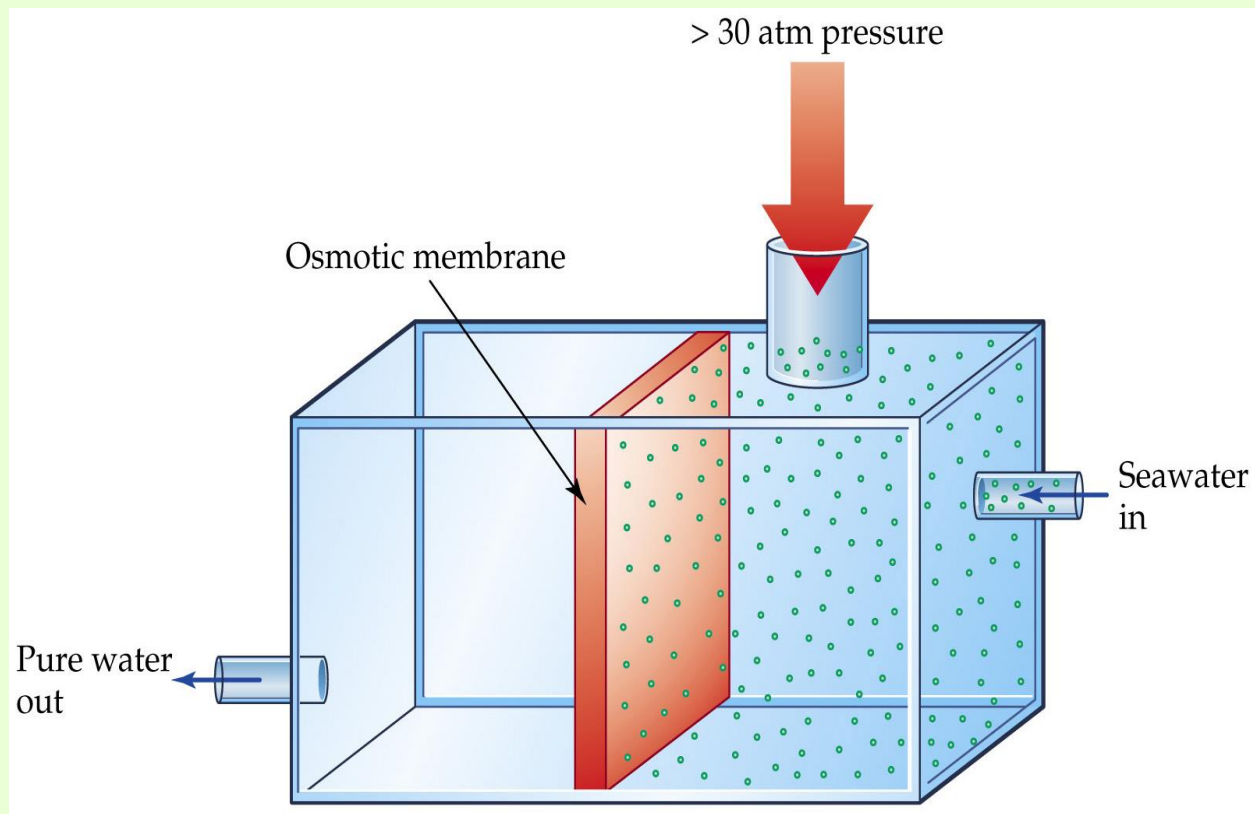


# Primena

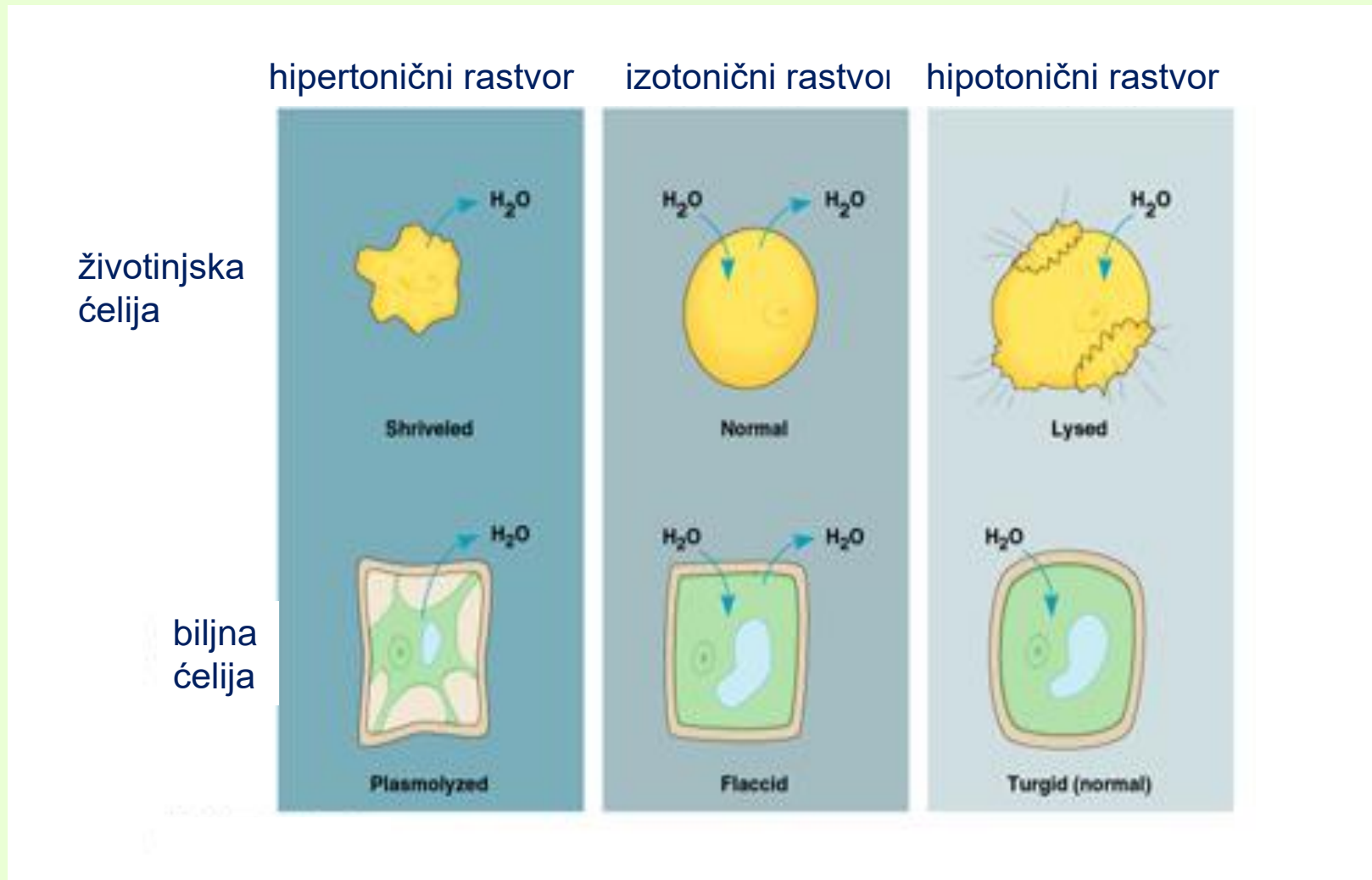
---



# Prečiščavanje vode reversnom osmozom



# Biljne i životinjske ćelije u rastvorima



# **RASTVORI GASOVA U TEČNOSTIMA**

# Rastvori gasova u tečnostima

---

Rastvorljivost gasa u nekom rastvaraču zavisi od:

- prirode gasa
- prirode rastvarača
- pritiska
- temperature

$$F = c - p + 2 = 2 - 2 + 2 = 2 \quad (p, T)$$

# Rastvorljivost gasova

---

Bunzenov koeficijent rastvorljivosti:

$$\alpha = \frac{v_0 P_0}{VP}$$

Ostvaldov koeficijent rastvorljivosti:

$$\beta = \frac{v}{V}$$

# Rastvorljivost gasova i temperatura

---

$$\frac{d \ln C_M}{dT} = \frac{\Delta H_{ras,m}}{RT^2}$$

$$\ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = - \frac{\Delta H_{ras,m}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Povećanje temperature smanjuje rastvorljivost gasa (prečišćavanje tečnosti od gasova).

Izuzetak: hlorovodonik u vodi.

# Henrijev zakon

---

$$m = kP$$

$m$  - masa gasa rastvorena u određenoj zapremini rastvarača

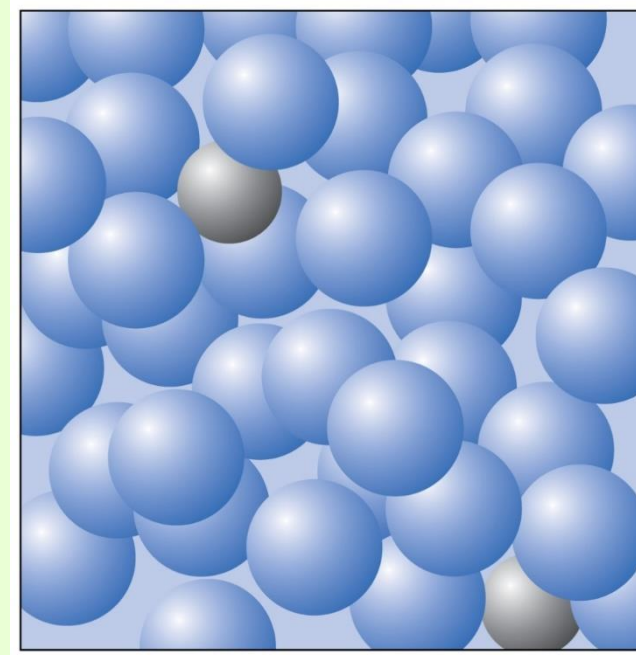
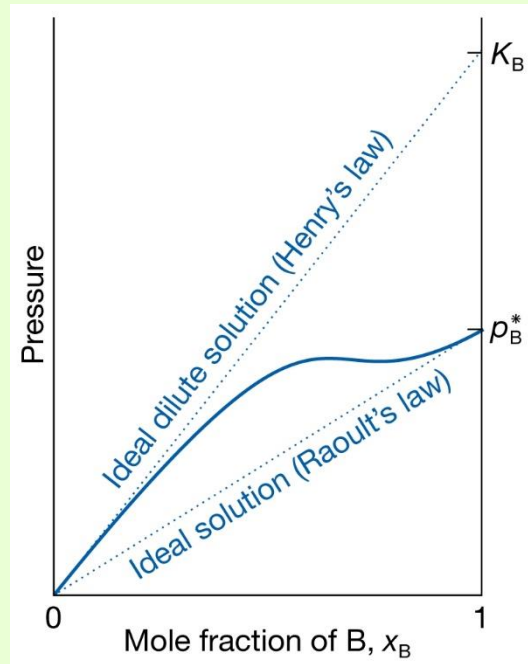
$P$  - pritisak gasa iznad rastvora

$k$  - konstanta koja zavisi od prirode gasa, prirode rastvarača i temperature



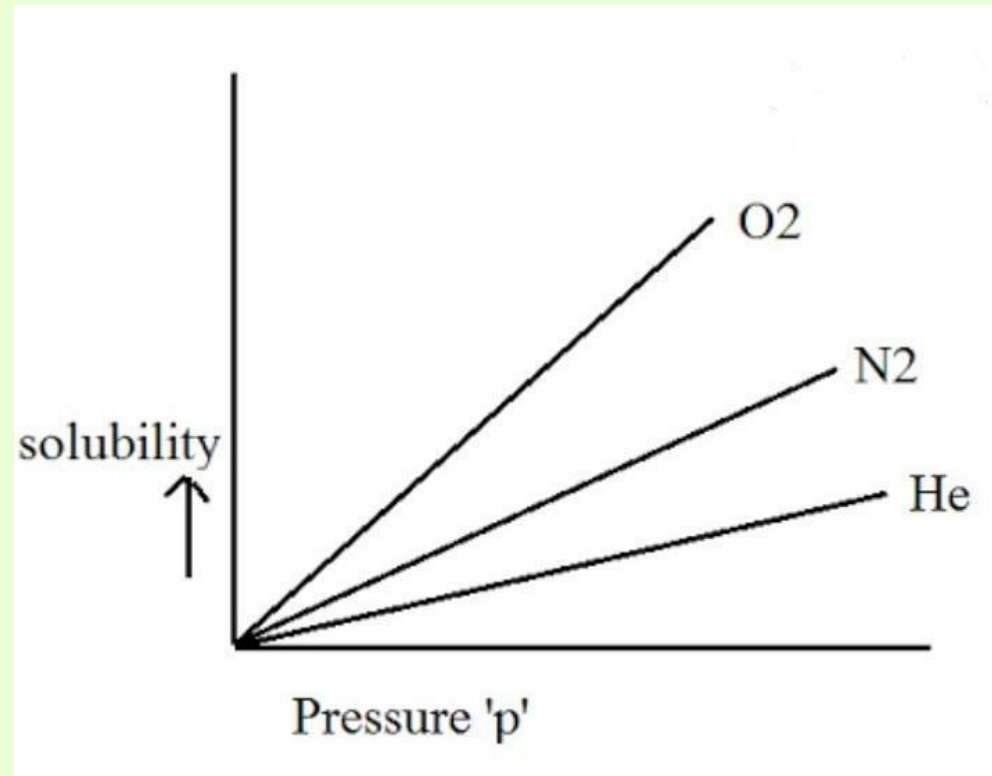
# Razblaženi rastvor gasa u tečnosti

---



# Rastvorljivost gasova u vodi i Henrijev zakon

---



# Zakon raspodele

---

Henrijev zakon je poseban slučaj opšteg zakona raspodele:

$$\frac{m}{P} = \frac{\text{kondetracija gasa u tečnoj fazi}}{\text{koncentracija gasa u parnoj fazi}} = \textit{const.}$$