

Otopine i njihova svojstva

- Kvantitativno izražavanje sastava otopina
- Otopine čvrstih tvari u tekućinama
- Otopine tekućina u tekućinama
- Otopine plinova u tekućinama
- Tlak pare otapala nad otopinama
- Difuzija i osmoza

Otopine čvrstih tvari u tekućinama

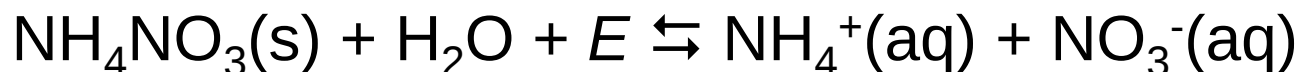
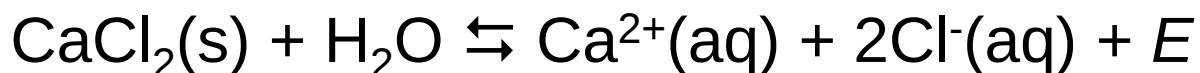
Zasićena otopina neke tvari pri određenoj temperaturi je ona otopina koja se nalazi u ravnoteži s neotopljenom čvrstom tvari.

Koncentracija tvari u takvoj zasićenoj otopini zove se ***topljivošću*** te tvari pri datoj temperaturi.

Prezasićena otopina ima više otopljene tvari nego što ima zasićena otopina pri datoj temperaturi - nestabilna otopina.

Za promjenu topljivosti čvrste tvari s promjenom temperature vrijedi Le Chatelierov princip:

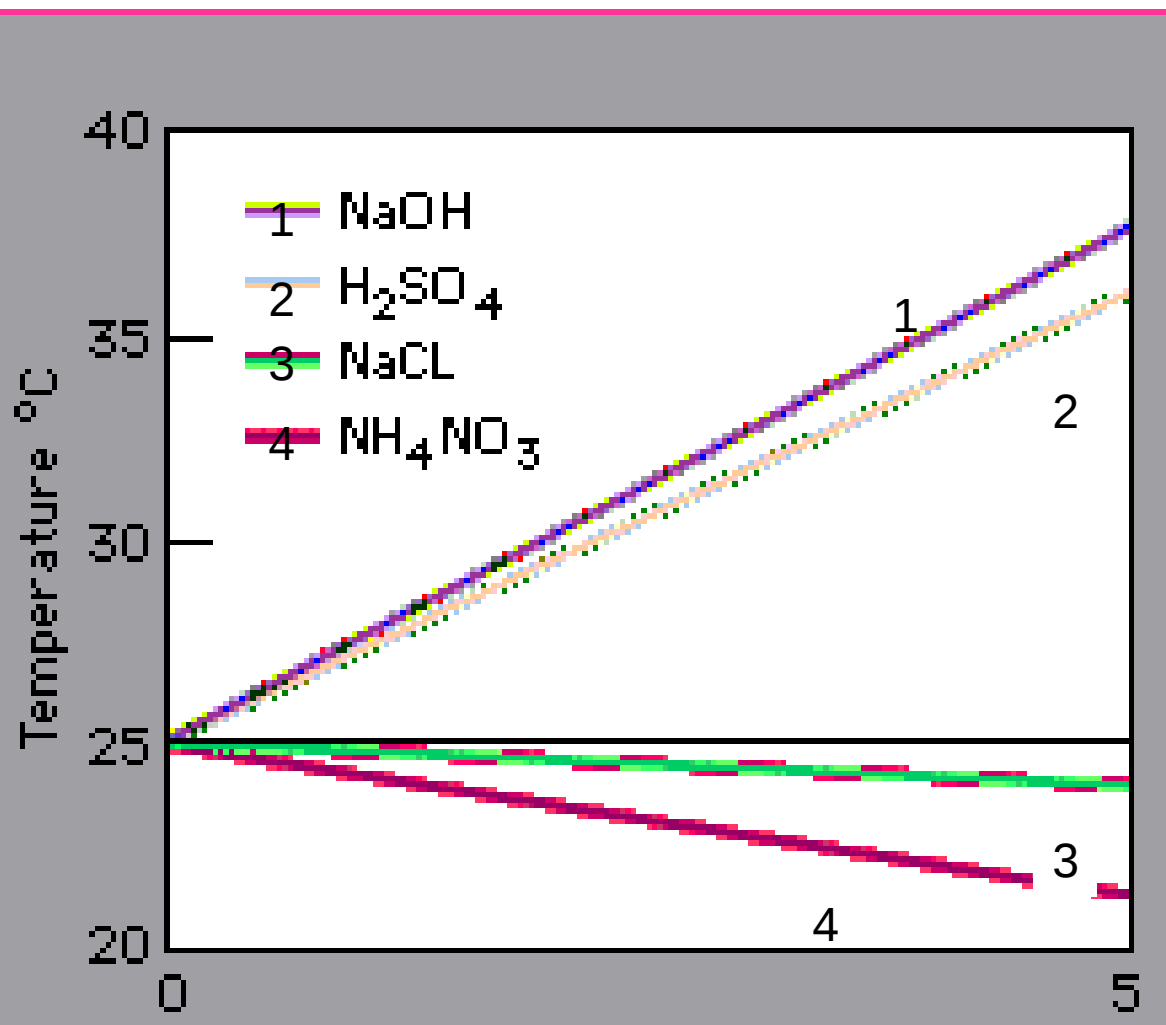
Promjene li se vanjski uvjeti sustava koji se nalazi u ravnoteži tada se ravnoteža pomiče u smjeru ponovnog uspostavljanja prvobitnih uvjeta



Za egzotermno otapanje entalpija sustava se smanjuje ($\Delta_s H < 0$)

Za endotermno otapanje entalpija sustava raste ($\Delta_s H > 0$)

Entalpija je funkcija stanja nekog sustava, a njezin prirast odgovara vezanoj ili oslobođenoj toplini/energiji u procesu koji se odvija uz stalan tlak



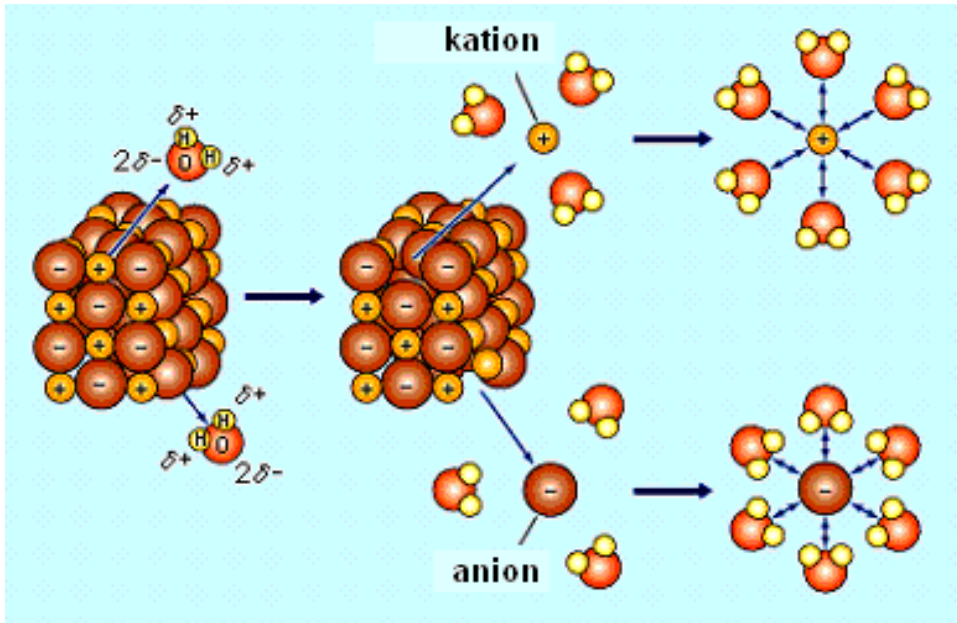
grami otopljene tvari na 100 g vode

Primjer otapanja kuhinjske soli: $\text{Na}^+\text{Cl}^-(\text{c}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$; $\Delta_s H = +4.2 \text{ kJ mol}^{-1}$
sastoji se od:

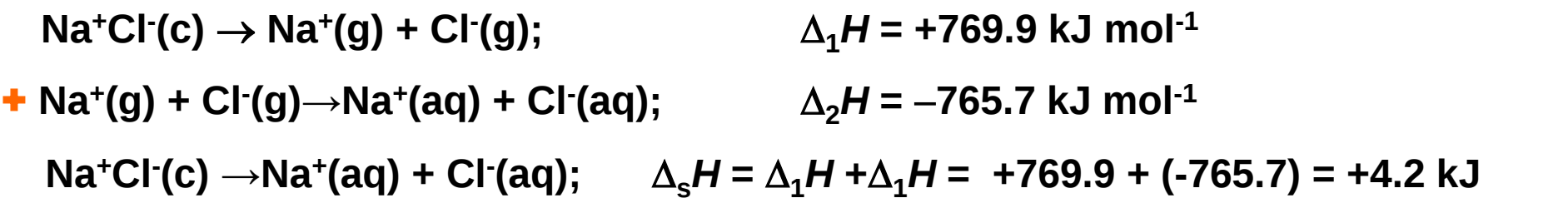
razaranje kristalne rešetke: $\text{Na}^+\text{Cl}^-(\text{c}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g})$; $\Delta_s H = +769.9 \text{ kJ mol}^{-1}$

hidratacija iona - stvaranje ion-dipolnih veza između iona i molekula vode

$\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$; $\Delta_s H = -765.7 \text{ kJ mol}^{-1}$

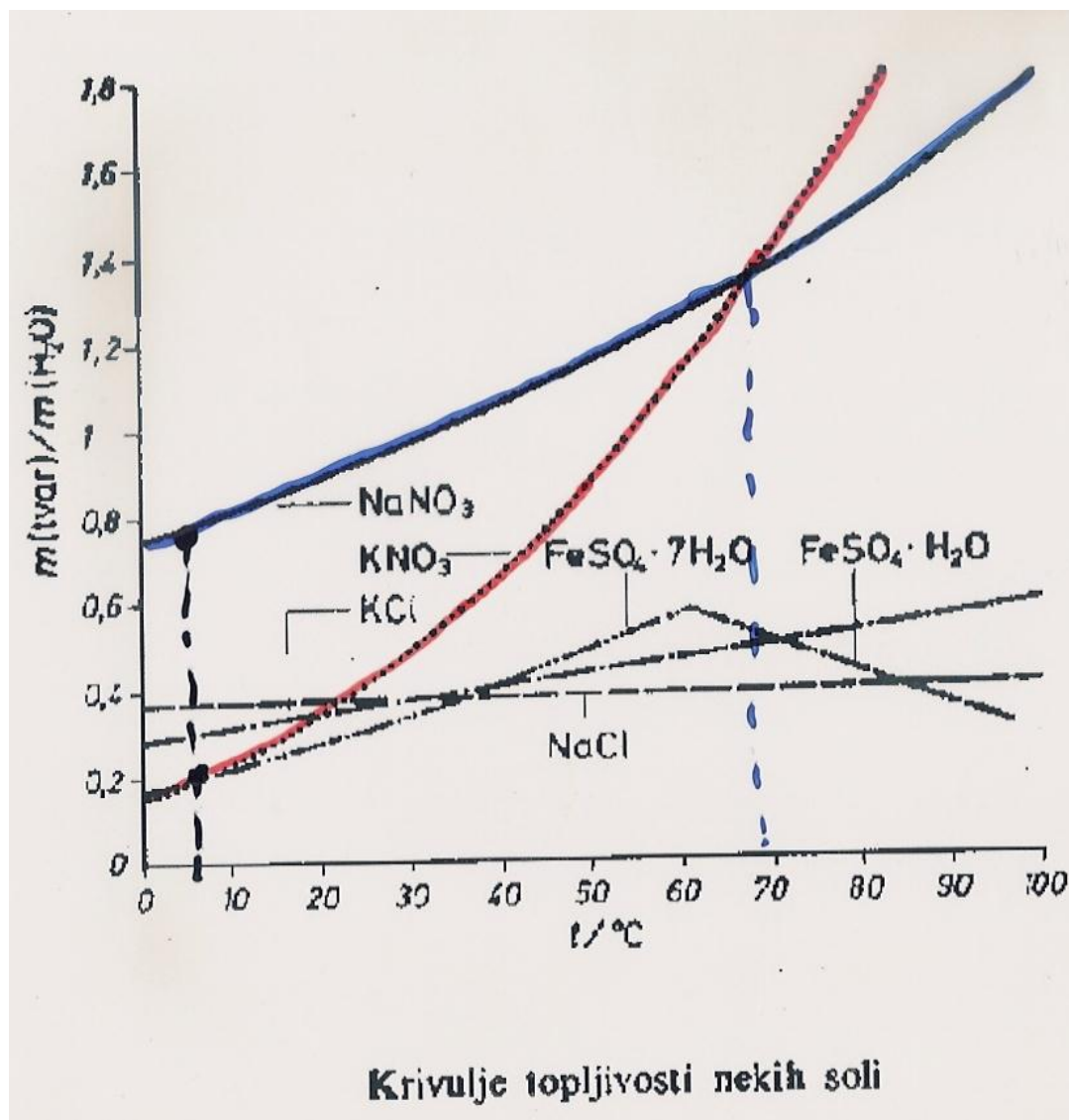


Ukupan proces dobijemo zbrajanjem pojedinačnih koraka:



frakcijska kristalizacija - rastavljanje smjese tvari na čiste tvari na osnovu njihove različite topljivosti s promjenom temperature

primjer 1: uklanjanje tragova NaNO_3 iz KNO_3
na 70°C oba jednako topljiva,
na 5°C NaNO_3 0.77, a KNO_3 samo 0.17
dakle na 70°C otapamo, a na 5 kristaliziramo

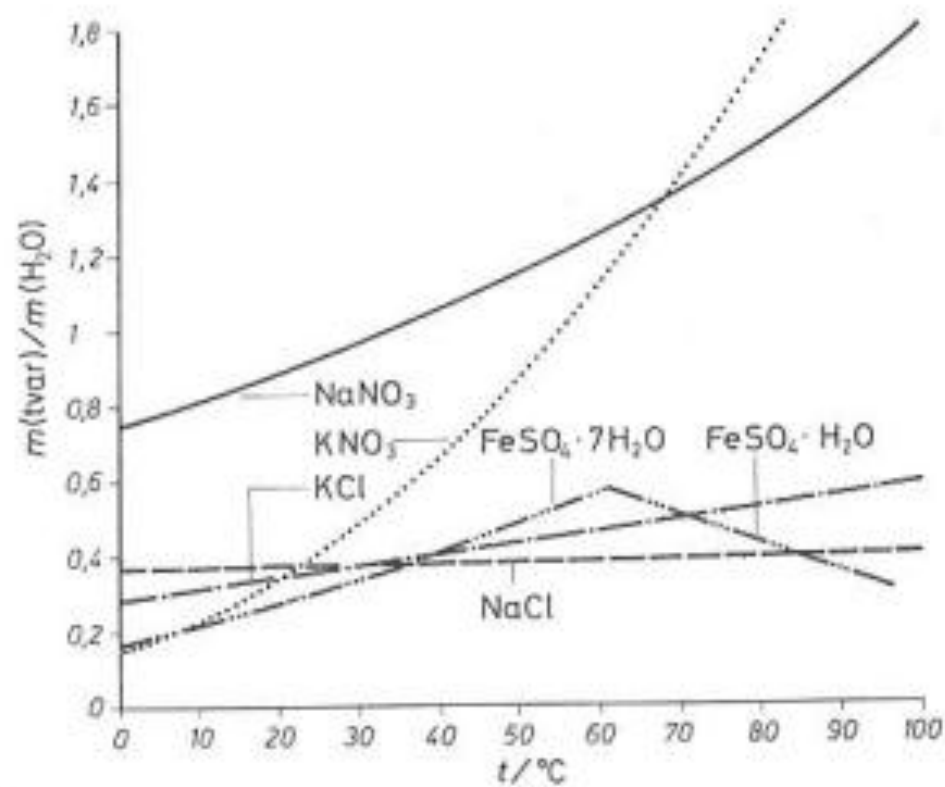


primjer 2: dobivanje KNO_3 iz smjese $\text{KCl} + \text{NaNO}_3$

K^+ , Na^+ , Cl^- i NO_3^- ioni mogu dati NaCl , KCl , NaNO_3 , KNO_3

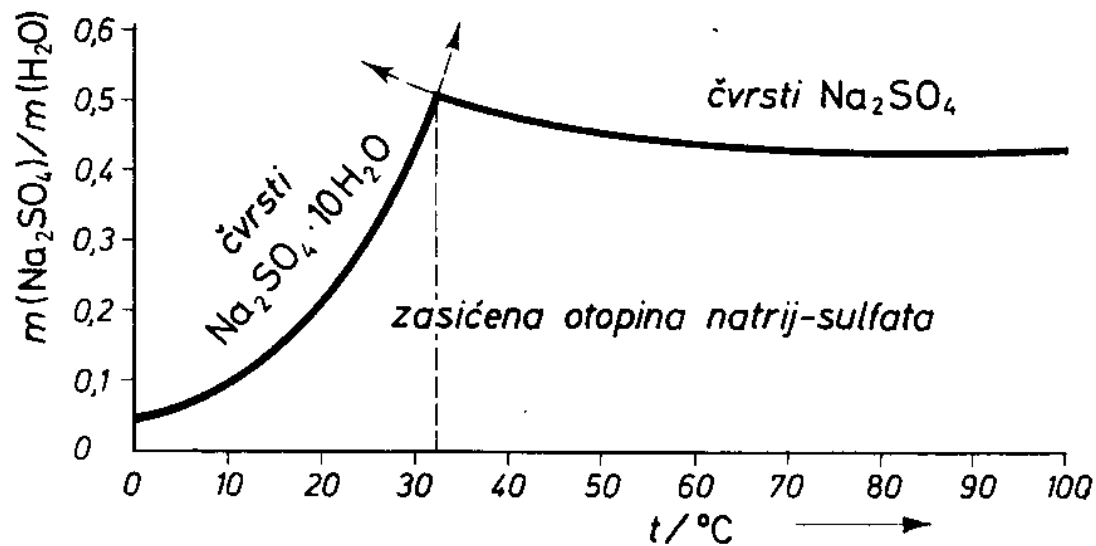
pri visokoj t najmanje je topljiv NaCl ,

dakle otopinu trebamo koncentrirati uparavanjem, tako da iz otopine prvo kristalizira NaCl , a ostaje otopljen KNO_3 kojeg nakon filtracije iskristaliziramo



Krivulje topljivosti nekih soli

Krivulje topljivosti dva oblika Na_2SO_4 .



Kristaliziramo li natrijev sulfat iz otopine na temperature ispod 32.4°C izlučivat će se slabije topljivi oblik, tj. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Kristaliziramo li natrijev sulfat iz otopine na temperature iznad 32.4°C izlučivat će se slabije topljivi oblik, tj. bezvodni Na_2SO_4 .

Otopine tekućina u tekućinama

tekućina se potpuno miješa s drugom tekućinom

alkohol+voda

frakcijska destilacija

tekućina se ne miješa s drugom tekućinom

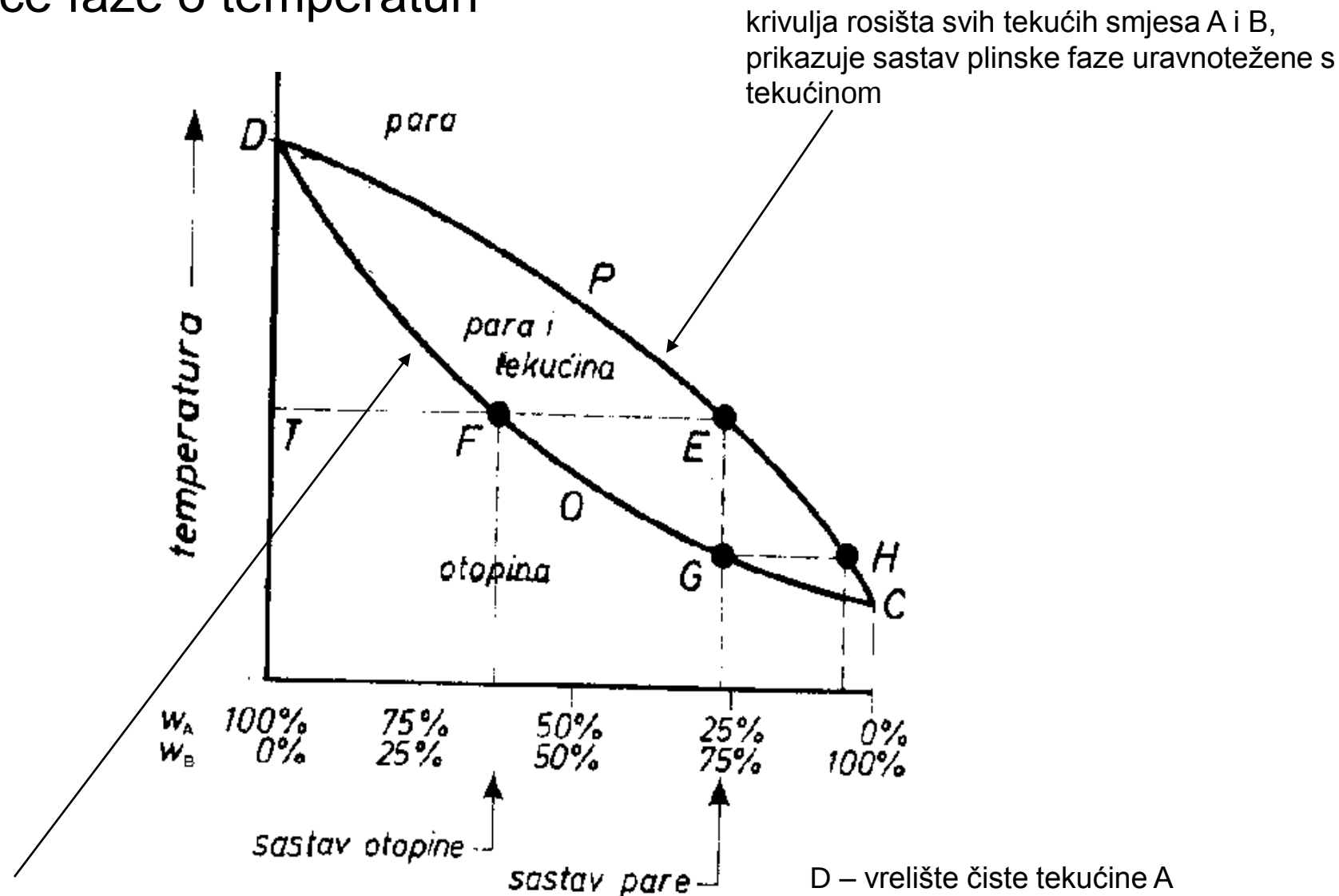
voda + ulje

vrelište sustava je niže od vrelišta najhlapljivije komponente – primjer u organskoj kemiji, destilacija s vodenom parom

tekućina se djelomično miješa s drugom tekućinom

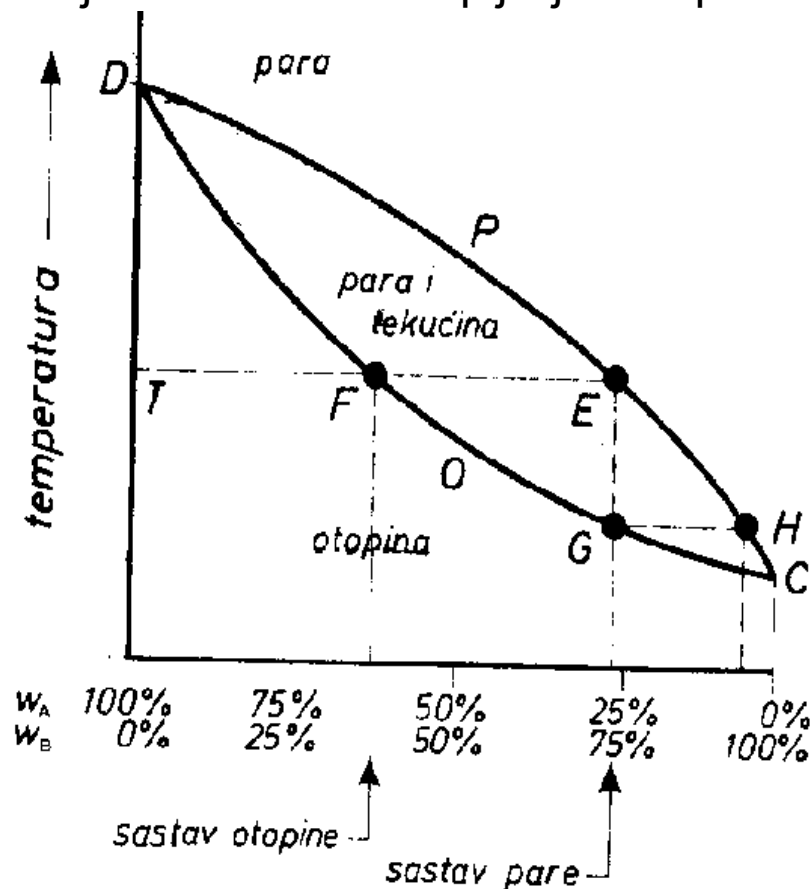
eter+voda

dijagram stanja je grafički prikaz ovisnosti sastava parne i tekuće faze o temperaturi

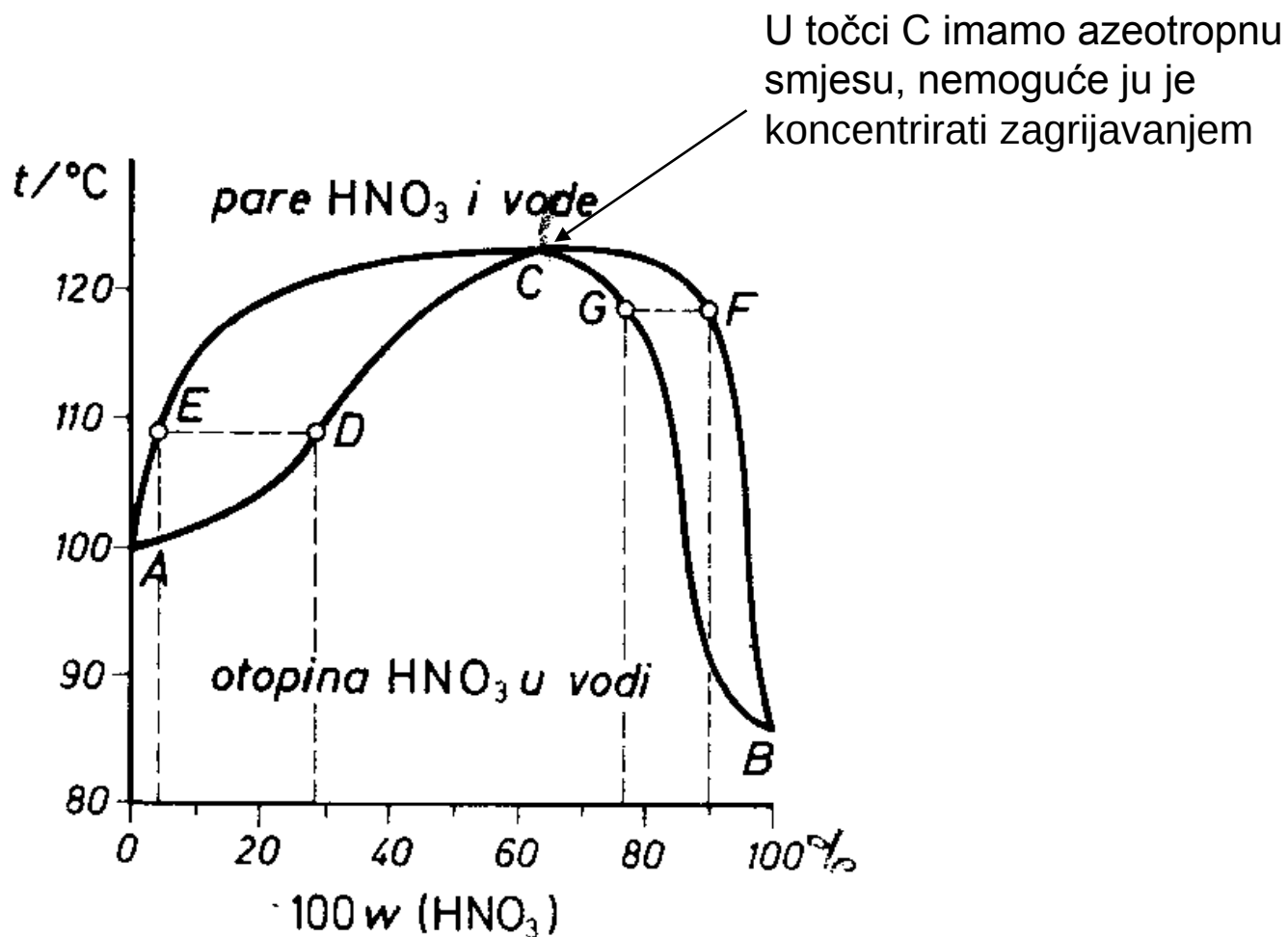


krivulja vrelišta svih tekućih smjesa A i B, prikazuje sastav tekuće faze uravnotežene s parama

- °Nalazi li se tekuća smjesa na temperaturi T , sastav tekuće faze odgovara točki F a sastav plinovite faze odgovara točki E (pare su bogatije lakše hlapljivim sastojkom B koji ima niže vrelište)
- °para koja je u ravnoteži s binarnom otopinom sadrži obje komponente
- °sastav pare je uvijek drugačiji od sastava otopine
- °hlapljivija komponenta uvijek lakše prelazi u parno stanje
- °parna faza uvijek sadrži više hlapljivije komponente nego tekuća faza



Dijagram stanja binarne tekuće smjese kojoj vrelišta leže iznad vrelišta čistih sastojaka.



azeotropna smjesa je smjesa konstantnog vrelišta i konstantnog sastava

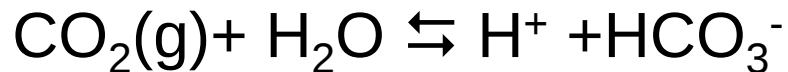
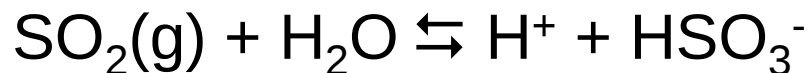
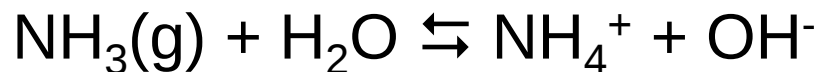
Otopine plinova u tekućinama

količina plina koja se otapa u određenoj količini tekućine ovisi o:

- °prirodi plina
- °temperaturi tekućine
- °tlaku plina

utjecaj prirode plina

- plinovi koji kemijski ne reagiraju s tekućinom u njoj su slabo topljivi, npr. kisik, dušik i vodik u vodi
- plinovi koji s vodom kemijski reagiraju u njoj su lako topljivi, npr. amonijak, sumpor(IV)-oksid i ugljik(IV)-oksid



utjecaj temperature tekućine – povećanjem temperature tekućine topljivost plina opada

npr.

- prije nego voda uzavri mjehurići zraka izlaze iz posude
 - termalna polucija (uslijed hlađenja termo i nuklearnih elektrana) ima veliki utjecaj na život u vodi, zagrijavanje vodu osiromašuje kisikom i tako ugrožava živi svijet u njoj

utjecaj tlaka plina- vrijedi Henryjev zakon

topljivost plina u tekućini proporcionalan je parcijalnom tlaku tog plina iznad tekućine

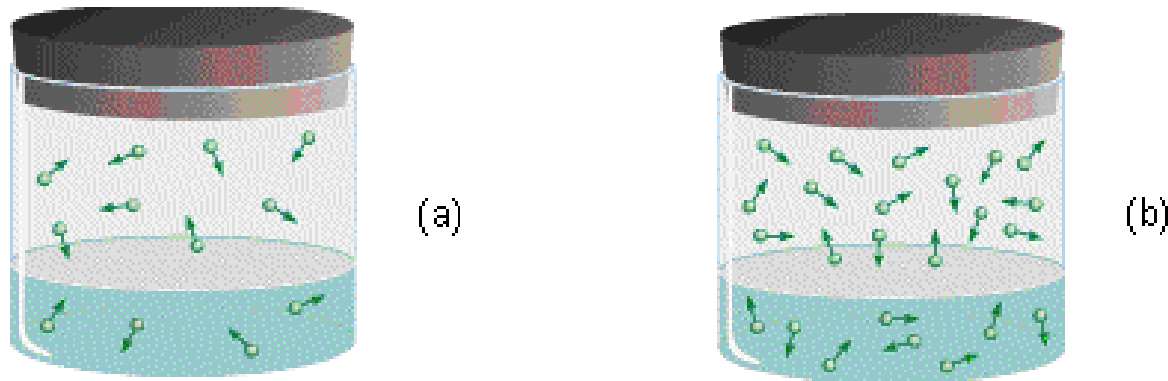
$$x = k \times p$$

x molni udio plina u otopini

k konstanta

p parcijalni tlak plina iznad otopine

Plin i tekućina se nalaze u dinamičkoj ravnoteži broj čestica plina koje ulaze u tekućinu jednak je broju čestica koje je napuštaju.



više molekula plina će ući u otopinu (otopiti se) što je veći njihov parcijalni tlak iznad otopine, jer ih onda ima više i više njih može udariti i proći kroz površinu tekućine

Henryjev zakon vrijedi samo za slabo topljive plinove pri niskim parcijalnim tlakovima

smanjenjem parcijalnog tlaka plina iznad otopine možemo taj plin potpuno istjerati iz otopine (najčešći način uklanjanja kisika iz otopine je propuhivanjem otopine dušikom)

Otopine

- savršene (idealne) otopine
- stvarne (realne) otopine

Savršena otopina je ona u kojoj sastojci međusobno fizički i kemijski ne reagiraju.

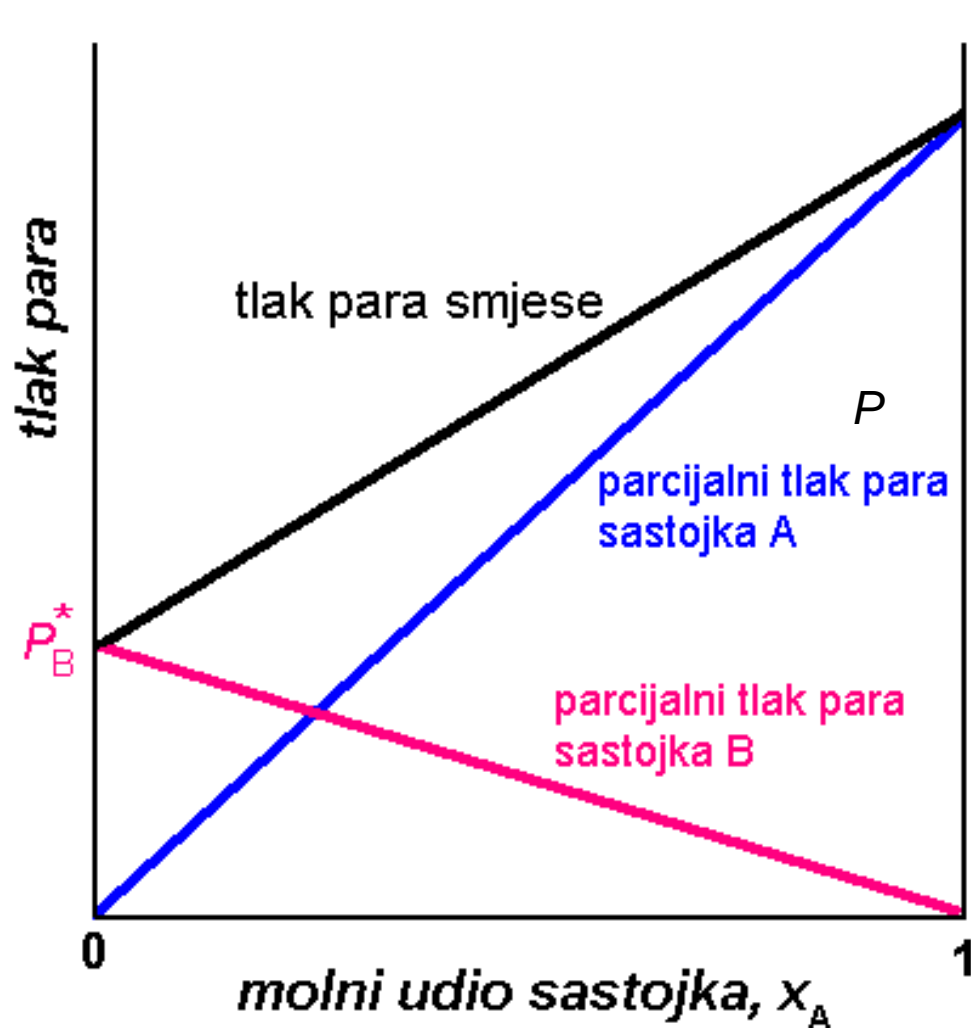
Koligativne osobine otopina

Vrijede za idealne otopine nehlapljivih tvari

osobine otopina koje ovise o brojnosti nehlapljive otopljene tvari u otopini a ne o prirodi otopljene tvari

- ◆ tlak para
- ◆ povišenje vrelišta otopine
- ◆ sniženje ledišta otopine
- ◆ difuzija i osmoza

Ukupni tlak para uravnotežene idealne **binarne otopine** ($P = P_A + P_B$) srazmjeran je molnim udjelima sastojaka



P tlak para smjese

P_A parcijalni tlak para sastojka A

P_B parcijalni tlak para sastojka B

P_A^* tlak pare čistog sastojka A

P_B^* tlak pare čistog sastojka B

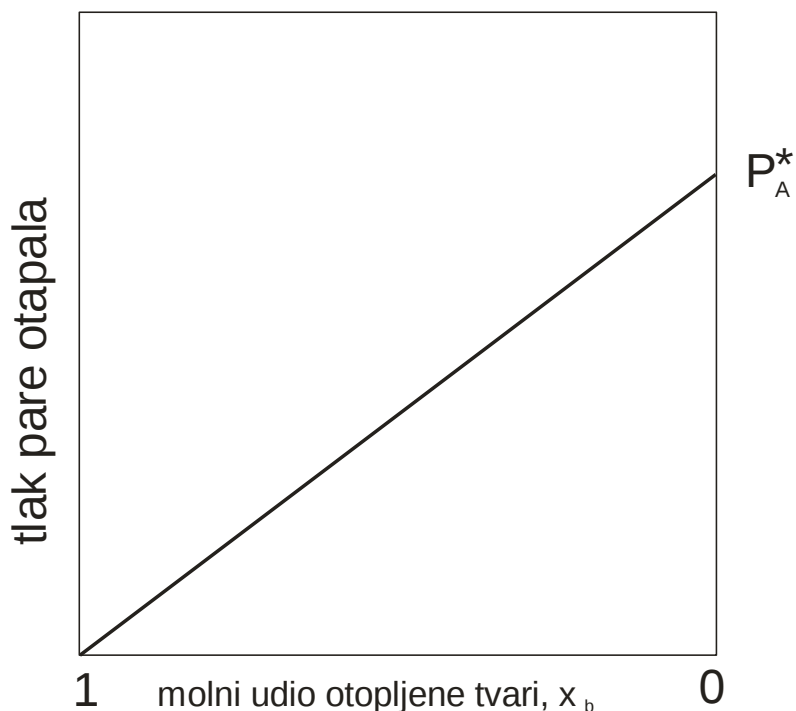
$$P_A = P_A^* \times x_A$$

$$P_B = P_B^* \times x_B$$

$$P = P_A + P_B = P_A^* \times x_A + P_B^* \times x_B$$

Smanjenje tlaka pare otapala ili **Roultov zakon** -tlak pare otapala nad otopinom manji je nego tlak pare otapala nad čistim otapalom

Otopljena nehlapljiva tvar **B** ($P_B^* = 0$) snizuje parcijalni tlak para iznad otopine u odnosu na čisto otapalo pri istoj temperature:



$$P = P_A + P_B = P_A^* \times x_A + P_B^* \times x_B = P_A^* \times x_A + 0 \times x_B$$

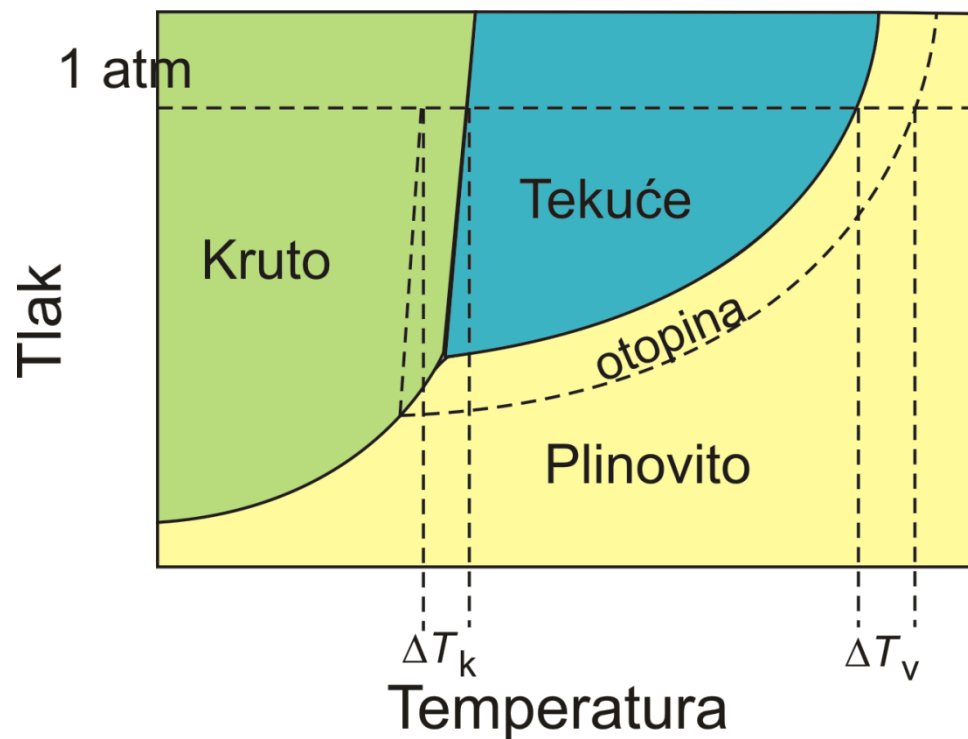
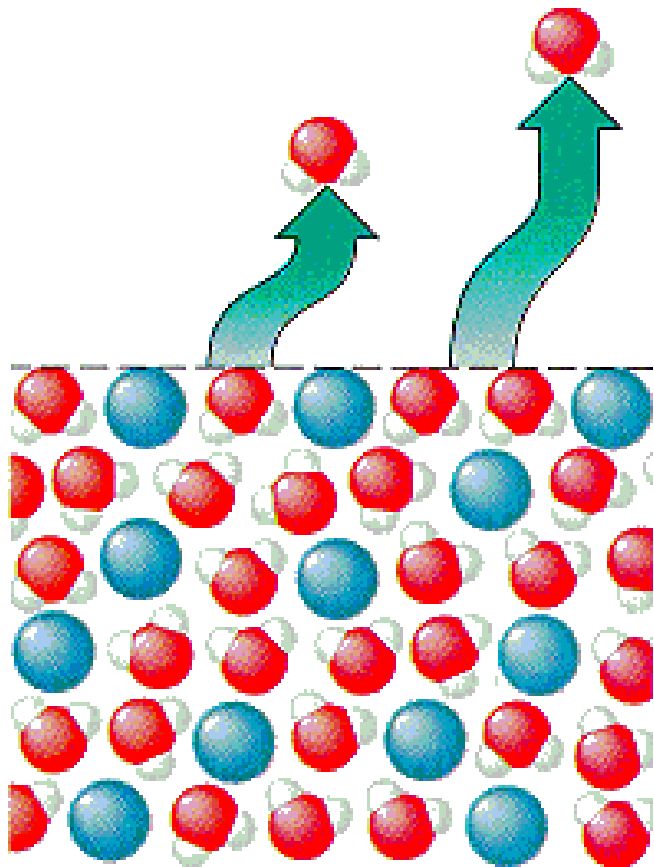
$$P = P_A^* \times x_A = P_A^* \times (1 - x_B)$$

te je smanjenje tlaka pare otapala

$$\Delta P = P_A^* - P_A^* \times (1 - x_B)$$

$$\Delta P = P_A^* \times x_B$$

sniženje ledišča i povišenje vrelišta



$$\Delta p = p_A^0 \times x_B,$$

Δp je proporcionalno $\Delta T \Rightarrow$

$$\Delta T = K_x \times x_B$$

sniženje ledišta i povišenje vrelišta

$$\Delta T_v = K_e \times b_B$$

$$\Delta T_k = K_k \times b_B$$

K_k - krioskopska konstanta otapala predstavlja sniženje ledišta jednomolalne otopine neke nehlapljive tvari u tom otapalu

K_e - ebulioskopska konstanta otapala predstavlja povišenje vrelišta jednomolalne otopine neke nehlapljive tvari u tom otapalu

b_B - molalitet sastojka B

određivanje molarne mase otopljene tvari

$$x_B = n_B / (n_A + n_B) \sim n_B / n_A = n_B / (m_A / M_A) = b_B / M_A \quad \text{jer je } b_B = n_B / m_A$$

$\Delta T = K_x \times x_B = K_x \times b_B / M_A$, uvodi se nova konstanta $K_B = K_x / M_A$, pa je $\Delta T = K_B \times b_B$

kako je $b_B = (m_B / M_B) / m_A$

to je $M_B = (K_b \times m_B) / (\Delta T \times m_A)$

Znamo li dakle konstantu K_b za određeno otapalo možemo iz eksperimentalno dobivenog povišenja vrelišta ili sniženja ledišta odrediti molarnu masu otopljene tvari, ako znamo masu otopljene tvari i masu otapala

difuzija – kada su dvije otopine različite koncentracije u neposrednom dodiru nastoje izjednačiti koncentracije tako da se otapalo rasprostire (difundira) iz razrijeđenije otopine u koncentriraniju, a otopljena tvar u suprotnom pravcu

brzina difuzije ovisi o :

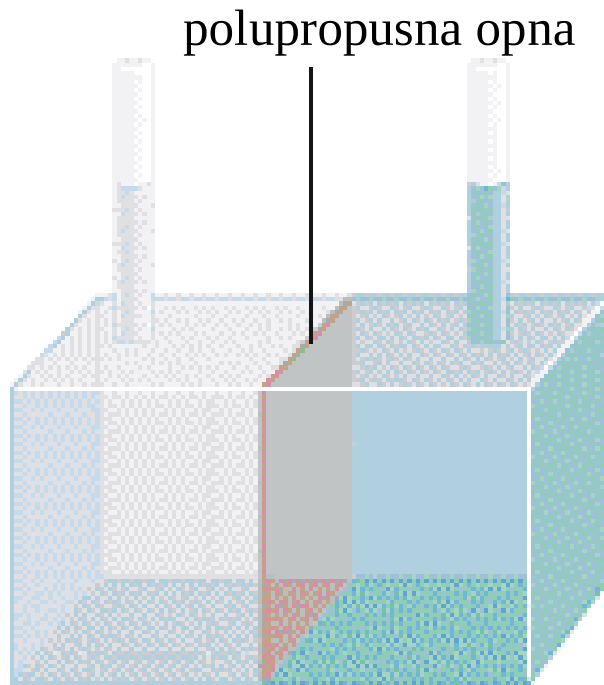
- °temperaturi
- °viskoznosti
- °masi difundirajućih čestica

osmoza – proces difuzije otapala kroz polupropusnu opnu iz otopine niže koncentracije u otopinu više koncentracije

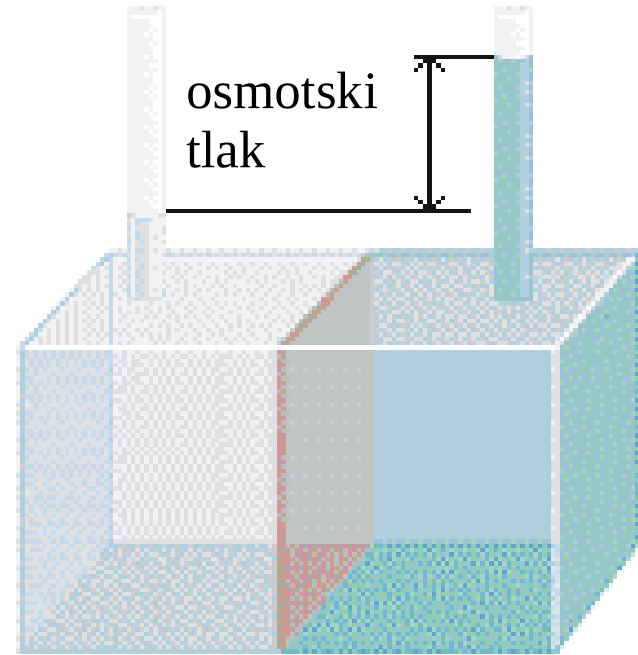
polupropusna opna ili membrana – opna koja odvaja dvije otopine različite koncentracije, propušta samo otapalo ali ne i otopljenu tvar

objašnjavaju je tri teorije prema kojima je:

- molekulski filter
- otapalo koje otapa samo otapala a ne i otopljenu tvar
- sustav kapilarnih kanalića koji vrše selektivnu adsorpciju otapala



početak (prije uspostavljanja ravnoteže)



kraj (uspostavljena ravnoteža)

Osmotski tlak, Π , je tlak kojim treba tlačiti otopinu da se spriječi prodiranje molekula otapala kroz polupropusnu opnu.

Van't Hoff izvodi jednadžbu za osmotski tlak otopine

$$\Pi = cRT \text{ odnosno } \Pi V = nRT$$

Osmotski tlak je srazmjeran koncentraciji otopljenog u razrijeđenim otopinama:

$$\Pi = cRT$$

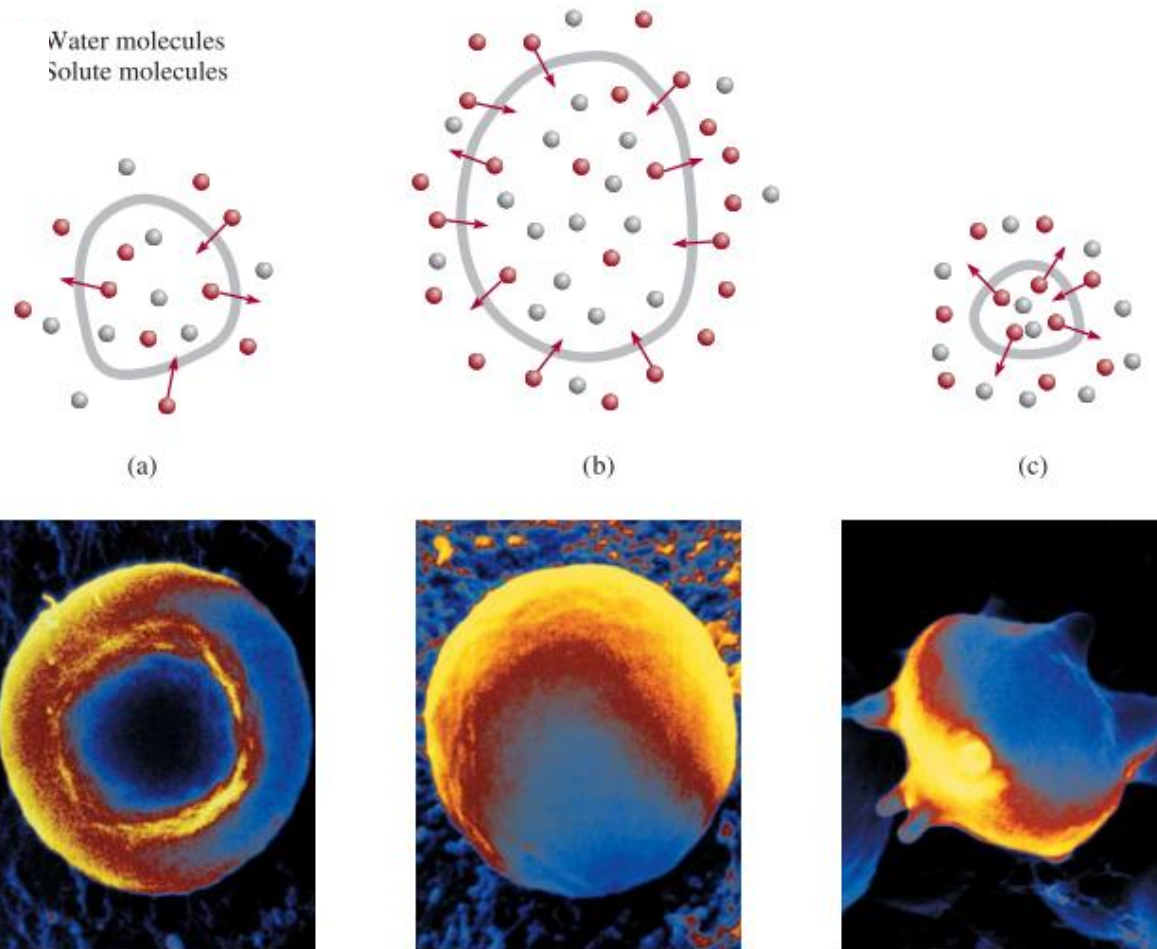
Budući da je učinak osmotskog tlaka velik i lako mjerljiv, **osmometrija** se vrlo često koristi za određivanje molne mase makromolekula (bjelančevina i sintetskih polimera).

$$\Pi V = (m/M)RT \quad \rightarrow \quad M = (m/V)(RT/\Pi)$$

vrijedi za razrijeđene otopine ($c < 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$) koje zovemo idealnim otopinama analogno idealnim plinovima

- pojava osmoze vrlo je važna za funkcioniranje životinjskih i biljnih stanica

plazmoliza – kada je stanica u otopini veće koncentracije nego što je u njoj samoj dolazi do njenog skvrčavanja, ako obratno stavimo stanice u vodu dolazi do širenja stanice i može doći do njenog pucanja



izotonička otopina – otopina istog osmotskog tlaka kao i otopina u stanicama

hipertonička otopina – otopina koncentriranija od stanične otopine

hipotonička otopina – otopina razblaženija od stanične otopine

pojava osmoze vrlo je važna za funkcioniranje životinjskih i biljnih stanica

izotonička otopina – otopina istog osmotskog tlaka kao i otopina u stanicama

hipertonička otopina – otopina koncentriranija od stanične otopine

hipotonička otopina – otopina razblaženija od stanične otopine