

Osmóza a osmotický tlak

Osmózou nazývame tok rozpúšťadla naprieč membránou so selektívnou priepustnosťou v dôsledku rozdielnej koncentrácie rozpustenej látky v dvoch uvažovaných rezervoároch, ktoré sú membránou oddelené. Príčinou osmózy je osmotický tlak roztoku. Veľkosť osmotického tlaku závisí iba od počtu chemických individuí rozpustenej látky na jednotku objemu roztoku. Nezávisí od druhu rozpustenej látky. Vlastnosti, ktorých hodnoty závisia iba od koncentrácie častíc rozpustenej látky v roztoku a nie od toho, o akú látku ide, sa nazývajú koligatívne vlastnosti. Zníženie tlaku pár, tak ako to opisuje Raoultov zákon pre ideálne roztoky, je koligatívna vlastnosť. Pre výpočet osmotického tlaku zriedených roztokov neelektrolytov platia nasledovné rovnice.

$$\pi V = nRT$$

$$\pi = \frac{n}{V}RT = c \times RT$$

Osmotický tlak je vyjadrený symbolom π , R je plynová konštanta ($0,08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) a T je teplota v Kelvinoch. Člen n je množstvo rozpustenej látky (v moloch) a V je objem (v litroch) roztoku. Všimnime si, že prvá z rovníc je podobná rovnici pre ideálny plyn. V tomto prípade je však vhodné rovnicu upraviť, keďže chceme vyjadriť π . Pomer n/V je molarita roztoku, reprezentovaná symbolom c.

Príklad 1: Výpočet osmotického tlaku

Aký je osmotický tlak (pri 25°C) vodného roztoku s koncentráciou $0,001 \text{ M C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (sacharóza)?

Riešenie: Údaje stačí len dosadiť do rovnice.

$$\pi = \frac{0.0010 \text{ mol} \times 0.08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{1 \text{ L}}$$
$$\pi = 0.024 \text{ atm (18 mmHg)}$$

Z príkladu vidno, že aj pri nízkej koncentrácii existuje značný (merateľný) osmotický tlak. Táto skutočnosť sa používa pri meraní molárnej hmotnosti polymérov a biopolymérov.

Príklad 2: Určenie molárnej hmotnosti z hodnoty osmotického tlaku

Vzorka vodného roztoku s objemom 50 ml obsahuje 1,08 g albumínu (čo je jedna z hlavných bielkovín krvnej plazmy). Roztok má osmotický tlak 5,85 mm Hg pri teplote 298 K. Aká je približná molárna hmotnosť albumínu?

Riešenie: Na určenie molárnej hmotnosti proteínu (albumínu) v roztoku použijeme hodnotu osmotického tlaku.

Vychádzame z výrazu pre osmotický tlak (v atmosférach). Upravíme základnú rovnicu pre osmotický tlak tak, že moly rozpustenej látky (n) vyjadríme ako hmotnosť rozpustenej látky (m) delenú jej molárnou hmotnosťou (M). Následne riešime rovnicu pre výpočet M. Hodnotu M získame dosadením hodnôt do poslednej rovnice (vpravo – nižšie), pričom sa uistíme, že sa jednotky vykrátia, aby ste získali M v jednotkách g/mol.

$$\pi = 5.85 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 7.70 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

$$\pi V = nRT \quad \pi V = \frac{m}{M} RT \quad M = \frac{mRT}{\pi V}$$

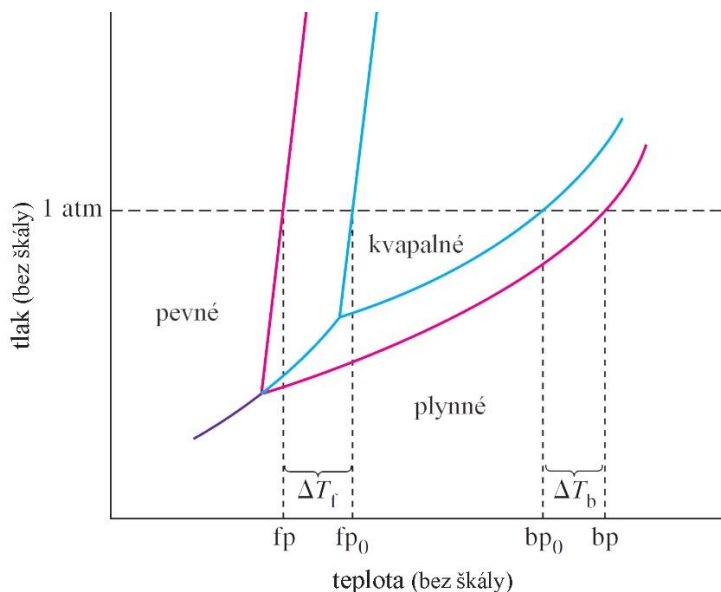
$$M = \frac{1.08 \text{ g} \times 0.08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{7.70 \times 10^{-3} \text{ atm} \times 0.05 \text{ L}} = 6.86 \times 10^4 \text{ g/mol}$$

Vidíme, že hoci koncentrácia roztoku bola relatívne nízka, hodnota osmotického tlaku umožnila určiť molárnu hmotnosť albumínu. Získaná hodnota pravdepodobne bude mierne skreslená, ale chyba bude pravdepodobne < 4%. Mierna odchýlka súvisí s tým, že roztok albumínu nebude ideálnym roztokom.

Zníženie bodu tuhnutia a zvýšenie bodu varu neelektrolytických roztokov

Pre látku, ktorá vystupuje v chemických dejoch ako rozpúšťadlo, môžeme znázorniť teplotno-tlakové podmienky jej výskytu v kvapalnom, plynnom alebo pevnom skupenstve. Na grafe nižšie modré krivky znázorňujú tlak pár, topenia a sublimácie vo fázovom diagrame pre čisté rozpúšťadlo. Na druhej strane červené krivky reprezentujú graf tlaku pár a topenia roztoku (rozpúšťadlo + rozpustená látka). Sublimačná krivka pre tuhé rozpúšťadlo, ktoré prechádza do plynnej fázy, je znázornená fialovou. Daná situácia vychádza z dvoch predpokladov. Jedným je, že rozpustená látka neprechádza do plynného skupenstva, a druhým, že tuhá látka, ktorá z roztoku mrzne, je čisté rozpúšťadlo. Pre mnohé zmesi tieto predpoklady platia.

Krivka tlaku pár roztoku (červená) pretína krivku sublimácie pri nižšej teplote ako v prípade čistého rozpúšťadla. Krivka topenia pevná látka – kvapalina, začínajúca v priesečníku kriviek sublimácie a tlaku pár, je tiež posunutá k nižším teplotám. Pripomeňme si, čo vyjadrujú normálne body topenia a body varu vo fázovom diagrame. Sú to teploty, v ktorých horizontálna prerušovaná priamka korešpondujúca s tlakom $P = 1$ atmosféra pretína krivky topenia a tlaku pár. Na obrázku sú zvýraznené štyri body priesečníka – body tuhnutia a body varu, jednak pre čisté rozpúšťadlo a tiež pre roztok. Bod tuhnutia rozpúšťadla v roztoku je znížený a bod varu je zvýšený. Miera, v akej sa zníži bod tuhnutia alebo zvýši bod varu, je úmerná molárnemu zlomku rozpustenej látky (rovnako ako pri znížení tlaku pary).



Obrázok znázorňuje zníženie tlaku pár v dôsledku prítomnosti neprchavej rozpustenej látky v roztoku. Normálny bod tuhnutia a normálny bod varu čistého rozpúšťadla sú f_{p_0} a bp_0 . Zodpovedajúce body pre roztok sú f_p a bp . Rozdiel medzi nimi vyjadruje zníženie bodu tuhnutia ΔT_f a zvýšenie bodu varu ΔT_b . Keďže predpokladáme, že rozpustená látka je nerozpustná v pevnom rozpúšťadle, sublimačná krivka nie je ovplyvnená prítomnosťou rozpustenej látky v kvapalnej fáze roztoku. To znamená, že sublimačná krivka je rovnaká pre čisté rozpúšťadlo aj roztok. V rámci uvažovaného grafického znázornenia sa chemické potenciály tuhej látky a pary v dôsledku pridania rozpustenej látky do kvapalnej fázy nemenia. Pridanie rozpustenej látky do kvapaliny však znižuje chemický potenciál kvapalného rozpúšťadla. Na to aby sa obnovila rovnováha, krivky pevná látka – kvapalina a kvapalina – plyn sa posunú k nižšej a vyššej teplote T . Možno to považovať za príklad Le Châtelierovho princípu.

V zriedených roztokoch je molárny zlomok rozpustenej látky úmerný jej molalite (m), a preto platí:

$$\Delta T_f = -K_f \times m$$

$$\Delta T_b = K_b \times m$$

ΔT_f a ΔT_b vyjadrujú pokles bodu tuhnutia a zvýšenie bodu varu; m je molalita rozpustenej látky; a K_f a K_b sú konštanty proporcionality. Hodnota K_f závisí od bodu topenia, entalpie rozpúšťania a molárnej hmotnosti rozpúšťadla. Hodnota K_b závisí od bodu varu, entalpie odparovania a molárnej hmotnosti rozpúšťadla. Jednotky K_f a K_b sú $^{\circ}\text{C mol}^{-1} \text{ kg}$ a ich hodnoty si môžeme predstaviť ako pokles bodu tuhnutia a zvýšenie bodu varu pre 1 molálny (1 m) roztok. V praxi však uvedené rovnice často nedávajú dostatočne presné hodnoty pre roztoky s vyššou koncentráciou rozpustených látok. Nasledovná tabuľka uvádza hodnoty K_f a K_b pre vybrané rozpúšťadlá.

Rozpúšťadlo	Normálny bod tuhnutia ($^{\circ}\text{C}$)	K_f , $^{\circ}\text{C mol}^{-1} \text{ kg}$	Normálny bod varu ($^{\circ}\text{C}$)	K_b , $^{\circ}\text{C mol}^{-1} \text{ kg}$
kyselina octová	16.6	3.90	118	3.07
benzén	5.53	5.12	80.10	2.53
nitrobenzén	5.7	8.1	210.8	5.24
fenol	41	7.27	182	3.56
voda	0.00	1.86	100.0	0.512

Hodnoty zodpovedajú poklesu bodu tuhnutia a nárastu bodu varu v stupňoch Celzia, ktoré sú spôsobené 1 molom rozpustenej látky v 1 kg rozpúšťadla za vzniku ideálneho roztoku.

Chemici historicky využívali poznatky o zákonitostiach zníženia tlaku pár, zníženia bodu tuhnutia, alebo zvýšenia bodu varu a osmotického tlaku na stanovenie molekulovej hmotnosti. Je možné uviesť postupy ako vypočítať molekulovú hmotnosť na základe osmotického tlaku, alebo hodnoty zníženia bodu tuhnutia, prípadne spolu s ďalšími informáciami aj získanie molekulového vzorca. Za účelom priblíženia spôsobu výpočtu je nižšie uvedený trojkrokový postup vo forme odpovedí na tri samostatné otázky.

Kedže vzorce na výpočet zmeny bodu tuhnutia (ΔT_f), resp. bodu varu (ΔT_b) vychádzajú z hodnôt molárnej hmotnosti, ak poznáme ΔT_f a ΔT_b , môžeme spätne vypočítať mólovú hmotnosť. Presnosť získaných hodnôt má však svoje obmedzenia. Rovnice uvedené vyššie platia iba pre zriedené roztoky neelektrolytov, v rozsahu koncentrácií zvyčajne oveľa nižších ako 1 mol kg^{-1} . Presnosť môžeme zvýšiť použitím špeciálnych teplomerov s vysokou presnosťou merania ($\pm 0,001 ^{\circ}\text{C}$). Keďže body varu závisia od barometrického tlaku, presné merania si vyžadujú, aby sa udržiaval konštantný tlak. Aj preto sa zvýšenie bodu varu na výpočet molárnej hmotnosti používa menej často. Presnosť metódy zníženia bodu tuhnutia sa dá zlepšiť použitím rozpúšťadla s vyššou hodnotou K_f ako voda. Napríklad pre cyklohexán je $K_f = 20,0 ^{\circ}\text{C mol}^{-1} \text{ kg}$ a pre gáfor $K_f = 37,7 ^{\circ}\text{C mol}^{-1} \text{ kg}$.

Príklad: Stanovenie molekulárneho vzorca na základe bodu tuhnutia a % zastúpenia jednotlivých prvkov.

Nikotín, extrahovaný z tabakových listov, je kvapalina miešateľná s vodou pri teplotách $< 60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

(a) Aká je molalita nikotínu vo vodnom roztoku, ktorý začína tuhnúť pri $-0,45\text{ }^{\circ}\text{C}$?

(b) Ak daný roztok vznikol rozpustením 1,921 g nikotínu v 48,92 g H_2O , aká je molárna hmotnosť nikotínu?

(c) Analýza založená na vysokoteplotnom spaľovaní ukázala, že nikotín obsahuje zo 74,03 % C, 8,7 % H a 17,27 % N (% hmotnosti). Aký je molekulový vzorec nikotínu?

Riešenie:

(a) Molalitu nikotínu môžeme určiť pomocou rovnice pre ΔT_f . (b) Keď poznáme molalitu, môžeme použiť molalitu a hmotnosť rozpúšťadla na výpočet látkového množstva, čo následne umožní výpočet molekulárnej hmotnosti. (c) Na určenie empirického vzorca nikotínu použijeme molárnu hmotnosť a % C, H, N.

(a) použijeme vzorec $\Delta T_f = -K_f \times m$, z ktorého vyjadríme molalitu (m)

$$\text{molalita} = \frac{\Delta T_f}{-K_f} = \frac{-0.450\text{ }^{\circ}\text{C}}{-1.86\text{ }^{\circ}\text{C mol}^{-1}\text{ kg}} = 0.242\text{ mol kg}^{-1}$$

(b) Molárnu hmotnosť (M) určitej látky definujeme ako pomer jej hmotnosti a látkového množstva. Na druhej strane molalitu (m) vyjadrujeme ako pomer látkového množstva a hmotnosti rozpúšťadla. V oboch výrazoch figuruje látkové množstvo (n), čo využijeme pri výpočte.

$$m = \frac{n_{\text{rozp. látka}}}{\text{kg rozpúšťadlo}}$$

$$n = m \times \text{kg rozpúšťadlo}$$

$$n = 0.242 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \times 0.04882\text{ kg} \approx 0.01182\text{ mol}$$

$$M = \frac{\text{hmotnosť}}{\text{látkové množstvo}}$$

$$M = \frac{1.921\text{ g}}{0.01182\text{ mol}} = 162.52\text{ g mol}^{-1}$$

Molárna hmotnosť je $\approx 163\text{ g/mol}$.

(c) Určenie molekulového vzorca začneme nahradením % jednotkami hmotnosti (g). Čiže, 74,03 % C $\rightarrow$ 74,03 g C; 8,7 % H $\rightarrow$ 8,7 g H; 17,27 % N $\rightarrow$ 17,27 g N. Následne prostredníctvom relatívnych atómových hmotností jednotlivých prvkov zistíme akým látkovým množstvám zodpovedajú obsahy zistené elementárnou analýzou.

$$74,03\text{ g C} \times (1/12,011) = 6,164\text{ mol C}$$

$$8,7\text{ g H} \times (1/1,008) = 8,631\text{ mol H}$$

$$17,27\text{ g N} \times (1/14,007) = 1,233\text{ mol N}$$

Získané hodnoty v moloch použijeme ako dolné indexy v predbežnom tvare vzorca ako: $C_{6,164}H_{8,631}N_{1,233}$. Následne všetky 3 hodnoty vydáme najmenším koeficientom (1,233), čím dostávame $C_{4,999}H_7N$, resp. po zaokrúhlení C_5H_7N . Získali sme empirický vzorec. V predchádzajúcom kroku sme zistili, že molekulárna hmotnosť je 163. Suma atómových jednotiek daná počtom jednotlivých atómov by mala zodpovedať približne tejto hodnote. Čiže, v našom prípade $(5 \times 12) + (7 \times 1) + (1 \times 14) = 81$. Vidíme, že hodnota je približne polovičná v porovnaní molekulárnou hmotnosťou, čo nám indikuje, že jednotlivé indexy v empirickom vzorci je potrebné násobiť 2. Molekulárny vzorec nikotínu tým pádom bude $C_{10}H_{14}N_2$.

Roztoky elektrolytov (a ich vplyv na bod tuhnutia roztokov)

Hoci Svante Arrhenius vypracoval teóriu disociácie elektrolytov primárne, aby vysvetlil elektrickú vodivosť roztokov, jej aplikácia je širšia. Jednou z oblastí kde našla uplatnenie bolo vysvetlenie anomálnych koligatívnych vlastností, ktoré opísal holandský chemik Jacobus van't Hoff (1852 – 1911).

Niektoré rozpustené látky majú totiž pri rovnakej koncentrácii väčší vplyv na koligatívne vlastnosti ako iné. Uvažujme napr. o roztoku s molalitou 0,01. Predpokladané zníženie bodu tuhnutia tohto roztoku bude dané vzťahom:

$$\Delta T_f = -K_f \times m = -1.86 \text{ } ^\circ\text{C mol}^{-1} \text{ kg} \times 0.0100 \text{ mol}^{-1} \text{ kg} = -0.0186 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Očakávame, že roztok bude mať bod tuhnutia $-0,0186 \text{ } ^\circ\text{C}$. Ak je roztokom 0,01 m močovina, nameraný bod tuhnutia bude približne $-0,0186 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Van't Hoff definoval faktor i pre elektrolyt ako pomer nameranej hodnoty koligatívnej vlastnosti a očakávanej hodnoty. Pre 0,01 m NaCl,

$$i = \frac{\text{meraný } \Delta T_f}{\text{očakávaný } \Delta T_f} = \frac{-0.0361 \text{ } ^\circ\text{C}}{-1.86 \text{ } ^\circ\text{C mol}^{-1} \text{ kg} \times 0.0100 \text{ mol}^{-1} \text{ kg}} = 1.94$$

Arrheniova teória pre disociáciu elektrolytov umožňuje vysvetliť rôzne hodnoty Van't Hoffovho faktora (i) pre rôzne rozpustené látky. Pre látky, ako je močovina, glycerol a sacharóza (neelektrolyty), je $i = 1$. Pre silný elektrolyt, ako je NaCl, ktorý produkuje dva moly iónov v roztoku na 1 mol rozpustenej látky, očakávame, že vplyv na zníženie bodu tuhnutia bude dvojnásobný, ako pre neelektrolyt (čiže $i = 2$). Podobne pre $MgCl_2$ očakávame, že $i = 3$. Pre slabú kyselinu CH_3COOH (kyselina octová), ktorá je vo vodnom roztoku len mierne ionizovaná, očakávame, že i bude o niečo väčšie ako jedna (ale len o málo).

Z uvedeného vyplýva, že rovnice pre osmotický tlak, zmenu koligatívnych vlastností by mali byť mierne modifikované:

$$\pi = i \times c \times RT$$

$$\Delta T_f = -i \times K_f \times m$$

$$\Delta T_b = i \times K_b \times m$$

Ak sa tieto rovnice použijú pre neelektrolyty, jednoducho dosadíme za $i = 1$. Pre silné elektrolyty predpovedáme hodnotu i ako ilustruje nasledovný príklad.

Príklad: Aký bude bod tuhnutia vodného roztoku s koncentráciou MgCl_2 $0,00145 \text{ mol kg}^{-1}$?

Riešenie:

Použijeme upravenú rovnicu pre pokles bodu tuhnutia, ktorá zahŕňa Van't-Hoffov faktor i . Vieme, že MgCl_2 je soľ, ktorá pri rozpúšťaní vo vode úplne disociuje. Určíme hodnotu i pre MgCl_2 na základe rovnice pre disociáciu MgCl_2 . Následne použijeme výraz pre výpočet poklesu bodu tuhnutia.



Pretože na jeden mol rozpusteného MgCl_2 sa získajú tri moly iónov, očakávame hodnotu $i = 3$. Následne použijeme výraz:

$$\begin{aligned}\Delta T_f &= -i \times K_f \times m \\ &= -3 \times 1.86 \text{ }^{\circ}\text{C mol}^{-1} \text{ kg} \times 0.00145 \text{ mol}^{-1} \text{ kg} \\ &= -0.0081 \text{ }^{\circ}\text{C}\end{aligned}$$

Je vhodné dodať, že hodnota i pre MgCl_2 nie je presne 3. Ale ak by sme ignorovali fakt, že MgCl_2 je silný elektrolyt, vypočítaná hodnota zníženia bodu tuhnutia by bola trikrát menšia. Z toho vyplýva, že ak pracujeme s iónovými zlúčeninami, treba do výpočtu zahrnúť Van't-Hoffov faktor i .

Napriek úspechom mala aplikácia Arrheniovej teórie určité nedostatky. Elektrická vodivosť koncentrovaných roztokov silných elektrolytov nie je tak veľká, ako predpovedá stechiometria a hodnoty Van't-Hoffovho faktora (i) závisia od koncentrácie roztoku. Pre silné elektrolyty, ktoré sú vo vodných roztokoch úplne ionizované očakávame hodnoty $i = 2$ pre NaCl , pre MgCl_2 $i = 3$ atď., bez ohľadu na koncentráciu roztoku. Avšak experimentálne dáta naznačujú pri vyšších koncentráciách elektrolytov nižšie hodnoty, čo uvádza tabuľka nižšie.

rozpustená látka	molalita (mol kg^{-1})					“extrémne” zriedenie ^a
	1.0	0.10	0.010	0.0010	...	
NaCl	1.81	1.87	1.94	1.97	...	2
MgSO_4	1.09	1.21	1.53	1.82	...	2
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1.31	2.13	2.63	2.89	...	3

^aLimitné hodnoty: $i = 2$, 2 a 3 sa dosiahnu, keď je roztok “nekonečne” zriedený. Z prezentovaných hodnôt vyplýva, že rozpustená látka, ktorej ióny majú jednotkový náboj (napríklad NaCl), sa blíži k limitnej hodnote rýchlejšie ako rozpustená látka, ktorej ióny majú vyššie náboje. Medziiónová príťažlivosť je väčšia v rozpustených látkach s viacerými iónmi, ktorých náboj je vyšší.

Uvedený nesúlad čiastočne rieši teória elektrolytických roztokov, ktorú navrhli Peter Debye a Erich Hückel v roku 1923. Teória tiež predpokladá, že silné elektrolyty existujú vo vodnom roztoku iba v iónovej forme, ale jednotlivé ióny v roztoku sa nesprávajú nezávisle na iných. Každý kation je obklopený zhlukom iónov, v ktorom prevládajú anióny, a každý anión je obklopený zhlukom, v ktorom prevládajú kationy. Stručne povedané, každý ión je obalený iónovou atmosférou s celkovým opačným nábojom, ako je jeho vlastný.

V elektrickom poli je mobilita každého iónu znížená kvôli príťažlivosti alebo odporu ktorý kladie jeho iónová atmosférou. Podobne sa znižujú aj koligatívne vlastnosti roztokov. To vysvetľuje, prečo napríklad hodnota i pre $0,01 \text{ m NaCl}$ je 1,94 namiesto 2. Môžeme povedať, že každý ión vo vodnom roztoku má dve “koncentrácie”. Jedna je daná stechiometriou a množstvom rozpustenej látky. Druhú “efektívnu” koncentráciu označujeme aj ako aktivita, ktorá zohľadňuje medziiónové príťažlivosti. Hoci aj

stechiometrické výpočty je možné vykonať s veľkou presnosťou, nejde o 100 % presnosť. Namiesto toho sú potrebné aktivity. Aktivita iónu v roztoku súvisí s jeho stechiometrickou koncentráciou prostredníctvom faktora, ktorý nazývame aktivitný koeficient.

Príklad:

Prečo sa bod tuhnutia vodného roztoku NaCl nezníži o viac ako $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$, bez ohľadu na to, koľko NaCl pridáme do vody?

Rozpustnosť NaCl pri 25°C a tlaku 1 atmosféra je 0,35 kg na 1 kg H_2O . Pridaním NaCl do vody v uvedenom hmotnostnom pomere dostaneme (po premiešaní) nasýtený roztok, čo znamená, že ďalšie množstvo sa už vo vode nerozpustí. Keď do vzorca $\Delta T_f = -i \times K_f \times m$ dosadíme $\Delta T_f = -2 \times 1.86\text{ }(^{\circ}\text{C mol}^{-1} \text{ kg}) \times 6\text{ (mol}^{-1} \text{ kg)}$ dostávame hodnotu $\approx -21\text{ }^{\circ}\text{C}$. Hodnota molality 6 mol kg^{-1} udáva koľko krát je 0,35 kg NaCl väčšie ako 1 mol NaCl (0,05844 kg). Akákoľvek ďalšia pridaná látka do roztoku zostáva nerozpustená, a preto ďalšie pridanie NaCl (s) nemôže bod tuhnutia roztoku ovplyvniť. Hodnota -2 dosadená za i je tiež čiastočne nepresná, keďže s narastajúcou koncentráciou NaCl hodnota i mierne klesá.