

## 16. predavanje:

### Ravnotežna svojstva kapljevinskih smjesa

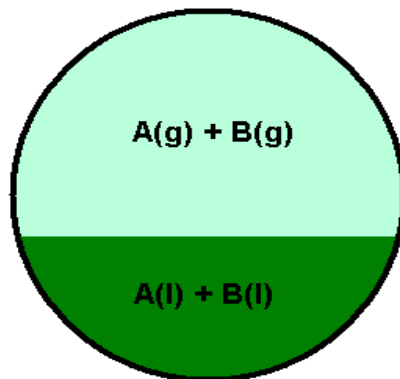
**Kemijski potencijal** : Gibbsova slobodna energija jednog mola neke čiste tvari -  $\mu_j$

U smjesi je to **parcijalna** molna Gibbsova slobodna energija ili **udio** kojim pojedina tvar sudjeluje u **ukupnoj** Gibbsovoj slobodnoj energiji smjese.

$$\mu_j = \left[ \frac{\partial G}{\partial n_j} \right]_{T, p, n'}$$

Kemijski potencijali tvari u ravnoteži su **izjednačeni**, neovisno u kojoj fazi se tvar nalazila.

$$\mu_A(g) = \mu_A(l) = \mu_B(l) = \mu_B(g)$$



U **ravnotežnome** stanju binarne kapljevinske smjese, kemijski potencijal sastojka A u parama, **jednak** je kemijskome potencijalu sastojka A u kapljevini.

## 16. predavanje:

Kemijski potencijal sastojka A u parama određen je njegovim parcijalnim tlakom para,  
Kemijski potencijal sastojka u kapljevinu je **jednak** kemijskom potencijalu sastojka u parama.

$$\mu_A^*(l) = \mu_A^*(g) = \mu_A^o(g) + RT \ln P_A^*$$


$P_A^*$   $\equiv$  tlak para čiste tvari A na istoj temperaturi.

$\mu_A^*(l)$   $\equiv$  kemijski potencijal čiste kapljevine A

U smjesi je tvar A pomiješana s tvari B pa joj kemijski potencijal ovisi o njenom parcijalnom tlaku;

$$\mu_A = \mu_A^o(g) + RT \ln P_A$$

Odbijanjem gornje od donje jednadžbe dobijemo:  $\mu_A = \mu_A^*(l) + RT \ln \frac{P_A}{P_A^*}$

Prema Raoultovom zakonu:  $P_A = P_A^* x_A$    $x_A = \frac{P_A}{P_A^*}$

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$$

**Kemijski potencijal pojedine tvari u smjesi ovisan je o njenom molnom udjelu**, odnosno o aktivitetu (koncentraciji) te tvari, te tlaku i temperaturi:

za  $x_A < 1$

$\ln x_A$  je negativno

**Kemijski potencijal** bilo koje tvari **opada** njenim **razrijeđivanjem!**

## Koligativna svojstva otopina

Fizička svojstva koja *ne ovise o prirodi čestica* u otopini već jedino o njihovom broju zovemo **koligativna svojstva** (od lat. *colligare* ≡ povezati zajedno, kolektivno).

1. *tlak para*
2. *povišenje vrelišta*
3. *sniženje ledišta*
4. *osmotski tlak otopine.*

## TLAK PARE

Otopine **nehlapljivih** tvari – razrijeđena otopina nehlapljive tvari B koja nije disocirana u otopini

Nehlapljivoj tvari B tlak je  $P_B^* = 0$



Tlak pare otopine ovisan je **isključivo** o molekulama otapala A. Takva otopina obično slijedi Raultov zakon:  $P = x_A P_A^*$

$$X_A + X_B = 1 \Rightarrow X_A = 1 - X_B$$



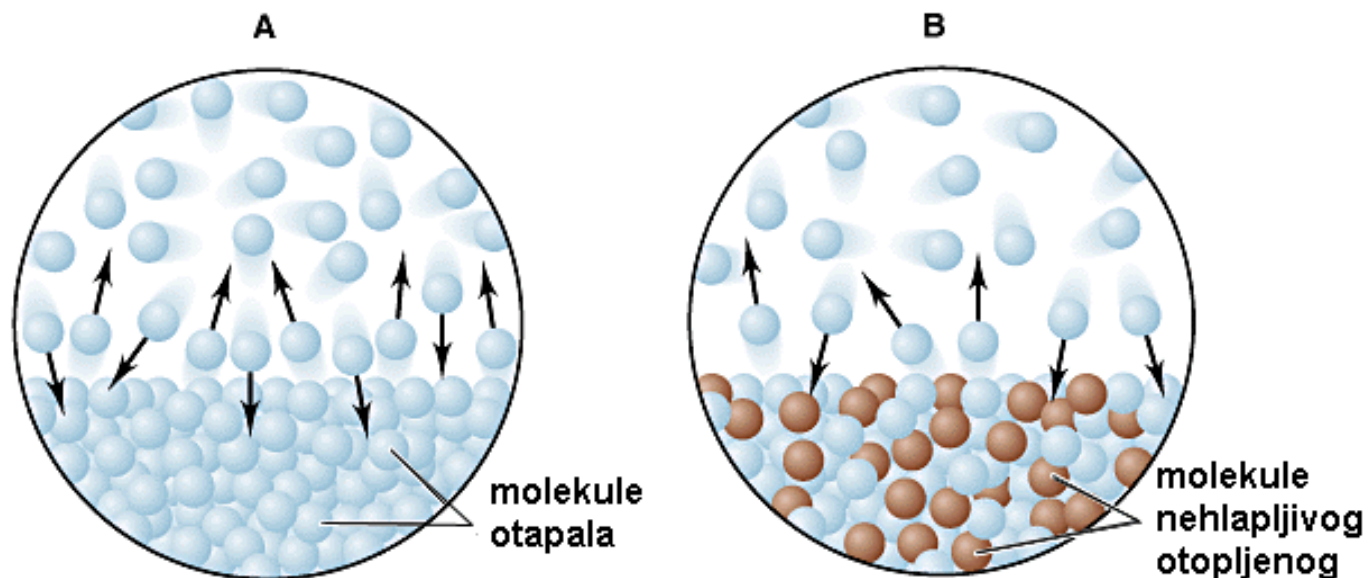
$$P = (1 - X_B) P_A^*$$

odnosno

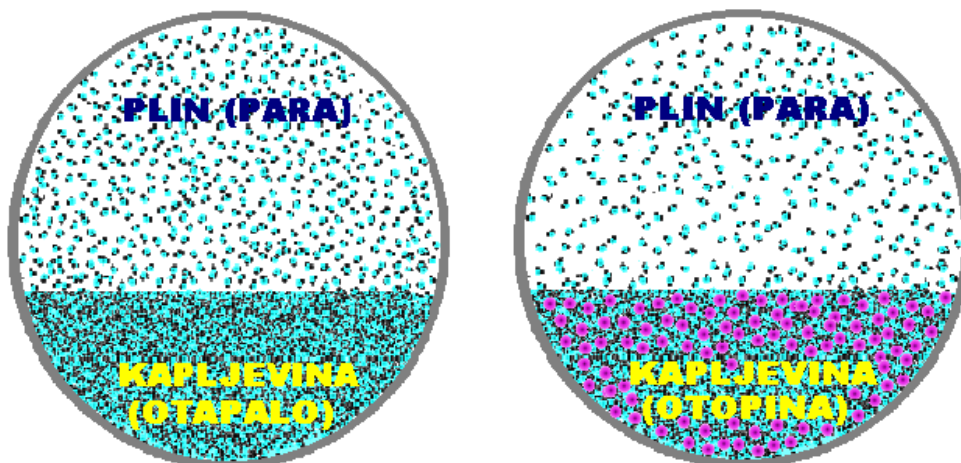
$$P = P_A^* - X_B P_A^*$$

Tlak pare čiste tvari A,  $P_A^*$ , snižen je za  $X_B P_A^*$

Brojnost molekula otapala u plinovitoj fazi (tlak para) ovisi o "čistoći" otapala.



Parcijalni tlak otapala se smanjuje povećanjem koncentracije nehlapljive otopljene tvari!

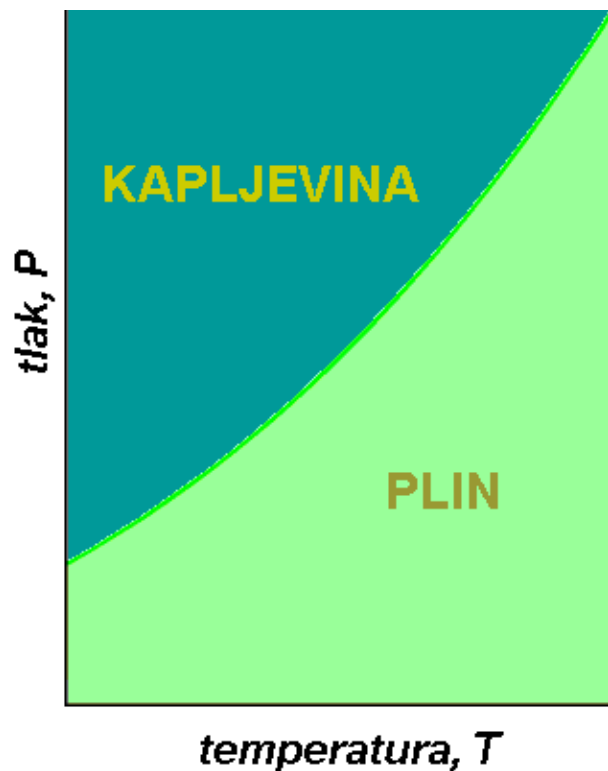


# POVIŠENJE VRELIŠTA

Sniženje tlaka pare iznad otopine neke nehlapljive otopljene tvari utječe na temperaturu vrelišta i ledišta ovih otopina.

*Vrelište* neke kapljevine je temperatura na kojoj je parcijalni *tlak para* te kapljevine *izjednačen* s tlakom iznad nje - (*dinamička*) *ravnoteža* -  $\Delta G$  pretvorbe faza je 0

Tlak para iznad čistog otapala eksponencijalno raste s porastom temperature zatvorenog i uravnoteženoga sustava.

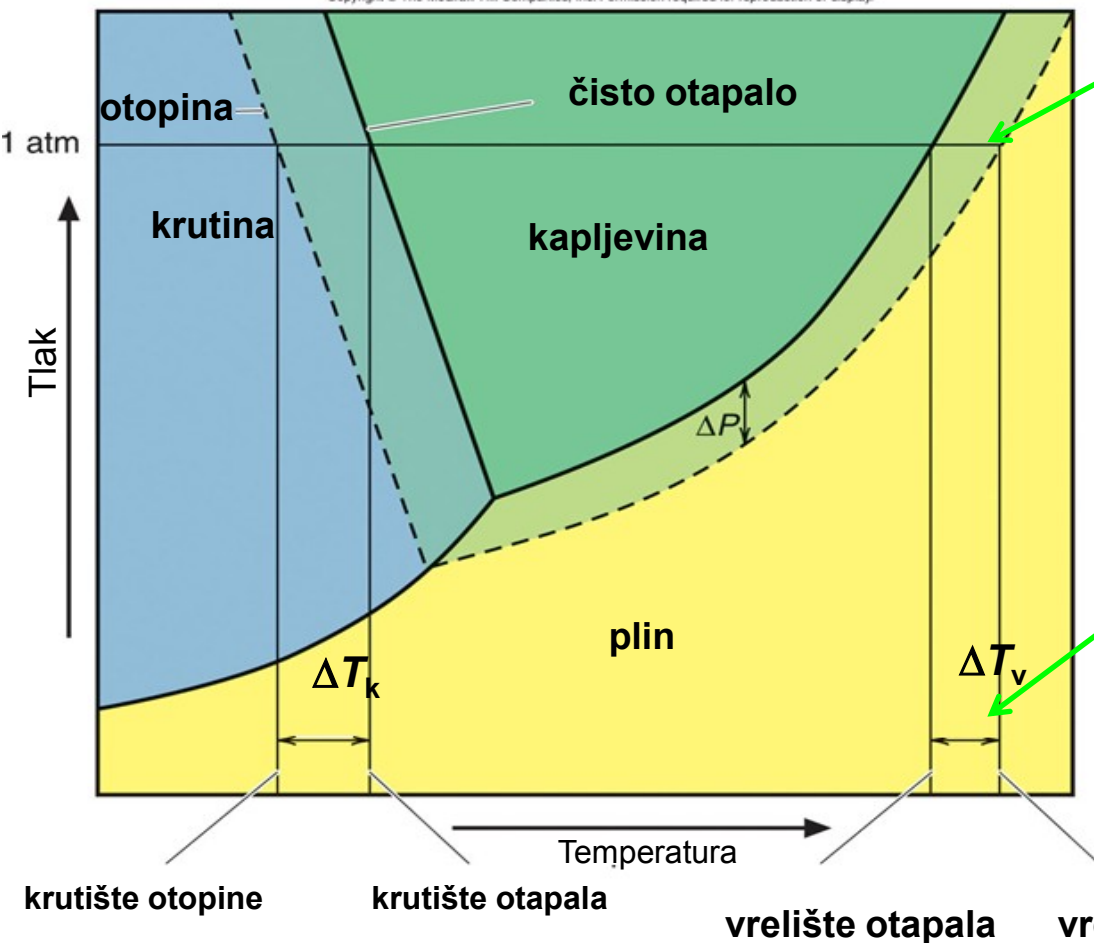


Ovisnost tlaka kapljevine o temperaturi opisuje *Clausius-Clapeyronova jednadžba* :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{ispar.}} H_m}{T \times V_m(g)}$$

Otapanjem nehlapljive tvari B u otapalu A smanji se *parcijalni tlak otapala iznad otopine*,  $P_A$ .

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



Smanjenje parcijalnoga tlaka otapala u otopini *nehlapljive* tvari uzrokuje *više vrelište otopine* nego otapala (pri stalnome vanjskome tlaku).

Razliku vrelišta otopine i čistog otapala zovemo *povišenje vrelišta* ( $\Delta T_v$ ).

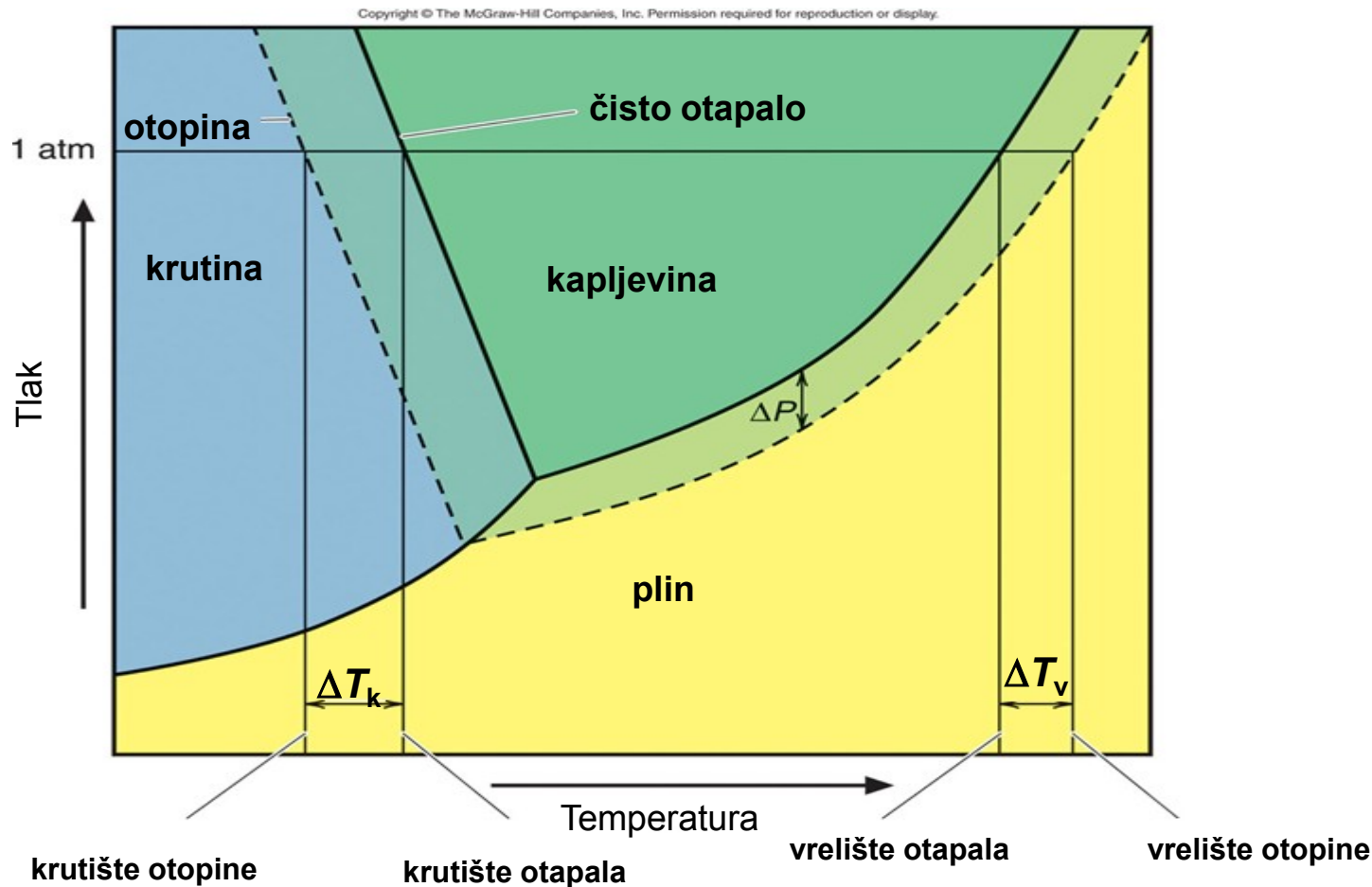
$$\Delta T_v = K_e b_B$$

$K_e \equiv$  ebulioskopska konstanta  
[K kg mol<sup>-1</sup>]

$K_e$  - predstavlja povišenje vrelišta jednomolalne otopine nehlapljive tvari u otapalu

Povišenje vrelišta je srazmjerno koncentraciji otopljene tvari

# SNIŽENJE KRUTIŠTA



$$\Delta T_k = K_k b_B$$

$K_k \equiv$  krioskopska konstanta [ $\text{K kg mol}^{-1}$ ]

predstavlja sniženje krutišta jednomolalne otopine nehlapljive tvari u otapalu



## Praktična primjena

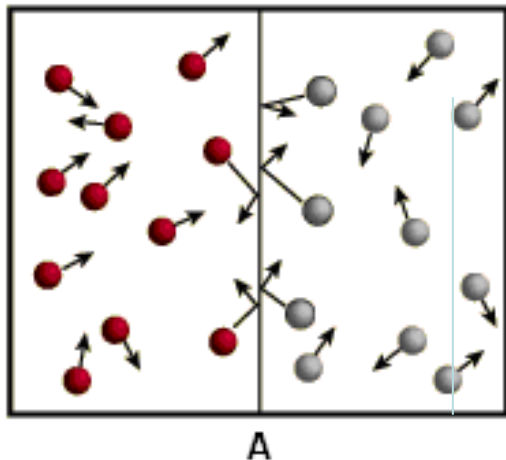


Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

Osmoza je proces difuzije izveden pod specifičnim uvjetima.

## Difuzija

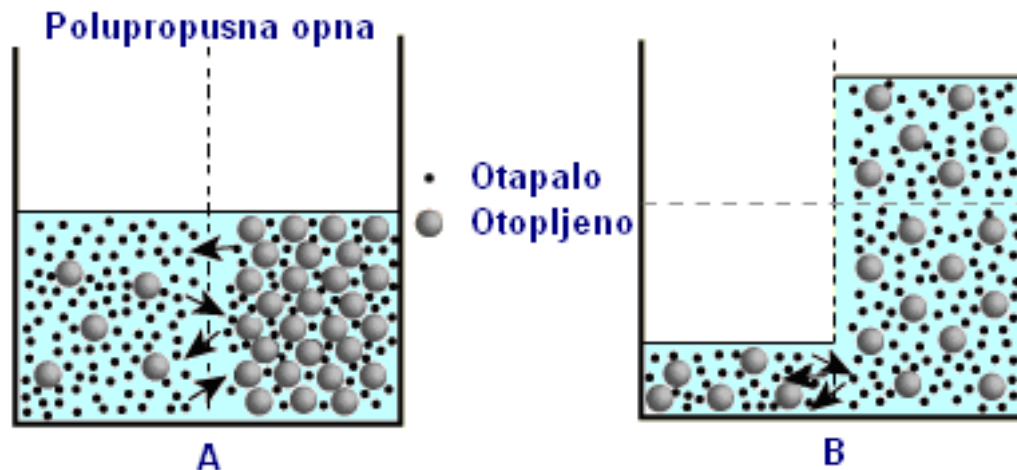
Difuzija je proces u kojem se molekule neprekidno miješaju kao posljedica njihove kinetičke energije koja uzrokuje njihovo nasumično kretanja.



*Brzina difuzije ovisi o razlici koncentracija i znatno je sporija u tekućinama nego u plinovima*

*(ovisi i o veličini čestica, temperaturi i viskoznosti otopine)*

Odvojimo li dvije otopine različitih koncentracija *polupropusnom membranom* (opnom) koja je propusna samo za jednu vrstu molekula (primjerice, manje molekule), kroz membranu će prolaziti (“**difundirati**”) samo manje molekule.



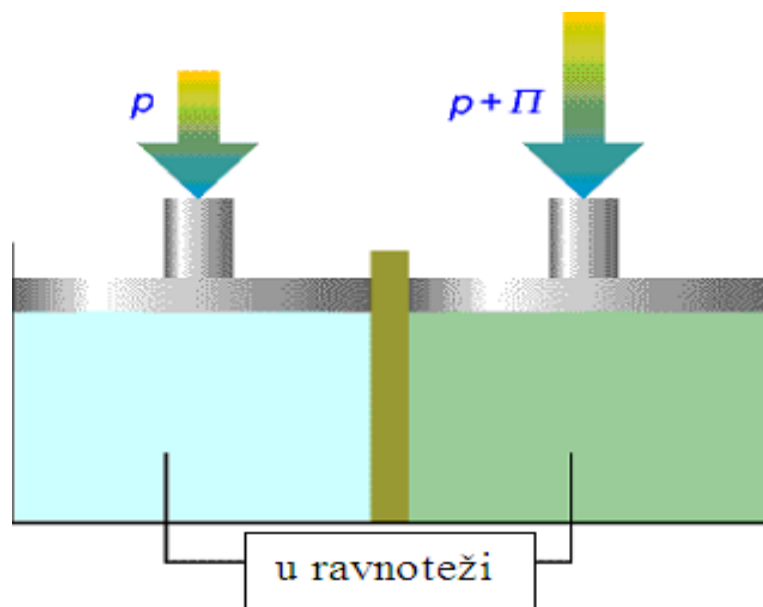
Otapalo koje difundira kroz polupropusnu opnu stvara na njoj tlak koji podiže razinu koncentriranije otopine a taj tlak zovemo **osmotski tlak**.

molekule otapala difundiraju kroz opnu *iz razrijeđene u koncentriranu otopinu*, a velike molekule otopljenog ostaju razdvojene

## 16. predavanje:

### *Osmotski tlak, $\Pi$*

Osmotski tlak se može definirati i kao tlak kojim treba tlačiti koncentriraniju otopinu da se spriječi prodiranje molekula otapala kroz prolupropusnu opnu.

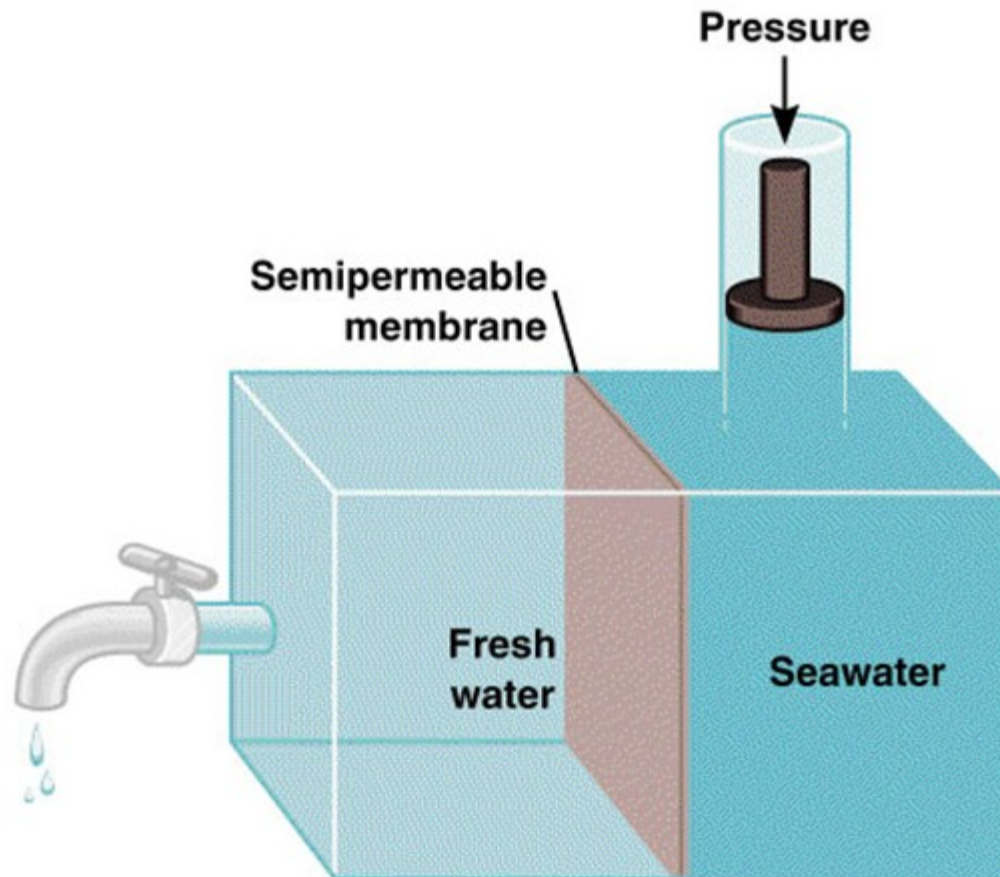


Ravnoteža uključena u izračunavanje osmotskog tlaka,  $\Pi$ , između čistog otapala A pri tlaku  $p$  na lijevoj strani opne propusne za molekule otapala i A kao sastojka smjese (otopine) na drugoj strani opne pri tlaku  $(p + \Pi)$ .

$$\Pi = cRT$$

Otopine jednakog osmotskog tlaka zovemo **izo-osmotske** otopine.

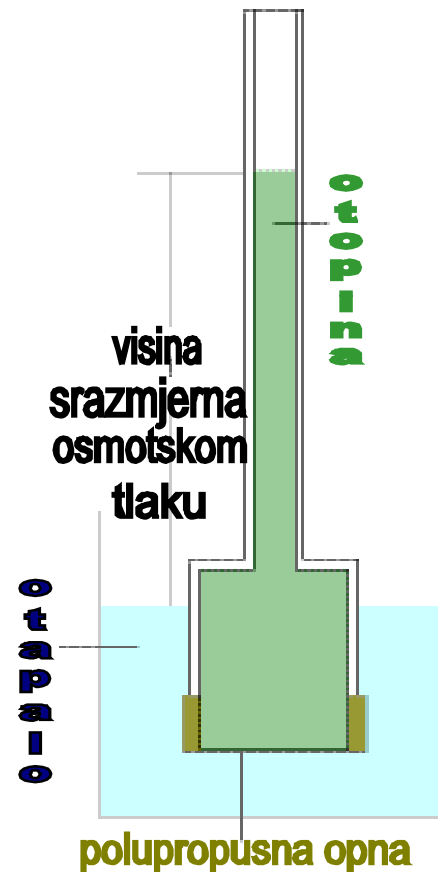
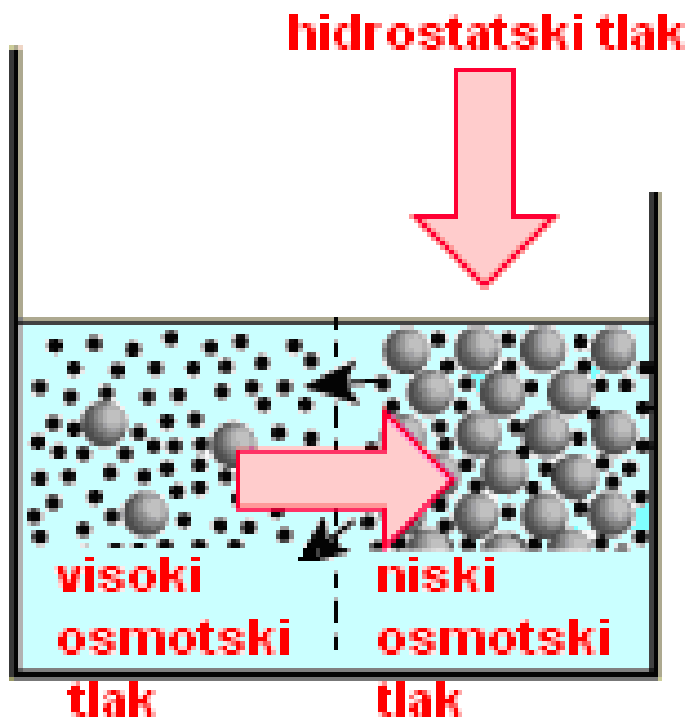
## *Reverzna osmoza*



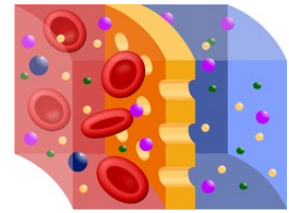
Mogući načini određivanja osmotskog tlaka jesu:

(a) mjerenje tlaka potrebnog da spriječi osmotsko strujanje (prijenos) tekućine

(b) mjerenje hidrostatskog tlaka koncentriranije otopine u stanju ravnoteže.



## Biološka i biomedicinska važnost osmoze



Osmoza omogućava primaran način transporta vode (i drugih biomolekula) *iz stanice i u stanicu*.

Energija po jedinici volumena, dostupna za te procese, se vrlo prikladno izražava osmotskim tlakom otopine u odnosu na čisto otapalo.

Mnoge biološke opne (membrane) su polupropusne.

Stanične opne su nepropusne za velike molekule otopljene organske tvari kao što su na primjer polisaharidi i slične molekule.

Stanična opna nije propusna samo za vodu nego i za druge malene molekule otopljene tvari.

Polupropusnost može ovisiti o topljivosti, naboju, polarnosti, veličini čestica i nekim drugim kemijskim svojstvima otopljene tvari.

Većina procesa u živim organizmima je nezamisliva bez prijenosa (transporta) vode i drugih molekula kroz biološke membrane.

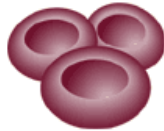
Veličina tog osmotskog tlaka najbolje oslikava njegovu važnost za membranski transport u živim organizmima.

U odnosu na stanicu otopina može biti:

### *Izotonična otopina*

- u njoj stanica niti *bubri* (ne prima vodu) niti se *smežurava* (ne gubi vodu) nego zadržava prirodan oblik.

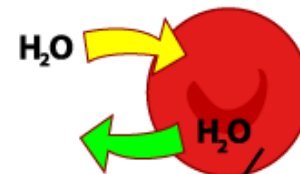
*animalna stanica*



*biljna stanica*



**Količine iz stanice  
izašle i u stanicu ušle  
vode su jednake.**



**Koncentracije  
otopljenog u  
staničnoj i  
izvanstaničnoj otopini  
su jednake**

Ako je na jednoj strani opne *ljudska krv*, a na drugoj čista voda, razlika osmotskog tlaka je čak **~7 bara** (*izotonična i izoosmotska je s 0.9% vodenom otopinom NaCl*)!

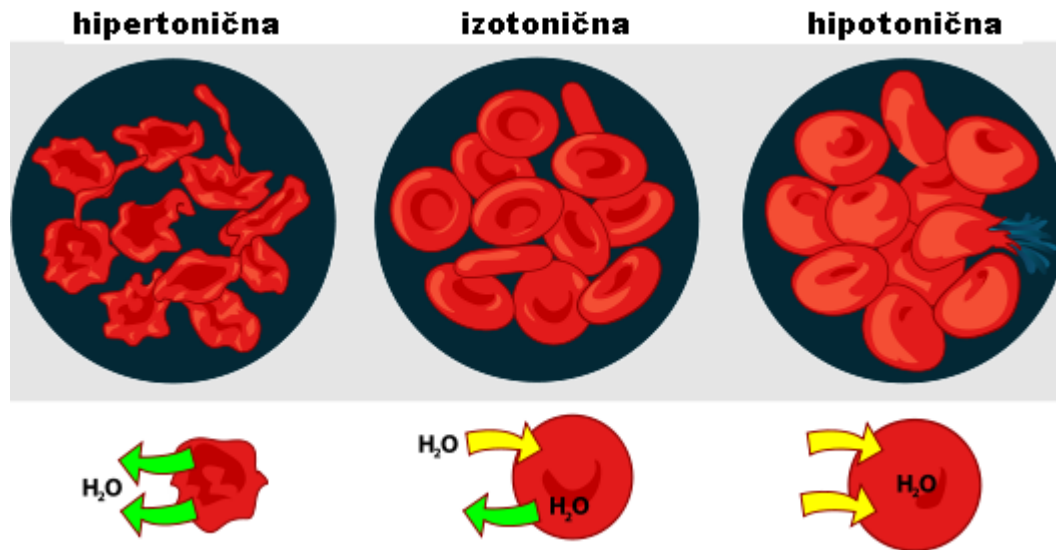
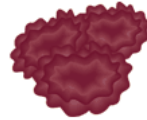


## Paratonična otopina

- **hipotonična** ako prima vodu.



- **hipertonična** ako stanica gubi vodu



***Izosomska otopina može biti paratonična!***

## 16. predavanje:

# Membranski transport

Stanični transportni procesi su određeni difuzijom kroz opne koje su selektivno propusne, odnosno procesi ovise o osmotskom tlaku otopina.

Ti procesi, uključujući *osmozu i dijalizu*, ponekad se nazivaju *pasivnim transportom* jer za njih nije potrebna aktivna (specifična) uloga stanične opne.

*Transport plinova kroz membrane* ovisi o *difuziji* i *topljivosti* plinova

*brzina* difuzije nekog plina je *obrnuto razmjerna drugom korijenu njegove molne mase*

U biologiji je izuzetno važan *transport respiracijskih plinova* odnosno relativne brzine difuzije kisika i ugljičnog dioksida u krvnu plazmu.

Prema *Grahamovom* zakonu

$$\frac{\text{difuzijska brzina CO}_2}{\text{difuzijska brzina O}_2} = 22 \sqrt{\frac{32 \text{ g/mol}}{44 \text{ g/mol}}} = 19$$

Prema *Fickovom* zakonu ukupna *brzina* difuzije kroz tekuću membranu srazmjerna je *razlici parcijalnog tlaka* plinova i *površini membrane*, te obrnuto srazmjerna *debljini* membrane.

Zato je ukupna *površina* membrane pluća (u *alveolama*) je reda *100 m<sup>2</sup>* a debljina joj je *manje od μm*.