

$$1 - \frac{p}{p_0} = 1 - \frac{n_0}{n_0 + n_0}$$

t. j.

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{n_0 + n} = \nu \quad (1)$$

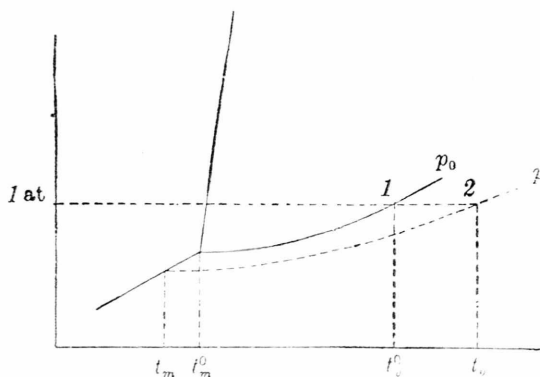
Vzorec (1) vyjadruje *Raoultov zákon*, ktorý hovorí: *Relatívne zníženie napätia nasýtených pár nad ideálnym roztokom neprechavej látky rovná sa jej molárnemu zlomku v roztoku.*

Ako prakticky ideálne sa správajú zriedené roztoky neprechavých látok, pokiaľ nie sú elektricky vodivé. Raoultov zákon umožňuje experimentálne určovať molekulové tiaže neprechavých, vo vhodnom rozpúšťadle dostatočne rozpustných látok. Keď roztok nie je veľmi koncentrovaný, môžeme písať:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{n_0} = \frac{m}{M} \frac{M_0}{m_0} \quad (2)$$

kde  $m$  a  $m_0$  sú hmotnosti rozpustenej látky a rozpúšťadla v roztoku a  $M$  a  $M_0$  hmotnosti ich grammolekúl.

So znížením napätia nasýtených pár nad roztokom neprechavej zlúčeniny súvisí zvýšenie bodu varu takéhoto roztoku aj zníženie bodu jeho tuhnutia. Vzorec (1) môžeme totiž písať aj v tvare  $p = (1 - \nu) p_0$ , podľa ktorého



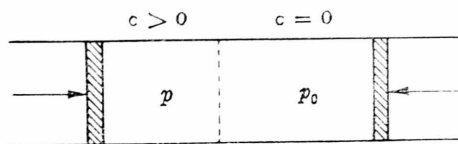
Obr. 14.6

pri určitom zložení roztoku napätie  $p$  nasýtených pár nad ním je pri každej teplote rovnakým dielom napätia  $p_0$  nasýtených pár nad čistým rozpúšťadlom pri tejto teplote (obr. 14.6). Nasýtené pary nad roztokom neprechavej látky dosahujú preto určitý tlak až pri vyššej teplote než nasýtené pary čistého rozpúšťadla. Bod varu roztoku je zvýšený (bod 2 na obr. 14.6). Z podobných, z obr. 14.6 bezprostredne zrejmých príčin je bod tuhnutia  $t_m$  roztoku znížený. Zvýšenie bodu varu roztoku a zníženie bodu jeho tuhnutia v závislosti od jeho koncentrácie odvodíme v čl. 14.5.

**14.4. Osmotický tlak.** Z pokusov vyplýva, že sa čisté kvapaliny a roztoky zmiešavajú i vtedy, keď sú oddelené pórovitými stenami (pergamenovým papierom, vypálenou hlinenou doskou bez glazúry a pod.). Príčinou tohto

javu, ktorý sa volá *osmóza*, je ustavičný tepelný pohyb molekúl všetkých látok. Cez väčšinu tzv. *priepustných* (*permeabilných*) blán môžu prechádzať. aj keď nie rovnakou rýchlosťou, molekuly rozpúšťadla aj rozpustených látok. Sú však známe aj tzv. *polopriepustné* (*semipermeabilné*) blany, ktoré v niektorých prípadoch prepúšťajú len rozpúšťadlo, nie však aj rozpustenú látku. Prvé umelé polopriepustné blany zhotovili Traube (1867) a Pfeffer (1877). Keď sa nádoba z vypálenej hliny (bez glazúry) naplní 4%-ným roztokom feroxyanidu draselného  $K_4Fe(CN)_6$  a ponorí potom do 3%-ného roztoku síranu meďnatého  $CuSO_4$ , v póroch steny sa vytvorí vrstva feroxyanidu meďnatého  $Cu_2Fe(CN)_6$ , ktorá z vodného roztoku prepúšťa len vodu, nie však — aspoň vo väčšine prípadov — aj molekuly rozpustenej látky.

Predstavme si, že v zariadení podľa obr. 14.7 roztok neprechavej látky je oddelený od čistého rozpúšťadla polopriepustnou blanou. Podľa experimentálnej skúsenosti na strane roztoku musí potom účinkovať tlak väčší než na strane čistého rozpúšťadla, keď rozpúšťadlo nemá prenikať cez polopriepustnú blanu



Obr. 14.7

do roztoku. Rozdiel  $\pi = p - p_0$  sa nazýva *osmotický tlak*. Pre zriedené roztoky elektricky nevodivé dokázali van't Hoff teoreticky a Morse experimentálne, že osmotický tlak roztoku je práve taký veľký, ako keby rozpustená látka vyplňovala objem roztoku v plynnom stave, teda

$$\pi = \frac{n}{V} RT = cRT \quad (1)$$

kde  $c = n/V$  je molekulová (molárna) koncentrácia roztoku. Vzorec (1) vyjadruje *van't Hoffov zákon osmotického tlaku*.

Vychádzajúc z definície ideálneho roztoku, odvodíme van't Hoffov zákon s použitím termodynamických potenciálov. Nech je počet grammolekúl rozpúšťadla v roztoku  $n_0$  a rozpustenej látky  $n$ . Objem zriedeného roztoku je potom

$$V = \frac{\partial V}{\partial n_0} n_0 + \frac{\partial V}{\partial n} n = v_0 n_0 + v n \doteq v_0 n_0$$

lebo pri takom roztoku je  $n \ll n_0$ .

Termodynamický potenciál rozpúšťadla v roztoku závisí od teploty, tlaku a zloženia roztoku,  $g_0 = g_0(v, p, T)$ . Jeho úplný diferenciál je:

$$dg_0 = \left( \frac{\partial g_0}{\partial v} \right)_{p,T} \cdot dv + \left( \frac{\partial g_0}{\partial p} \right)_{v,T} \cdot dp + \left( \frac{\partial g_0}{\partial T} \right)_{v,p} \cdot dT$$

Predstavme si, že v zariadení znázornenom na obr. 14.7 máme najprv po obidvoch stranách polopriepustnej blany len rozpúšťadlo pod tlakom  $p_0$ , po obidvoch stranách blany rovnakým. Keď napríklad v rozpúšťadle v ľavej polovici zariadenia rozpustíme potom niečo neprechavej látky, dľa vzorca (12.3.4) na str. 420 znížime tým termodynamický potenciál rozpúšťadla v tejto polovici prístroja, porušíme teda termodynamickú rovnováhu kvapalín po obidvoch stranách blany, cez ktorú molekuly rozpúšťadla podľa predpokladu môžu voľne prechádzať. Zmena termodynamického potenciálu rozpúšťadla v roztoku spôsobená zmenou zloženia roztoku môže byť však vyrovnaná súčasnou zmenou tlaku i za konštantnej teploty. Pre takú zmenu stavu a zloženia roztoku podľa predošlej rovnice platí:

$$\left( \frac{\partial g_0}{\partial v} \right)_{p,T} \cdot dv + \left( \frac{\partial g_0}{\partial p} \right)_{v,T} \cdot dp = 0$$

alebo, keďže  $\left( \frac{\partial g_0}{\partial p} \right)_{v,T} = v_0$ , ako to jednoducho vyplýva z vyjadrenia úplného diferenciálu termodynamického potenciálu,  $dg = v dp - s dT$ ,

$$-\frac{\partial g_0}{\partial v} dv + v_0 dp = 0 \quad (a)$$

Roztok neprechavej látky sme v čl. 14.3 nazvali ideálnym, keď napätie nasýtených pár rozpúšťadla nad ním je určené vzorcom  $p = v_0 p_0$ . Predstavme si, že v uzavretej nádobe máme roztok neprechavej látky v termodynamickovej rovnováhe s nasýtenými parami rozpúšťadla. Termodynamický potenciál rozpúšťadla v roztoku  $g_0$  sa potom rovná termodynamickému potenciálu  $g_0^*$  jeho nasýtených pár nad roztokom, ktorý — podľa výsledku príkladu (12.16.1) — je  $g_0^* = RT \ln k_0 p$ , kde činiteľ  $k_0$  je funkciou len teploty. Preto je tiež

$$g_0 = g_0^* = RT \ln k_0 p = RT \ln k_0 v_0 p_0$$

kde  $p_0$  je napätie nasýtených pár nad čistým rozpúšťadlom, ktoré je funkciou tiež len teploty. Môžeme preto písať:

$$g_0 = RT \ln k'_0 v_0 \quad (b)$$

kde aj činiteľ  $k'_0$  je funkciou len teploty. S ohľadom na tento vzťah, ktorý sme odvodili pre prípad, že roztok je v rovnováhe so svojimi nasýtenými parami, definíciu ideálneho roztoku zovšeobecňujeme požiadavkou, aby vzo-

rec (b) bol správny pri každom tlaku, čím, pravda, činiteľ  $k'_0$  sa stáva funkciou aj tlaku. Zo vzorca (b), ktorý môžeme písať aj v tvare  $g_0 = RT \ln k'_0(1 - \nu)$ , vyplýva:

$$\frac{\partial g_0}{\partial \nu} = -RT \frac{1}{1 - \nu} \quad (c)$$

Keď dosadíme tento výsledok do rovnice (a), dostávame:

$$\frac{RT}{1 - \nu} d\nu = v_0 dp$$

kde — podľa odvodenia rovnice (1) —  $p$  značí, pravda, už opäť tlak, pod ktorým sa nachodí roztok, ktorý je prostredníctvom polopriepustnej blany v rovnováhe s čistým rozpúšťadlom. Integrovaním tejto rovnice dostávame:

$$\int_0^{\nu} \frac{RT}{1 - \nu} d\nu = \int_{p_0}^p v_0 dp$$

V zriedených roztokoch parciálny molárny objem rozpúšťadla  $v_0$  môžeme pokladať za konštantný. Osmotický tlak ideálnych zriedených roztokov je teda približne

$$\begin{aligned} \pi = p - p_0 &= \frac{1}{v_0} \int_0^{\nu} \frac{RT}{1 - \nu} d\nu = -\frac{RT}{v_0} \ln(1 - \nu) = \\ &= -\frac{RT}{v_0} \ln \frac{n_0}{n + n_0} = \frac{RT}{v_0} \ln \left( 1 + \frac{n}{n_0} \right) \doteq \frac{nRT}{n_0 v_0} \doteq \frac{n}{V} RT = cRT \end{aligned} \quad (1)$$

lebo súčin  $n_0 v_0$  pri zriedených roztokoch sa prakticky rovná objemu roztoku.

Roztoky tzv. *elektrolytov*, t. j. látok, ktoré tvoria roztoky elektricky vodivé, javia osmotický tlak vždy väčší než podľa van't Hoffovho zákona. V zhode s tým vyznačujú sa tiež vždy väčším znížením napätia nasýtených pár než podľa Raoultovho zákona. Aj zvýšenie bodu varu a zníženie bodu mrazu pri takýchto roztokoch je väčšie než pri roztokoch elektricky nevodivých. Príčinou toho je tzv. elektrolytická disociácia molekúl elektrolytov; vzniknuté ióny účinkujú ako samostatné molekuly, čím sa efektívna molárna koncentrácia roztoku stáva väčšou.

**14.5. Závislosť bodu varu a mrazu roztoku od jeho koncentrácie.** Keď je roztok v rovnováhe s pevnou fázou rozpúšťadla (napr. vodný roztok s čistým ľadom), termodynamické potenciály rozpúšťadla v pevnej fáze  $g_0^*$  a v roztoku  $g_0$ ,