



OSNOVE FIZIKALNE KEMIJE

Kemijska termodinamika

30. travnja 2026.

KOLIGATIVNA SVOJSTVA

Tlak para otapala

Sniženje ledišta

Povišenje vrelišta

Osmotski tlak

KOLIGATIVNA SVOJSTVA

- Svojstva otopina koja ne ovise o vrsti, već samo o množini (koncentraciji, molalnosti) otopljene tvari
 - **$\approx$ idealne otopine** – udio otapala znatno veći od udjela otopljene tvari – zanemarive interakcije otopljene tvari!

1. TLAK PARA OTAPALA

Zatvoren sustav pri temperaturi T : $A(l) \rightleftharpoons A(g)$

Tekućina A u ravnoteži s parama A, tlak para iznad tekućine ima konstantnu vrijednost

RAVNOTEŽA: Kemijski potencijali obiju faza su jednaki

$$\mu(A(l)) = \mu(A(g))$$

Ako je tekućina čista, a plin A idealan (ili smjesa u kojoj je plin A idealna):

$$\mu^*(A(l)) = \mu(A(g))$$

$$\mu^*(A(l)) = \mu^\circ(A(g)) + RT \ln(p_A^*/p^\circ)$$

1. TLAK PARA OTAPALA **NAD OTOPINOM**

Ako je u tekućini A otopljena manja količina tvari B, eksperimentalno je potvrđeno da se tlak para A smanjuje:

$$p_A = x_A \cdot p_A^* \quad \textbf{RAOULTOV ZAKON}$$

U ravnoteži vrijedi jednakost kemijskih potencijala, no u slučaju otopine kemijski potencijal otapala u otopini nije jednak kemijskom potencijalu čistog otapala (v. prethodni slide):

$$\mu(A(l)) = \mu(A(g))$$

$$\mu(A(l)) = \mu^\circ(A(g)) + RT \ln(p_A/p^\circ)$$

$$\mu(A(l)) = \mu^\circ(A(g)) + RT \ln(x_A p_A^*/p^\circ)$$

$$\mu(A(l)) = \mu^\circ(A(g)) + RT \ln(p_A^*/p^\circ) + RT \ln x_A$$

$$\mu(A(l)) = \mu^*(A(l)) + RT \ln x_A$$

Budući da je $x_A < 1$ slijedi da je $\ln x_A < 0$ i $\mu(A(l)) < \mu^*(A(l))$

Kemijski potencijal otapala u otopini manji je od kemijskog potencijala čistog otapala.

1. TLAK PARA OTAPALA NAD OTOPINOM

Analogno, kemijski potencijal A u plinovitoj fazi (iznad otopine) manji je od kemijskog potencijala A iznad čistog otapala.

Razlika tlakova:

$$\Delta p_A = p_A^* - p_A$$

$$\Delta p_A = p_A^* - x_A p_A^*$$

$$\Delta p_A = (1 - x_A) p_A^* \qquad 1 = x_A + x_B$$

$$\Delta p_A = x_B p_A^*$$

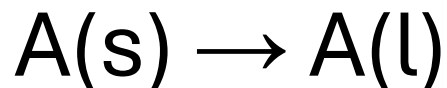
Važno:

- Kemijski potencijal otapala u otopini manji je od kemijskog potencijala čistog otapala
- Kemijski potencijal otapala nad otopinom manji je od kemijskog potencijala para otapala nad čistim otapalom
- Tlak para otapala nad otopinom manji je od tlaka para čistog otapala

2. SNIŽENJE TALIŠTA

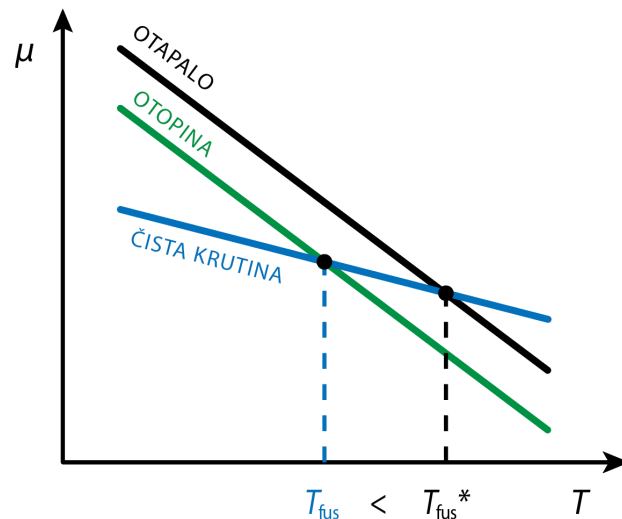
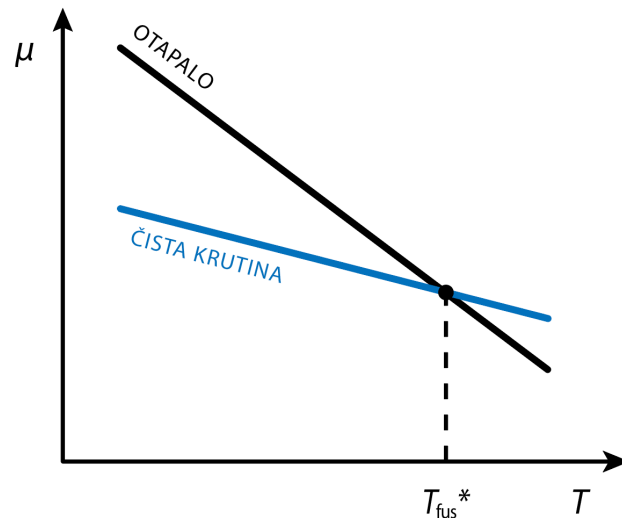
Podsjetnik: što određuje ovisnost $\mu(T)$?

Do taljenja čistog otapala (tvar A) dolazi pri temperaturi T_{fus}^* pri kojoj su kemijski potencijal $A(s)$ i $A(l)$ jednaki:



Kemijski potencijal otapala u otopini manji je od kemijskog potencijala čistog otapala, zbog čega dolazi do sniženja tališta:

Pretpostavlja se da iz otopine nastaje čista krutina A (ne kristalizira s otopljenim tvarima)



2. SNIŽENJE TALIŠTA

Eksperimentalno:

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f = K_f \sum_i b_i$$

K_f = krioskopska konstanta tekućine A

b_i = molalnost otopljene tvari i

Krioskopska konstanta za otapalo A može se izračunati na sljedeći način:

$$K_f = \frac{M_A R T_f^{*2}}{\Delta_{\text{fus}} H^\circ(A)}$$

M_A = molarna masa tvari A

T_f^* = talište čiste tvari A

$\Delta_{\text{fus}} H^\circ(A)$ = entalpija taljenja tvari A

KRIOSKOPIJA – metoda određivanja molarne mase otopljene tvari na temelju sniženja tališta

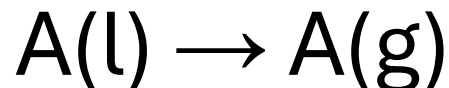
2. SNIŽENJE TALIŠTA

OTAPALO	$K_f / \text{K kg mol}^{-1}$	$\vartheta_f / ^\circ\text{C}$
VODA	1,86	0
OCTENA KISELINA	3,90	16
BENZEN	5,12	5,5
FENOL	7,27	40,5
TETRAKLORUGLJIK	30	-23

KRIOSKOPIJA – metoda određivanja molarne mase otopljene tvari (B) na temelju sniženja tališta

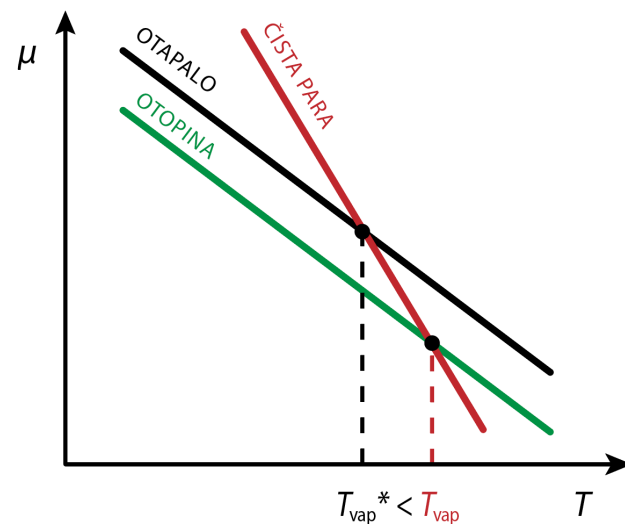
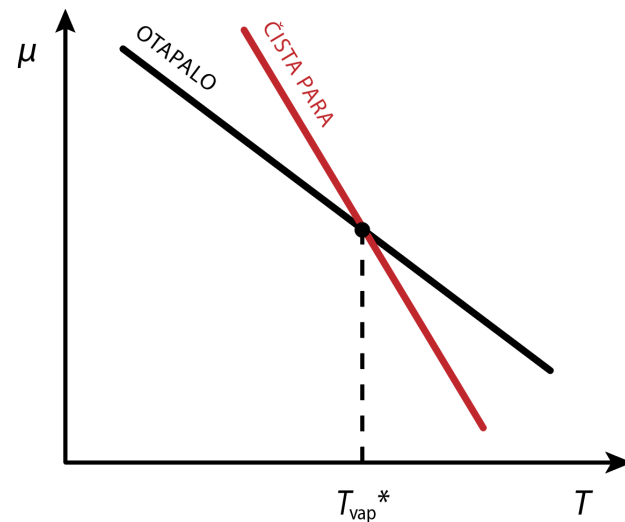
3. POVIŠENJE VRELIŠTA

Do vrenja čistog otapala (tvar A) dolazi pri temperaturi T_{vap}^* pri kojoj su kemijski potencijal $A(l)$ i $A(g)$ jednaki:



Kemijski potencijal otapala u otopini manji je od kemijskog potencijala čistog otapala, zbog čega dolazi do povišenja vrelišta:

Pretpostavlja se da iz otopine vrije čista plinovita tvar A (otopljena tvar je nehlapljiva)



3. POVIŠENJE VRELIŠTA

Eksperimentalno:

$$\Delta T_b = T_b - T_b^* = K_b \sum_i b_i$$

K_b = ebulioskopska konstanta tekućine A

b_i = molalnost otopljene tvari i

Ebulioskopska konstanta za otapalo A može se izračunati na sljedeći način:

$$K_b = \frac{M_A R T_b^{*2}}{\Delta_{\text{vap}} H^\circ(A)}$$

M_A = molarna masa tvari A

T_b^* = vrelište čiste tvari A

$\Delta_{\text{vap}} H^\circ(A)$ = entalpija isparavanja tvari A

3. POVIŠENJE VRELIŠTA

OTAPALO	$K_f / \text{K kg mol}^{-1}$	$\vartheta_f / ^\circ\text{C}$
VODA	0,51	100
OCTENA KISELINA	3,07	61
BENZEN	2,53	80
FENOL	3,07	182
TETRAKLORUGLJIK	4,95	77

EBULIOSKOPIJA – metoda određivanja molarne mase otopljene tvari (B) na temelju povišenja vrelišta

Primjer

Krioskopska konstanta za vodu iznosi $1,86 \text{ K kg mol}^{-1}$ dok ebulioskopska konstanta za iznosi $0,51 \text{ K kg mol}^{-1}$. Izračunajte ledište i vrelište vodenih otopina sljedećih sastava:

- a) glukoza ($b = 0,01 \text{ mol kg}^{-1}$)
- b) glukoza ($b = 0,01 \text{ mol kg}^{-1}$) i fruktoza ($b = 0,01 \text{ mol kg}^{-1}$)
- c) natrijev klorid ($b = 0,01 \text{ mol kg}^{-1}$)

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f = K_b \sum b_i \quad \Delta T_b = T_b - T_b^* = K_b \sum b_i$$

(u sljedećim izrazima je izravno računana temperatura u °C (preračun K_f i K_b u °C kg mol⁻¹)

a) $\vartheta_f = \vartheta_f^* - K_f \sum b_i = \vartheta_f^* - K_f b(G) = -0,0186 \text{ °C}$

$$\vartheta_b = \vartheta_b^* + K_b \sum b_i = \vartheta_b^* + K_b b(G) = 100,0051 \text{ °C}$$

b) $\vartheta_f = \vartheta_f^* - K_f \sum b_i = \vartheta_f^* - K_f [b(G) + b(F)] = -0,0372 \text{ °C}$

$$\vartheta_b = \vartheta_b^* + K_b \sum b_i = \vartheta_b^* + K_b [b(G) + b(F)] = 100,0102 \text{ °C}$$

c) $\vartheta_f = \vartheta_f^* - K_f \sum b_i = \vartheta_f^* - K_f [b(\text{Na}^+) + b(\text{Cl}^-)] = \vartheta_f^* - 2K_f b(\text{NaCl}) = -0,0372 \text{ °C}$

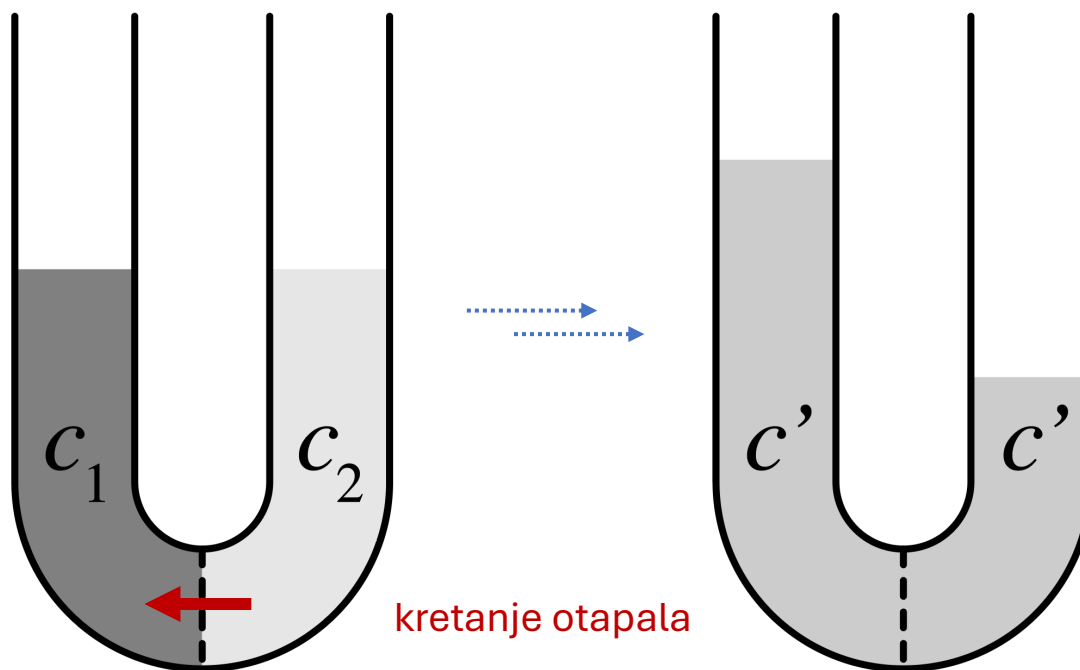
$$\vartheta_b = \vartheta_b^* + K_b \sum b_i = \vartheta_b^* + K_b [b(\text{Na}^+) + b(\text{Cl}^-)] = \vartheta_b^* + 2K_b b(\text{NaCl}) = 100,0102 \text{ °C}$$

van't Hoffov koeficijent

4. OSMOTSKI TLAK

Dvije otopine različitih koncentracija ($c_1 > c_2$) odvojene su polupropusnom membranom (propusna samo za otapalo).

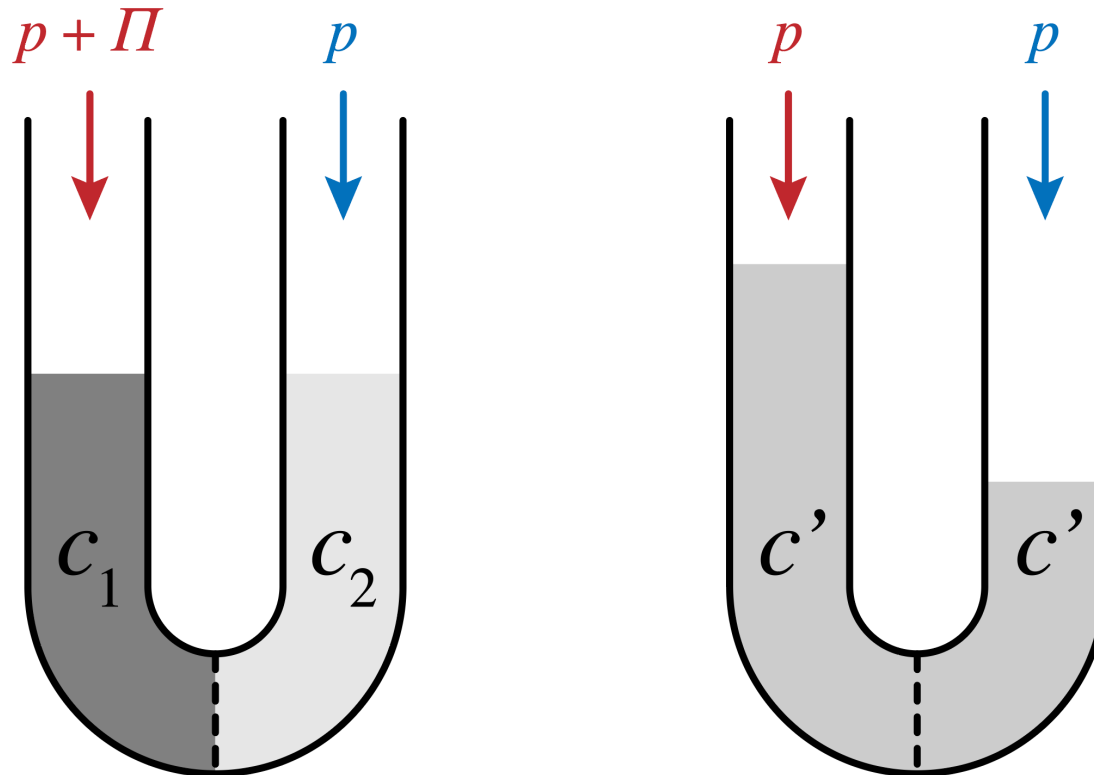
Zbog **nejednakosti kemijskih potencijala** otopina različitih koncentracija **otapalo se kreće u smjeru koji vodi k izjednačavanju kemijskih potencijala obiju otopina** – iz otopine **niže koncentracije otopljene tvari** (veće koncentracije otapala) **u otopinu veće koncentracije otopljene tvari** (manje koncentracije otapala).



4. OSMOTSKI TLAK

Osmotski tlak = posljedica je nejednakosti kemijskog potencijala s dviju strana polupropusne membrane

DEFINICIJA: Osmotski tlak (Π) jednak je tlaku koji je potrebno primijeniti nad otopinom veće koncentracije otopljene tvari kako bi se zaustavilo prodiranje otapala kroz polupropusnu membranu.



4. OSMOTSKI TLAK

$$\Pi = RT \sum c_i$$

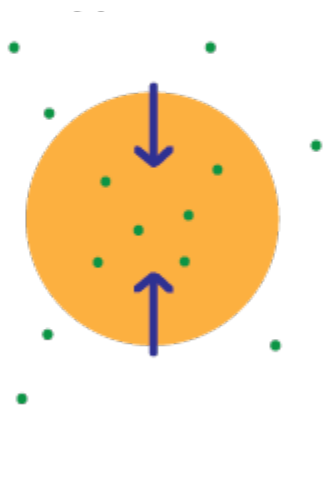
(c_i = koncentracija otopljene tvari i)

OSMOMETRIJA: $M_B = (RT/\Pi) \gamma_B$

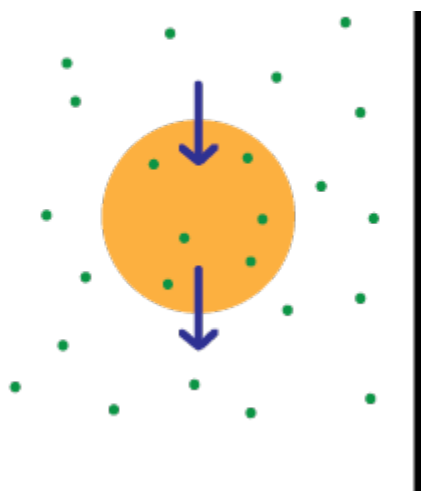
REVERZNA OSMOZA (desalinizacija mora)

- ako je tlak nad otopinom veći od osmotskog tlaka, otapalo će iz otopine prelaziti u odjeljak s čistim otapalom

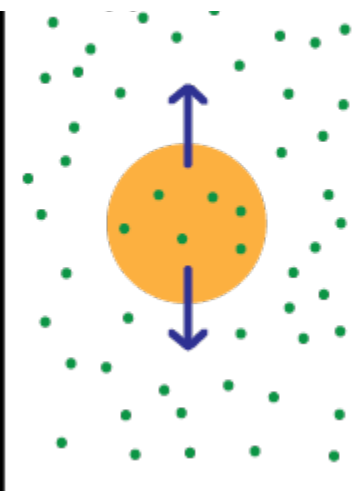
**HIPOTONIČNA
OTOPINA**



**IZOTONIČNA
OTOPINA**



**HIPERTONIČNA
OTOPINA**



Strelica označava smjer kretanja otapala

Pitanja za ponavljanje

1. Što su koligativna svojstva?
2. Objasnite promjenu tlaka para otapala.
3. Što je krioskopija, a što ebulioskopija?
4. Što je osmotski tlak?