

Roztoky *)

V tomto textu se budeme věnovat problematice roztoků. Roztokem myslíme homogenní soustavu, která je tvořena dvěma, nebo větším počtem chemicky čistých látek. Jedna z nich bývá zastoupena v největším množství a nazýváme ji rozpouštědlem. Ostatním látkám v roztoku budeme říkat rozpuštěné látky.

Roztoky mohou existovat v různých variantách – plynné, kapalné i pevné, **nás teď ale budou zajímat pouze roztoky, v nichž rozpouštědlem je kapalina**. Rozpuštěnými látkami v nich mohou být látky plynné, kapalné i pevné.

Koncentrace roztoků

Koncentraci roztoku můžeme zadat několika způsoby:

a) molarita

Molarita (c_{mol} , také nazývaná molární koncentrace) udává, počet molů rozpuštěné látky v jednom litru roztoku.

$$c_{\text{mol}} = \frac{n}{V},$$

kde n je počet molů rozpuštěné látky, V objem roztoku.

b) molalita

Molalita rozpuštěné látky (i -té složky roztoku) c_i se určí jako podíl látkového množství n této látky a hmotnosti m rozpouštědla:

$$c_i = \frac{n}{m}.$$

c) molární zlomek

Pro každou rozpuštěnou látku (i pro rozpouštědlo) můžeme určit její molární zlomek následujícím způsobem:

Rozpuštěné látky označíme A, B, C, \dots rozpouštědlo R . Molární zlomky látek A, B, C, \dots a rozpouštědla R definujeme takto (n označuje látkové množství):

$$\begin{aligned}x_A &= \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + \dots + n_R} \\x_B &= \frac{n_B}{n_A + n_B + n_C + \dots + n_R} \\x_C &= \frac{n_C}{n_A + n_B + n_C + \dots + n_R} \\&\vdots \\x_R &= \frac{n_R}{n_A + n_B + n_C + \dots + n_R}\end{aligned}$$

Pro součet molárních zlomků všech rozpuštěných látek a rozpouštědla platí:

$$x_A + x_B + x_C + \dots + x_R = 1. \quad (1)$$

Henryův zákon

V kapalinách se rozpouští látky pevné, kapalné i plynné. Rozpouštění plynů v kapalinách popisuje tzv. Henryův zákon, který byl objeven už roku 1803. Je-li plyn ve styku s kapalinou,

kapalina ho pohlcuje. Často se v této souvislosti mluví o absorpci plynů. Při dané teplotě a tlaku se v určitém množství kapaliny může rozpustit jen určité množství plynu. Rozpustnost plynů závisí na teplotě, na druhu rozpouštědla a rozpouštěného plynu a velmi výrazně také na tlaku.

Henryův zákon říká, že množství plynu, které se při konstantní teplotě rozpouští v jednotkovém objemu kapaliny, je úměrné tlaku plynu nad hladinou kapaliny.

Zdvojnásobí-li se tlak plynů nad kapalinou, rozpustí se v ní podle Henryova zákona při nezměněné teplotě dvojnásobné množství plynu.

Napíšeme-li stavovou rovnici ideálního plynu a bude-li teplota konstantní, snadno zjistíme, že tlak plynu je v tomto případě přímo úměrný jeho hustotě:

$$pV = nRT = \frac{m}{M_m} RT$$

$$p = \frac{RT}{M_m} \cdot \frac{m}{V} = \frac{RT}{M_m} \cdot \rho$$

a protože předpokládáme konstantní teplotu, znamená to že:

$$p = konst \cdot \frac{m}{V} = konst \cdot \rho. \quad (2)$$

Zvýší-li se tedy tlak z hodnoty p na $2p$ potom se podle Henryova zákona musí v jednotkovém objemu kapaliny změnit množství (hmotnost) plynu z m na $2m$. Podle rovnice (2) to znamená, že objem rozpouštěného plynu zůstává konstantní. To vede k jiné možné formulaci Henryova zákona:

Kapalina daného objemu absorbuje při téže teplotě za různých tlaků vždy stejný objem plynu.

Nebo ho můžeme zformulovat i takto:

Poměr objemu V rozpouštěného plynu k objemu V_0 kapaliny je za dané teploty stálý.

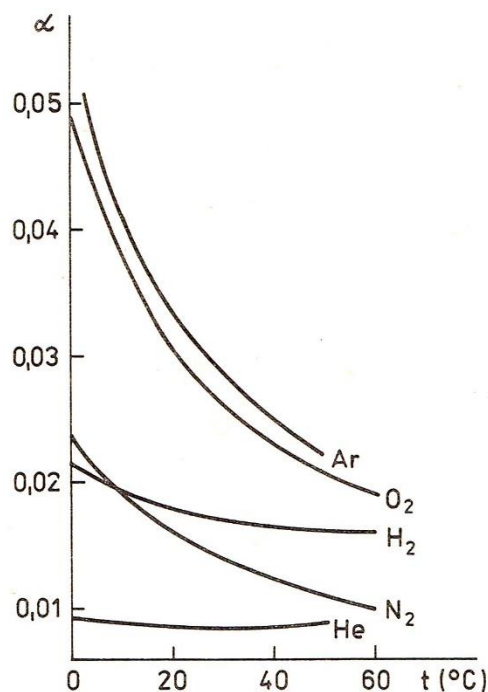
Zmíněný poměr objemů vyjadřuje tzv.

Ostwaldův součinitel rozpustnosti α :

$$\frac{V}{V_0} = \alpha.$$

Ostwaldovu součiniteli rozpustnosti se někdy zkráceně říká pouze **rozpustnost**. Určuje objem plynu rozpouštěného v objemové jednotce kapaliny při dané teplotě. Součinitel α nezávisí na tlaku plynu a s rostoucí teplotou pro většinu plynů klesá.

Závislost Ostwaldova součinitele rozpustnosti na teplotě pro některé plyny je znázorněna na obr. 1 (převzato z Bakule, Brož: *Molekulová fyzika*. UK, Praha 1989).



Obr. 1. Závislost součinitele α na teplotě.

Silně zředěné roztoky

Zajímavé vlastnosti mají roztoky, v nichž je koncentrace rozpuštěné látky velmi malá (méně než zhruba 0,1 molu v litru). Tyto roztoky hrají důležitou roli v přírodě (jsou jimi např. dešťové kapky, které obsahují neopatrné množství různých rozpuštěných látek). Tyto roztoky dělíme na neelektrolytické a elektrolytické. Elektrolytickými roztoky jsou ty, v nichž jsou rozpuštěny látky, jejichž molekuly se při rozpouštění „rozpadly“ na několik iontů. Jsou to tedy, mimo jiné, elektricky vodivé roztoky. V neelektrolytických roztocích jsou rozpuštěné látky tvořeny elektricky neutrálními molekulami.

a) neelektrolytické silně zředěné roztoky

Raoultův zákon

Významnou vlastností silně zředěných roztoků je to, že nad roztokem je menší tlak sytých par než nad samotným rozpouštědlem. Pokud tedy začneme rozpouštět nějakou látku (např. sacharózu) ve vodě, klesne nad její hladinou tlak. Při přidávání další sacharózy do roztoku tlak sytých par nad roztokem dále klesá. Pokles se zastaví při molaritě zhruba 0,1 mol/litr a při přidávání další sacharózy tlak sytých par nad hladinou roztoku roste. Rozsah koncentrací, při kterém dochází k poklesu tlaku sytých par, je zároveň rozsahem koncentrací, při kterých hovoříme o silně zředěném roztoku. Výše zmíněný pokles tlaku nasycené páry nad roztokem kvantitativně popisuje Raoultův zákon (přesněji – První Raoultův zákon). Objeven byl roku 1887.

Při odvození 1. Raoultova zákona budeme předpokládat, že máme rozpouštědlo R a rozpuštěnou látku L . Tlak syté páry nad samotným rozpouštědlem označíme p_0 , tlak sytých par nad roztokem bude p_1 .

Z experimentu plyne, že mezi tlakem p_1 a molárním zlomkem rozpouštědla x_R platí vztah:

$$p_1 = p_0 x_R. \quad (3)$$

K tomuto výsledku došel François-Marie Raoult (1830-1901) na základě svých důmyslných experimentů se silně zředěným roztokem třtinového cukru ve vodě.

Pro molární zlomky rozpouštědla a rozpuštěné látky platí podle (1):

$$x_L + x_R = 1,$$

což můžeme přepsat do tvaru:

$$x_L = 1 - x_R. \quad (4)$$

Po dosazení za x_R z rovnice (3) můžeme vztah (4) zapsat ve tvaru:

$$x_L = 1 - \frac{p_1}{p_0} = \frac{p_0 - p_1}{p_0}.$$

Tento vztah je kvantitativním zápisem Prvního Raoultova zákona:

$$x_L = \frac{p_0 - p_1}{p_0}. \quad (5)$$

Relativní snížení tlaku nasycených par nad roztokem je rovno molárnímu zlomku rozpuštěné látky v roztoku (Raoult, 1887).

Jak již bylo řečeno, Raoultův zákon (5) platí pro molaritu menší než přibližně $c_{\text{mol}} = 0,1 \text{ mol/l}$.

O roztocích, pro které platí 1. Raoultův zákon se někdy hovoří jako o ideálních roztocích.

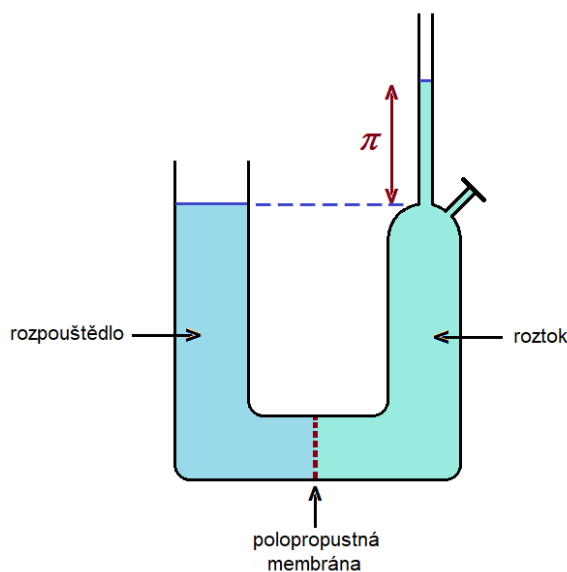
Jak si platnost Raoultova zákona vysvětlit na molekulární úrovni?

Molekuly sacharózy (třtinového cukru) jsou poměrně velké a neopouští roztok (sacharóza se nevypařuje). Při malé koncentraci jsou u hladiny roztoku molekuly sacharózy relativně daleko od sebe – tak daleko, že se navzájem nepřitahují. Překáží přitom molekulám vody, které se chystají roztok opustit, protože mají dostatečně velkou kinetickou energii. S rostoucí koncentrací překážejících molekul přibývá, roztok opouští méně molekul vody a tlak páry nad hladinou klesá. Jakmile koncentrace sacharózy ve vodě překročí určitou hodnotu, dostávají se molekuly sacharózy blíže k sobě, začnou se mezi nimi projevovat přitažlivé síly (tzv. Van der Waalsovy síly), molekuly vytváří shluky a uvolní část hladiny, kterou předtím blokovaly. V důsledku toho opouští hladinu více molekul vody a tlak syté páry nad roztokem se pomalu začne zvětšovat.

Osmotický tlak

Osmotický tlak objevil botanik Pfeffer. Fyzikálně ho zdůvodnil a popsal van't Hoff roku 1885.

V nádobě znázorněné na obrázku 2 je u dna membrána, která je propustná pouze pro molekuly rozpouštědla. Molekuly rozpuštěné látky jí neprojdou. Do pravé části nalejeme silně zředěný roztok a do levé části do stejné výšky čisté rozpouštědlo. Ihned po nalití obou kapalin začne roztok v pravé části stoupat úzkou trubičkou vzhůru. Zastaví se v určité výšce. V pravé části nádoby se tím zvýší hydrostatický tlak, který zabraňuje dalšímu průchodu rozpouštědla z levé části nádoby do pravé. Když zvýšíme koncentraci rozpuštěné látky v pravé části, vzroste i výška roztoku v trubičce, a to přímo úměrně koncentraci.



Obr. 2. K výkladu vzniku osmotického tlaku π .

Polopropustná membrána umožňuje průnik pouze molekulám rozpouštědla, ne molekulám rozpuštěné látky. Molekuly rozpouštědla jsou sice v obou částech nádoby, ale větší šanci na proniknutí membránou mají molekuly vlevo. Molekuly rozpuštěné látky totiž brání molekulám rozpouštědla v pravé části, aby pronikly k pórům membrány. A brání jim úměrně svého výskytu v roztoku. Když se vpravo zvýší hydrostatický tlak, zpomaluje se průnik molekul rozpouštědla zleva doprava, a nakonec se při určité výšce roztoku v pravé části mechanismus pronikání molekul zastaví. Vše budí dojem, jako by v pravé části nádoby existoval jakýsi záporný tlak, který působí nasávání čistého rozpouštědla do roztoku. Tento tlak je nakonec v rovnováze s tlakem hydrostatickým a nazývá se osmotický tlak. Pro jeho označení je použito písmeno π .

Van't Hoff roku 1885 poukázal na to, že osmotický tlak je možné popsat stavovou rovnicí ideálního plynu. Jako by rozpuštěná látka byla v plynném stavu a měla objem a teplotu roztoku:

$$\pi V = nRT, \quad (6)$$

kde n je látkové množství rozpuštěné látky, V objem roztoku, T teplota roztoku, R univerzální plynová konstanta a π osmotický tlak.

Rovnici (6) vydělíme V a tím na pravé straně dostaneme výraz pro molaritu c_{mol} :

$$\pi = \frac{n}{V}RT = c_{\text{mol}}RT. \quad (8)$$

Skutečnost, že osmotický tlak lze u silně zředěných roztoků popisovat stavovou rovnicí ideálního plynu, je možná překvapující. Vysvětlujeme si to tak, že molekuly rozpuštěné látky jsou daleko od sebe. Jejich vzájemné působení je zanedbatelné a chovají se, jako by tvořily plyn (rozdíl je v tom, že molekuly rozpuštěné látky se nemohou dostatečně volně pohybovat, jako je tomu u plynu; brání jim v tom molekuly rozpouštědla, se kterými se neustále srážejí).

Molekuly rozpuštěné látky a molekuly rozpouštědla vykonávají tepelný pohyb, jehož střední kinetická energie je srovnatelně velká jako u plynu při téže teplotě. Na každý stupeň volnosti molekuly rozpuštěné látky připadá energie $\frac{1}{2}k_B T$. Molekulám rozpouštědla lze podle kinetické teorie přisoudit tlak $p = \frac{2}{3}N_V \langle \varepsilon_k \rangle$, stejně, jako jsme to udělali u jednoatomového ideálního plynu (v první přednášce). Snadno se můžeme přesvědčit, že je to zároveň tlak osmotický:

$$p = \frac{2}{3}N_V \langle \varepsilon_k \rangle = \frac{2}{3}N_V \frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3}mN_V \frac{3k_B T}{m} = N_V k_B T = N_V \frac{R}{N_A} T = \frac{n}{V}RT = \pi.$$

Vztah (8) vyjadřuje **van't Hoffův zákon**, který říká, že **osmotický tlak roztoku je právě tak velký, jako kdyby rozpuštěná látka byla v plynném stavu, a přitom měla objem a teplotu roztoku.**

Z van't Hoffova zákona vyplývá, že osmotický tlak roztoku je při dané teplotě přímo úměrný koncentraci roztoku. Roztoky, které obsahují za téže teploty ve stejném objemu stejný počet molů rozpuštěné látky mají stejný osmotický tlak a říká se jim **izotonické roztoky**.

Výše uvedený rozbor osmotického tlaku platí pro neelektrolytické roztoky. V závěru se ještě budeme věnovat osmotickému tlaku v elektrolytických roztocích.

b) elektrolytické silně zředěné roztoky

Osmotický tlak v elektrolytickém roztoku

Při vzniku elektrolytického roztoku dochází k disociaci molekul rozpouštěné látky. Molekula rozpouštěné látky se přitom rozpadá na j iontů.

Disociaci molekul lze popsat stupněm disociace β :

$$\beta = \frac{N_V^{(\beta)}}{N_V},$$

kde $N_V^{(\beta)}$ je počet disociovaných molekul v jednotkovém objemu a N_V je celkový počet molekul rozpouštěné látky v jednotkovém objemu.

Po disociaci máme v jednotkovém objemu roztoku N_V^* částic rozpouštědla:

$$N_V^* = N_V^{(\beta)} \cdot j + (N_V - N_V^{(\beta)})$$

$$N_V^* = N_V + N_V^{(\beta)} \cdot j - N_V^{(\beta)} = N_V + N_V^{(\beta)}(j - 1).$$

Z definice stupně disociace plyne:

$$\beta = \frac{N_V^{(\beta)}}{N_V} \Rightarrow N_V^{(\beta)} = \beta N_V,$$

což můžeme dosadit do předcházející rovnice:

$$N_V^* = N_V + \beta N_V(j - 1)$$

$$N_V^* = N_V[1 + (j - 1)\beta]. \quad (9)$$

Z úvah u van't Hoffova zákona plyne, že osmotický tlak π je úměrný hustotě částic N_V .

Osmotický tlak, v případě, že by nedošlo k disociaci molekul (tedy v neelektrolytickém roztoku) označíme π , osmotický tlak v elektrolytickém roztoku π^* . Vzhledem k tomu, že $\pi \sim N_V$ a $\pi^* \sim N_V^*$ můžeme napsat:

$$\frac{\pi^*}{\pi} = \frac{N_V^*}{N_V} \quad (10)$$

a po dosazení z rovnice (9) dostaneme:

$$\frac{\pi^*}{\pi} = 1 + (j - 1)\beta$$

a tedy

$$\pi^* = \pi \cdot [1 + (j - 1)\beta]. \quad (11)$$

Tím jsme získali vztah pro osmotický tlak v elektrolytickém roztoku.

**¹) Tento text vznikl v rámci opatření na podporu studijních programů specificky zaměřených na přípravu učitelů s deficitními aprobacemi na nepedagogických fakultách veřejných vysokých škol (2021).*