

# 1. Parní osmometr – termodynamický popis

Parní osmometr je přístroj používaný ke stanovení osmomolarity roztoků, molární hmotností polymerů a ke stanovení aktivitních koeficientů. Základní schéma je uvedeno na **Obr. 2**. Přístroj se skládá z komory na jejímž dně se nachází rozpouštědlo  $S$  (nejčastěji voda). Do rozpouštědla je ponořen odpařovač (speciální papír s dobrou vzlínavostí), jehož základní funkcí je udržovat v komoře stálý nasycený tlak par rozpouštědla v plynné fázi  $p_s^G$ . Komoře je termostatována na teplotu  $T$ , celkový tlak  $p$  v komoře je roven atmosférickému. Na stropě komory je umístěna dvojice termistorů  $R_1$  a  $R_2$ . Na termistory se zavěšují injekční stříkačkami: kapka čistého rozpouštědla a kapka sledovaného roztoku  $S+A$  (kapalná fáze  $L$ ). Podmínkou úspěšného měření je, že rozpuštěná látka nesmí být těkavá.

**Obr. 1:** Parní osmometr:  $TK$ ...temperovaná komora.  $S$ ...termistor  $R_1$  s kapkou čistého rozpouštědla,  $S+A$ ...termistor  $R_2$  s kapkou roztoku látky  $A$  v rozpouštědle  $S$ .  $O$ ...odpařovač částečně ponořený do čistého rozpouštědla.

Tlak par rozpouštědla  $p_s^L$  v kapalně fázi roztoku  $S+A$  je snižován rozpuštěnou látkou  $A$ . V komoře nad čistým rozpouštědlem je rovnovážný tlak par plynné fáze  $p_s^G$  vyšší, proto dochází ke kondenzaci rozpouštědla v kapalně fázi (na povrchu kapky s roztokem). Při kondenzaci par se uvolňuje latentní výparné teplo rozpouštědla  $\Delta r_s^m$  a ohřívá kapku. Je-li odvod tepla přívody termistoru zanedbatelný, pak se teplota roztoku  $T^L$  zvyšuje. Vzrůst teploty roztoku způsobuje vzrůst tlaku par rozpouštědla  $p_s^L$ . Po určité době se tlak páry rozpouštědla  $p_s^L$  vyrovná tlaku  $p_s^G$  a současně pozorujeme rozdíl v teplotě obou kapek  $\Delta$ . Dojde k ustavení rovnováhy, pro kterou platí rovnost chemického potenciálu rozpouštědla  $S$  ve všech fázích pozorované soustavy. Tj. v kapalně fázi kapky roztoku na termistoru a  $R_2$  ( $\mu_s^L$ ), v plynné fázi komory ( $\mu_s^G$ ), v rozpouštědle na dně komory i v kapce čistého rozpouštědla zavěšené na termistoru  $R_1$ . Platí tedy **diferenciální podmínka fázové rovnováhy** pro rozpouštědlo:

$$\mu_s^L = \mu_s^G \quad (6.1.)$$

Rozpustíme-li v kapce s roztokem (fáze  $L$ ) nekonečně malý přírůstek látky  $A$  rovnováha v osmometru se naruší. Fáze  $L$  se ohřeje a rozpuštění vyvolá malou změnu chemického potenciálu rozpouštědla  $d\mu_s^L$ , která musí být kompenzována změnou potenciálu rozpouštědla v plynné fázi  $d\mu_s^G$ :

$$d\mu_s^L = d\mu_s^G \quad (6.2.)$$

K vyjádření změn potenciálu si nejprve uvědomíme, že termodynamický potenciál jakékoliv látky  $i$ , která je složkou sledované fáze  $f$ , závisí na teplotě  $T$ , tlaku  $p$  i složení fáze  $x_i^f$  (obecně:  $\mu_i^f = f(p, T, x_i^f)$ ). V případě roztoku  $S+A$  fáze  $L$  stačí sledovat závislost jen na

koncentraci rozpouštědla neboť platí:  $1 = x_S^f + x_A^f$ . Jak se změni funkce více proměnných vlivem malých změn těchto proměnných lze zjistit pomocí totálního diferenciálu funkce.

Pro **totální diferenciál chemického potenciálu rozpouštědla S v roztoku L** zavěšeném na termistoru  $R_2$  platí:

$$d\mu_S^L(p, T, x_S^L) = \left( \frac{\partial \mu_S^L}{\partial p} \right)_{T, x_S^L} dp + \left( \frac{\partial \mu_S^L}{\partial T} \right)_{p, x_S^L} dT + \left( \frac{\partial \mu_S^L}{\partial x_S^L} \right)_{p, T} dx_S^L \quad (6.3.)$$

kde  $dp = 0$ , protože tlak  $p$  v komoře je konstantní.

Pro **totální diferenciál chemického potenciálu rozpouštědla S v plynné fázi** platí, že :

$$d\mu_S^G(p, T, x_S^G) = \left( \frac{\partial \mu_S^G}{\partial p} \right)_{T, x_S^G} dp + \left( \frac{\partial \mu_S^G}{\partial T} \right)_{p, x_S^G} dT + \left( \frac{\partial \mu_S^G}{\partial x_S^G} \right)_{p, T} dx_S^G \quad (6.4.)$$

kde opět  $dp = 0$  a  $dx_S^G = -dx_A^G = 0$  protože látka A je netěkavá a složení plynné fáze tedy neovlivňuje.

Sloučíme-li rovnice (6.2.), (6.4.) a (6.3.) získáme výraz:

$$\left( \frac{\partial \mu_S^L}{\partial T} \right)_{p, x_S^L} dT + \left( \frac{\partial \mu_S^L}{\partial x_S^L} \right)_{p, T} dx_S^L = \left( \frac{\partial \mu_S^G}{\partial T} \right)_{p, x_S^G} dT \quad (6.5.)$$

pro parciální derivace z termodynamiky platí [1]:

$$\left( \frac{\partial \mu_S^L}{\partial T} \right)_{p, x_S^L} dT = -s_S^L \quad \left( \frac{\partial \mu_S^G}{\partial T} \right)_{p, x_S^G} dT = -s_S^G \quad (6.6.)$$

$$\left( \frac{\partial \mu_S^L}{\partial x_S^L} \right)_{p, T} dx_S^L = RT \cdot d \ln a_S^L \quad s_S^L - s_S^G = \frac{H_S^L}{T^L} - \frac{H_S^G}{T^G} \cong \frac{\Delta H_S}{T} \quad (6.7.)$$

kde  $s_S^L$  ( $H_S^L$ ) a  $s_S^G$  ( $H_S^G$ ) je parciální molární entropie (resp. entalpie) rozpouštědla v kapalně L a plynné G fázi,  $R$  je univerzální plynová konstanta a  $\Delta H_S$  výparné teplo rozpouštědla v jednotkách [J/mol].  $a_S^L$  je aktivita rozpouštědla v roztoku.

Spojením vztahů (6.5.), (6.6.) a (6.7.) získáme:

$$d \ln a_S^L = \frac{\Delta H_S}{RT^2} \cdot dT \quad (6.8.)$$

Předpokládáme, že výparné teplo  $\Delta H_S$  je pro malé změny teploty konstantní a provedeme integraci v mezích popisujících výchozí stav (bez rozpuštěné látky  $a_S^L = 1$  za teploty  $T$ ) a konečný stav po přidavku rozpuštěné látky ( $a_S^L = a_S$  a zvýšená teplota  $T'$ ):

$$\int_1^{a_S} d \ln a_S = \frac{\Delta H_S}{R} \cdot \int_T^{T'} \frac{dT}{T^2} \dots \text{tj.} \dots \ln a_S = \frac{-\Delta H_S}{R} \cdot \left( \frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) = \frac{-\Delta H_S}{R} \cdot \left( \frac{T - T'}{T \cdot T'} \right) \quad (6.9.)$$

předpokládejme, že teploty  $T$  a  $T'$  jsou ve jmenovateli výrazu přibližně stejné a  $T - T' = \Delta T$ , pak:

$$\ln a_S = \frac{-\Delta H_S}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T^2} \quad (6.10.)$$

Pro aktivitu platí  $a_S = \gamma \cdot x_S$ , kde  $x_S$  je molární zlomek rozpouštědla roztoku zavěšeného na termistoru  $R_2$  a  $\gamma$  je aktivitní koeficient rozpouštědla v roztoku. Pro velmi zředěné roztoky

(tj.  $x_S \cong 1$  a  $x_A \cong 0$ ) platí  $\gamma = 1$  a  $\ln a_S = \ln x_S + \ln \gamma \cong \ln x_S = \ln \left( \frac{n_S}{n_S + n_A} \right) \cong - \frac{n_A}{n_S}$ . Výraz (6.10.) se tím zjednoduší a lze ho dále jednoduše upravit:

$$\Delta = \frac{RT^2}{\Delta^*_{r,S}} \cdot x_A = \frac{RT^2}{\Delta^*_{r,S}} \cdot \frac{n_A}{n_S + n_A} \cong \frac{RT^2}{\Delta^*_{r,S}} \cdot \frac{n_A}{n_S} = \frac{RT^2}{\Delta^*_{r,S}} \cdot \frac{n_A}{V/V_S^m} \quad (6.11.)$$

kde  $n_A$  a  $n_S$  je počet molů rozpuštěné látky a rozpouštědla tvořících kapku o objemu  $V$ . Počet molů rozpouštědla  $n_S$  v kapce jsme získali dělením objemu  $V$  molárním objemem rozpouštědla  $V_S^m$ .

Pro objem kapky platí  $V = m/\rho$ , kde  $\rho$  je hustota rozpouštědla a  $m$  hmotnost rozpouštědla. S použitím tohoto vztahu dále upravujeme:

$$\Delta = \frac{RT^2 V_S^m}{\Delta^*_{r,S}} \cdot \frac{n_A}{V} = \frac{RT^2 \rho V_S^m}{\Delta^*_{r,S}} \cdot m_A = K_S \cdot m_A \quad (6.12.)$$

Tento vztah ukazuje, že **teplotní rozdíl mezi kapkou roztoku a kapkou rozpouštědla zavěšených na termistorech závisí na molalitě rozpuštěné látky  $m_A$**  tj. na počtu molů rozpuštěných částic  $A$  v  $1$  kg rozpouštědla  $S$  a na latentním teple rozpouštědla  $\Delta^*_{r,S}$  včetně jeho dalších vlastností ( $\rho, V_S^m$ ). Vlastnosti rozpouštědla je vhodné spojit do konstanty  $K_S$ , kterou je možné také získat kalibrací na dobře definovaný standardní roztok známé koncentrace  $m_A$ .

Vztah (6.12.) platí pro ideální roztoky a velmi jednoduše umožňuje, známe-li koncentrací rozpuštěné látky  $c_A$  v jednotkách [g/kg rozpouštědla] stanovit její molární hmotnost  $M_r$  [g/mol]:

$$\Delta = K_S \cdot m_A = K_S \cdot c_A \cdot M_r \quad \text{tj.} \quad M_r = \frac{\Delta T}{K_S \cdot c_A} \quad (6.13.)$$

Tímto způsobem **za použití parního osmometru a vhodné volby rozpouštědla lze snadno stanovit molární hmotnosti  $M_r$  nedisociujících netěkavých látek včetně polymerů**. Problém neidealit roztoku řešíme extrapolací experimentálních hodnot k nekonečnému zředění, kdy je aktivitní koeficient rozpuštěné látky  $\gamma_A = 1$ . Navíc, metodu můžeme použít pro stanovení aktivitních koeficientů známe-li  $M_r, c_A, \Delta$  a  $K_S$ :

$$\gamma_A = \frac{c_A \cdot M_r}{\Delta \cdot K_S} \quad (6.14.)$$

Při sledování roztoků látek parním osmometrem může být měření významně ovlivněno disociací rozpuštěné látky v roztoku, při které z jednoho molu látky vzniká  $i = 1 - \alpha + \nu \alpha$  molů částic ( $\alpha$  je disociační stupeň,  $\nu$  je počet částic, na něž se látka  $A$  rozpadá). Pokud uvažíme i tento faktor, pak platí:

$$\Delta = K_S \cdot i \cdot \gamma_A m_A = K_S \cdot Osm_A \quad (6.15.)$$

kde  $Osm_A$  je tzv. **osmomolarita roztoku**. Z uvedeného tedy plyne, že **parním osmometrem měříme stejnou veličinu jako membránovým osmometrem**. Výhodou parního osmometru je však jednodušší a rychlejší měření. Jedinou podmínkou je správná kalibrace, kterou provádíme na roztoky látky se známou osmomolaritou. Nejčastěji se kalibrace provádí na roztoky  $NaCl$  jehož vlastnosti jsou velmi dobře definovány a stálé (viz **Tabulka I**).

**Tabulka I:** Osmotické vlastnosti chloridu sodného [2]

$Os_m = i \cdot \gamma_A m_A$ [mol/kg]	Koncentrace [g NaCl/kg H <sub>2</sub> O]	Molalita: $m_{Na^+ + Cl^-}$ [mol (Na <sup>+</sup> +Cl <sup>-</sup> )/kg H <sub>2</sub> O]	$\gamma = \frac{Os_m}{m_{Na^+ + Cl^-}}$	Tání vodného roztoku NaCl [°C]
0,100	3,09	0,1056	0,947	-0,1858
0,200	6,24	0,2133	0,938	-0,3716
0,300	9,45	0,3231	0,929	-0,5574
0,400	12,69	0,4338	0,922	-0,7432
0,500	15,94	0,5450	0,917	-0,929
0,600	19,18	0,6557	0,915	-1,1148
0,700	22,45	0,7675	0,912	-1,3006
0,750	24,10	0,8239	0,910	-1,395
1,200	38,76	1,3251	0,906	-2,23
1,800	58,01	1,9832	0,908	-3,35
2,500	79,97	2,7340	0,914	-4,65
3,000	95,40	3,2615	0,920	-5,58

**Použitá literatura**

[1] Viz Atkins.

[2] Návod k parnímu osmometru Knauer K-7000.