

1. Osmolarita roztoků – termodynamický popis

Základní principy termodynamiky platí vždy a to i v případech, kdy na první pohled nejsou zřejmé. Osmotické děje nejsou výjimkou a celý tento proces není ničím jiným, nežli snahou složek vyrovnat svůj chemický potenciál ve všech částech soustavy, aby ona sama dospěla jako celek do svého minima Gibbsovy energie. Schéma soustavy s osmotickým dějem uvádí **Obr. 1**. Předpokládejme, že v celé soustavě je teplota T stejná.

Pro chemický potenciál rozpouštědla S v roztoku R (tj. $S+A$) μ_S^L a v čistém rozpouštědle μ_S^P (tj. napravo a nalevo od membrány na **Obr. 1**) platí [1]:

$$\mu_S^L = \mu_S^0 + RT \cdot \ln a_S^L \qquad \mu_S^P = \mu_S^0 + RT \cdot \ln a_S^P \qquad (6.1.)$$

kde pro μ_S^0 je standardní chemický potenciál rozpouštědla (za standardní podmínky zvolíme tlak $p_0 = 101,325 \text{ kPa}$ a aktuální teplotu soustavy T). R je univerzální plynová konstanta, a_S^L a a_S^P je aktivita rozpouštědla vlevo a vpravo od membrány.

Pro rozpouštědlo platí, že jeho aktivita je dána výrazem: $a_S = p_S/p^0$, kde p_S je tlak par rozpouštědla v daném prostředí a p_0 je tlak standardní [1]. Důležité je si uvědomit, že k chemickému potenciálu rozpouštědla u membrány je nutné připočítat i tlakový příspěvek $p_h \cdot V_S^m$, který závisí na hloubce, ve které se nachází sledované místo pod hladinou. V_S^m je molární objem rozpouštědla. **Hydrostatický tlak** zjistíme ze známého vztahu $p_h = h\rho \cdot g$ (h je hloubka pod hladinou, ρ je hustota kapaliny a g je gravitační zrychlení) [2]. V námi sledovaném případě postačuje za hustotu kapaliny použít hustotu rozpouštědla a parciální molární objem rozpouštědla V_S^m v roztoku [1] s látkou A nahradit molárním objemem čistého rozpouštědla.

Po dosazení těchto výrazů do vztahu (6.1.) získáme:

$$\mu_S^L = \mu_S^0 + RT \cdot \ln \frac{p_S^L}{p_0} + h^L \rho \cdot g \qquad \mu_S^P = \mu_S^0 + RT \cdot \ln \frac{p_S^P}{p_0} + h^P \rho \cdot g \qquad (6.2.)$$

Pokud bychom do výše uvedeného vztahu dosadili příslušné hodnoty, zjistili bychom, že rozpouštědlo na straně vlevo od membrány má nižší chemický potenciál nežli vpravo od membrány. Bude-li membrána propustná pro rozpouštědlo dojde k látkovému toku rozpouštědla membránou – tj. k difúzi (viz řešení difúze tenkou membránou [3]). Pro úplnost dodejme, že pro rozpuštěnou látku A a lze vyjádřit chemický potenciál spočítat také, ale vzhledem k nepropustnosti membrány pro látku A se tím v tomto případě nemusíme zabývat. Situace, kdy membránou proniká difúzí rozpouštědlo vede k zvětšení objemu roztoku $S+A$ spojenému s mírným snižováním koncentrace látky A . Difúze rozpouštědla membránou by teoreticky mohla (například ve stavu beztláče) pokračovat až do stavu, kdy na straně čistého rozpouštědla nezbude žádná kapalina. K tomu ale za laboratorních podmínek nikdy nedojde,

Obr. 1: S ...čisté rozpouštědlo, $S+A$...roztok látky A v rozpouštědle S , M ...membrána propustná pro rozpouštědlo ale nikoliv pro látku A . h_0 ...výchozí výška hladiny

protože tento proces je dle **Obr. 1** spojen se změnami výšky hladin v obou nádobkách. Změna výšky hladiny h^L a h^P se postupně mění a tím i chemický potenciál rozpouštědla vlevo a vpravo od membrány (dle vztahů (6.2.)). Po určité době dojde k rovnosti potenciálů rozpouštědla $\mu_S^L = \mu_S^P$, proces difúze se zastaví a rozdíl hladin se přestane zvyšovat. Pokud bychom během tohoto časového vývoje soustavy sledovali nikoliv pouze chemický potenciál rozpouštědla, ale celkovou Gibbsovu energii soustavy G_C na **Obr. 1** tvořené oběmi oddělenými kapalinami, zjistili bychom, že hodnota G_C od počátku osmotického děje klesala a nyní dosáhla svého minima. Osmotický děj je tedy samovolný. Při tomto ději byla vyprodukována volná energie ΔG_{Osm} , která je nyní uložena v podobě potenciální energie úměrné rozdílu hladin kapalin vlevo a vpravo od membrány. Tento způsob výroby energie využívají tzv. osmotické elektrárny [4].

Čas nutný k dosažení osmotické rovnováhy s použitím experimentálního uspořádání na **Obr. 1** lze zkrátit pokud nečekáme pasivně na změnu výšky hladiny, ale vhodným experimentálním uspořádáním se snažíme zvýšit a přesně změřit hydrostatický tlak v roztoku od membrány nalevo ihned. Tato metoda současně eliminuje snížení koncentrace rozpuštěné látky v roztoku v důsledku pronikání rozpouštědla přes membránu.

Zvýšení tlaku, které je nutné k zastavení difúze přes semipermeabilní membránu, experimentálně měříme v Osmometrech. Protitlak, který vyvíjí rozpouštědlo se nazývá „Osmotický tlak“. Tento tlak lze také vypočítat z podmínky rovnosti chemických potenciálů $\mu_S^L = \mu_S^P$, které vystupují ve výrazech (6.2.), a to tak, že dosadíme $p_S^L = p^*$, kde p^* je nasycený tlak par čistého rozpouštědla. Dostaneme rovnici:

$$\mu_S^0 + RT \cdot \ln \frac{p_S^L}{p_0} + h^L \rho \cdot g = \mu_S^0 + RT \cdot \ln \frac{p^*}{p_0} + h^P \rho \cdot g \quad (6.3.)$$

kterou upravíme:

$$RT \cdot \ln \frac{p_S^L}{p^*} = (h^P - h^L) \rho \cdot g \quad (6.4.)$$

$$\Delta h \cdot \rho \cdot g = RT \cdot \ln \frac{p_S^L}{p^*} \quad (6.5.)$$

kde výraz $\Delta h \cdot \rho \cdot g$ je osmotický tlak π .

Neboť pro sledovaný roztok $S+A$ platí **Rauoltův zákon** $p_S^L/p^* = x_S$, kde x_S je molární podíl rozpouštědla v roztoku $S+A$, získáme vztah pro závislost osmotického tlak na obsahu rozpouštědla výraz

$$\pi = RT \cdot \ln x_S \quad (6.6.)$$

který můžeme dále upravit s použitím podmínky: $1 = x_S + x_A$, kde x_A je molární zlomek rozpuštěné látky v roztoku¹.

$$\pi = RT \cdot \ln(1 - x_A) \quad (6.7.)$$

V Osmometrech měříme roztoky nízkých koncentrací, proto můžeme použít matematickou aproximaci: $\ln(1 - x_A) \cong -x_A$. Také vyjádříme molární zlomek x_A pomocí látkového množství n_A rozpuštěné látky a rozpouštědla n_S v roztoku. Při nadbytku rozpouštědla se pak

výrazy dále zjednoduší:

¹ Je-li v roztoku nejen jedna rozpuštěná látka A , ale i B, C, \dots pak platí: $x_S = 1 - (x_A + x_B + x_C + \dots)$

$$\pi = -RT \cdot x_A = -RT \cdot \frac{n_A}{n_s + n_A} \cong -RT \cdot \frac{n_A}{n_s} \quad (6.8.)$$

Známe-li molární objem rozpouštědla V_S^m je $n_s = V/V_S^m$ a platí:

$$\pi = -RT \cdot \frac{n_A}{V/V_S^m} = -RT \cdot V_S^m \cdot \frac{n_A}{V} = -RT \cdot V_S^m \cdot c_A = -RT \cdot V_S^m \rho_S \cdot m_A = K_{Osm} \cdot m_A \quad (6.9.)$$

kde ρ_S je hustota rozpouštědla, c_A je molarita (tj.: [molů látky A /m³ roztoku]) a m_A je molalita (tj.: [mol molů látky A /kg rozpouštědla]) roztoku. Osmotický tlak je tedy úměrný koncentraci, konstantou uměrnosti v případě vyjádření koncentrace molalitou je Osmometrická konstanta K_{Osm} .

Porovnáme-li experimentálně **naměřený osmotický tlak** nedisociující inertní látky π^{exp} s tlakem vypočteným dle vztahu (6.9.) zjistíme, že tlak experimentální je pro vyšší koncentrace rozpuštěné látky nižší nežli je tlak vypočtený. Tento rozdíl je způsoben nižší aktivitou rozpuštěné látky za vyšších koncentrací. Z podílu těchto tlaků můžeme stanovit **aktivitní koeficient** rozpuštěné látky $\gamma_A = \pi^{\text{exp}}/\pi$.

Zavedením aktivitního koeficientu přejde výraz (6.9.) do tvaru:

$$\pi = K_{Osm} \cdot \gamma_A m_A \quad (6.10.)$$

Osmotický tlak vyvolávají všechny rozpuštěné látky neprocházející membránou. Jednotlivé příspěvky můžeme vypočítat takto:

$$\pi = \sum_{j=1}^k \pi_j = K_{Osm} \cdot \sum_{j=1}^k \gamma_j m_j \quad (6.11.)$$

V případě, že molekula rozpuštěné látky v roztoku disociuje na ν částic a tato disociační rovnováha vykazuje stupeň přeměny α je molální koncentrace těchto částic i násobně vyšší o faktor $i = 1 - \alpha + \nu \cdot \alpha$ (tj. např. 2 pro NaCl, 3 pro MgCl₂, 1 pro nedisociující látky např. močovinu, číslo necelisticvé pro látky disociující neúplně). Pro Osmometrický tlak pak platí:

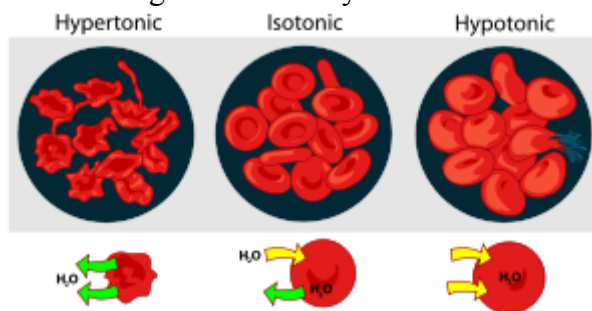
$$\pi = K_{Osm} \cdot \sum_{j=1}^k i_j \gamma_j m_j = \sum_{j=1}^k Osm_j \quad (6.12.)$$

v tomto vztahu se výraz $(i_j \gamma_j m_j)$ nazývá osmomolaritou látky j . **Osmomolarita** je důležitou hodnotou roztoků při posuzování jejich osmotického tlaku. Roztoky se stejnou osmomolaritou vykazují shodný osmometrický tlak.

Příklady objektů jejichž chování je ovlivněno osmotickými projevy [5]

- Mořskou vodu ani vodu destilovanou nemůže člověk pít. Mořská voda je hypertonická, dochází k dehydrataci tělních tekutin. Destilovaná voda je takzvaně hypotonická, a způsobuje ředění tělních tekutin. Každý organismus je přizpůsoben pro určité rozmezí osmomolarity svého životního prostředí.
- Třešně, které obsahují mnoho cukru, za vydatného deště popraskají. (cukerný roztok uvnitř třešňových buněk vtahuje okolní čistou vodu dovnitř buňky; *třešně byly v takzvaném hypotonickém prostředí*)
- Proto naopak uschnou rostliny, které jsou pomočeny našim domácím mazlíčkem. (Moč obsahuje velice koncentrovaný roztok soli, který vytahuje vláhu z potřísněných rostlin; *Moč představuje pro ony rostliny tzv. hypertonické prostředí*)
- Proto také nemůže být pacientovi podána nitrožilně čistá voda, ale tzv. fyziologický roztok, který má obdobnou koncentraci rozpuštěných látek jako je v krvi. (z osmotického hlediska jde o isotonický roztok). Jakožto fyziologický roztok se používá 0,9% roztok NaCl. Důsledky viz **Obr.2**. Stěny krevních kapilár jsou nepropustné pouze pro velké molekuly bílkovin takže jen tyto bílkoviny mohou podmiňovat existenci osmotického tlaku krevní plazmy vůči okolnímu prostředí. Osmotický tlak bílkovin krevní lámy se nazývá tlak onkotický a má hodnotu 3.3kPa.
- Tohoto principu bývá využíváno při určitých způsobech konzervace potravin. Cukerný sirup a slanečci jsou sterilizováni tím, že patogeny nemohou přežít hypertonickou koncentraci cukru/soli.

Obr. 2: Degradace červených krvinek v roztoku nízné či vysoké osmomolarity



Odkazy

- [1] Základní učebnice fyzikální chemie
- [2] Fyzika pro základní školy
- [3] Laboratorní úloha: „Průchod amoniaku membránou“ a řešení difúze za pomoci Fickových zákonů a použití gradientu chemického potenciálu.
- [4] Osmotická elektrárna (viz google)
- [5] wikipedie a internet.
- [6] Osmotický kalkulátor vody: <http://www.lenntech.com/calculators/osmotic/osmotic-pressure.htm>