

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 . Komora 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 $\Delta \overset{m}{s}$ 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 Δ . 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 (μ), v plynné fázi komory (μ), v rozpouštědle na dně komory i v kapce čistého rozpouštědla zavěšené na termistoru R_1 . Platí tedy **diferenciální podmínka fázové rovnováhy** pro rozpouštědlo:

$$\mu = \mu \tag{6.1.}$$

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 $d\mu$, která musí být kompenzována změnou potenciálu rozpouštědla v plynné fázi $d\mu$:

$$d\mu = d\mu \tag{6.2.}$$

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: $\mu = f(p, T, x_i^f)$). V případě roztoku $S+A$ fáze L stačí sledovat závislost jen na

koncentraci rozpouštědla neboť platí: $1 = c_S^f + c_A^f$. Jak se změní 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:

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

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

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

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

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:

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

pro parciální derivace z termodynamiky platí [1]:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,x_S^L} dT = -\frac{H_S^L}{T^2} dT \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,x_S^G} dT = -\frac{H_S^G}{T^2} dT \quad (6.6.)$$

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

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 ΔH_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 ΔH_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 γ je aktivní koeficient rozpouštědla v roztoku. Pro velmi zředěné roztoky

(tj. $x_S \cong \dots$ a $x_A \cong \dots$) platí $\gamma = \dots$ a $\ln a_S = \ln x_S + \ln \gamma \cong \ln x_S = \ln \dots$. Výraz (6.10.) se tím zjednoduší a lze ho dále jednoduše upravit:

$$\Delta = \frac{RT^2}{\Delta'_S} \cdot x_A = \frac{RT^2}{\Delta'_S} \cdot \frac{n_A}{n_S + n_A} \cong \frac{RT^2}{\Delta'_S} \cdot \frac{n_A}{n_S} = \frac{RT^2}{\Delta'_S} \cdot \frac{n_A}{V/V_S^m} \quad (6.11.)$$

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 $V = n/\rho$, kde ρ je hustota rozpouštědla a m hmotnost rozpouštědla. S použitím tohoto vztahu dále upravujeme:

$$\Delta = \frac{RT^2 V_S^m}{\Delta'_S} \cdot \frac{n_A}{V} = \frac{RT^2 \rho V_S^m}{\Delta'_S} \cdot m_A = K_S \cdot m_A \quad (6.12.)$$

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 Δ'_S včetně jeho dalších vlastností (ρ, V_S^m). Vlastnosti rozpouštědla je proti 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 koncentraci 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 neideality roztoku řešíme extrapolací experimentálních hodnot k nekonečnému zředění, kdy je aktivitní koeficient rozpuštěné látky $\gamma_A = \dots$. Navíc, metodu můžeme použít pro stanovení aktivitních koeficientů známe-li M_r , c_A , Δ 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 $i = 1 - \nu + \alpha$ molů částic (α je disociační stupeň, ν 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]

$Osm = \cdot \gamma_A m_A$ [mol/kg]	Koncentrace [g NaCl/kg H ₂ O]	Molalita: $m_{Na^+Cl^-}$ [mol (Na ⁺ +Cl ⁻)/kg H ₂ O]	$\gamma = \frac{Osm}{m_{Na^+Cl^-}}$	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.