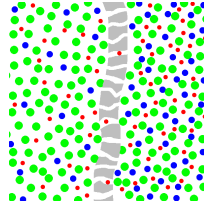


Elektrické jevy na membránách

1/23
k09

Polopropustná (semipermeabilní) membrána (např. buněčná); fritra, diafragma propouští **ionty** ⇒ vzniká **el. napětí**

- různé koncentrace iontů na obou stranách
- různá propustnost/difuzivita pro různé ionty
- různý mechanismus: „α“ = „je úměrný“
 - iontově selektivní kanály
 - póry (propustnost ∝ difuzivita)
 - sorpce+difuze (v polymeru – palivové články)



Zajímá nás **rovnováha** a membránový potenciál a koncentrace **v rovnováze**:

- prochází jen 1 ion – nulový difuzní tok (rovnováha okamžitě)
- některé ionty procházejí, jiné ne – Donnanova rovnováha

Membránový potenciál ve **stacionárním stavu** v průběhu difuze (**nevratný děj**):

- tenká membrána (např. buněčná): (bio)membránový potenciál (Goldmanův)
- tlustá membrána či kapalinové rozhraní: kapalinový (difuzní) potenciál

Jiný děj je **osmóza**, kde membrána propouští **rozpuštědlo** a vzniká rozdíl tlaků.

Rozcvička: prochází jeden ion

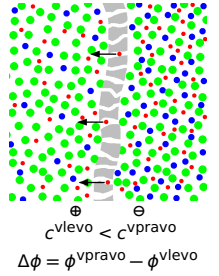
[jkv -g pic/naftion.png] 2/23
k09

- HCl o různé konc. na obou stranách membrány (sklo, Nafion, ...)
- membrána propouští jen kationty H⁺

Kationty se snaží difundovat do místa nižší koncentrace. Protože anionty nemohou, vznikne **membránový potenciál**. **V rovnováze** je rozdíl chemických potenciálů vyrovnán elektrickým potenciálem Δφ, též se značí E, ε

$$\mu_{H^+}^{vpravo} - \mu_{H^+}^{vlevo} + zF\Delta\phi = 0$$

$$\Delta\phi = \phi^{vpravo} - \phi^{vlevo} = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{H^+}^{vpravo}}{a_{H^+}^{vlevo}} \approx -\frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{H^+}^{vpravo}}{c_{H^+}^{vlevo}}$$



Elektrochemický potenciál zahrnuje jednotné chem. a el. potenciál:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi \quad (z_i \text{ je včetně znaménka})$$

V rovnováze stejné elektrochemické potenciály iontů H⁺ vpravo a vlevo. Pozn.: Makroskopické koncentrace H⁺ (HCl) se nemění (elektroneutralita!), změní se jen koncentrace v rámci povrchových (dvoj)vrstev.

Donnanovy rovnováhy

3/23
k09

vlevo :	vpravo
NaX :	NaCl
NaCl :	

anion X⁻ neprochází membránou

Spočtu rozdíl elektrochemických potenciálů:

$$\tilde{\mu}_{Na^+}^{vpravo} - \tilde{\mu}_{Na^+}^{vlevo} = RT \ln \frac{c_{Na^+}^{vpravo}}{c_{Na^+}^{vlevo}} + F\Delta\phi \stackrel{\text{rovnováha}}{=} 0$$

$$\tilde{\mu}_{Cl^-}^{vpravo} - \tilde{\mu}_{Cl^-}^{vlevo} = RT \ln \frac{c_{Cl^-}^{vpravo}}{c_{Cl^-}^{vlevo}} - F\Delta\phi \stackrel{\text{rovnováha}}{=} 0$$

Rovnice sečtu ⇒

$$c_{Na^+}^{vlevo} c_{Cl^-}^{vlevo} = c_{Na^+}^{vpravo} c_{Cl^-}^{vpravo}$$

Obecně pro sůl K_vA_v:

$$(c_{\oplus}^{vlevo})^{\nu_{\oplus}} (c_{\ominus}^{vlevo})^{\nu_{\ominus}} = (c_{\oplus}^{vpravo})^{\nu_{\oplus}} (c_{\ominus}^{vpravo})^{\nu_{\ominus}}$$

Donnanovy rovnováhy – membránová hydrolyza

4/23
k09

V levém oddělení je n = 0.01 mol p-toluensulfonátu sodného (NaTsO) v V^{vlevo} = 100 mL vody, v pravém je čistá voda (V^{vpravo} = 1 L). Membrána nepropouští TsO⁻. Jaké pH je v obou odděleních v rovnováze při 25 °C?

bilance [mol]	začátek		rovnováha	
	vlevo	vpravo	vlevo	vpravo
TsO ⁻	n	:	n	:
Na ⁺	n	:	n-x	x
OH ⁻	:	:	≈ 0	x
H ⁺	:	:	x	≈ 0

$$\Delta\phi = -\frac{RT}{F} \ln \frac{c_{Na^+}^{vpravo}}{c_{Na^+}^{vlevo}}$$

$$= -\frac{RT}{F} \ln \frac{x/V^{vpravo}}{(n-x)/V^{vlevo}}$$

$$= 0.256 \text{ V}$$

$$\frac{c_{Na^+}^{vlevo} c_{OH^-}^{vlevo}}{n-x} = \frac{c_{Na^+}^{vpravo} c_{OH^-}^{vpravo}}{x}$$

$$\frac{n-x}{V^{vlevo}} \cdot \frac{K_w}{x/V^{vlevo}} = \frac{x}{V^{vpravo}} \cdot \frac{x}{V^{vpravo}}$$

Numerické řešení (v mol, dm⁻³; lze zpřesnit iteracemi)

$$x = \sqrt[3]{K_w(n-x)(V^{vpravo})^2} \approx \sqrt[3]{1 \times 10^{-14} \times 0.01 \text{ mol}} = 4.64 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

pH^{vlevo} = 4.3, pH^{vpravo} = 8.7

Difuzní potenciál na tenké membráně

5/23
k09

Např.: buněčná membrána (lipidická dvojvrstva s iontovými kanály)

Předpoklady odvození:

- známe koncentrace iontů c_i^{vlevo} a c_i^{vpravo} Δφ = φ^{vpravo} - φ^{vlevo}
- stacionární difuze – nulový proud (po ustavení napětí Δφ, což je rychlé)
- velikost molekul zanedbáváme, membrána = dielektrické kontinuum
- **napětí klesá rovnoměrně** (homogenní el. pole ε = -dφ/dx)
 - vyplývá z Poiss.rov. d²φ/dx² = -ρ/ε: pro tenkou membránu je náboj v membráně malý, φ(x) se nestihne zakřivit; ekvivalentně: L ≪ λ

Nenulový difuzní tok = **nevratný děj**

Propustnost membrány pro ion i: P_i = D_iK_{NI}/L

D_i je difuzivita **v materiálu membrány**; u frity = D_i v φ.

„Nernstův rozdělovací koeficient“ K_{NI} se zde nazývá sorpční koeficient, pro sorpci z kapaliny je bezrozměrný ⇒ J_i = P_i(c_i^{vpravo} - c_i^{vlevo})

Napětí závisí pouze na **poměrech** propustností P_i

$$u_i = D_i |z_i| F / RT$$

$$\lambda_i = |z_i| F u_i$$

Tenká membrána: Goldmanova rovnice

6/23
k09

Tok iontů i v místě x (vlevo x = 0, vpravo x = L); [J_i] = mol m⁻² s⁻¹ j = κε

$$J_i = -D_i \text{grad } c_i + \frac{\lambda_i c_i \mathcal{E}}{z_i F} = -\frac{D_i}{RT} c_i \text{grad } [\mu_i + z_i F \phi] = -\frac{D_i}{RT} c_i \text{grad } \tilde{\mu}_i$$

$$\stackrel{\text{Nernstova-Planckova rovnice}}{\cong} -D_i \frac{dc_i}{dx} + \frac{D_i c_i z_i F \mathcal{E}}{RT}$$

J_i neznáme, jen víme, že nezávisí na x (stacionární stav = nic se nehromadí).

Rovnice pak jde zintegrovat (separace proměnných):

$$\int_0^L dx = \int_{c_i^{vlevo}}^{c_i^{vpravo}} \frac{D_i}{c_i z_i F \mathcal{E} D_i / RT - J_i} dc_i$$

přesněji $\int_{K_{NI} c_i^{vlevo}}^{K_{NI} c_i^{vpravo}}$
(K_{NI} se pokrátí)

Počítáme J_i z koncentrací a ε. Po několika krocích:

$$J_i RT = D_i z_i F \mathcal{E} \frac{\epsilon z_i c_i^{vlevo} - c_i^{vpravo}}{\epsilon z_i - 1}, \text{ kde } \epsilon = \exp\left(\frac{F L \mathcal{E}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{F \Delta\phi}{RT}\right)$$

Δφ spočteme z podmínky nulového proudu:

$$0 = \sum_i z_i J_i$$

Pozor na znaménka:
Δφ = φ^{vpravo} - φ^{vlevo} = -Lε

Tenká membrána: Goldmanova rovnice

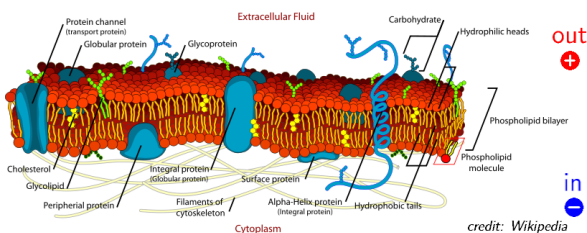
7/23
k09

Další zjednodušení: jen univalentní ionty (|z_i| = 1)

Sečteme zvlášť přes anionty a kationty, nahradíme D_i ∝ P_i

⇒ lineární rovnice pro ε, po úpravě dostaneme:

$$\Delta\phi = -\frac{RT}{F} \ln \frac{\sum_{\text{kationty}} P_i c_i^{vpravo} + \sum_{\text{anionty}} P_i c_i^{vlevo}}{\sum_{\text{kationty}} P_i c_i^{vlevo} + \sum_{\text{anionty}} P_i c_i^{vpravo}}$$



Goldmanova rovnice: příklad

8/23
k09

Relativní permeability hlavních iontů skrz savčí plazmatickou membránu:

$$P(K^+) = 1, P(Na^+) = 0.04, P(Cl^-) = 0.45$$

Koncentrace uvnitř buňky (v mmol dm⁻³):

$$[K^+]^{vpravo} = 400, [Na^+]^{vpravo} = 50, [Cl^-]^{vpravo} = 50$$

Koncentrace vně (v mmol dm⁻³):

$$[K^+]^{vlevo} = 20, [Na^+]^{vlevo} = 500, [Cl^-]^{vlevo} = 560$$

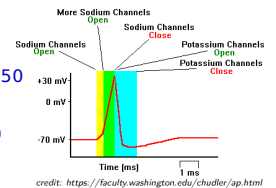
Klidový potenciál membrány:

$$\Delta\phi = -\frac{RT}{F} \ln \frac{\sum_{\text{kationty}} P_i c_i^{vpravo} + \sum_{\text{anionty}} P_i c_i^{vlevo}}{\sum_{\text{kationty}} P_i c_i^{vlevo} + \sum_{\text{anionty}} P_i c_i^{vpravo}}$$

$$= -\frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 310 \text{ K}}{96485 \text{ C mol}^{-1}} \times \ln \frac{1 \times 400 + 0.04 \times 50 + 0.45 \times 50}{1 \times 20 + 0.04 \times 500 + 0.45 \times 560}$$

$$= -0.063 \text{ V}$$

je záporný, protože rychlejší K⁺ zevnitř difundují ven, a uvnitř jich zbyde málo



Buněčná membrána – pokračování

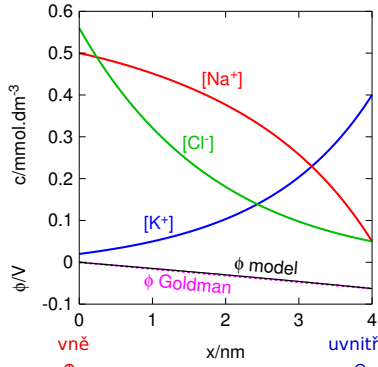
9/23
k09

Numerické řešení pro:

$$L = 4 \text{ nm}$$

$$\epsilon_r = 4$$

$K_{Ni} = 0.001$ (koncentrace v membráně je 1000x menší)



Difuze více iontů tlustou membránou, fritou aj.

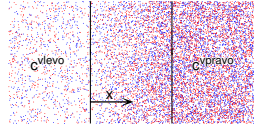
10/23
k09

Nevratný děj, obecně složitý (parc. dif.), zde zjednodušíme na:

- roztok stejné soli 1:1 na obou stranách membrány, c^{vlevo} a c^{vpravo}
- membrána je tlustá ($\gg \lambda$) \Rightarrow grad $c_{\oplus} = \text{grad } c_{\ominus} = \text{const}$
plyne z Poissonovy rovnice $d^2\phi/dx^2 = -\sum_i z_i F c_i / \epsilon$: $d^2\phi/dx^2$ na dlouhém intervalu je malé $\Rightarrow c_{\oplus} - c_{\ominus} \approx 0$ (neplatí pro víc druhů iontů)

$$\text{tok kationtů: } J_{\oplus} = -D_{\oplus} \frac{d}{dx} c_{\oplus} - \frac{D_{\oplus} F}{RT} c_{\oplus} \frac{d}{dx} \phi$$

$$\text{tok aniontů: } J_{\ominus} = -D_{\ominus} \frac{d}{dx} c_{\ominus} + \frac{D_{\ominus} F}{RT} c_{\ominus} \frac{d}{dx} \phi$$



V ustáleném stavu $j = \sum_i z_i J_i = J_{\oplus} - J_{\ominus} = 0$, $c_{\oplus} = c_{\ominus} = c \Rightarrow$

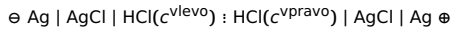
$$(D_{\oplus} - D_{\ominus}) \frac{dc}{dx} = (D_{\oplus} + D_{\ominus}) \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \quad \text{separace proměnných } c, \phi:$$

$$\frac{D_{\oplus} - D_{\ominus}}{D_{\oplus} + D_{\ominus}} \ln \frac{c^{\text{vpravo}}}{c^{\text{vlevo}}} = \frac{F}{RT} \Delta\phi \quad \Delta\phi = (t_{\oplus} - t_{\ominus}) \frac{RT}{F} \ln \frac{c^{\text{vpravo}}}{c^{\text{vlevo}}} \quad t_{\pm} = \frac{D_{\pm}}{D_{\oplus} + D_{\ominus}}$$

Difuze více iontů tlustou membránou, fritou aj.

11/23
k09

Např.: ztráta napětí u článku s převodem na průlinčité přepážce (kapalinový = difuzní potenciál)



Pro sůl KA a $t_{\oplus} = t_{\ominus}$ je $\Delta\phi = 0$. Proto je v solných můstcích roztok s $t_{\oplus} \approx t_{\ominus}$ (např. KCl: $t_{\oplus} = 0.49$, $t_{\ominus} = 0.51$)

Zobecnění pro jednu sůl $K_{\oplus}^z_{\ominus} A_{\oplus}^{z_{\oplus}}$:

$$\Delta\phi = \left(\frac{t_{\oplus}}{|z_{\oplus}|} - \frac{t_{\ominus}}{z_{\ominus}} \right) \frac{RT}{F} \ln \frac{c^{\text{vpravo}}}{c^{\text{vlevo}}}$$

Nepřesné „odvození“ pro uni-univalentní sůl:

Proteče 1 mol nábojů ($1F$) \rightarrow (t_{\ominus} aniontů \leftarrow) + (t_{\oplus} kationtů \rightarrow):

$$+ t_{\oplus} \text{ aniontů } (c^{\text{vlevo}}) \quad :: \quad - t_{\oplus} \text{ aniontů } (c^{\text{vpravo}})$$

$$- t_{\oplus} \text{ kationtů } (c^{\text{vlevo}}) \quad :: \quad + t_{\oplus} \text{ kationtů } (c^{\text{vpravo}})$$

$$\Delta G = -t_{\oplus} RT \ln \frac{c_{\oplus}^{\text{vpravo}}}{c_{\oplus}^{\text{vlevo}}} + t_{\ominus} RT \ln \frac{c_{\ominus}^{\text{vpravo}}}{c_{\ominus}^{\text{vlevo}}} = -zF\Delta\phi \Rightarrow \Delta\phi = (t_{\oplus} - t_{\ominus}) \frac{RT}{F} \ln \frac{c^{\text{vpravo}}}{c^{\text{vlevo}}}$$

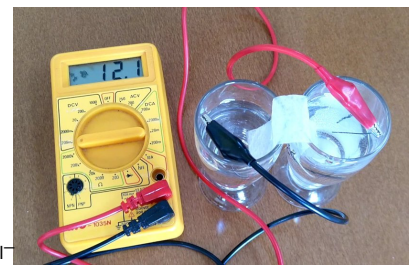
Ale $\Delta G \neq$ práce pro ireverzibilní proces – selže pro tenkou membránu

Kuchyňský pokus

[start pic/tlustamembrana.mp4]

12/23
k09

- vlevo: kohoutková voda
- vpravo: roztok NaCl
- převod: filtrační papír (ubrousek)
- elektrody: tuha (inertní)
- $\lambda^{\infty}(\text{Na}^+) = 0.00501 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$
- $\lambda^{\infty}(\text{Cl}^-) = 0.00763 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$
- Cl^- difunduje rychleji než Na^+
- \Rightarrow vlevo je přebytek záporných Cl^-
- \Rightarrow vpravo zůstane přebytek kladných Na^+



Důležité je mít inertní elektrody, aby nedocházelo k reakcím. Např. při použití mědi jsem naměřil asi -140 mV , pravděpodobně díky oxidaci



Porovnání tenké a tlusté membrány

13/23
k09

1:1 elektrolyt

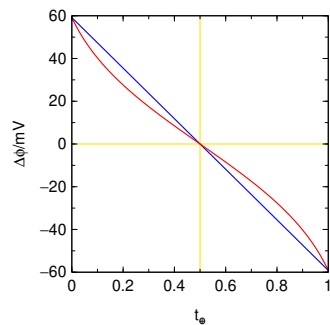
$$c^{\text{vpravo}} : c^{\text{vlevo}} = 10$$

— tenká membrána ($L \ll \lambda$)

el. síly významnější
(určují průběh koncentrace)

— tlustá membrána ($L \gg \lambda$)

difuze významnější
(el. síly odstíněny)



Pro $t_{\oplus} = 1$ (procházejí jen kationty) obě rovnice přejdou na Nernstovu rovnici

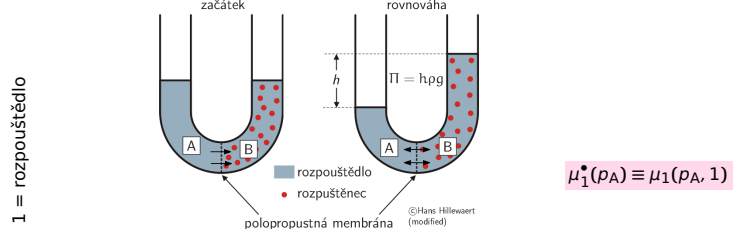
$$\Delta\phi = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{c^{\text{vpravo}}}{c^{\text{vlevo}}}$$

Pro $t_{\oplus} = \frac{1}{2}$ je $\Delta\phi = 0$ (symetrie kationty:anionty)

Osmóza

14/23
k09

Membrána propouští rozpouštědlo (příp. i malé molekuly). Výsledkem snahy rozpouštědla přejít do místa s nižším chemickým potenciálem je **osmotický tlak**



$$\mu_1^*(p_A) \equiv \mu_1(p_A, 1)$$

$$\mu_1^*(p_A) \stackrel{!}{=} \mu_{1B}(p_B, x_{1B}) \stackrel{\text{id.}\ominus}{=} \mu_1^*(p_B) + RT \ln x_{1B} = \mu_1^*(p_B) + RT \ln(1 - x_{2B})$$

$$V_{1m} = \text{const.}, x_{2B} \ll 1 \quad \mu_1^*(p_A) + V_{1m}(p_B - p_A) - RT x_{2B} \Rightarrow V_{1m} \Pi = RT \frac{n_2}{n}$$

$$\Rightarrow \Pi = \frac{n_2}{nV_{1m}} RT = \frac{n_2}{V} RT = c_2 RT$$

J. H. van 't Hoff, H. N. Morse
 n_2, c_2 jsou vč. příp. disociace

Osmóza

15/23
k09

Osmotický tlak je **koligativní vlastnost** – závisí na počtu částic

Osmolarita = látkové množství částic (neprocházejících membránou) v jednotce objemu

Osmolalita = látkové množství částic (neprocházejících membránou) na jednotkovou hmotnost rozpouštědla

Příklad. Jaká je osmolalita roztoku 0.15 mol NaCl v 1 kg vody?

To je 0.3 mol iontů v 1 kg vody, osmolalita = 0.3 osmol kg^{-1}

Přibližně $\rho = 1 \text{ kg dm}^{-3} \Rightarrow$ osmolarita \doteq 0.3 osmol dm^{-3}

„postaru nebo v biologii“ 0.15 M \ominus NaCl = 0.3 Osm \ominus NaCl

Osmotický tlak přesněji: $\Pi = c_2 RT (1 + Bc_2 + \delta c_2^{3/2} + Cc_2^2 + \dots)$

B: druhý osmotický viriálový koeficient – interakce dvojic rozpuštěnců pro koloidní částice určen hlavně vyloučeným objemem

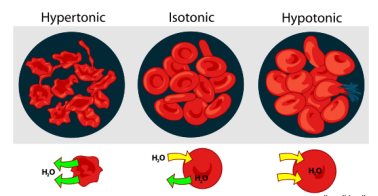
δ : iontové interakce (Debye-Hückel)

C: interakce trojic částic

Osmóza

16/23
k09

- extra/intracelulární prostor je izotonický
- ultrafiltrát (primární moč) vzniká reverzní osmózou (ultrafiltrací) krve v glomerulech – neprocházejí makromolekulární látky; osmotický tlak 30–60 mm Hg (podle zdroje) > diastolický tlak



- dialýza
- odsolování mořské vody reverzní osmózou
- stanovení molární hmotnosti
- nasávání vody rostlinami (javor)



Příklad. Vypočtete minimální tlak potřebný k odsolení mořské vody za teploty 300 K reverzní osmózou a minimální energii potřebnou k výrobě 1 m³ sladké vody. Koncentrace iontů v mořské vodě je 1.12 mol dm^{-3} .

28 bar; 2.8 MJ

Příklad

17/23
k09

Osmotický tlak roztoku enzymu ve vodě (25 °C) je

$\frac{c_w}{\text{g dm}^{-3}}$	1	2	3	4	5	6
$\frac{\Pi}{\text{Pa}}$	25	54	83	118	152	191

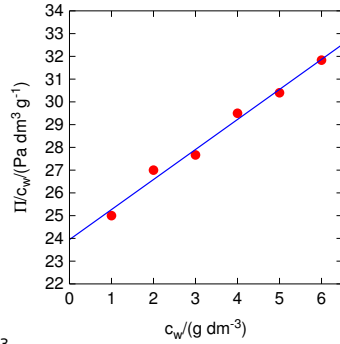
Vypočítejte molární hmotnost molekuly enzymu.

Řešení. Po dosazení $c_2 = c_w/M$ do $\Pi = c_2RT(1 + Bc_2)$ dostaneme:

$$\frac{\Pi}{c_w} = \frac{RT}{M} + \frac{RTB}{M^2} c_w$$

Z grafu: $\frac{RT}{M} \doteq 24 \text{ Pa g}^{-1} \text{ dm}^3 = 24 \text{ Pa kg}^{-1} \text{ m}^3$

$$M = \frac{8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{24 \text{ Pa kg}^{-1} \text{ m}^3} = 103 \text{ kg mol}^{-1} \doteq 103 \text{ kDa}$$



Van 't Hoffův faktor

18/23
k09

Rovnice $\Pi = c_2RT$ se někdy zapisuje ve tvaru

$$\Pi = ic_2RT$$

kde c_2 je koncentrace původní látky a i je **van 't Hoffův faktor**, tj. průměrný počet molekul, na který se látka rozpadne (a které neprocházejí membránou), např.

$$i(\text{glukosa}) = 1$$

$$i(\text{NaCl}) = 2$$

$$i(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1 + \alpha$$

(pokud ani jeden ion neprochází membránou).

Snížení tlaku nasycených par nad roztokem

19/23
k09

Raoultův + Daltonův zákon

$$p_i = py_i = x_i p_i^s, \quad p = \sum_i p_i = \sum_i x_i p_i^s$$

Aplikujeme na:

látka 1 = rozpouštědlo

látka 2 = rozpuštěná netěkavá látka ($x_2 \approx 0$ čili $n_2 \ll n_1$)

pokud v ϕ disociuje, vztahují se n_2 a x_2 k disociované formě!

$$p_1 = x_1 p_1^s = p_1^s - x_2 p_1^s$$

neboli

$$\Delta p = -x_2 p_1^s = -p_1^s \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx -p_1^s \frac{n_2}{n_1} \approx -p_1^s \frac{n_2}{M_1/M_2} = -p_1^s m_2 M_1$$

Tlak nasycených par za $[T]$ se nad roztokem sniž!

Ebulioskopie

20/23
k09

látka 1 = rozpouštědlo

látka 2 = rozpuštěná netěkavá látka (vč. případné disociace) následující slajd

Zvýšení teploty varu roztoku o ΔT kompenzuje Δp . Clausius–Clapeyron:

$$\frac{1}{p} \frac{\Delta p}{\Delta T} \approx \frac{\Delta_{\text{výp}} H_m}{RT^2}$$

\Rightarrow

$$\Delta T \approx \frac{\Delta p}{p_1^s} \frac{RT_{\text{var},1}^2}{\Delta_{\text{výp}} H_{1,m}} = K_E m_2$$

kde

$$K_E = \frac{RT_{\text{var},1}^2 M_1}{\Delta_{\text{výp}} H_{1,m}} = \text{ebulioskopická konstanta}$$

Nebo $\Delta T = K_E i m_2$

m_2 = molalita pův. látky
 i = van 't Hoffův faktor

Teplota varu roztoku je vyšší než čistého rozpouštědla za stejného tlaku

Příklad. Při jaké teplotě vře za normálního tlaku polévka s 1 hm.% NaCl? $K_{E,\text{voda}} = 0.513 \text{ K kg mol}^{-1}$.

☺ 81'00T

Kryoskopie

21/23
k09

Látka se (alespoň omezeně) rozpouští v rozpouštědle, ale v pevné fázi netvoří s rozpouštědlem tuhý roztok \Rightarrow pokles teploty tání.

Odvození: (i pro ebulioskopii): 1 = rozpouštědlo, 2 = rozpuštěná látka

$$x_1 = 1, T = T_{\text{tání}}: \mu_1^s(T_{\text{tání}}) = \mu_1^l(T_{\text{tání}})$$

$$x_1 < 1, T = T_{\text{tání}} + \Delta T: \mu_1^s(T_{\text{tání}} + \Delta T) = \mu_1^l(T_{\text{tání}} + \Delta T, x_1)$$

$$\mu_1^s(T_{\text{tání}} + \Delta T) = \mu_1^l(T_{\text{tání}} + \Delta T) + RT \ln x_1$$

$$\mu_1^s(T_{\text{tání}}) + \Delta T \left(\frac{\partial \mu_1^s}{\partial T} \right) = \mu_1^l(T_{\text{tání}}) + \Delta T \left(\frac{\partial \mu_1^l}{\partial T} \right) + RT \ln(1 - x_2)$$

$$\Delta T \frac{\partial(\mu_1^s - \mu_1^l)}{\partial T} = \Delta T(-\Delta_{\text{tání}} S_m) = \Delta T \frac{-\Delta_{\text{tání}} H_m^*}{T} \doteq \Delta T \frac{-\Delta_{\text{tání}} H_{1,m}}{T} = -RT \ln(1 - x_2) \approx RT x_2 \approx RT M_1 m_2$$

$$\Delta T = -K_K m_2, \quad K_K = \frac{RT_{\text{tání}}^2 M_1}{\Delta_{\text{tání}} H_{1,m}} = \text{kryoskopická konstanta} \quad \text{nebo } K_f = -K_K \Delta T = K_f i m_2 \text{ nedisoc.}$$

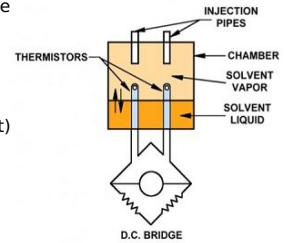
Příklad. Kdy začne mrznout pivo? $K_{K,\text{voda}} = 1.85 \text{ K kg mol}^{-1}$.

☺ 51-

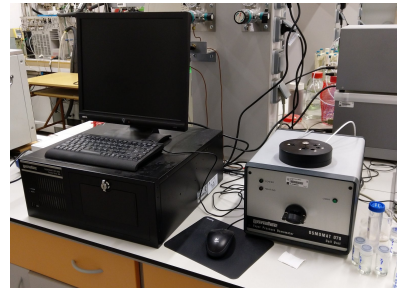
Osmometrie tlaku nasycených par

22/23
k09

- z kapky čistého rozpouštědla se kapalina vypařuje
- roztok má menší tlak nasycených par, proto na něm páry kondenzují
- \Rightarrow rozpouštědlo se ochladí, roztok ohřeje
- rozdíl teplot \propto koncentrace (koligativní vlastnost)



credit: <http://www.uicinc.com/model-833/>



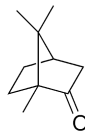
Vapor pressure osmometry

Koligativní vlastnosti – shrnutí

23/23
k09

závisí jen na **počtu molekul** (molů) rozpuštěných látek.

- zvýšení bodu varu (ebulioskopie), $\Delta T = K_E m_2 = K_E \frac{m_2}{m_1 M_2}$
- snížení bodu tání (kryoskopie), $\Delta T = -K_K m_2 \Delta T = -K_K \frac{m_2}{m_1 M_2}$
např. kafr $K_K = 40 \text{ K kg mol}^{-1}$, $t_t = 176 \text{ °C}$.
- osmotický tlak, $\Pi = c_2 RT = \frac{m_2}{V M_2} RT$
- tlak plynu, $p = nRT/V = cRT = \frac{m}{V M_2} RT$ (jen plyny či těkavé látky)



Použití: stanovení molárních hmotností

Přesnost: ebulioskopie < kryoskopie < osmometrie tlaku nasycených par < membránová osmometrie