



## Ćwiczenie nr 15

# WYZNACZANIE CIŚNIENIA OSMOTYCZNEGO

### I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie ciśnienia osmotycznego wybranych roztworów elektrolitów i nieelektrolitów oraz pomiar ich osmolalności.

### II. Zagadnienia wprowadzające

1. Pojęcie układu, fazy i składnika układu.
2. Definicja roztworu.
3. Stężenie molowe.
4. Rozpuszczalność.
5. Dysocjacja elektrolityczna.
6. Elektrolity słabe i mocne.

#### Literatura obowiązuja:

1. P.W. Atkins, *Chemia fizyczna*, PWN, 2001.
2. A Whittaker, A. Mount, M Heal, *Chemia fizyczna. Krótkie wykłady*, PWN, 2003.

## III. Część teoretyczna

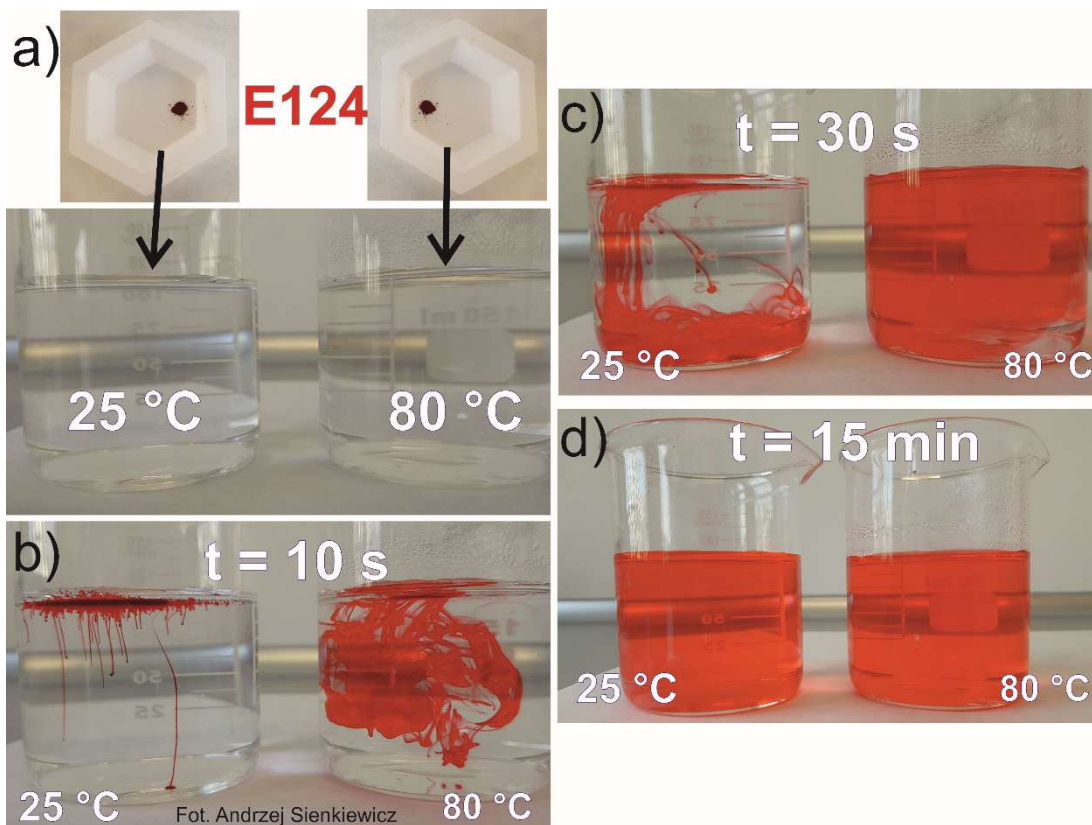
### III. 1. Roztwory, rozpuszczalność i osmoza

Roztwór właściwy to jednorodna mieszanina składająca się, z co najmniej dwóch substancji chemicznych będących w tej samej fazie. Substancja, która jest w układzie w nadmiarze nazywa się rozpuszczalnikiem, zaś substancję dodaną do rozpuszczalnika nazywa się substancją rozpuszczoną. W roztworach właściwych cząstki substancji rozpuszczanej, mają rozmiary mniejsze od 1 nm ( $10^{-9}$  m). Jako rozpuszczalnik najczęściej stosuje się wodę, z uwagi na jej dostępność, jednak każda substancja w stanie ciekłym może stanowić rozpuszczalnik, dlatego mówiąc o roztworach należy doprecyzować o jakie substancje chodzi ze wskazaniem rozpuszczalnika.

Niestety, niejednokrotnie mamy do czynienia z określeniami żargonowymi, w których nie podaje się jakiego rozpuszczalnika użyto do sporządzenia roztworu. Po rozpuszczeniu chlorku sodu w wodzie uzyskuje się wodny roztwór chlorku sodu. Cała nazwa roztworu ma dla chemika fundamentalne znaczenie. Czasami jednak jeśli w swojej pracy posługujemy się wyłącznie wodnymi roztworami, pomija się określenie rodzaju rozpuszczalnika stosując tylko krótsze wyrażenie, „roztwór chlorku sodu” (w domyśle wodny roztwór). Z takim samym uproszczeniem mamy także do czynienia w szkole podstawowej, gdy wprowadza się pojęcie rozpuszczalności i dzieli się substancje na rozpuszczalne, słabo-rozpuszczalne i nierozpuszczalne (w domyśle w wodzie). Warto stosując tego typu uproszczenia pamiętać, że rozpuszczalność substancji warunkowana jest ich wzajemnym podobieństwem chemicznym. Substancje o zbliżonym do siebie charakterze chemicznym, mające w swojej strukturze podobne wiązania lub grupy funkcyjne wykazują się znaczącą wzajemną rozpuszczalnością. Stosunek ilości substancji rozpuszczonej do rozpuszczalnika można określić liczbowo za pomocą stężenia procentowego, stężenia molowego, stężenia molalnego lub ułamka molowego. O ile stężenie procentowe i molowe są często stosowanymi wielkościami w laboratorium to stężenie molalne i ułamek molowy są bardziej uniwersalnymi wielkościami z uwagi na fakt, że odwołują się tylko do masy i ilości moli, nie zaś do objętości roztworu.

Cząsteczki lub jony zarówno rozpuszczalnika jak i substancji rozpuszczonej mogą swobodnie przemieszczać się w granicach jednej fazy. Ich ruchy są chaotyczne, zaś częstotliwość tych ruchów jest tym większa, im wyższą temperaturę ma układ. Ruchy te nazywane są **ruchami Browna**. Są one odpowiedzialne za zjawisko dyfuzji, czyli spontanicznego mieszania się cząstek rozpuszczalnika z substancją rozpuszczoną. Zjawisko to można łatwo zaobserwować rozpuszczając barwnik spożywczy w roztworze wodnym (rys. 1).

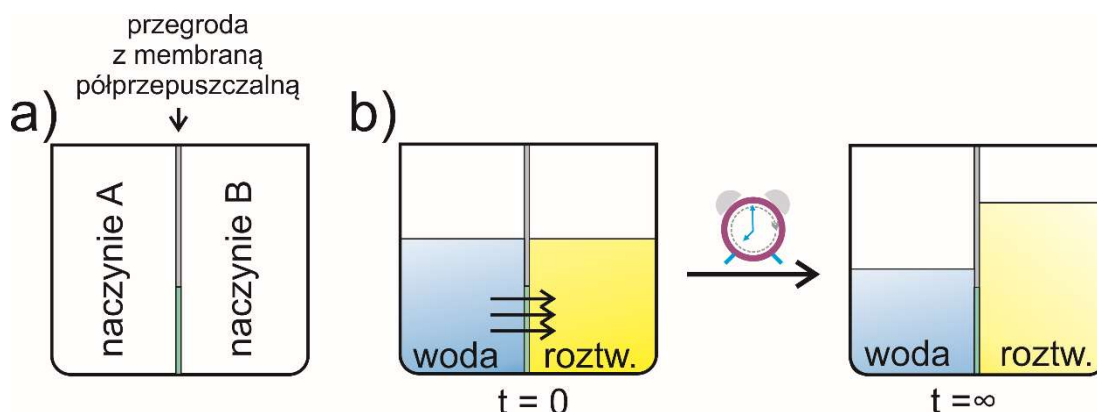




**Rys. 1.** Kinetyka rozpuszczania ciała stałego (barwnika spożywczego E124) w wodzie o temperaturze 25 °C oraz 80 °C. W wyższej temperaturze proces dyfuzji (tj. spontaniczne mieszanie się wzajemnie cząsteczek) zachodzi dużo szybciej niż w temperaturze pokojowej (25 °C).

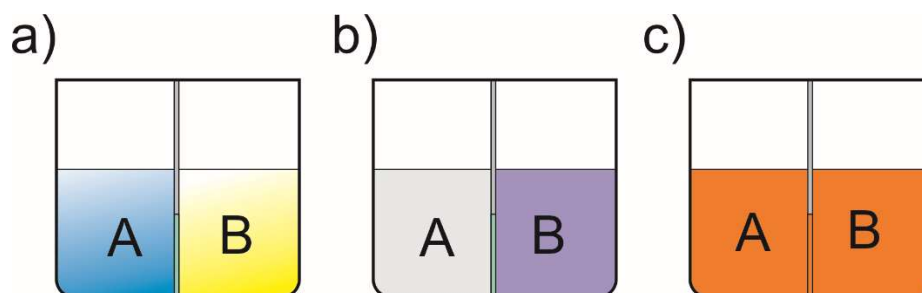
Dyfuzja będzie występować w każdym układzie, w którym jest gradient stężenia a ruchliwość składników układu nie jest w żaden sposób ograniczona. Spontaniczne mieszanie się dwóch substancji będzie zachodziło do momentu osiągnięcia w całym układzie stanu równowagi dynamicznej, tj. stanu, w którym w badanym układzie nie zachodzą makroskopowe przepływy masy. W stanie tym, w każdej jednostkowej objętości roztworu znajduje się tyle samo substancji rozpuszczonej. Analogicznie w stanie równowagi, w każdej jednostkowej objętości układu stężenie rozpuszczalnika jest jednakowe. Zupełnie inaczej będzie się zachowywać układ z błoną (membraną) półprzepuszczalną, która zapewnia swobodny przepływ jedynie cząsteczkom rozpuszczalnika (rys. 2). Po wprowadzeniu czystego rozpuszczalnika do naczynia A i roztworu do naczynia B, rozdzielonych błoną, obserwuje się po pewnym czasie wzrost poziomu cieczy w naczyniu z roztworem i obniżenie poziomu cieczy w naczyniu z rozpuszczalnikiem (rys. 2b).





**Rys. 2.** Migracja cząsteczek rozpuszczalnika przez membranę półprzepuszczalną ( $t$  – czas). Roztwór w naczyniu B sporządzono poprzez rozpuszczenie pewnej ilości substancji chemicznej w rozpuszczalniku, którym wypełniono naczynie A.

Obserwacja ta może wydawać się w pierwszej chwili błędna i nieintuicyjna, ale jest prawdziwa. Błona półprzepuszczalna stanowi barierę, której cząstki lub jony substancji rozpuszczonej nie mogą pokonać, podobnie jak ściana zlewki uniemożliwia rozlanie się zawartego wewnątrz płynu. Dla substancji rozpuszczonej cały układ jest ograniczony tylko do naczynia B (rys. 3b). W przypadku cząsteczek lub jonów rozpuszczalnika cała dostępna przestrzeń to naczynie A i B (rys. 3c).



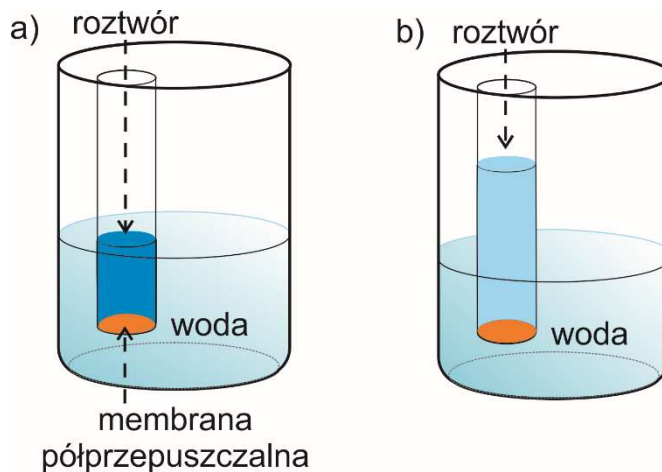
**Rys. 3.** Schemat obrazujący dostępną przestrzeń w układzie z membraną półprzepuszczalną. W naczyniu A jest woda, w naczyniu B jest wodny roztwór substancji rozpuszczonej (a). Cały układ dla substancji rozpuszczonej jest ograniczony do naczynia B (b). Dla cząsteczek rozpuszczalnika cały układ to naczynie A i B (c).

Stężenie rozpuszczalnika w naczyniu A jest wyższe niż w naczyniu z roztworem (naczynie B). Z uwagi na fakt, że półprzepuszczalna błona nie stanowi przeszkody dla migracji cząsteczek lub jonów rozpuszczalnika, w momencie kontaktu cieczy w naczyniach A i B, rozpocznie się dyfuzja cząsteczek rozpuszczalnika. Przy czym ruch cząsteczek rozpuszczalnika będzie odbywać się w kierunku „od wyższego do



niższego stężenia”, czyli nastąpi dyfuzja cząsteczek rozpuszczalnika z naczynia z czystym rozpuszczalnikiem do roztworu. Zjawisko jednostronnej dyfuzji cząsteczek lub jonów rozpuszczalnika przez błonę półprzepuszczalną nosi nazwę **osmozy**.

Zmianę poziomu cieczy w zbiorniku na skutek osmozy można łatwo zaobserwować w układzie przedstawionym na rysunku 4. Po założeniu na szklaną rurkę membrany półprzepuszczalnej napełniamy ją wybranym roztworem, a następnie zanurzamy do zlewki z czystym rozpuszczalnikiem (rys. 4a). Po pewnym czasie można zaobserwować jak zmienia się poziom cieczy w rurce (rys. 4b).



**Rys. 4.** Schemat zmian objętości dwóch układów rozdzielonych membraną półprzepuszczalną.

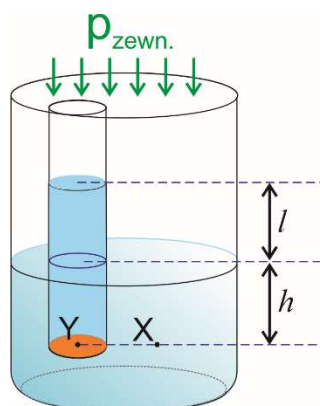
Cząsteczki rozpuszczalnika znajdującego się w zlewce pokonują siłę grawitacji i przenikają spontanicznie przez membranę do szklanej rurki. W efekcie wysokość słupa cieczy w rurce rośnie.

Jeżeli ciecz o gęstości  $\rho$  umieścimy w naczyniu, to na głębokości  $h$  mierzonej w dół od powierzchni cieczy (w punkcie X, rys. 5) wyrażenie na ciśnienie hydrostatyczne tej cieczy można zapisać w następujący sposób:

$$p_{hX} = \rho gh, \text{ gdzie } g = 9,81 \frac{m}{s^2} \text{ to przyspieszenie ziemskie.}$$

Wynika z niego, że ciśnienie hydrostatyczne zależy jedynie od gęstości cieczy i głębokości, na jakiej jest ono mierzone (tj. od wysokości słupa cieczy nad punktem jego pomiaru).





**Rys. 5.** Działanie ciśnienia hydrostatycznego oraz ciśnienia atmosferycznego na punkty znajdujące się po obu stronach membrany półprzepuszczalnej.

W przykładzie zaprezentowanym na rysunku 5 w punkcie X na ciecz oprócz ciśnienia hydrostatycznego działa ciśnienie wywierane z zewnątrz ( $p_{zewn.}$ ) nazywane ciśnieniem statycznym, a którym często jest ciśnienie atmosferyczne. Stąd wyrażenie, na całkowite ciśnienie panujące na głębokości  $h$  tj. ciśnienie w punkcie X ( $p_X$ ), ma postać:

$$p_X = p_{zewn.} + p_{hX} = p_{zewn.} + \rho gh \quad (1)$$

Wyrażenie to jasno wskazuje, że ciśnienie w pewnym punkcie X cieczy zależy jedynie od głębokości tego punktu (od wysokości słupa cieczy nad tym punktem), nie zależy zaś od kształtu naczynia, w którym znajduje się ciecz ani też od tego ile jest płynu w naczyniu. Zjawisko to nazwano paradoksem hydrostatycznym.

Dla punkty Y umieszczonego na membranie całkowite ciśnienie w tym punkcie ( $p_Y$ ) będzie równe

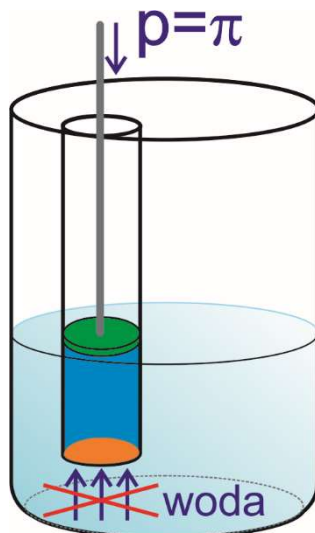
$$p_Y = p_{zewn.} + \rho g(h + l) = p_{zewn.} + \rho gh + \rho gl \quad (2)$$

Zgodnie z prawem hydrostatyki, na membranę półprzepuszczalną umieszczoną na końcu szklanej rurki wywierane jest ciśnienie zależne od gęstości roztworu  $\rho$  znajdującego się w szklanej rurce i od wysokości słupa roztworu w tej rurce ( $h+l$ ) (rys. 5). Należy tutaj zaznaczyć, że na wszystkie punkty pomiarowe znajdujące się wewnątrz szklanej rurki powyżej membrany a poniżej poziomu cieczy w naczyniu będzie działało ciśnienie większe niż na analogiczny punkt umieszczony w rozpuszczalniku na takiej samej wysokości od dna naczynia.

Po zanurzeniu takiej szklanej rurki do zlewki z rozpuszczalnikiem należy zastosować ciśnienie o wartości  $\pi = \rho gl$ , żeby zapobiec spontanicznemu przepływowi



rozpuszczalnika przez membranę półprzepuszczalną do roztworu w rurce. Można to osiągnąć stosując w rurce szczelny tłok umieszczony od strony roztworu, który będzie wywierał na roztwór ciśnienie. Wówczas przepływ cząsteczek rozpuszczalnika przez membranę półprzepuszczalną zostanie powstrzymany (rys 6).



**Rys. 6.** Schemat obrazujący mechaniczne przeciwdziałanie spontanicznemu procesowi osmozy.

W ten właśnie sposób definiowane jest **ciśnienie osmotyczne** ( $\pi$ ).

### III.2. Potencjał chemiczny

Entalpia swobodna (energia Gibbsa,  $G$ ) jest to termodynamiczna funkcja stanu, której parametrami stanu są ciśnienie ( $p$ ) i temperatura ( $T$ ). Entalpia swobodna jest definiowana w następujący sposób:

$$G \stackrel{\text{def}}{=} H - TS \quad (3)$$

Wartość zmian entalpii swobodnej ( $dG$ ) można obliczyć dla procesu przebiegającego w dowolnych warunkach ciśnienia i temperatury. W przypadku przemian zachodzących w warunkach izotermiczno-izobarycznych ( $T = \text{const.}$  i  $p = \text{const.}$ ) entalpię swobodną można rozumieć jako wartość entalpii pomniejszonej o wartość pracy objętościowej. Entalpia swobodna jest niezwykle użyteczna w opisie nie tylko procesów chemicznych, ale także biochemicznych, bowiem większość z nich przebiega w warunkach izotermiczno-izobarycznych.

W sytuacji braku pracy nieobjętościowej ( $\overline{W}_{el} = 0$ ) dla układu jednofazowego o określonym i niezmiennym się składzie chemicznym zmianę entalpii swobodnej można zapisać następująco:



$$dG = Vdp - SdT \quad (4)$$

Dla procesów zachodzących w stałej temperaturze ( $T = const.$ ,  $dT = 0$ )

$$SdT = 0 \quad (5)$$

stąd

$$dG = Vdp \quad (6)$$

Entalpia swobodna należy do ekstensywnych parametrów stanu układu, ponieważ zależy od jego wielkości (liczby moli). Żeby uzyskać bardziej uniwersalną wielkość intensywną (intensywny parametr stanu) wystarczy obie strony równania (6) podzielić przez liczbę moli ( $n$ )

$$\frac{dG}{n} = \frac{Vdp}{n} \quad (7)$$

Wyrażenie  $\frac{G}{n}$  jest **molową entalpią swobodną** nazywaną inaczej **potencjałem chemicznym** i oznaczanym symbolem  $\mu$ , zaś  $\frac{V}{n}$  jest molową objętością cieczy najczęściej oznaczaną symbolem  $\bar{V}$  lub  $V_m$ . Molowa objętość substancji to objętość jaką zajmuje 1 mol tej substancji w określonych warunkach ciśnienia i temperatury. Potencjał chemiczny danej substancji należy rozumieć, jako miarę jej zdolności do wywołania przemian fizycznych bądź chemicznych. Zatem układ o dużym potencjale chemicznym ma większą „zdolność” do wywoływania przemian.

W warunkach stałej temperatury zachodzi równość:

$$d\mu = \bar{V}dp \quad (8)$$

Pojęcie potencjału chemicznego nieco się komplikuje w przypadku rozpatrywania przemian zachodzących w układach rzeczywistych jakimi są np. roztwory. Wówczas należy pamiętać, że wiele właściwości takich roztworów zależy od aktywności poszczególnych składników roztworu, czyli od ich efektywnego stężenia. Dla roztworów rzeczywistych potencjał chemiczny  $i$ -tego składnika dany jest następującym równaniem:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (9)$$

gdzie

$\mu_i^0$  – standardowy potencjał chemiczny danego składnika przy jego jednostkowej aktywności ( $a_i = 1$ ),

$R$  – stała gazowa,

$T$  – temperatura wyrażona w kelwinach,

$a_i$  – aktywność  $i$ -tego składnika roztworu.

Potencjał chemiczny składnika roztworu, jest funkcją ciśnienia, temperatury i składu -  $\mu_i(p, T, a_i)$ . Potencjał chemiczny czystego składnika ( $a_{\text{czystego składnika}} \stackrel{\text{def}}{=} 1$ ),

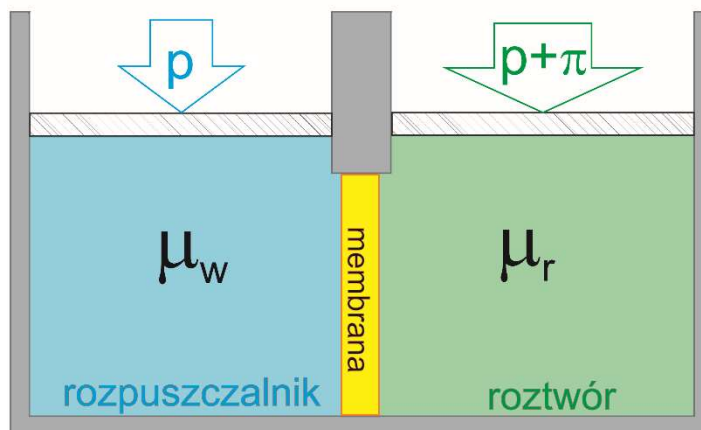




czyli  $\mu_i^0$  jest funkcją ciśnienia i temperatury, zaś wyrażenie  $RT \ln a_i$  jest **funkcją składu**, nazywaną również **funkcją mieszania**. W tym miejscu należy zauważyć, że w roztworach  $a_i < 1$ , a  $\ln a_i < 0$ , stąd całe wyrażenie  $RT \ln a_i < 0$ . W związku z tym, w określonych warunkach ciśnienia i temperatury wartość potencjału chemicznego czystego składnika jest zawsze wyższa, niż wartość potencjału chemicznego tego samego składnika będącego w roztworze ( $\mu_i < \mu_i^0$ ).

### III.3 Ciśnienie osmotyczne - wyprowadzenie

W rozdziale III.1 opisano, że w sytuacji, gdy czysty rozpuszczalnik jest oddzielony od jego roztworu membraną półprzepuszczalną to cząsteczki rozpuszczalnika będą spontanicznie przemieszczać się w kierunku od czystego rozpuszczalnika do roztworu. Ruch ten spowodowany jest różnicą potencjałów chemicznych rozpuszczalnika po obu stronach membrany. Cząsteczki rozpuszczalnika będą przemieszczać się do roztworu, aż do momentu wyrównania się potencjałów chemicznych rozpuszczalnika po obu stronach membrany półprzepuszczalnej. Stan równowagi w takim układzie oznacza, że nie obserwuje się makroskopowego jednokierunkowego przepływu rozpuszczalnika przez membranę. Stan ten można osiągnąć przez działanie zewnętrznym ciśnieniem na obie ciecze lub można pozostawić obserwowany układ do momentu ustabilizowania się poziomów cieczy po obu stronach membrany.



**Rys. 7.** Rozpuszczenie substancji w rozpuszczalniku obniża jego potencjał chemiczny (rozpuszczalnik w roztworze, prawa strona rysunku) natomiast przyłożenie ciśnienia zewnętrznego podnosi potencjał chemiczny rozpuszczalnika w roztworze. Wówczas potencjał chemiczny cząsteczek czystego rozpuszczalnika ( $\mu_w$ ) i cząsteczek rozpuszczalnika w roztworze ( $\mu_r$ ) będą sobie równe, a osmoza zostanie zatrzymana.

W stanie równowagi (rys. 7), potencjał chemiczny czystego rozpuszczalnika ( $\mu_w$ ) i potencjał chemiczny rozpuszczalnika w roztworze ( $\mu_r$ ), po obu stronach



półprzepuszczalnej membrany, są sobie równe. Jeżeli ciśnienie w czystym rozpuszczalniku oznaczone zostanie jako  $p$ , to ciśnienie w roztworze po drugiej stronie błony półprzepuszczalnej wynosi  $p + \pi$ .

$$\mu_w(p, T, a_w) = \mu_r(p + \pi, T, a_r) \quad (10)$$

Po podstawieniu wyrażenia na potencjał chemiczny składnika ( $i$ ) do równania (10) otrzymujemy następującą zależność:

$$\mu_w^0(p, T) + RT \ln a_w = \mu_r^0(p + \pi, T) + RT \ln a_r \quad (11)$$

gdzie:

$\mu_w^0$  – standardowy potencjał chemiczny rozpuszczalnika przy jego jednostkowej aktywności ( $a_w = 1$ ),

$a_w$  – aktywność czystego rozpuszczalnika;

$\mu_r^0$  – standardowy potencjał chemiczny rozpuszczalnika w roztworze przy jego jednostkowej aktywności ( $a_r = 1$ ),

$a_r$  – aktywność rozpuszczalnika w roztworze.

Z uwagi na to, że w rozpatrywanym układzie po obu stronach membrany jest ta sama substancja chemiczna (wybrany rozpuszczalnik) to  $\mu_r^0$ , można zastąpić  $\mu_w^0$  uzyskując równość:

$$\mu_w^0(p, T) + RT \ln a_w = \mu_w^0(p + \pi, T) + RT \ln a_r \quad (12)$$

Dla roztworów idealnych (spełniających **prawo Raoult'a**) aktywność można zastąpić ułamkiem molowym:

$$\mu_w^0(p, T) + RT \ln x_w = \mu_w^0(p + \pi, T) + RT \ln x_r \quad (13)$$

gdzie:

$x_w$  – ułamek molowy czystego rozpuszczalnika;

$x_r$  – ułamek molowy rozpuszczalnika w roztworze.

Ułamek molowy jest definiowany jako iloraz liczby moli danego składnika do sumy moli wszystkich składników obecnych w roztworze, stąd dla czystego rozpuszczalnika  $x_w = 1$ , zaś  $\ln x_w = \ln 1 = 0$ , po podstawieniu do równania (13) uzyskuje się:

$$\mu_w^0(p, T) = \mu_w^0(p + \pi, T) + RT \ln x_r \quad (14)$$

Dla roztworów dwuskładnikowych, w których ilość substancji rozpuszczonej jest niewielka, można wykonać następujące podstawienie (wielkości odnoszące się do substancji rozpuszczonej zostaną oznaczone indeksem dolnym  $s$ ):



$$\ln x_r \cong -x_s \quad (15)$$

gdzie:

$x_s$  – ułamek molowy substancji rozpuszczonej w roztworze.

Podstawienie powyższe można zastosować jedynie dla rozcieńczonych roztworów, gdy  $x_s \leq 0,01$  (np. gdy  $x_s = 0,005$  to  $x_r = 0,995$  wówczas  $\ln x_r = \ln 0,995 = -0,005 = -x_s$ ). Błąd wynikający z takiego uproszczenia nie przekracza 1 %.

$$\mu_w^0(p, T) = \mu_r^0(p + \pi, T) - x_s RT \quad (16)$$

Po przeniesieniu potencjałów chemicznych na jedną stronę równania i pomnożeniu obu jego stron przez  $(-1)$  uzyskuje się:

$$\mu_w^0(p + \pi, T) - \mu_w^0(p, T) = x_s RT \quad (17)$$

Dla procesu izotermicznego ( $T = const.$ ) zapis lewej strony równania (16) jest zależny tylko od jednej zmiennej – od ciśnienia. Różnica funkcji, tj. potencjału chemicznego rozpuszczalnika w zamkniętym przedziale ciśnienia (od  $p$  do  $p + \pi$ ) jest równa następującej całce oznaczonej:

$$\mu_w^0(p + \pi) - \mu_w^0(p) = \int_p^{p+\pi} \mu_w^0 dp \quad (18)$$

Wiadomo, że  $d\mu = \bar{V} dp$  (patrz równanie 7), stąd:

$$\int_p^{p+\pi} \mu_w^0 dp = \int_p^{p+\pi} \bar{V} dp \quad (19)$$

Zmiany objętości molowej dla faz skondensowanych (ciecze i ciała stałe) wraz ze zmianą ciśnienia są zanedbywalnie małe, dlatego objętość molową można wyciągnąć przed całkę jako czynnik stały, niezależny od ciśnienia.

$$\int_p^{p+\pi} \bar{V} dp = \bar{V} \int_p^{p+\pi} dp = \bar{V}(p + \pi - p) = \bar{V}\pi \quad (20)$$

Wracając do równania (16)

$$\bar{V}\pi = x_s RT \quad (21)$$

Przy bardzo małych stężeniach substancji rozpuszczonej ( $n_s \ll n_w$ ) ułamek molowy dla tej substancji, można uprościć w następujący sposób:

$$x_s = \frac{n_s}{n_w + n_s} \cong \frac{n_s}{n_w} \quad (22)$$

Wiedząc, że

$$\bar{V} = \frac{V}{n_w} \quad (23)$$

po podstawieniu do (21),



$$\frac{V}{n_w} \pi = \frac{n_s}{n_w} RT \quad (24)$$

oraz pomnożeniu obu stron równania (24) przez liczbę moli rozpuszczalnika uzyskuje się **równanie van't Hoffa**

$$V\pi = n_s RT \quad (25)$$

Równanie to przypomina równanie stanu gazu, ale jest to wyłącznie przypadkowe podobieństwo. Po uporządkowaniu równania (25) otrzymujemy wyrażenie na obliczenie ciśnienia osmotycznego:

$$\pi = \frac{n_s RT}{V} \quad (26)$$

Ciśnienie osmotyczne jest wprost proporcjonalne do ilości substancji rozpuszczonej oraz temperatury układu, a odwrotnie proporcjonalne do jego objętości. Równanie van't Hoffa można również zapisać następująco:

$$\pi = \frac{n_s RT}{V} = C_s RT = \frac{m_s RT}{M_s V} \quad (27)$$

gdzie

$C_s$  – stężenie molowe substancji rozpuszczonej,

$m_s$  – masa substancji rozpuszczonej,

$M_s$  – masa molowa substancji rozpuszczonej.

Ważne jest by stosując równanie 27 uzgodnić jednostki i nie stosować go dla roztworów, których  $x_s > 0,01$ . Z równania 27 wprost wynika, że z pomiarów ciśnienia osmotycznego można wyznaczyć masę molową substancji rozpuszczonej.

Ciśnienie osmotyczne zależy od ilości materii w jednostce objętości jest to, zatem **wielkość koligatywna** (tj. wielkość, która nie zależy od natury chemicznej substancji rozpuszczonej, ale od jej ilości w jednostce objętości). Do wyrażenia wartości ciśnienia osmotycznego stosuje się **osmolalność** definiowaną jako 1 osmol (Osm), czyli 1 mol substancji niedysocjującej, aktywnej osmotycznie, rozpuszczonej w 1 kg rozpuszczalnika. Jednostką osmolalności jest zatem **Osm/kg**. Jest to wygodny sposób podawania ciśnienia osmotycznego, gdyż zawiera informację o ilości substancji rozpuszczonej. W praktyce, coraz częściej stosuje się **osmolarność**, wyrażaną w **Osm/l**, która definiowana jest jako liczba moli substancji aktywnej osmotycznie w 1 litrze roztworu. Wartości osmolalności i osmolarności są do siebie zbliżone dla roztworów bardzo rozcieńczonych. Ciśnienie osmotyczne można również wyrażać w jednostkach stosowanych standardowo dla gazów Pa, bar, atm, Tr, mmHg, psi.

W tym miejscu należy zaznaczyć, że termin „substancje aktywne osmotycznie” odnosi się do substancji, które nie mogą migrować przez membranę półprzepuszczalną w badanym układzie.



### III.4. Ciśnienie osmotyczne a obniżenie temperatury krzepnięcia roztworu

Ciśnienie osmotyczne można powiązać z inną wielkością koligatywną – z obniżeniem temperatury krzepnięcia roztworów. Jeżeli w równaniu (27) zamiast stężenia molowego substancji rozpuszczonej  $C_s$  zastosuje się jej stężenie molalne ( $m_b$ ,  $m$  lub  $b$ ) to uzyska się **równanie Morsa**:

$$\pi = m_b RT \quad (28)$$

gdzie:

$m_b$  - to stężenie molalne definiowane jako stosunek liczby moli substancji rozpuszczonej ( $n_s$ ) do masy rozpuszczalnika ( $m_r = 1$  kg).

$$m_b = \frac{n_s}{m_r} \quad (29)$$

Należy zaznaczyć, że równanie Morsa jest prawdziwe jedynie dla roztworów o niskim stężeniu.

Wiadomo, że obniżenie temperatury krzepnięcia roztworu względem krzepnięcia czystego rozpuszczalnika ( $\Delta T_k$ ) jest wprost proporcjonalne do stężenia molalnego, gdzie współczynnikiem proporcjonalności jest **stała krioskopowa** ( $K_k$ )

$$\Delta T_k = K_k m_b \quad (30)$$

Łącząc ze sobą równanie (28) i (30) uzyskuje się powiązanie ciśnienia osmotycznego z obniżeniem temperatury krzepnięcia.

$$\pi = \frac{\Delta T_k}{K_k} RT \quad (31)$$

Powyższe równanie jest podstawą wyznaczania osmolalności roztworów za pomocą osmometrów krioskopowych.



### III.5. Współczynnik van't Hoffa

Jeżeli porówna się ciśnienie osmotyczne roztworu elektrolitu z analogicznym roztworem nieelektrolitu to okaże się, że ciśnienie osmotyczne elektrolitu jest zdecydowanie większe. Ma to związek z ilością materii wprowadzoną do roztworu w wyniku procesu dysocjacji. Rozpuszczenie 1 mola substancji niedysocjującej jest równoważne z wprowadzeniem do układu 1 mola cząstek. Natomiast w wyniku rozpuszczenia 1 mola elektrolitu np. soli kuchennej w wodzie, dochodzi do dysocjacji soli w wyniku, której z każdej cząsteczki NaCl powstają dwa jony (dysocjacja 1 mola NaCl wprowadza dwa mole jonów (1 mol  $\text{Na}^+$  oraz 1 mol  $\text{Cl}^-$ ) do roztworu. Teoretycznie, jeżeli w 1 kg wody rozpuszczony został 1 mol chlorku sodu to osmolalność takiego roztworu wyniesie 2 Osm/kg. W praktyce dzieje się tak tylko dla bardzo rozcieńczonych roztworów. Przy większych stężeniach jony substancji rozpuszczonej ulegają asocjacji obniżając ilość „swobodnych” jonów pochodzących z dysocjacji soli.

Równanie (27) jest prawdziwe dla rozcieńczonych roztworów nieelektrolitów. W wypadku mocnych elektrolitów lub substancji dysocjujących do równania van't Hoffa należy wprowadzić współczynnik korygujący oznaczany literą  $i$ .

$$\pi = iC_sRT \quad (32)$$

lub

$$\pi = im_bRT \quad (33)$$

Współczynnik ten można definiować na trzy równorzędne sposoby:

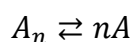
1) jako stosunek ilości cząstek będących w roztworze do całkowitej ilości cząstek wprowadzonych do rozpuszczalnika.

2) jako stosunek rzeczywistej masy molowej substancji do masy molowej wyznaczonej z pomiarów ciśnienia osmotycznego.

3) jako stosunek dowolnej eksperymentalnej właściwości koligatywnej do jej teoretycznie obliczonej wielkości.

Dla substancji niedysocjujących wprowadzenie 1 mola substancji rozpuszczonej spowoduje wprowadzenie do układu 1 mola cząstek ( $i = 1$ ).

Załóżmy, że w rozpuszczalniku zostaje rozpuszczony związek  $A_n$ , który dysocjuje na  $n$  cząstek  $A$ , ze stopniem dysocjacji  $\alpha$ .



Całkowita liczba moli substancji  $A_n$  jest równa  $x_0$ . Jeżeli teraz ilość moli cząstek  $A$  pochodzących z dysocjacji oznaczy się jako  $x$ , to stopień dysocjacji tej substancji będzie zdefiniowany następująco:

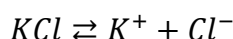


$$\alpha = \frac{x}{x_0} \quad (34)$$

Gdy do układu wprowadzi się 1 mol  $A_n$ ,  $x_0 = 1$ , zaś  $\alpha = x$ . Liczba moli niezdysojowanych cząstek  $A_n$  w stanie równowagi będzie wynosić  $1 - \alpha$ , natomiast liczba zdysocjowanych cząstek w roztworze będzie równa  $n\alpha$ . Całkowita liczba cząstek w roztworze, zdysocjowanych i niezdysojowanych będzie równa  $1 - \alpha + n\alpha$ . Po podstawieniu powyższych wartości do pierwszej definicji  $i$  uzyskuje się:

$$i = \frac{1 - \alpha + (n\alpha)}{1} = \frac{(n\alpha) - \alpha + 1}{1} = n\alpha - \alpha + 1 = \alpha(n - 1) + 1 \quad (35)$$

W wypadku, gdy dysocjacji będzie ulegał mocny elektrolit np.



wówczas

$$\alpha = 1, n = 2,$$

to

$$i = 1(2 - 1) + 1 = 2.$$

Jeżeli teraz przeprowadzi się analogiczne działania i założenia dla reakcji asocjacji (reakcji odwrotnej do  $A_n \rightleftharpoons nA$ ), przy czym tym razem  $\alpha$  będzie stopniem asocjacji wówczas współczynnik van't Hoffa będzie wyrażony następującym równaniem:

$$i = \frac{1 - \alpha + (\frac{\alpha}{n})}{1} = \frac{n - (n\alpha) + \alpha}{n} \quad (36)$$

W wypadku, gdy całkowitej asocjacji (dimeryzacji) będzie ulegał np. kwas octowy



wówczas

$$\alpha = 1, n = 2,$$

to

$$i = \frac{n - (n\alpha) + \alpha}{n} = \frac{2 - (1 \cdot 2) + 1}{2} = \frac{1}{2}.$$



Dla substancji, które ulegają dysocjacji z 1 mola cząstek wprowadzonych do roztworu uzyska się większą niż 1 mol liczbę cząstek ( $i > 1$ , np.  $i_{NaCl} = 2$ ,  $i_{MgCl_2} = 3$ ,  $i_{FeCl_3} = 4$ ). Natomiast dla substancji, które w roztworach mogą asocjować (np. kwasy karboksylowe, aminokwasy) wartość  $i < 1$ . Gdyż wypadkowa liczba „swobodnych” cząstek poruszających się w roztworze będzie niższa od ilości cząstek rozpuszczonych.

### III.6. Znaczenie ciśnienia osmotycznego

Ciśnienie osmotyczne ma fundamentalne znaczenie dla funkcjonowania wszystkich organizmów żywych. Błony biologiczne obecne w komórkach roślinnych i zwierzęcych charakteryzują się asymetrią budowy i mają charakter błon półprzepuszczalnych. Komórka stanowi podstawowy budulec tkanek, zaś tkanki pełnią określone funkcje w organizmach żywych. Jeżeli poszczególne komórki nie są w stanie spełniać swojej roli, to i tkanka z nich zbudowana ulega degradacji i obumiera. Wiadomo, że ciśnienie osmotyczne sprawia, że woda będzie albo migrowała do komórki lub z komórki na zewnątrz. Jeżeli roztwór, który jest w kontakcie z komórką będzie miał większe stężenie substancji osmotycznie aktywnych (roztwór hipertoniczny), wówczas woda z komórki będzie oddawana na zewnątrz komórki. Komórka będzie ulegać obkurczeniu, a w sytuacji skrajnej może mieć miejsce zapadnięcie się jej struktury. W przeciwnym wypadku, gdy w roztworze będącym w kontakcie z komórką jest dużo niższe stężenie substancji aktywnych osmotycznie niż w komórce (roztwór hipotoniczny), woda z roztworu będzie spontanicznie wnikać do wnętrza komórki. Komórka w rezultacie będzie pęcznieć (zwiększać swoją objętość). W sytuacji skrajnej, może dojść do rozerwania błony. Zarówno napływ rozpuszczalnika do komórki jak i jego wypływ ustaną w momencie, gdy po obu stronach błony komórkowej nastąpi wyrównanie ciśnienia. Roztwór, który ma ciśnienie osmotyczne równe ciśnieniu panującemu w komórce nazywa się roztworem izotonicznym.





## IV. Część doświadczalna

### A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura:
  - Osmometr Marcel 3000,
  - Pipeta automatyczna o pojemności 100  $\mu\text{l}$ ,
  - Końcówki do pipety automatycznej,
  - Próbówki typu Eppendorf do wirówek o poj. 2 ml,
  - Kolbki miarowe o poj. 25 ml - 25 szt.
  - Zlewka z tworzywa o poj. 50 ml – 1 szt.
  - Pipeta szklana jednomiarowa o poj. 5 ml – 3 szt.
  - Pipety szklane.
2. Odczynniki:
  - Chlorek sodu (NaCl),
  - Wodorowęglan sodu ( $\text{NaHCO}_3$ ) lub  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,
  - Woda destylowana,
  - Mocznik,
  - Glukoza (lub sacharoza),
  - Albumina jaja kurzego,

### B. Sporządzenie roztworów

1. Sporządzić roztwory soli kuchennej, wodorowęglanu sodu, mocznika, glukozy oraz albuminy o stężeniu 0,1 %, 0,5 %, 1 %, 5 %. Roztwory należy wykonać poprzez pobranie określonej próbki roztworu za pomocą pipety automatycznej, przeniesienie do kolbki i uzupełnienie „wodą destylowaną do kreski”. Należy zapisać masę roztworu jak i masę odmierzonej próbki roztworu podstawowego dla każdego z roztworów.
2. Sporządzić roztwór złożony z NaCl, mocznika i glukozy. W tym celu należy odmierzyć po 5 ml roztworów NaCl, mocznika i glukozy o stężeniu 0,1 % do zlewki i wymieszać.
3. Wykonać po jednym pomiarze osmolalności za pomocą osmometru krioskopowego dla wszystkich sporządzonych roztworów.

### C. Przygotowanie aparatu do pracy

1.) Włącz osmometr OS 3000 Marcel S.A. przyciskiem POWER znajdującym się po prawej stronie obudowy urządzenia.





**Rys. 7.** Zdjęcie włącznika osmometru OS 3000 Marcel S.A..

Od momentu włączenia do osiągnięcia przez aparat gotowości do prowadzenia pomiarów mija około 6 min. Podczas uruchamiania na wyświetlaczu wyświetlają się cztery jedyńki lub pionowe kreski (||||). Urządzenie jest gotowe do pomiaru, gdy na wyświetlaczu pojawią się cztery poziome kreski (----). Gotowość do pracy urządzenie sygnalizuje krótkim sygnałem dźwiękowym.

2.) Po zgłoszeniu przez osmometr stanu gotowości do pracy, w gnieździe pomiarowym należy niezwłocznie umieścić pustą probówkę typu Eppendorf o poj. 2 ml. W tym celu unieś głowicę pomiarową pionowo, a następnie przekręć o 90° „do siebie” i umieść pustą i suchą probówkę w gnieździe pomiarowym.



**Rys. 8.** Osmometr Marcel OS 3000.

W przerwach między pomiarami w gnieździe pomiarowym musi być umieszczona pusta probówka, aby zapobiegać jego oszronieniu. Przyrząd może pracować w trybie ciągłym dopóki komora chłodząca w gnieździe pomiarowym nie pokryje się szronem. Wówczas należy wyłączyć zasilanie przyciskiem POWER, odczekać aż lód w komorze chłodzącej się stopi, a następnie osuszyć ręcznikiem papierowym lub ligniną wewnątrz komory.

3.) Naciśnij dźwignię blokującą probówkę. Trzymając naciśniętą dźwignię zdejmij suchą probówkę. Ostrożnie podstaw zlewkę pod mieszadełko i czujnik w szklanej obudowie. Opłucz wodą destylowaną mieszadełko i czujnik. Delikatnie osusz mieszadełko i czujnik niepyłącym ręcznikiem papierowym, ligniną lub gazą. **Nie dotykaj palcami mieszadełka ani czujnika.**





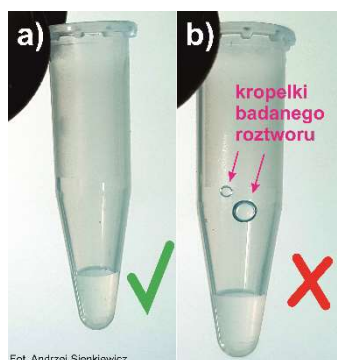
Fot. Andrzej Sienkiewicz

**Rys. 9.** Budowa głowicy pomiarowej osmometru Marcel OS 3000.

#### D. Pomiar osmolalności

- 1.) Pipetą jednomiarowo-jednokanałową odmierzyć 100  $\mu\text{l}$  wody destylowanej i umieścić ją w czystej i suchej probówce typu Eppendorf (2 ml). Ciecz do próbki pomiarowej wprowadzają powoli, jednostajnym ruchem wciskając przycisk pipety automatycznej. Płyn we wnętrzu próbki pomiarowej nie może zawierać pęcherzyków powietrza, ani nie może znajdować się na jej ściankach. Zewnętrzne ścianki próbki pomiarowej również muszą być suche.

**Uwaga!** Każdy z pomiarów należy wykonać przy użyciu nowej suchej próbki Eppendorf oraz nowej końcówki do pipety automatycznej.



Fot. Andrzej Sienkiewicz

**Rys. 10.** Prawidłowy sposób umieszczenia badanego roztworu w próbce.

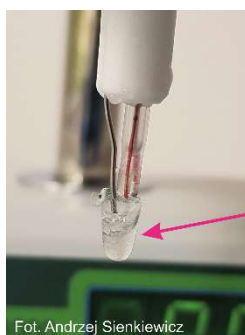
- 2.) Naciśnij dźwignię na głowicy pomiarowej i trzymając ją zamocuj próbkę z roztworem na głowicy w taki sposób, żeby mieszadełko i czujnik były zanurzone w badanym roztworze. Puszczanie dźwigni spowoduje zamocowanie próbki w głowicy pomiarowej. Wyjmij pustą próbkę z gniazda pomiarowego.
- 3.) Przekręć o  $90^\circ$  głowicę pomiarową w lewą stronę i opuść ją do gniazda pomiarowego. Wciśnij przycisk START/STOP. Cykl pomiarowy urządzenia składa się z kilku etapów:



- a. schłodzenie próbki do około  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  za pomocą modułu Peltiera (nie wolno zastawiać lewej strony osmometru gdzie znajduje się wentylator urządzenia),
- b. wzbudzenie krystalizacji za pomocą mieszadełka (słysząc wówczas charakterystyczne stukanie),
- c. rejestracja i analiza zmian temperatury w czasie krystalizacji,
- d. wyświetlenie na wyświetlaczu wartości osmolalności roztworu.

Zarówno rozpoczęcie pomiaru jak i jego zakończenie jest sygnalizowane krótkim sygnałem dźwiękowym. Pojedynczy cykl pomiarowy trwa około 4,5 min.

- 4.) Niezwłocznie po zakończeniu pomiaru unieś głowicę i przekręć do siebie, a w gnieździe pomiarowym umieść pustą próbkówkę.



**zamarznięta  
próbka roztworu  
na czujniku**

Fot. Andrzej Sienkiewicz

**Rys. 11.** Jeżeli po zakończonym pomiarze próbka zbyt długo jest w gnieździe pomiarowym, może zamarznąć i podczas ściągania próbki z głowicy, zamarznięty roztwór zostanie na czujniku.

- 5.) Naciśnij dźwignię i zdejmij próbkówkę z roztworem. Zrób to z wyczuciem, nie ciągnij próbki na siłę, roztwór może zamarznąć na czujniku i mieszadle. Najlepiej potrzymaj przez około 15 sekund próbkówkę ze zmrożonym roztworem w palcach. To spowoduje, że roztwór znów się stopi.
- 6.) Opłucz czujnik i mieszadło wodą destylowaną a następnie osusz je delikatnie dotykając ręcznikiem papierowym.
- 7.) Zanotuj temperaturę przemiany fazowej wraz z osmolalnością roztworu dla zbadanej próbki. Obie wartości będą wyświetlane tylko do momentu rozpoczęcia kolejnego pomiaru. Jeżeli wartość osmolalności dla wody destylowanej wynosi  $0\text{ mOsm/kg}$ , urządzenie nie wymaga kalibracji.

Następnie można rozpocząć serię pomiarową dla badanych roztworów powtarzając każdorazowo czynności z punktów od 2.) do 8.). Po zakończeniu wszystkich pomiarów zamontuj pustą próbkówkę Eppendorf na głowicy pomiarowej, a następnie umieść głowicę pomiarową w gnieździe pomiarowym. Wyłącz osmometr przyciskiem POWER. Jeżeli istnieje potrzeba ponownego włączenia urządzenia należy odczekać co najmniej 30 s po wyłączeniu, by ponownie go włączyć.



## D. Opracowanie wyników

1. Przelicz zmierzoną osmolalność dla każdego roztworu na ciśnienie osmotyczne wyrażone w paskalach, atmosferach i barach. Żeby to zrobić należy najpierw obliczyć jakiemu ciśnieniu odpowiada 1 Osm/kg. Korzystając z równania (26), definicji osmolalności oraz zakładając, że gęstość rozcieńczonego roztworu wodnego wynosi  $1 \text{ kg/dm}^3$ , dla przemiany fazowej ( $T_{pf}$ ) zachodzącej w 273 K uzyskuje się następującą wartość:

$$\pi = \frac{n_s RT_{pf}}{V_r} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 273 \text{ K}}{0,001 \text{ m}^3} = 2269722 \text{ Pa} = 2,27 \text{ MPa}$$

Dzieląc tak uzyskaną wartość ciśnienia przez  $10^5$  uzyska się ciśnienie osmotyczne wyrażone w barach, zaś dzieląc wartość w Pa przez 101325 uzyska się ciśnienie osmotyczne wyrażone w atmosferach. Następnie pamiętając, że ciśnienie osmotyczne zależy od temperatury przemiany fazowej, z prostej proporcji można przeliczyć mOsm/kg na ciśnienie w innych jednostkach. Dla każdego z badanych roztworów wyniki przedstaw w oddzielnej tabeli.

**Tabela 1.** Wielkości fizyczne zmierzone i obliczone na podstawie przeprowadzonego eksperymentu. Cp – stężenie procentowe,  $T_{pf}$  – temperatura przemiany fazowej,  $\pi$  - ciśnienie osmotyczne.

Cp [%]	$T_{pf}$ [°C]	$T_{pf}$ [K]	$\pi$ [mOsm/kg]	$\pi$ [Pa]	$\pi$ [atm]	$\pi$ [bar]

2. Na jednym wykresie nanieś krzywe zmian ciśnienia osmotycznego w funkcji stężenia każdego z badanych roztworów. Podaj równania opisujące te krzywe wraz ze współczynnikami determinacji ( $R^2$ ). Określ, która ze zbadanych substancji wykazuje się największą aktywnością osmotyczną.

3. Z pomiarów ciśnienia osmotycznego oblicz masę cząsteczkową mocznika, glukozy oraz albuminy. Porównaj uzyskane w ten sposób wartości z danymi dostępnymi w literaturze.

4. Określ w jaki sposób zmienia się ciśnienie osmotyczne wraz z rosnącym stężeniem każdej z substancji oraz czy ciśnienie osmotyczne istotnie jest wielkością koligatywną.

5. Dla podanych stężeń oblicz teoretyczną wielkość ciśnienia osmotycznego i porównaj ją z wartościami uzyskanymi eksperymentalnie. Ciśnienie wyraż w dowolnych jednostkach Pa, atm lub bar. Wyznacz współczynnik van't Hoffa ( $i$ ) korzystając z następującej zależności:

$$i = \frac{\pi_e}{\pi_t} \quad (37)$$



Wyniki obliczeń przedstaw w tabeli 2.

**Tabela 2.** Wielkości fizyczne zmierzone i obliczone na podstawie przeprowadzonego eksperymentu.  $\pi_e$  – zmierzone ciśnienie osmotyczne,  $\pi_t$  – obliczone teoretyczne ciśnienie osmotyczne,  $i$  - współczynnik van't Hoffa.

Cp [%]	$\pi_e$	$\pi_t$	$i$
--------	---------	---------	-----

6. Podaj wartość ciśnienia osmotycznego ludzkiej krwi, osocza, moczu i płynu mózgowordzeniowego. Pamiętaj o podaniu źródła tych informacji.

