

Kolligatív tulajdonságok

Ozmózisnyomás
 Alapötlet
 Ozmózisnyomás és molekulaszám
 Viriál kiterjesztés
 Makromolekulák kötött ionokkal
 Elektrolitok termodinamikája

Aktív transport: kémiai potenciállal ellentétes irányba
 passzív: kémiai potenciállal egyirányba

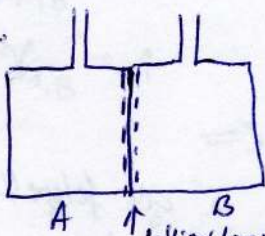
Kolligatív tulajdonságok

olyan makroszkopikus tulajdonság, ami a részecskék számával arányos.

pl. fagyáspontcsökkenés, forráspont-emelkedés
 ozmózisnyomás

Ozmózisnyomás

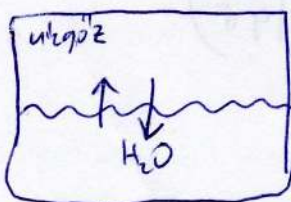
minden részecskére ugyanolyan mértékben járul hozzá a kialakuló nyomáshoz



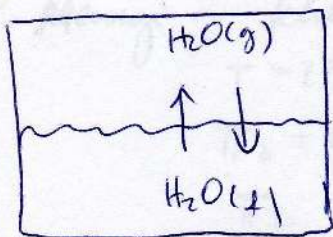
← ozmómeter

↑ féláteresztő hártya
 heterogén zárt rendszerben a kémiai potenciál azonos a fázisok között minden olyan anyagra, amely a fázisok között szabadon cserélődhet

heterogén = több, mint 1 fázis
 zárt = hő és munka cseréje a környezettel
 anyagcseréje nincs



kémiai potenciál a gibbs-féle szabadenergia V deriváltja
 A kémiai potenciál kiegyenlítődése felel meg a folyamatoknak.
 anyagmennyiség aránya



$$dG_{\text{rendszer}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_f} \right) dn_f + \left(\frac{\partial G}{\partial n_g} \right) dn_g$$

A rendszer szabadenergiajának megváltozása, ha valamennyi fázist elpárologtatjuk

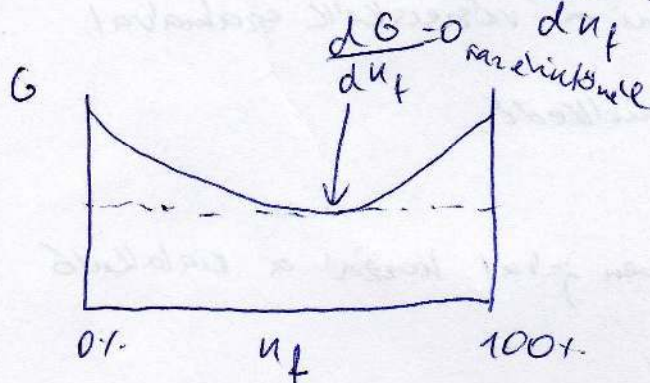
$$dG = \mu_f dn_f + \mu_g dn_g$$

$$dn_f + dn_g = 0 \quad (\text{mert az anyagmennyiség összege állandó})$$

$$\Rightarrow dn_f = -dn_g$$

$$dG = \mu_f dn_f - \mu_g dn_f = (\mu_f - \mu_g) dn_f$$

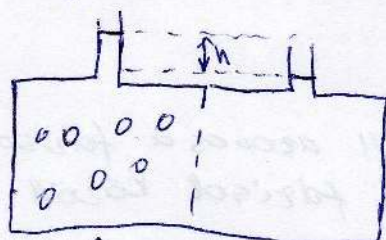
$$\frac{dG}{dn_f} = \mu_f - \mu_g$$



$$\frac{dG}{dn_f} = 0 \quad \text{esetben}$$

$$\mu_f = \mu_g$$

Hetseggőn a rendszer



A polimachid

$M_{pn} = 25.000$

B H_2O

polimachid és H_2O

oszmózisra kötelező a víz felvétele fl. a növényekben

Π : oszmózisnyomás

CGS

$$\Pi \text{ (din/cm}^2\text{)} = h \text{ (cm)} \rho \text{ (g/cm}^3\text{)} g \left(\frac{\text{cm}}{\text{s}^2} \right)$$

$$1 \text{ atm} = 1,01 \cdot 10^6 \text{ din/cm}^2$$

$$\rho_{H_2O} = 1,0 \text{ g/cm}^3$$

$$g = 980 \text{ cm/s}^2$$

Méjárt be 10g/l-t a polimachidból!

Az oszmózisnyomásból és a csepp tömegéből meg lehet határozni a molekulatömeget.

A molekulatömeg közvetlenül nem nagy csak nagyon nehezen mérhető.

Cél: az ismét összefüggések alapján hatékony molekulatömeg mérési módszert kialakítani.

$\mu = f(T, p)$ az ember nem szeret izoterm és izobar körülményben élni, ezekkel nem kell számolni.

1. komponens: oldószer
2. komponens: oldott anyag
Orvosi szigorlati kérdés: p változik, T -t állandó értékre tartjuk.

$\mu_{1,A}(T, p+\pi, x_{1,A})$
↑ az az állapot
valójában!
 x : molfrakció, molfrakció
 A : bal oldali kompartment
 B : jobb oldali kompartment

$$\mu_{1,A}(p+\pi, x_{1,A}) = \mu_{1,A}^0(p+\pi) + RT \ln(x_{1,A} \gamma_{1,A})$$

$$\mu_{1,B}(p, x_{1,B}) = \mu_{1,B}^0(p) + RT \ln(\gamma_{1,B} x_{1,B})$$

↓
egyetemes, gázállapot

↓
gamma
aktivitási koefficiens,
melyen kölcsönhatás van a
részek között
ha 0 kölcsönhatás, $\gamma = 1$

Itt már már nagyon közel állunk a felírhatóra, hogy egyenlő a kémiai potenciálja.

$$x_{1,B} = 1 \quad \ln \gamma_{1,B} \cdot x_{1,B} = 0$$

$$\gamma_{1,B} = 1$$

$$\Rightarrow \mu_{1,B}(p, x_{1,B}) = \mu_{1,B}^0(p)$$

$$* \mu_{1,A}(p+\pi) - \mu_{1,B}^0(p) = -RT \ln x_{1,A} - RT \ln \gamma_{1,A}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} = V \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} = \mu$$

← ezek állandók

szabadenergia nyomás szerinti deriváltja

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right) = ? = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} \right]_{T,n} = \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,p}$$

← tenészművelet
bármilyen deriválható

→ mennyit változik a testfogat, ha hozzáadunk anyagot

felírjuk a mennyiséget, ha konstans az anyagmennyiség

→ végtelennél testfogata változik, ha állandó.

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,P} = \bar{V}$$

↑
fajlagos
térfogat

$$\frac{\partial \mu_1^0}{\partial P} = \bar{V}_1^0$$

$$\partial \mu_1^0 = \bar{V}_1^0 \partial P$$

↳ egy molnyi anyagnak a térfogata

$$\int_P^{P+\pi} \partial \mu_1^0 = \int_P^{P+\pi} \bar{V}_1^0 \partial P$$

1 mol víz ~ 55,51 mol/l

$$\mu_1^0(P+\pi) - \mu_1^0(P) = \bar{V}_1^0(P+\pi) - \bar{V}_1^0(P)$$

$$\mu_1^0(P+\pi) - \mu_1^0(P) = \bar{V}_1^0 \pi$$

$$\bar{V}_1^0 \pi = -RT \ln X_{1,A} - RT \ln \gamma_{1,A}$$

Vimalképe a példához:

$$X_2 \cong 10^{-5} \Rightarrow \gamma \text{ nem túl nagy}$$

$$X_1 \rightarrow 1$$

// kis számol esetén, δ $\ln(1-\delta) = -\delta$
 $\ln(1+\delta) = +\delta \quad \delta \ll 1$

$$\Rightarrow \bar{V}_1^0 \pi = +RT X_2 - RT \ln \gamma_1$$

// $X_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2}$ ha $n_1 \gg n_2 \Rightarrow X_2 \cong \frac{n_2}{n_1}$

$$\bar{V}_1^0 \pi = RT \frac{n_2}{n_1} - RT \ln \gamma_1$$

$n_1 \bar{V}_1^0 = V_1 \quad V_1 \cong V$ míg oldat esetén az oldószert térfogata megegyezik az oldat térfogata

$$\pi = \frac{RT n_2}{V} - \frac{RT \ln \gamma_1}{\bar{V}_1^0} = RT C_2 - \frac{RT \ln \gamma_1}{\bar{V}_1^0}$$

$$\left. \begin{array}{l} C_2 = \text{mol/l} \\ w_2 = \text{g/l} \\ M_2 = \text{g/mol} \end{array} \right\} C_2 = \frac{w_2}{M_2}$$

$$\pi = \frac{RT w_2}{M_2} - \frac{RT}{\bar{V}_1^0} \ln \gamma_1$$

↳ összefüggés a koncentráció, molekulatömeg és oszmózisnyomás között

Híg oldat esetén $\gamma_1 \approx 1$

$$\Rightarrow \pi = \frac{RTw}{M_2} \quad ; \quad M_2 = \frac{RTw_2}{\pi}$$

pe $R = 0,08206 \text{ l atm/mol K}$

$T = 298 \text{ K}$

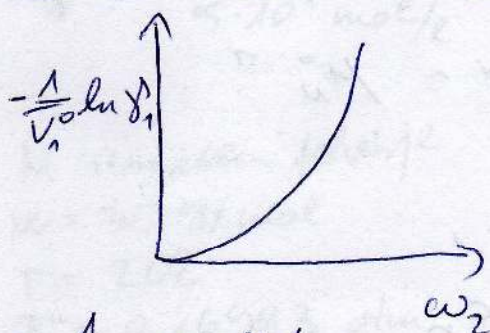
$w_2 = 10 \text{ g/l}$

$\pi = 901 \text{ atm} \Rightarrow M_2 = 25 = 25,000 \text{ g/mol}$

Nonidealitás: $\gamma \neq 1$

$$\pi = \frac{RTw_2}{M_2} - \frac{RT}{V_1^0} \ln \gamma_1$$

Nem tudjuk analitikusan leírni, ezért közelítőleg Taylor-sorfejtéssel



$$-\frac{1}{V_1^0} \ln \gamma_1 / w_2$$

B_i : konstansok

$$-\frac{1}{V_1^0} \ln \gamma_1 = B_0 + B_1 w_2 + B_2 w_2^2 + \dots$$

Mivel B_0 , ha $w_2 = 0$ $B_0 = 0$, $B_1 = 0$

$$-\frac{1}{V_1^0} \ln \gamma_1 = B_2 w_2^2 + B_3 w_2^3 \Rightarrow \pi = \frac{RTw_2}{M_2} + RTB_2 w_2^2$$

der megkapunk két,
a közelítő érték

$$\boxed{\frac{\pi}{w_2} = \frac{RT}{M_2} + RTB_2 w_2}$$

$\frac{1}{M_2}$: 1. rendű együttható

B_2 : 2. rendű

pe Kísérlet

$w_2 \text{ (g/l)}$	$\pi \text{ (atm)}$
10	901,1
20	0,024
30	0,039

$\frac{\pi}{w_2} \text{ atm/g l}$

900,1

0,0012

0,0013

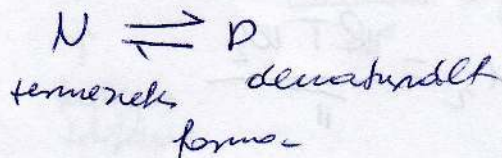
$\frac{\pi}{w_2}$



- : számok
+ : nem kapadnak

2. rendű együttható, molekulahossz

1) Fehérje



$$\mu = \mu^0 + RT \ln C$$

↑ a víz koncentrációja már be van építve

$$\mu_N = \mu_N^0 + RT \ln C_N$$

$$\mu_D = \mu_D^0 + RT \ln C_D$$

37°C-on a náció egyensúlyban van

$$C_N = 1000 \cdot C_D$$

Mennyivel nagyobb a μ_D^0 , mint a μ_N^0 ?

$$\mu_D^0 - \mu_N^0 = ?$$

$\mu_N = \mu_D$ a náció alapján,

$$\mu_N^0 + RT \ln C_N = \mu_D^0 + RT \ln C_D$$

$$\mu_N^0 + RT \ln 1000 + \cancel{RT \ln C_D} = \mu_D^0 + \cancel{RT \ln C_D}$$

$$\mu_N^0 + RT \ln 1000 = \mu_D^0$$

$$\mu_D^0 - \mu_N^0 = RT \ln 1000$$

$$= 8.3144 \cdot 310 \cdot 6.9077 = 17.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

2) ~~$\mu_D = \mu_N^0 + RT \ln C_N$~~

~~vezet~~

Hg adatnak tekintjük

$$\pi = RT \cdot C$$

A náció π_2 nem egyenlő meg a mértékkel.

Naq a náció $\Rightarrow$ feltehetően, hogy a fehérje alagsejtekre kötött sőt a melegek során.

Kérdés: hány alagsejtek áll?

$$\frac{C_2}{C_1} = ?$$

$$W = 30 \text{ mg/ml}$$

$$T_1 = 20^\circ\text{C}$$

$$\pi_1 = 0.1012 \text{ atm}$$

$$T_2 = 40^\circ\text{C}$$

$$\pi_2 = 0.0514 \text{ atm}$$

Mennyi a fehérje moláris tömege?

$$T = 293 \text{ K}$$

$$\pi_2 = RTc$$

$$\frac{\pi_2}{RT} = c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Ismerjük még w -t

$$M = \frac{w}{c} = \frac{30 \text{ g/l}}{10^{-3} \text{ mol/l}} = \underline{\underline{30000 \text{ g/mol}}}$$