SMJESE (MJEŠAVINE)

-sustavi koji se sastoje od najmanje dvije vrste tvari

Homogene (s obzirom na kemijska i fizikalna svojstva)-komponente smjese se potpuno miješaju u svim omjerima

(npr. smjese plinova)

Smjese kapljevina:

Potpuna (neograničena) mješljivost

(npr. voda/etanol)

Djelomična (ograničena) mješljivost

(npr. voda/benzen)

Nemješljivost

(npr. voda/živa)

Smjese u čvrstom agregatnom stanju

npr. legure (slitine)

MJEŠLJIVOST OVISI O KOMPONENTAMA SMJESE ALI I O TLAKU I TEMPERATURI

OTOPINE-sustavi u kojima je jedna tvar u velikom suvišku (npr.otapalo)

Sastav smjese izražavamo:

1. %
2. Množinskom (molarnom) koncentracijom
3. Molalitetom
4. Molarnim udjelom (razlomkom)

$$x_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i}$$

SVOJSTVA SMJESA

EKSTENZIVNA SVOJSTVA

-svojstva proporcionalna količini / množini tvari

m, V, U, H, S, G

INTENZIVNA SVOJSTVA

-specifična svojstva, ne ovise o količini tvari

gustoća, sve molarne veličine: M, V_m, H_m, S_m, G_m,

$$\rho = \frac{m}{V} \qquad V_m = \frac{V}{n} \qquad H_m = \frac{H}{n}$$

IDEALNE SMJESE

-ne dolazi do vidljivih fizikalno-kemijskih promjena

-između molekula ne dolazi do interakcija (međudjelovanja)

-između molekula postoje interakcije ali interakcije između različitih molekula jednake su interakcijama između istovrsnih molekula

IDEALNE SMJESE

-svako ekstenzivno svojstvo dobije se zbrajanjem doprinosa pojedinih čistih komponenata (aditivnost)

Npr. volumen smjese komponenata A, B, C...

$$V = V_A + V_B + V_C + \ldots = n_A \cdot V_{m,A} + n_B V_{m,B} + n_C \cdot V_{m,C} + \ldots$$

$$H = = n_A \cdot H_{m,A} + n_B H_{m,B} + n_C \cdot H_{m,C} + \ldots$$

$$U =$$

$$S =$$

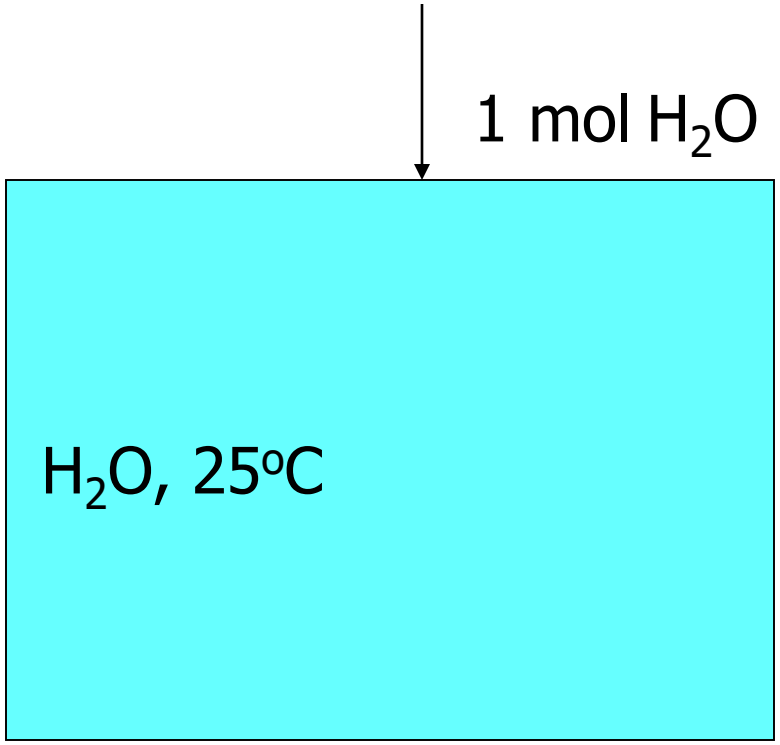
$$G =$$

NEIDEALNE SMJESE

Npr. voda/H_2SO_4

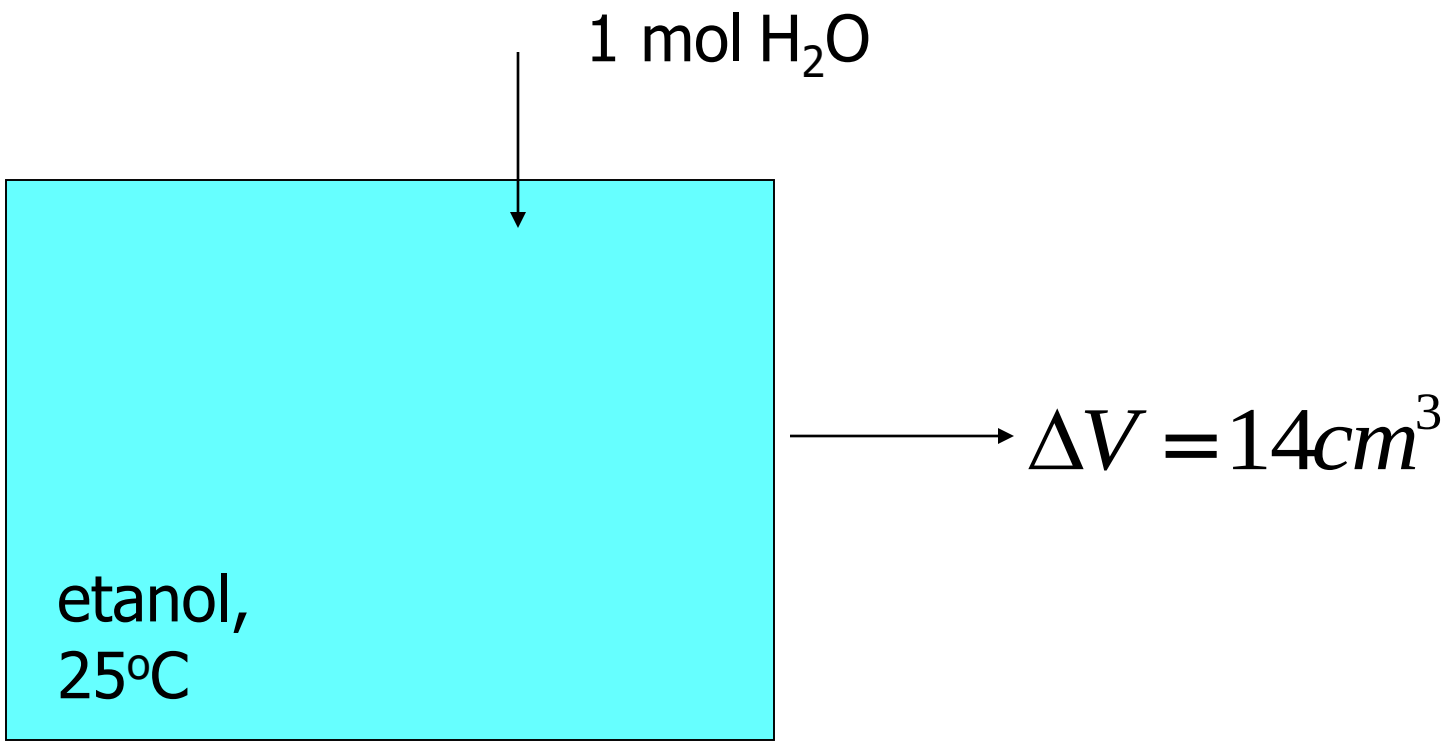
$1dm^3$/ $1dm^3$ $\Delta T \approx 10^o$ C

$V = 1{,}89\ dm^3$



$$\Delta V = 18 cm^3$$

$$V_m(H_2O) = 18 cm^3 mol^{-1}$$



$$\overline{\overline{V}}_m = 14 cm^3 mol^{-1}$$

PARCIJALNI MOLARNI VOLUMEN
VODE U ETANOLU

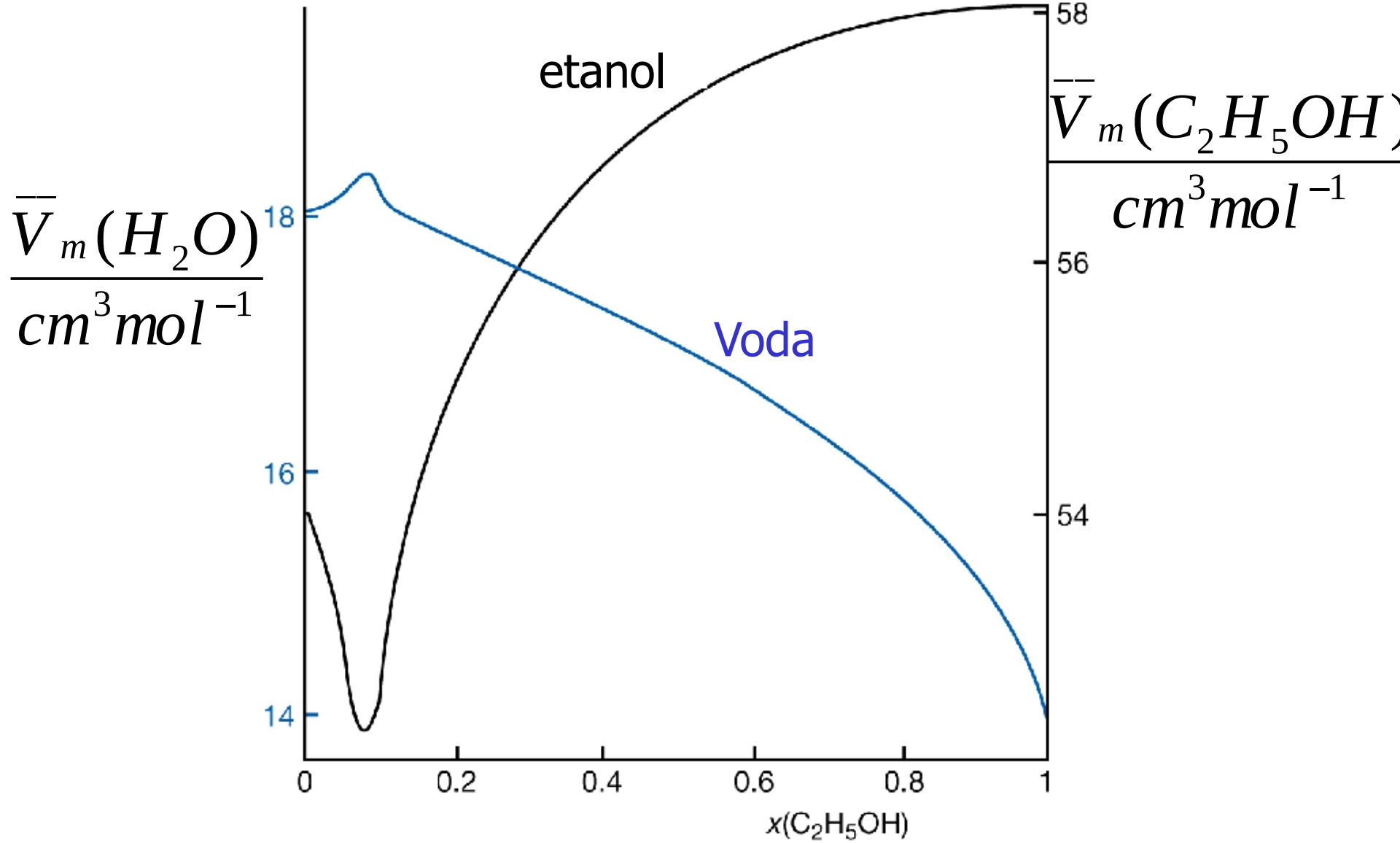
PARCIJALNI MOLARNI VOLUMEN komponente A u smjesi je promjena volumena po molu dodane komponente A velikom volumenu smjese

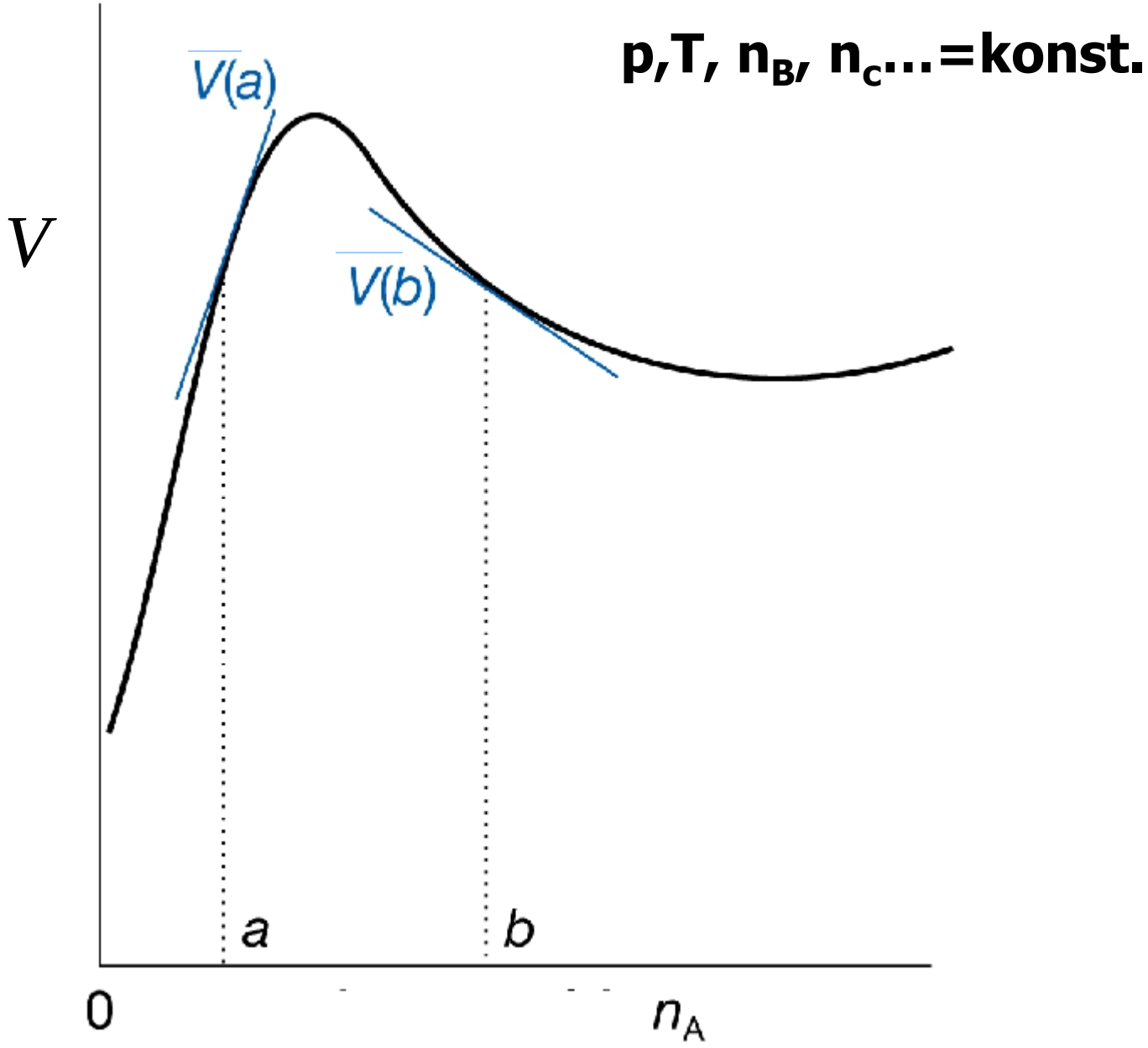
$$\overline{\overline{V}}_{m,A} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B,n_C \ldots}$$

Parcijalni molarni volumen komponenata u smjesi MIJENJA SE SA SASTAVOM SMJESE

(promjenom sastava mijenja se i "okoliš" svake vrste molekula –mijenjaju se i sile interakcije)

Rezultat: PROMJENA TERMODINAMIČKIH SVOJSTAVA SMJESE S PROMJENOM SASTAVA SMJESE


$\frac{\overline{\overline{V}}_m(H_2O)}{cm^3mol^{-1}}$
$\frac{\overline{\overline{V}}_m(C_2H_5OH)}{cm^3mol^{-1}}$
etanol
Voda
18
16
14
58
56
54
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
$x(C_2H_5OH)$


p,T, n_B, n_c...=konst.
V
V(a)
V(b)
a
b
0
n_A

Kod neidealnih smjesa pri p i T =konst.:

$$V_{p,T} = f(n_A, n_B, n_C \ldots)$$

$$U_{p,T} = f(n_A, n_B, n_C \ldots)$$

$$H_{p,T} = f(n_A, n_B, n_C \ldots)$$

$$S_{p,T} = f(n_A, n_B, n_C \ldots)$$

$$G_{p,T} = f(n_A, n_B, n_C \ldots)$$

Kako opisati ovisnost o sastavu?

-preko totalnog diferencijala

$$dV_{p,T} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{p,T,n_B,n_C\ldots} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{p,T,n_A,n_C\ldots} dn_B + \left(\frac{\partial V}{\partial n_C}\right)_{p,T,n_A,n_B,n_D\ldots} dn_C +$$

$$dV_{p,T} = \bar{\bar{V}}_{m,A}\, dn_A + \bar{\bar{V}}_{m,B}\, dn_B + \bar{\bar{V}}_{m,C}\, dn_C + \ldots$$

Ukupni volumen neidealne smjese

$$V_{p,T} = n_A \bar{\bar{V}}_{m,A} + n_B \bar{\bar{V}}_{m,B} + n_C \bar{\bar{V}}_{m,C} + \ldots = \Sigma n_i \bar{\bar{V}}_{m,i}$$

PARCIJALNA MOLARNA UNUTARNJA ENERGIJA

$$\bar{\bar{U}}_{m,A} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B,n_C \ldots}$$

PARCIJALNA MOLARNA ENTALPIJA

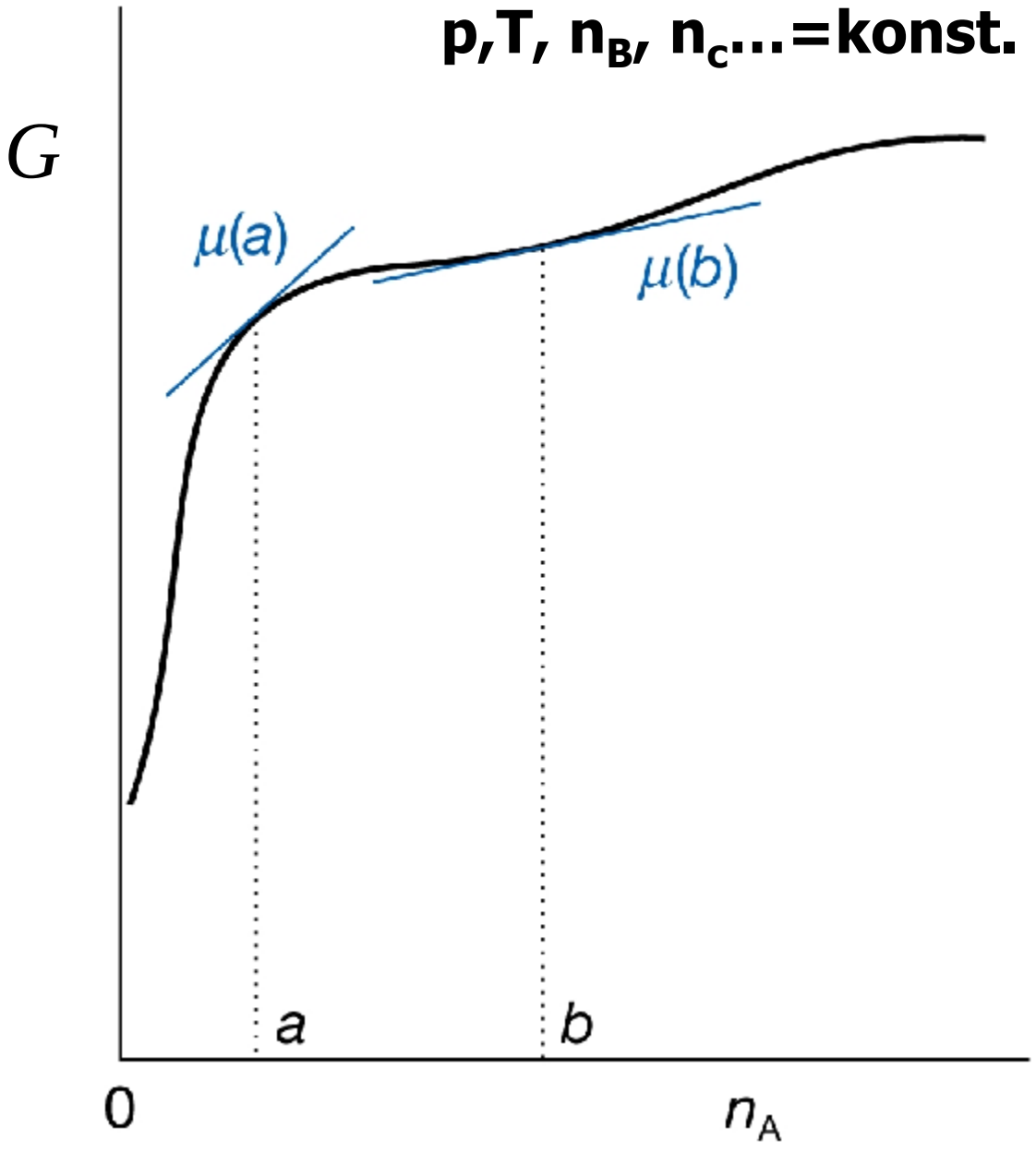
$$\bar{\bar{H}}_{m,A} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B,n_C \ldots}$$

PARCIJALNA MOLARNA ENTROPIJA

$$\overline{\overline{S}}_{m,A} = \left(\frac{\partial S}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B,n_C \ldots}$$

PARCIJALNA MOLARNA GIBBSOVA ENERGIJA ILI KEMIJSKI POTENCIJAL KOMPONENTE U SMJESI

$$\mu_A \equiv \quad \overline{\overline{G}}_{m,A} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B,n_C \ldots}$$


p,T, n_B, n_c...=konst.
G
μ(a)
μ(b)
a
b
0
n_A

Entalpija neidealne smjese pri p i T=konst.

$$H_{p,T} = n_A \overline{\overline{H}}_{m,A} + n_B \overline{\overline{H}}_{m,B} + n_C \overline{\overline{H}}_{m,C} + \ldots = \Sigma n_i \overline{\overline{H}}_{m,i}$$

$$S_{p,T} = n_A \overline{\overline{S}}_{m,A} + n_B \overline{\overline{S}}_{m,B} + n_C \overline{\overline{S}}_{m,C} + \ldots = \Sigma n_i \overline{\overline{S}}_{m,i}$$

$$G_{p,T} = n_A \overline{\overline{G}}_{m,A} + n_B \overline{\overline{G}}_{m,B} + n_C \overline{\overline{G}}_{m,C} + \ldots = \Sigma n_i \overline{\overline{G}}_{m,i}$$

$$G_{p,T} = n_A \mu_A + n_B \mu_B + n_C \mu_C + \ldots = \Sigma n_i \mu_i$$

Gibbsova energija smjese

$$G = f(p, T, n_A, n_B, n_C ....)$$

$$dG = Vdp - SdT$$

$$dG = Vdp - SdT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{p,T,n_B,n_C \ldots} dn_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{p,T,n_A,n_C \ldots} dn_B + \ldots$$

$$dG = Vdp - SdT + \Sigma \mu_i dn_i$$

p i T=konst.

$$dG_{p,T} = \Sigma \mu_i dn_i$$

$$G_{p,T} = \Sigma n_i \mu_i$$

Za dvokomponentni sustav

$$G_{p,T} = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

$$dG_{p,T} = n_A d\mu_A + \mu_A dn_A + n_B d\mu_B + \mu_B dn_B$$

$$dG_{p,T} = \Sigma \mu_i dn_i$$

$$\Sigma = 0$$

$$dG_{p,T} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$$

$$\Sigma n_i d\mu_i = 0$$

GIBBS-DUHEM-OVA JEDNADŽBA

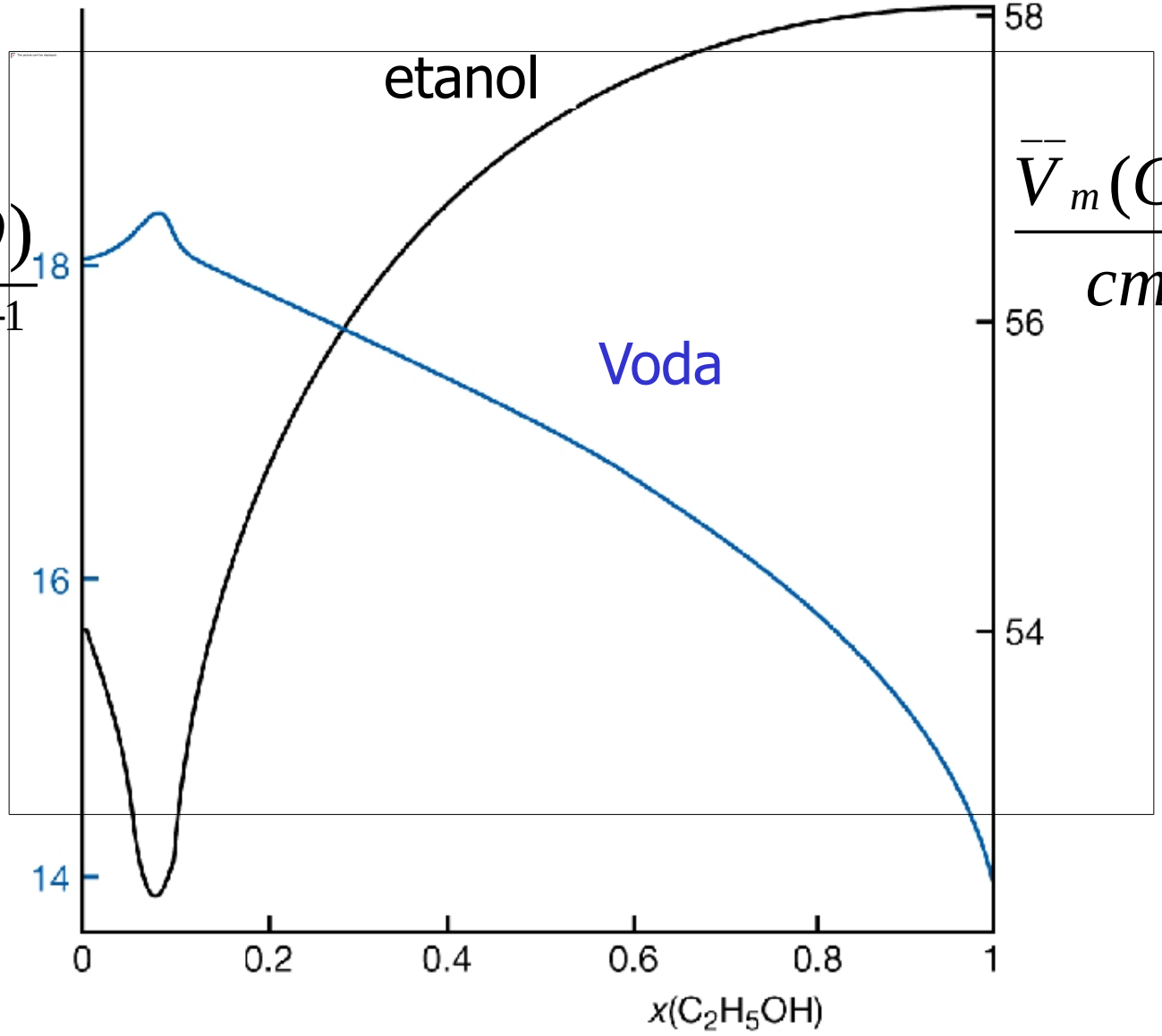
$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$$

$$d\mu_B = -\frac{n_A}{n_B} d\mu_A$$

KEMIJSKI POTENCIJAL JEDNE KOMPONENTE U SMJESI NE MIJENJA SE NEOVISNO OD KEMIJSKOG POTENCIJALA DRUGE KOMPONENTE

$$n_A dV_A + n_B dV_B = 0$$

$$dV_B = -\frac{n_A}{n_B} dV_A$$



Promjena Gibbsove energije jedne komponente u smjesi

$$d\overline{G}_{m,A} = \overline{V}_{m,A}\,dp - \overline{S}_{m,A}\,dT + \mu_A dn_A$$

$$\mu_A dn_A = RTd\ln a_A$$

AKTIVITET $$a_A = x_A \cdot \gamma_{a,A}$$

"efektivni" molni udjel

$$G_m = G_m^{\theta} + RT \ln \frac{p}{p^{\theta}} \qquad G_m = G^{\theta}{}_m + RT \ln \frac{f}{p^{\theta}}$$

$$\mu = \mu^{\theta} + RT \ln \frac{p}{p^{\theta}}$$

$$\mu_i = \mu_i^{\theta} + RT \ln \frac{p_i}{p^{\theta}} \qquad \mu_i = \mu_i^{\theta} + RT \ln \frac{f_i}{p^{\theta}}$$

$$\mu_A = \mu^{\theta}{}_A + RT \ln a_A$$

$$a_A = x_A \cdot \gamma_{a,A}$$

$$\mu_A = \mu^{\theta}{}_A + RT \ln a_A$$

$$d\mu_A = d\,\overline{G}_{m,A} = RTd \ln a_A$$

$$\left(d\,\overline{\overline{G}}_{m,A} \right)_{p,T} = \mu_A dn_A$$

$$d\,\overline{\overline{G}}_{m,A} = \overline{V}_{m,A}\,dp - \overline{S}_{m,A}\,dT + RTd \ln a_A$$

TEMELJNE JEDNADŽBE KEMIJSKE TERMODINAMIKE

$$dG = Vdp - SdT$$

$$dG = Vdp - SdT + \Sigma \mu_i dn_i$$

$$d\,\overline{G}_{m,A} = \overline{V}_{m,A}\,dp - \overline{S}_{m,A}\,dT + RTd\ln a_A$$

FAZNI PRIJELAZI I FAZNE RAVNOTEŽE U JEDNOKOMPONENTNIM SUSTAVIMA

FAZA-oblik materije koji je homogen s obzirom na kemijski sastav i fizikalno stanje

FAZNI PRIJELAZ-spontani prijelaz tvari iz jedne faze u drugu do kojeg dolazi pri karakterističnoj temperaturi na danom tlaku.

101325 Pa

Led je termodinamički stabilna faza vode ispod 0^oC (273 K)

Kapljevita voda je termodinamički stabilna faza vode iznad 0^oC


G
plin
kapljevina
krutina
T

TEMPERATURA FAZNOG PRIJELAZA-temperatura pri kojoj su dvije faze u ravnoteži (Gibbsova energija je minimalna) na danom tlaku

Brzina prijelaza?

PRIJELAZI KOJI SU S TERMODINAMIČKOG GLEDIŠTA SPONTANI MOGU SE DOGAĐATI PRESPORO DA BI BILI ZNAČAJNI U PRAKSI.

U plinovima i kapljevinama pokretljivost molekula dozvoljava brzi fazni prijelaz

U krutinama mogu biti “zamrznute” termodinamički nestabilne faze-METASTABILNE FAZE

DIJAMANT je metastabilna faza ugljika pri normalnim uvjetima

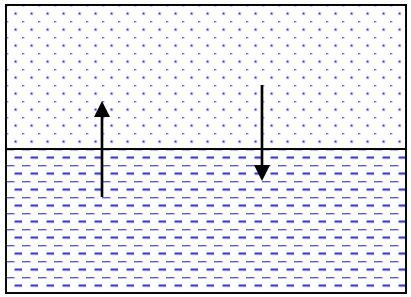
FAZNA RAVNOTEŽA-ravnotežno stanje koje se postiže pri faznim prijelazima neke tvari ili komponente

isparavanje-kondenzacija

taljenje-kristalizacija

sublimacija-depozicija

$$G = G' + G''$$



$$dG_{p,T} = \left(\frac{\partial G'}{\partial n'}\right)_{p,T} dn' + \left(\frac{\partial G''}{\partial n''}\right)_{p,T} dn''$$

$$-dn'' = dn'$$

$$dG = (\mu'' - \mu')dn''$$

Ravnoteža $dG = 0$

$$\mu'' - \mu' = 0$$

$$\mu'' = \mu'$$

Za jednokomponentni sustav:

$$G = n \cdot \mu$$

$$\mu = \frac{G}{n} = G_m$$

Za jednokomponentni sustav molarna Gibbsova energija i kemijski potencijal su sinonimi

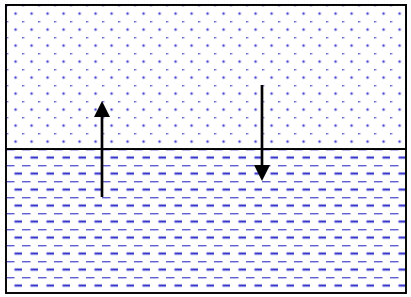
$$dG = (G_m^{//} - G_m^{/})dn^{//} = 0$$

$$G_m^{//} = G_m^{/}$$

$$dG_m^{//} = dG_m^{/}$$

$$dG_m^{//} = dG_m^{/}$$

$$dG_m^{/} = V_m^{/} dp - S_m^{/} dT$$



$$dG_m^{//} = V_m^{//} dp - S_m^{//} dT$$

$$V_m^{//} dp - S_m^{//} dT = V_m^{/} dp - S_m^{/} dT$$

$$(V_m^{//} - V_m^{/}) dp = (S_m^{//} - S_m^{/}) dT$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = 0$$

$$\Delta H = T\Delta S$$

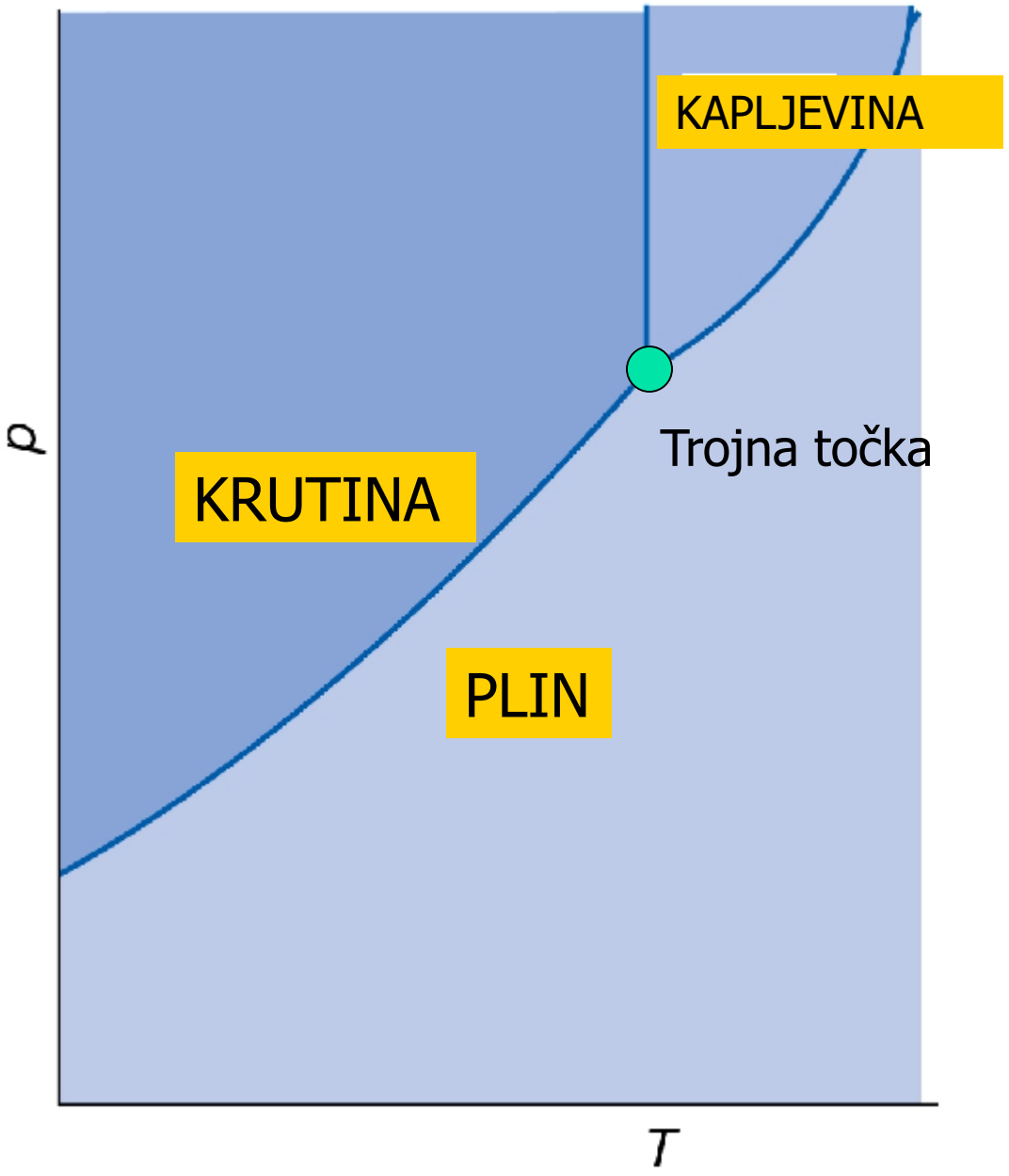
$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^{//} - S_m^{/}}{V_m^{//} - V_m^{/}} = \frac{\Delta S_{isp}}{\Delta V} = \frac{\Delta H_{isp}}{T \cdot \Delta V}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{prijelaza}}{T \cdot \Delta V}$$

CLAPEYRON-OVA JEDNADŽBA

-vrijedi za sve fazne ravnoteže u jednokomponentnim sustavima

FAZNI DIJAGRAM-
pokazuje područja tlaka i temperature na kojima su različite faze termodinamički stabilne



$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{talj}}{T \cdot \Delta V_{talj}}$$

$$\Delta H_{talj} > 0$$

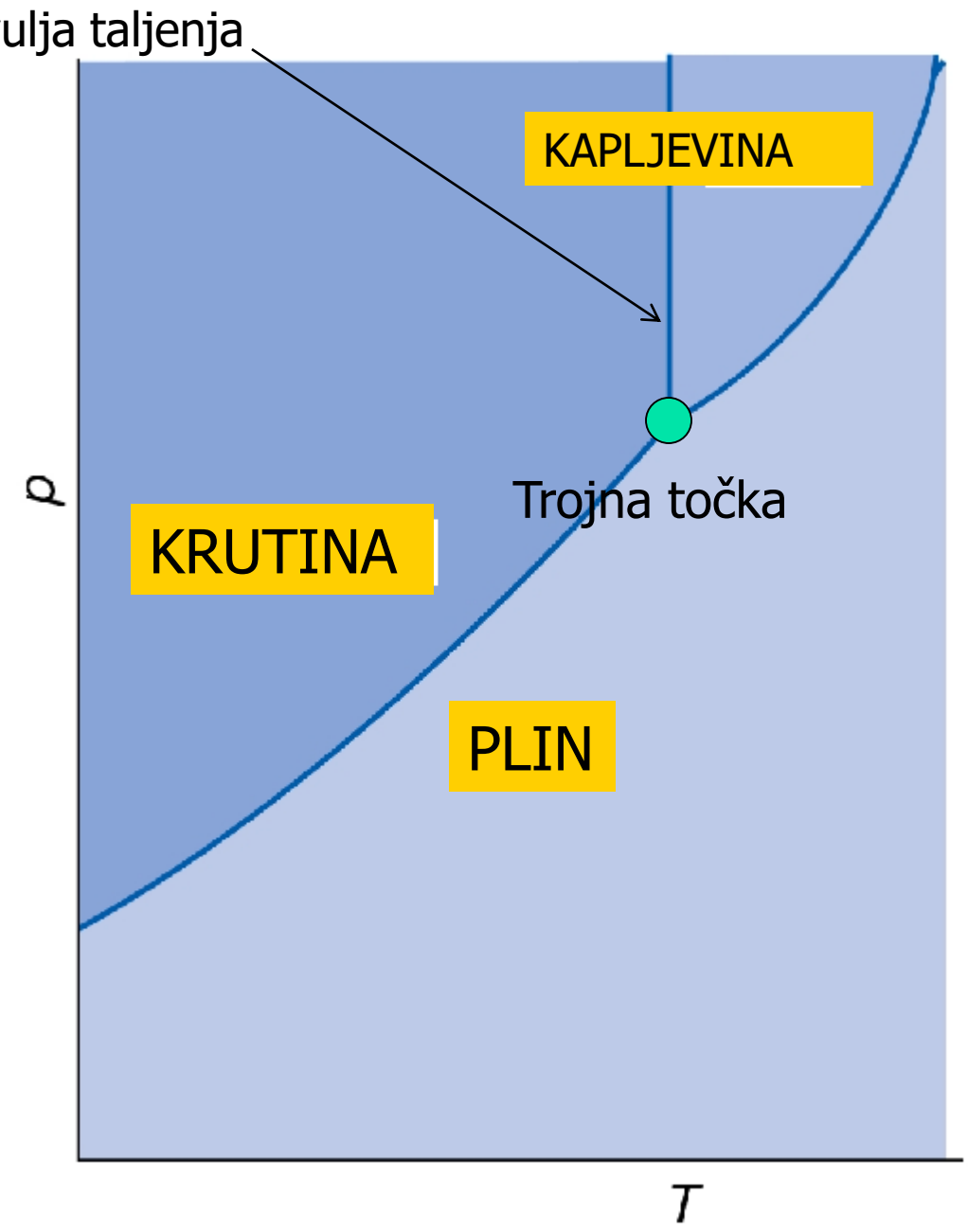
ΔV u pravilu > 0

↓

vrlo mala vrijednost

↓

veliki nagib dp/dT



$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{talj}}{T \cdot \Delta V_{talj}} \quad / \int$$

$$\int_{p_1}^{p_2} dp = \frac{\Delta H_{talj}}{\Delta V_{talj}} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta H_{talj}}{\Delta V_{talj}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$p_2 \approx p_1 + \frac{\Delta H_{talj}}{\Delta V_{talj}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Približna jednadžba za krivulju taljenja u faznom dijagramu

Krivulja isparavanja

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{isp}}{T \cdot \Delta V}$$

$$\Delta H_{isp} > 0$$

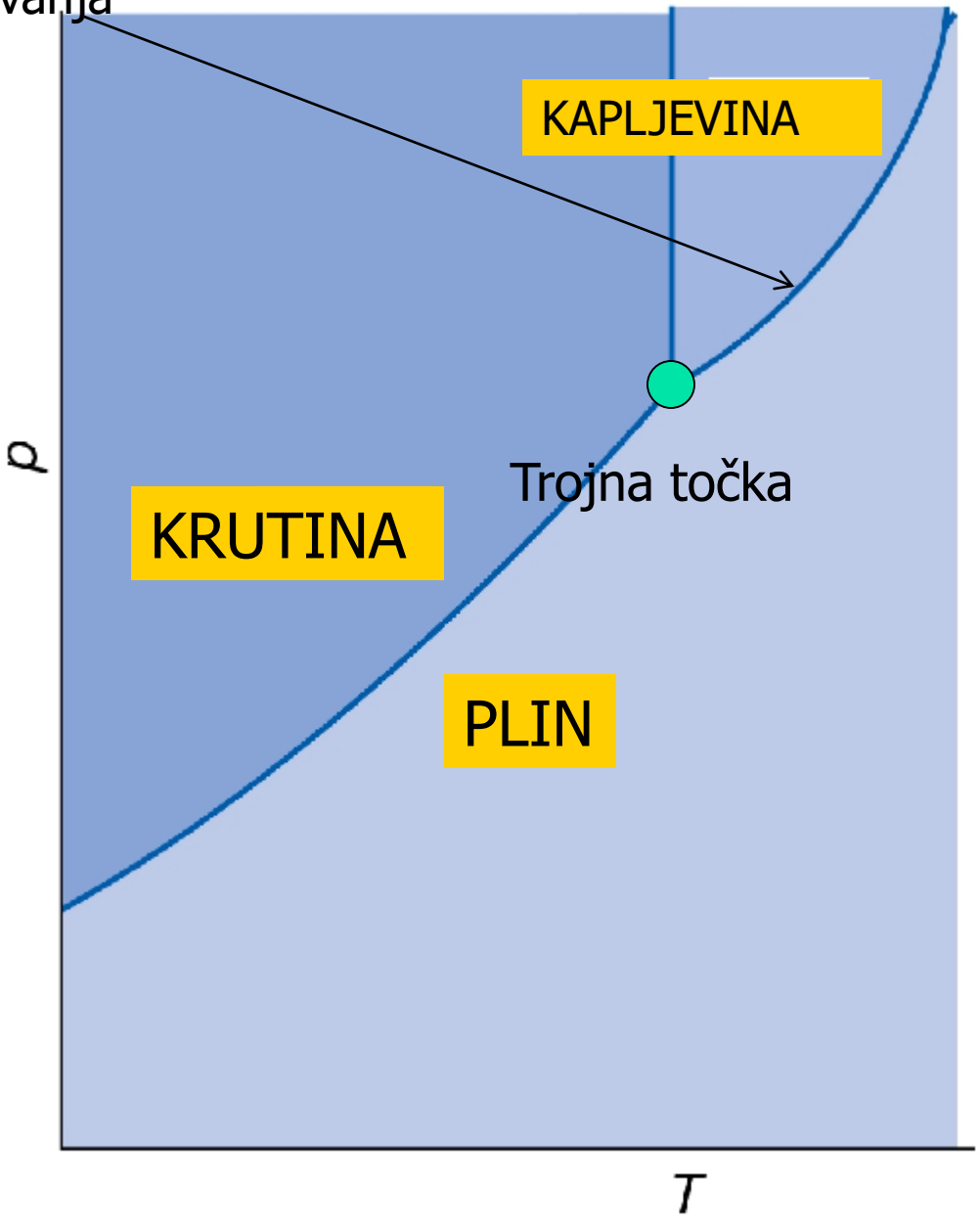
$$\Delta V > 0$$

↓

Velika vrijednost

↓

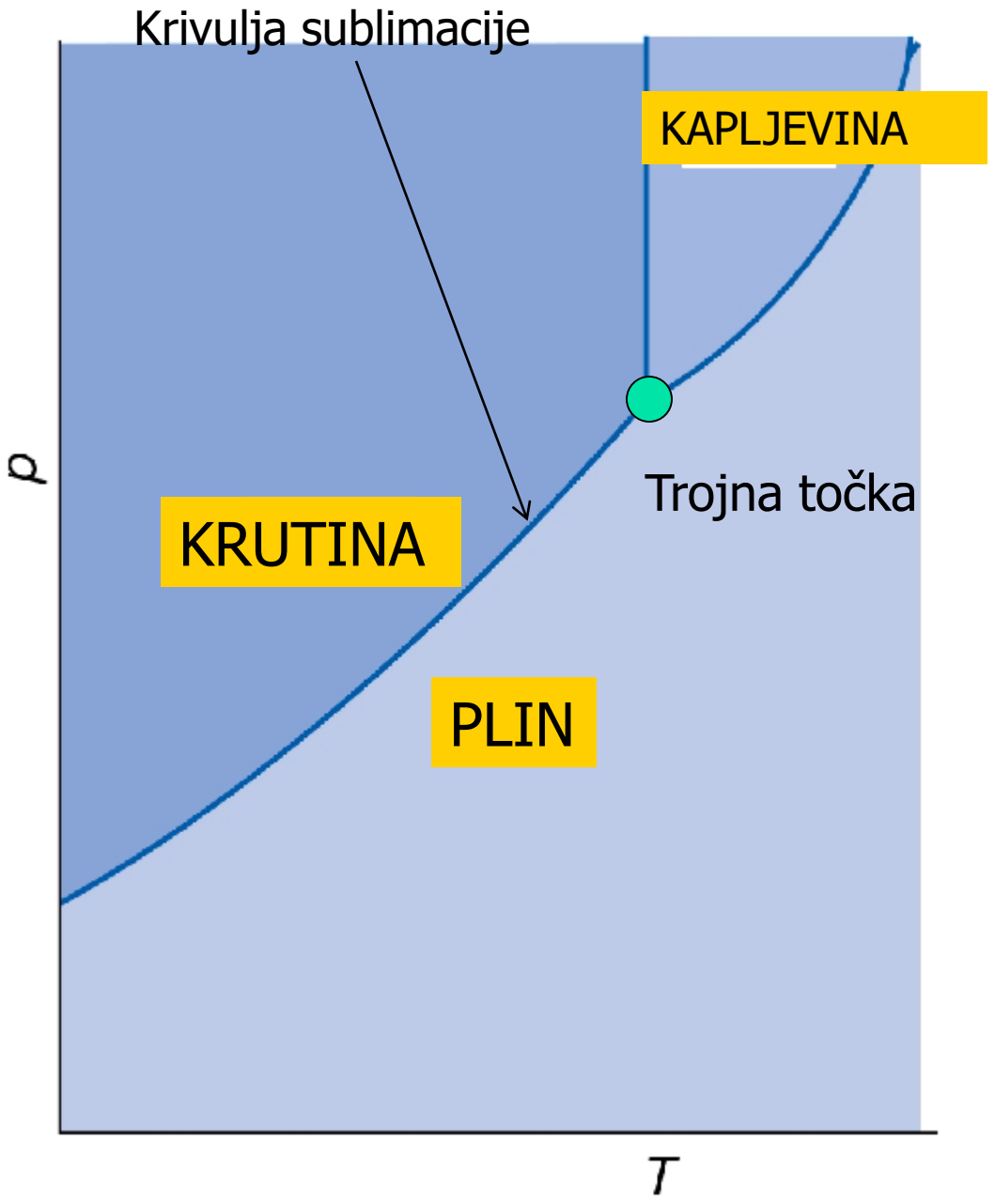
Nagib krivulje isparavanja je pozitivan ali manji u usporedbi s krivuljom taljenja

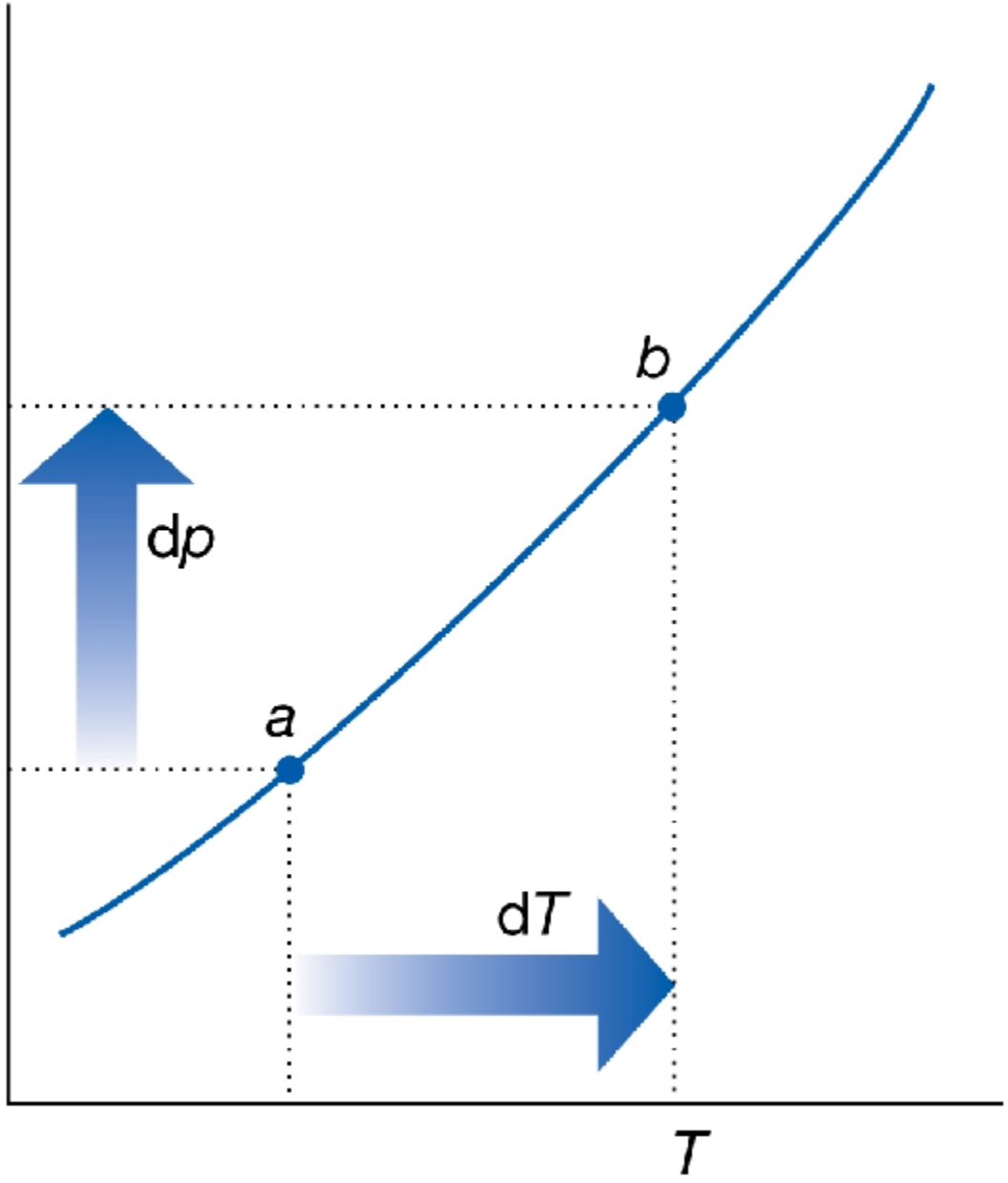


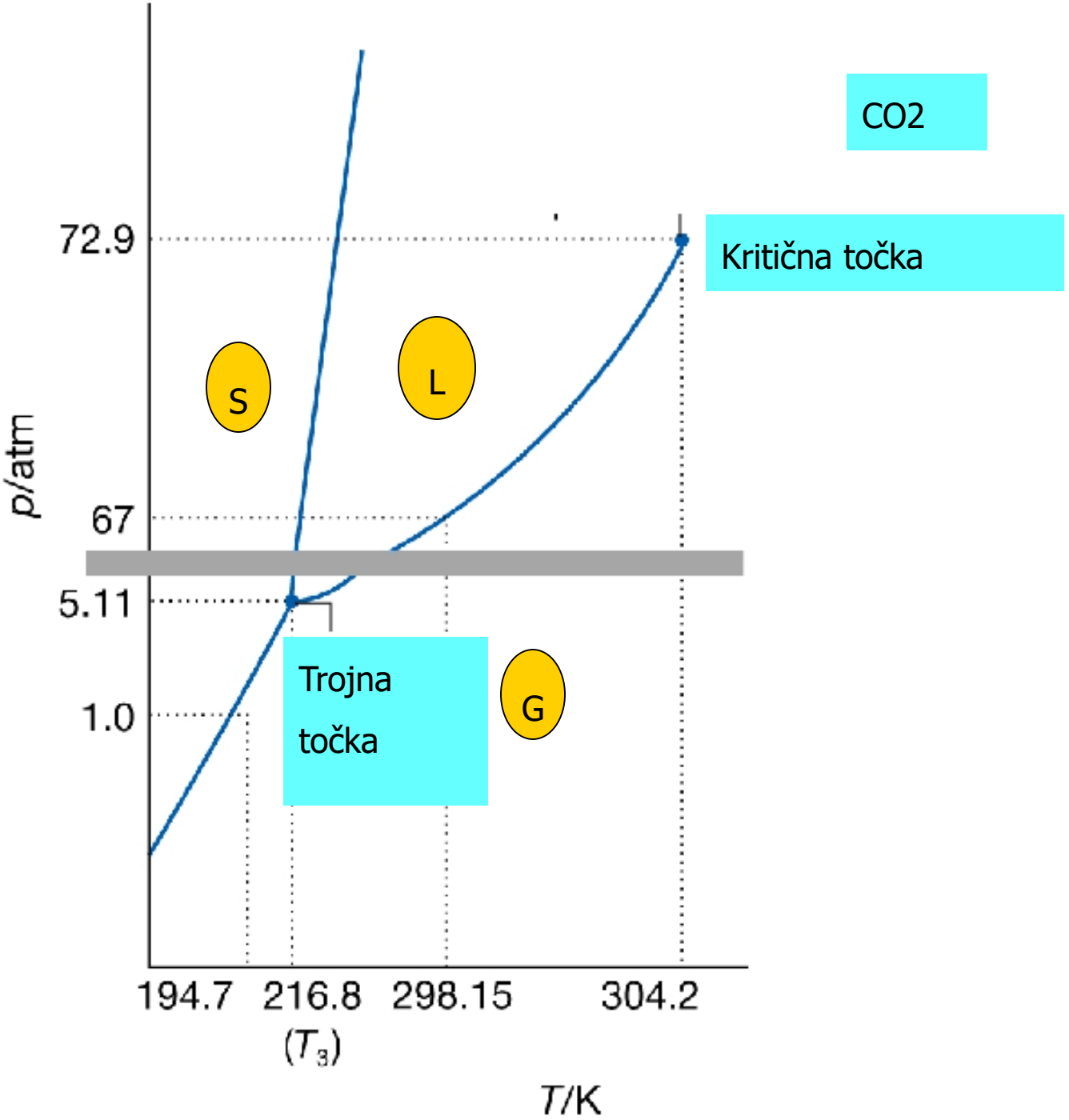
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{sub}}{T \cdot \Delta V}$$

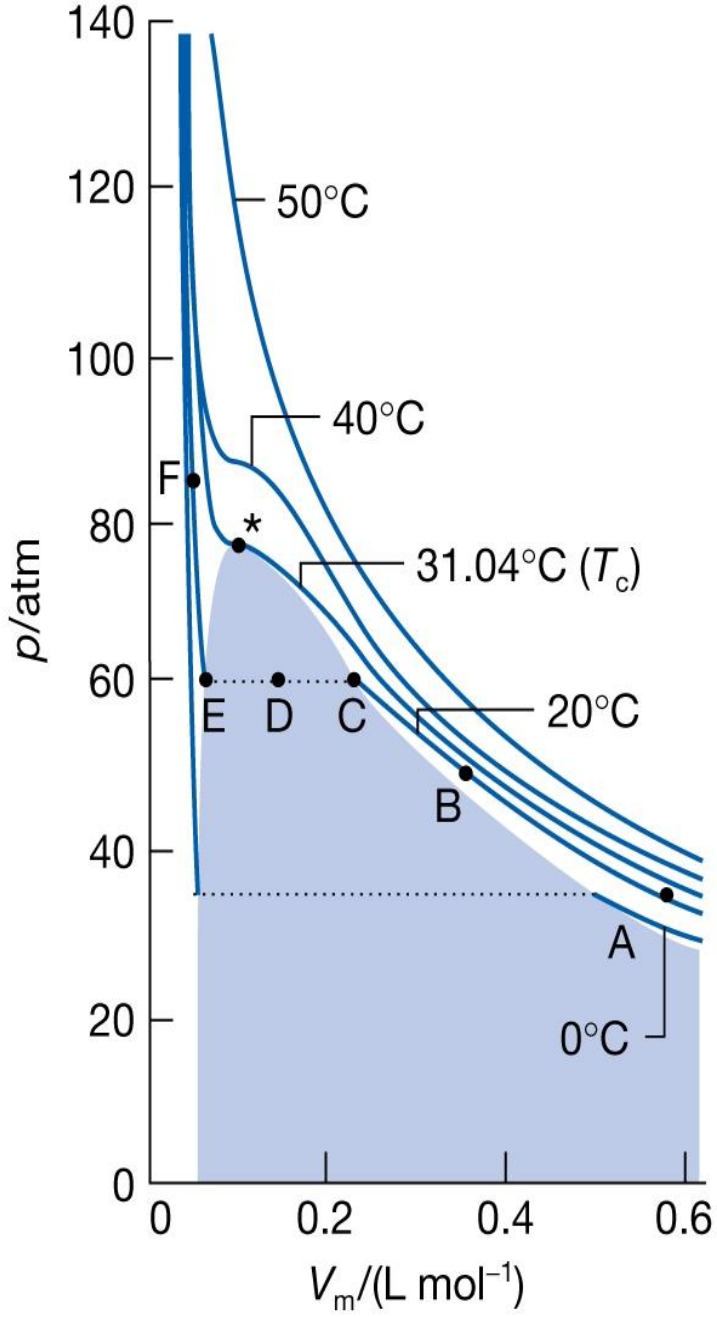
$$\Delta H_{sub} > \Delta H_{isp}$$

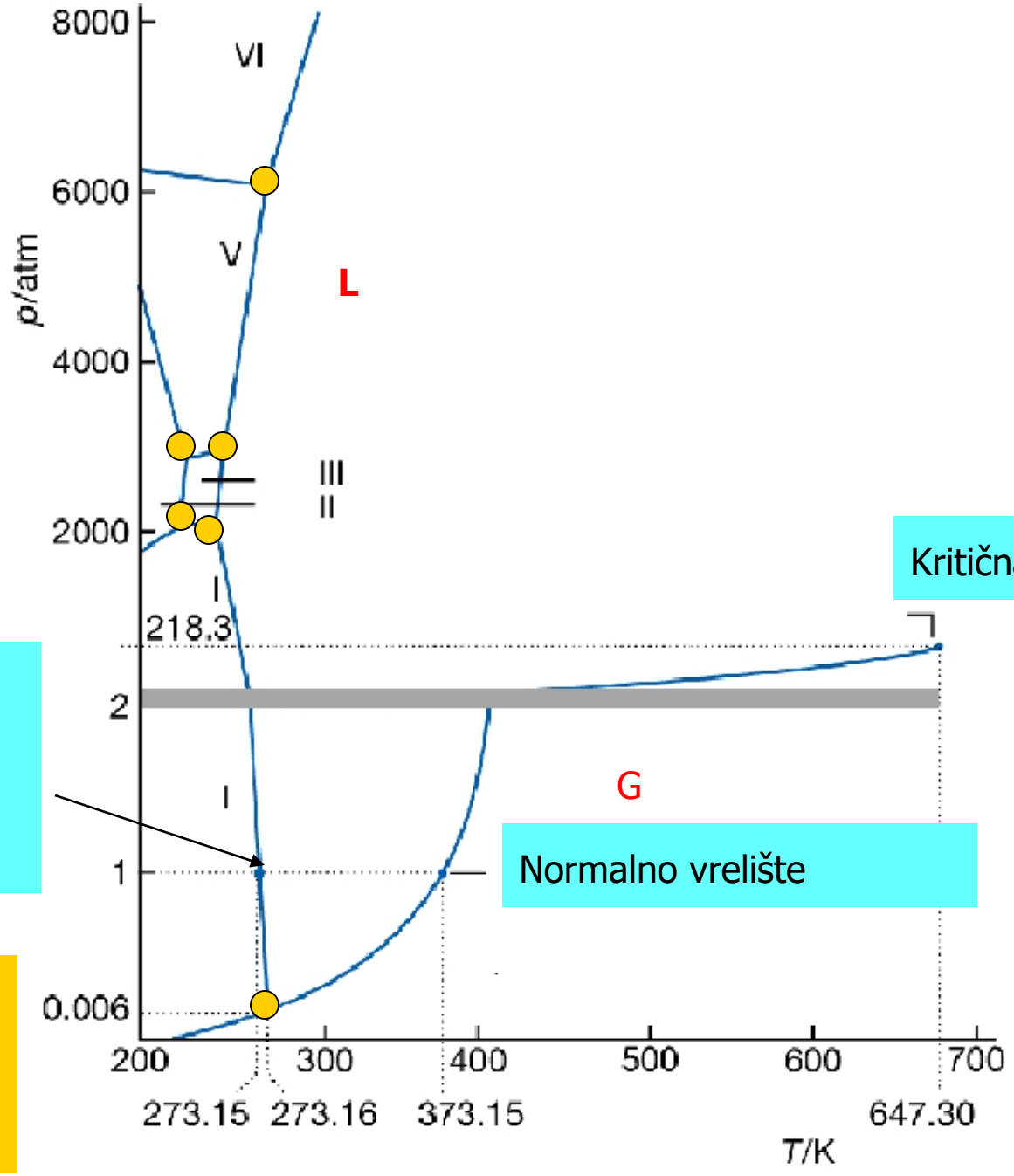
U blizini trojne točke nagib krivulje sublimacije je nešto veći od nagiba krivulje isparavanja




b
dp
a
dT
T


CO2
Kritična točka
72.9
67
5.11
1.0
p/atm
S
L
G
Trojna
točka
194.7
216.8
(T₃)
298.15
304.2
T/K


140
120
100
80
60
40
20
0
p/atm
0
0.2
0.4
0.6
V_m/(L mol^{-1})
50°C
40°C
31.04°C (T_c)
20°C
0°C
F
*
E
D
C
B
A



H2O

Kritična točka

Normalno ledište

273,15 K

Normalno vrelište

Trojna točka
≅600 Pa
273,16 K

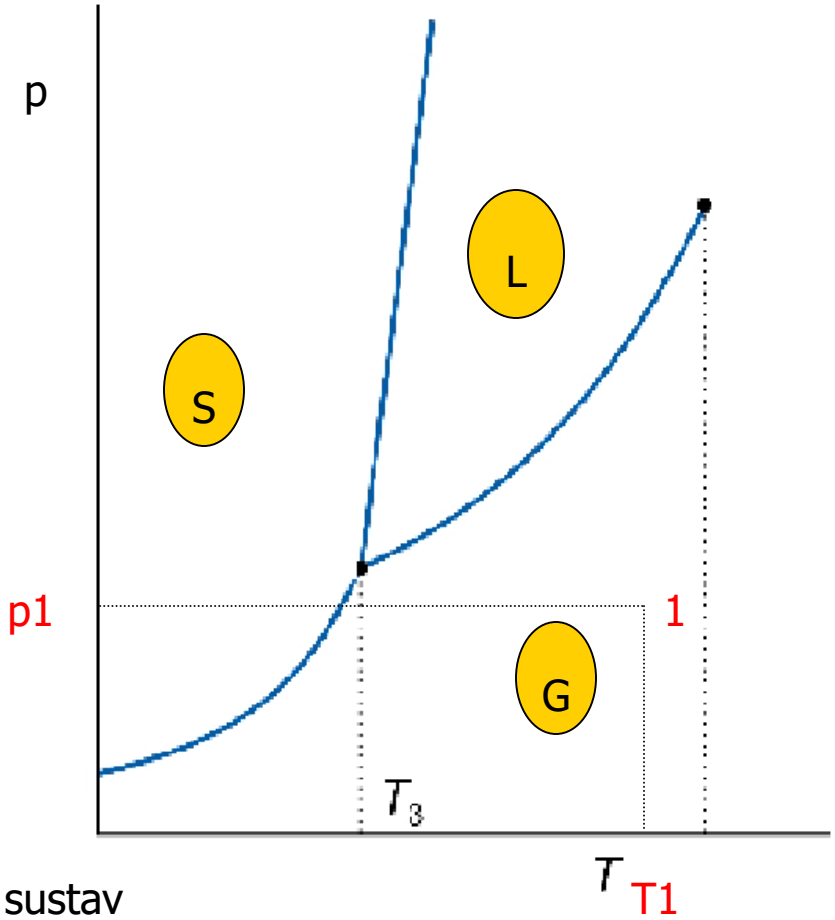
GIBBSOVO PRAVILO FAZA

-pomoćno pravilo za dobivanje broja parametara (varijabli/ stupnjeva slobode, S) koje trebamo navesti da bi sustav definirali

$$S = K + 2 - F$$

K-broj komponenata

F-broj faza

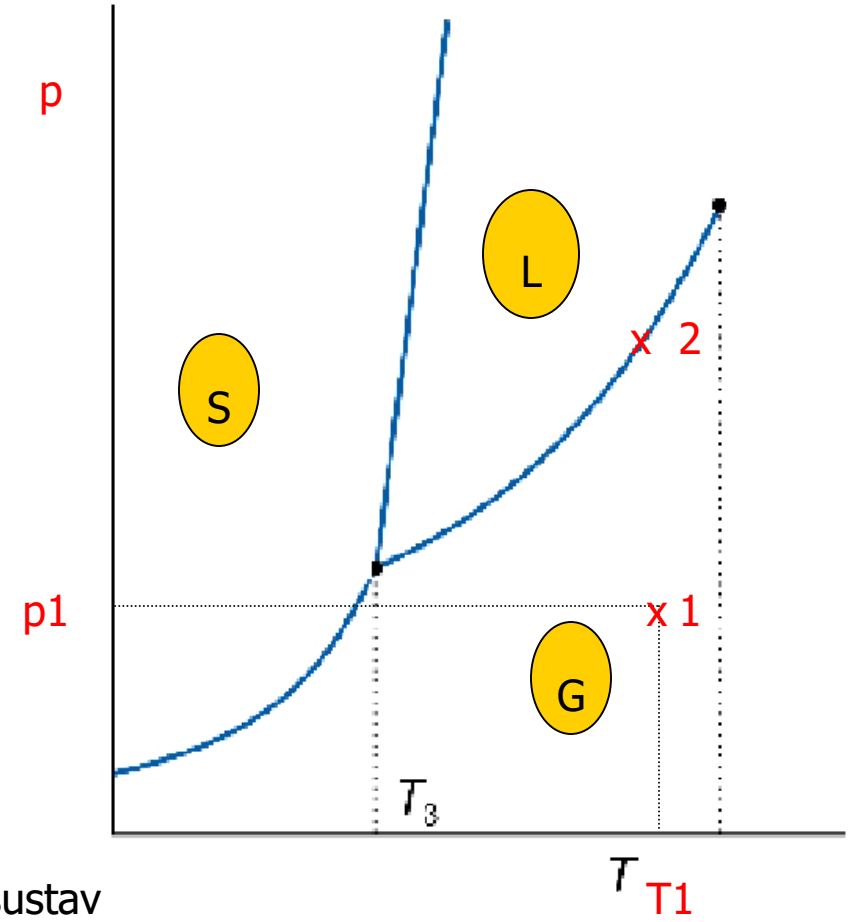


1. Jednokomponentni, jednofazni sustav

$$K = 1 \qquad F = 1$$

$$S = K + 2 - F = 1 + 2 - 1 = 2$$

Dvije varijable: p1 i T1

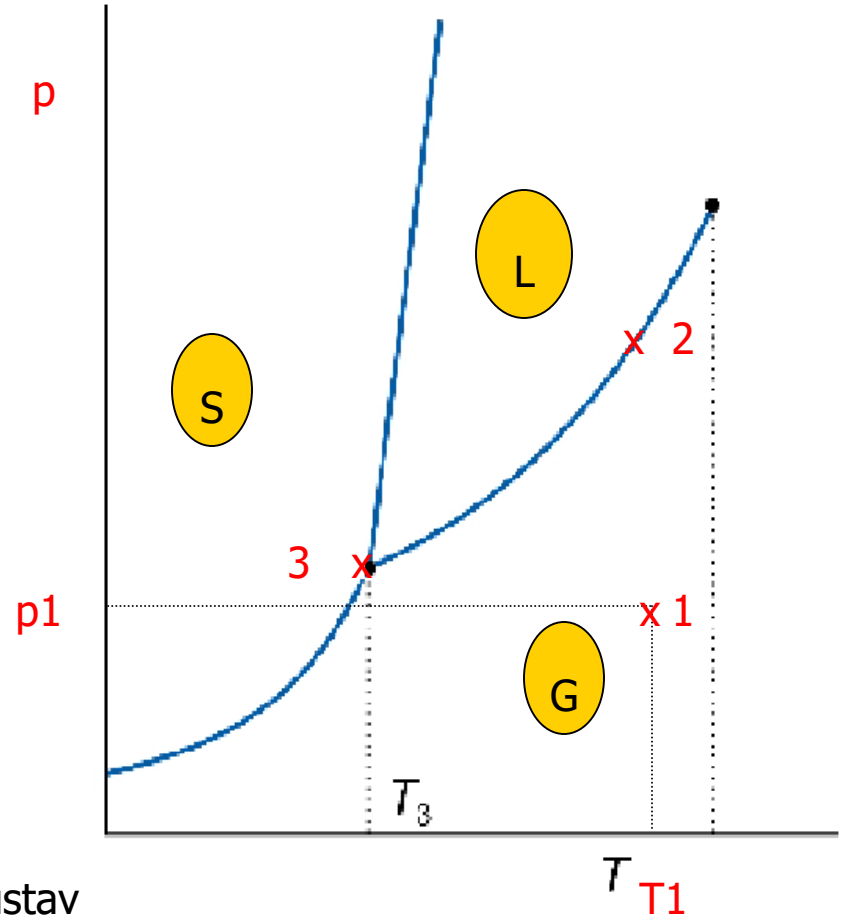


2. Jednokomponentni, dvofazni sustav

$$K = 1 \qquad F = 2$$

$$S = K + 2 - F = 1 + 2 - 2 = 1$$

Jedna varijabla: ili p ili T



3. Jednokomponentni, trofazni sustav

$$K = 1 \qquad F = 3$$

$$S = K + 2 - F = 1 + 2 - 3 = 0$$

Trojna točka je karakteristična za svaku čistu tvar

Vratimo se Clapeyronovoj jednadžbi!

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{prijelaza}}{T \cdot \Delta V}$$

Pretpostavke Clausius-a:

kod isparavanja $V_m^{//} >> V_m^{/} \rightarrow V_m^{/}$ možemo zanemariti

$$V_m^{//} \approx \frac{RT}{p}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{isp}}{T \cdot V^{//}} = \frac{\Delta H_{isp}}{\frac{T \cdot RT}{p}} = \frac{p \cdot \Delta H_{isp}}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{isp}}{RT^2}$$

CLAUSIUS-CLAPEYRON-OVA JEDNADŽBA

Vrijedi i za sublimaciju

Ne vrijedi za taljenje!!!

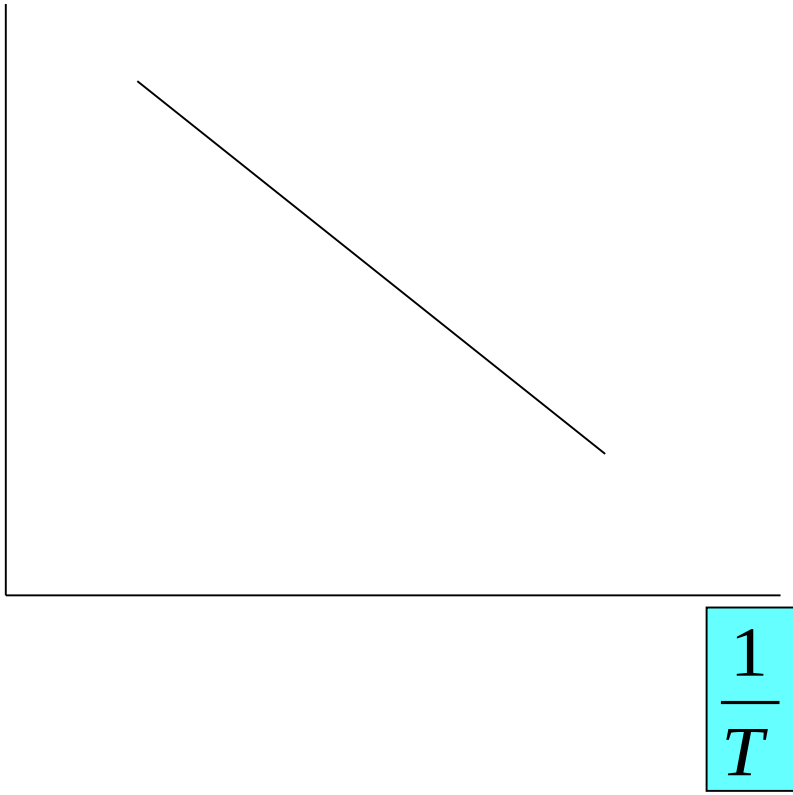
$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{isp}}{RT^2} \quad /\cdot T^2$$

$$\frac{d \ln p}{\frac{dT}{T^2}} = \frac{\Delta H_{isp}}{R}$$

$$d\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{dT}{T^2}$$

$$\frac{d \ln p}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_{isp}}{R}$$

$$\Delta H_{isp} > 0$$



Porastom temperature raste tlak para iznad kapljevine

$$d \ln p = -\frac{\Delta H_{isp}}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) \qquad /\cdot \int$$

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = -\int_{\frac{1}{T_1}}^{\frac{1}{T_2}} \frac{\Delta H_{isp}}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\Delta H_{isp} \approx konst.$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{isp}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \frac{\Delta H_{isp}}{R} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}$$

Ako znamo entalpiju isparavanja i vrelište pri jednom tlaku (npr. za vodu: p_1=101325 Pa, T_1= 373,15 K)

možemo izračunati vrelište pri drugom tlaku

VRELIŠTE KAPLJEVINE-temperatura pri kojoj se tlak para kapljevine izjednačava s vanjskim tlakom

NORMALNO VRELIŠTE -temperatura pri kojoj tlak para kapljevine iznosi 101325 Pa

ΔH_{isp} ⟶ Termodinamičke tablice

TROUTON-ovo PRAVILO

$$\Delta S^{\theta}_{isp} \equiv \frac{\Delta H^{\theta}_{isp}}{T_V} \approx konst. \approx 85\, Jmol^{-1}K^{-1}$$

88

TROUTON-ovo PRAVILO zakazuje kod kapljevina s jakim međumolekularnim silama (vodikove veze npr.)

	ΔS^{θ}_{isp} / $Jmol^{-1}K^{-1}$	θ_V / ^{o}C	ΔH^{θ}_{isp} / $kJmol^{-1}$
benzen	87,2	80,1	30,8
CCl_4	85,8	76,7	30,0
cikloheksan	85,1	80,7	30,1
H_2S	87,9	-60,4	18,7
CH_4	73,2	-161,5	8,2
H_2O	109,1	100	40,7