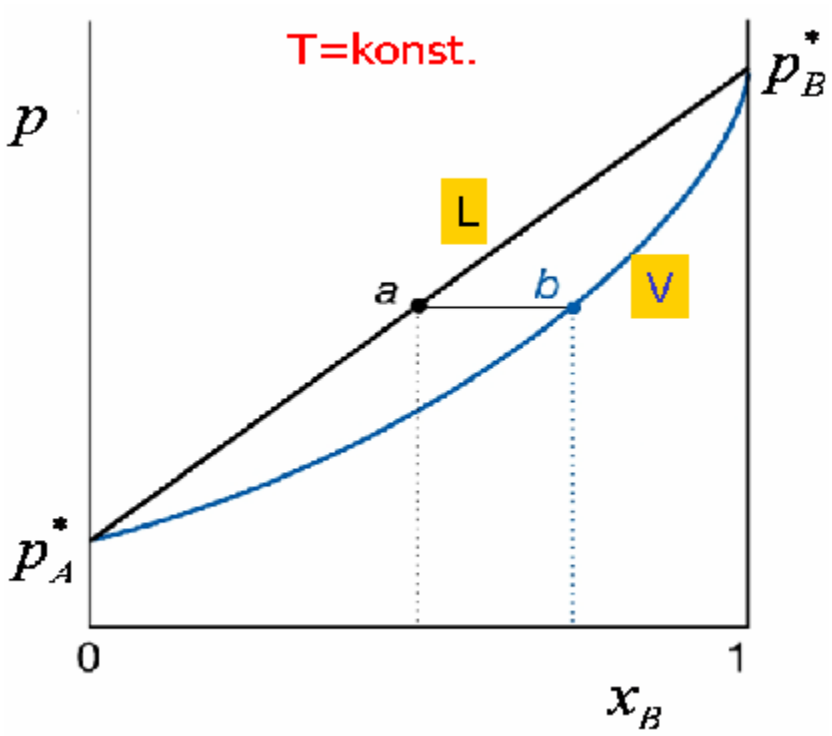
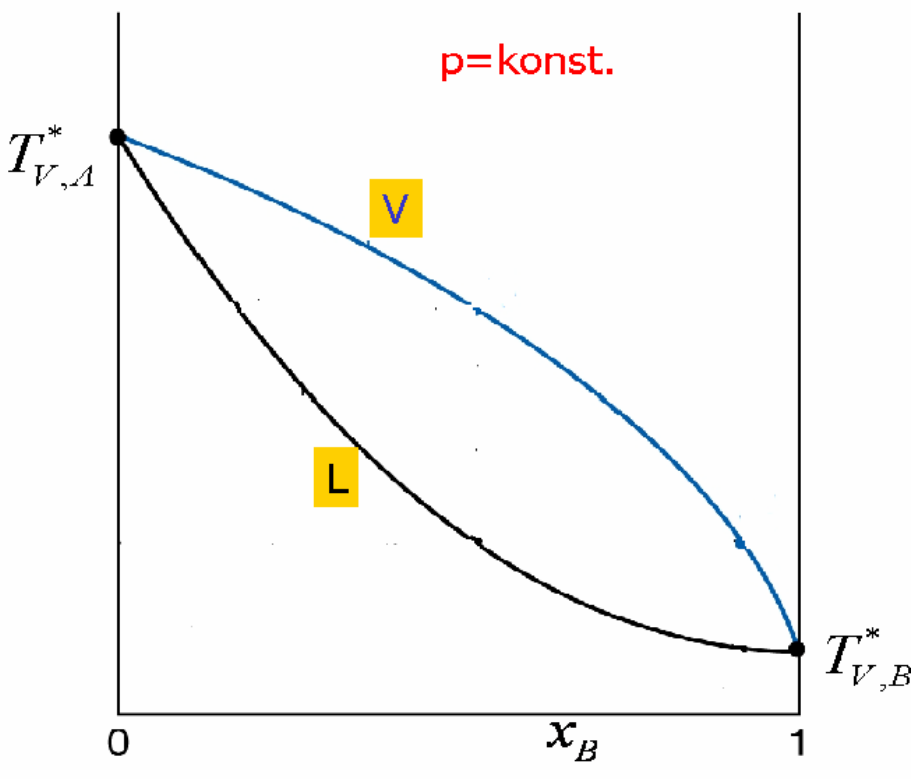
Idealne smjese

DIJAGRAM TLAKA PARE

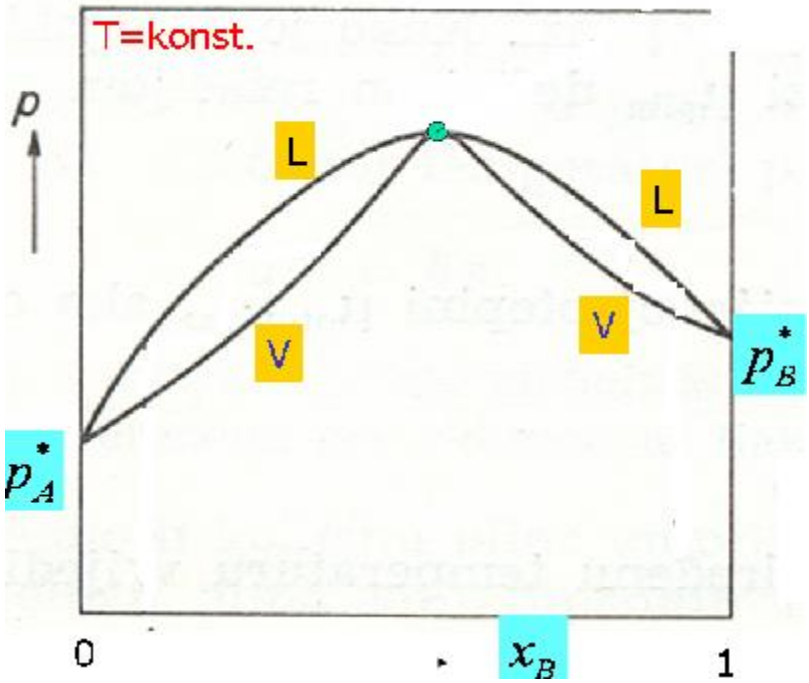


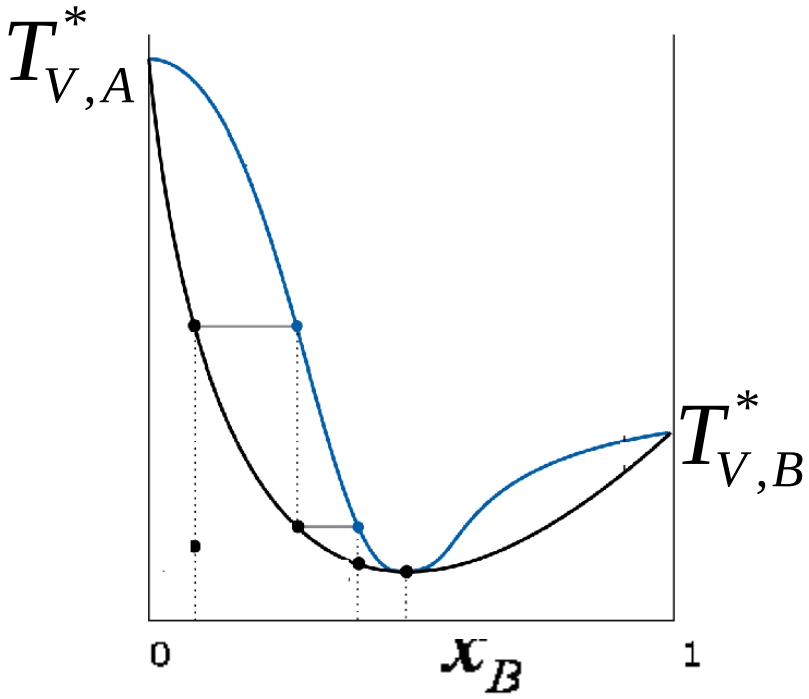
DIJAGRAM VRENJA



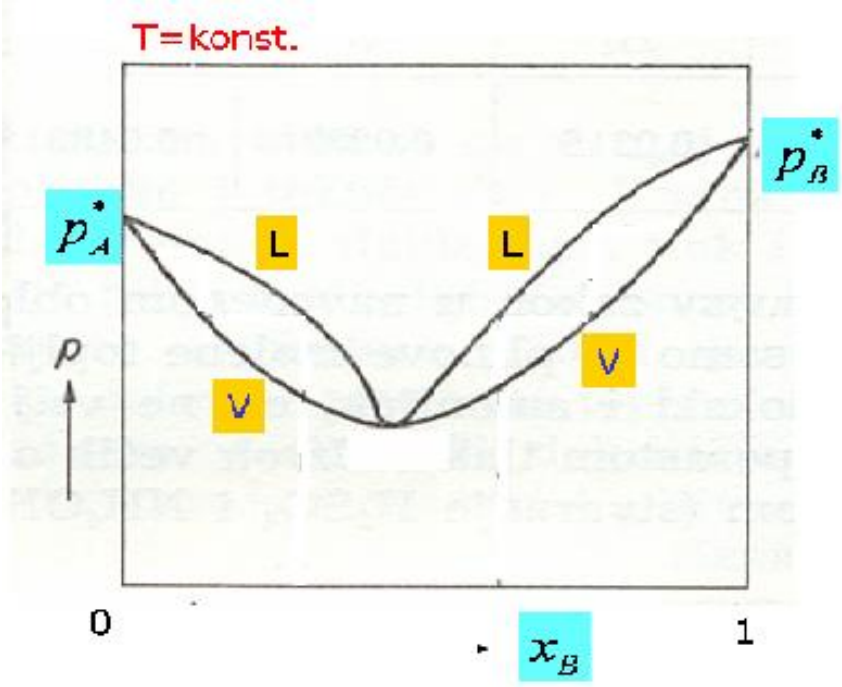
Neidealne smjese

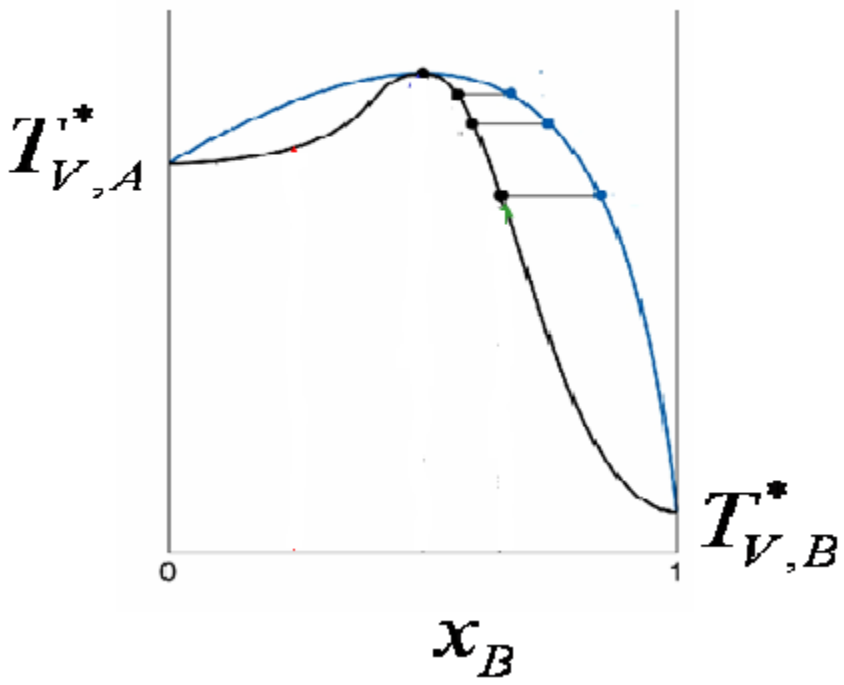
POZITIVNO ODSTUPANJE OD RAOULT-OVOG ZAKONA





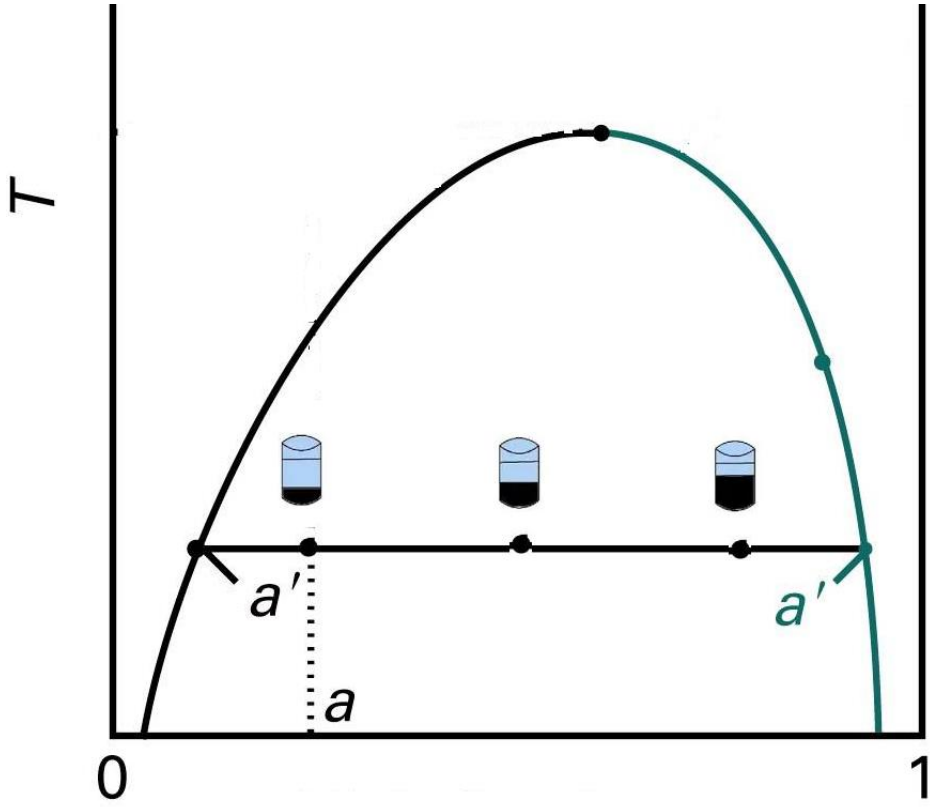
NEGATIVNO ODSTUPANJE OD RAOULT-OVOG ZAKONA



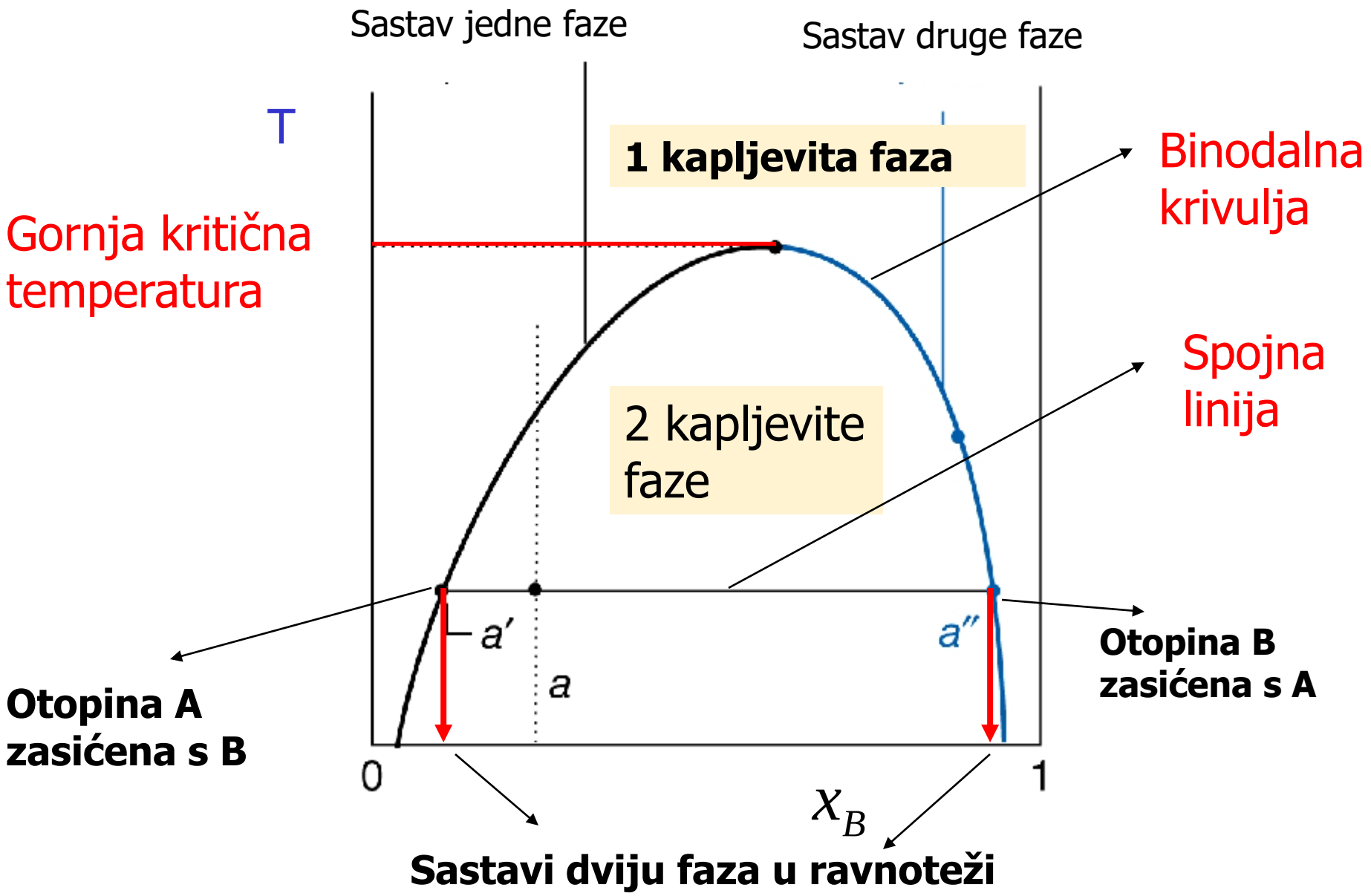


FAZNI DIJAGRAMI: KAPLJEVINA-KAPLJEVINA

T-x dijagrami za sustave koji se sastoje od dvije djelomično mješljive kapljevine (ne miješaju se u svim omjerima pri svim temperaturama)



FAZNI DIJAGRAMI: KAPLJEVINA-KAPLJEVINA



Koegzistentne kapljevite faze (zasićene otopine jedne kapljevine u drugoj) nazivaju se konjugiranim otopinama

Gornja kritična temperatura-najviša temperatura pri kojoj dolazi do odvajanja faza

Pri temperaturama višim od gornje kritične temperature dvije komponente su potpuno mješljive

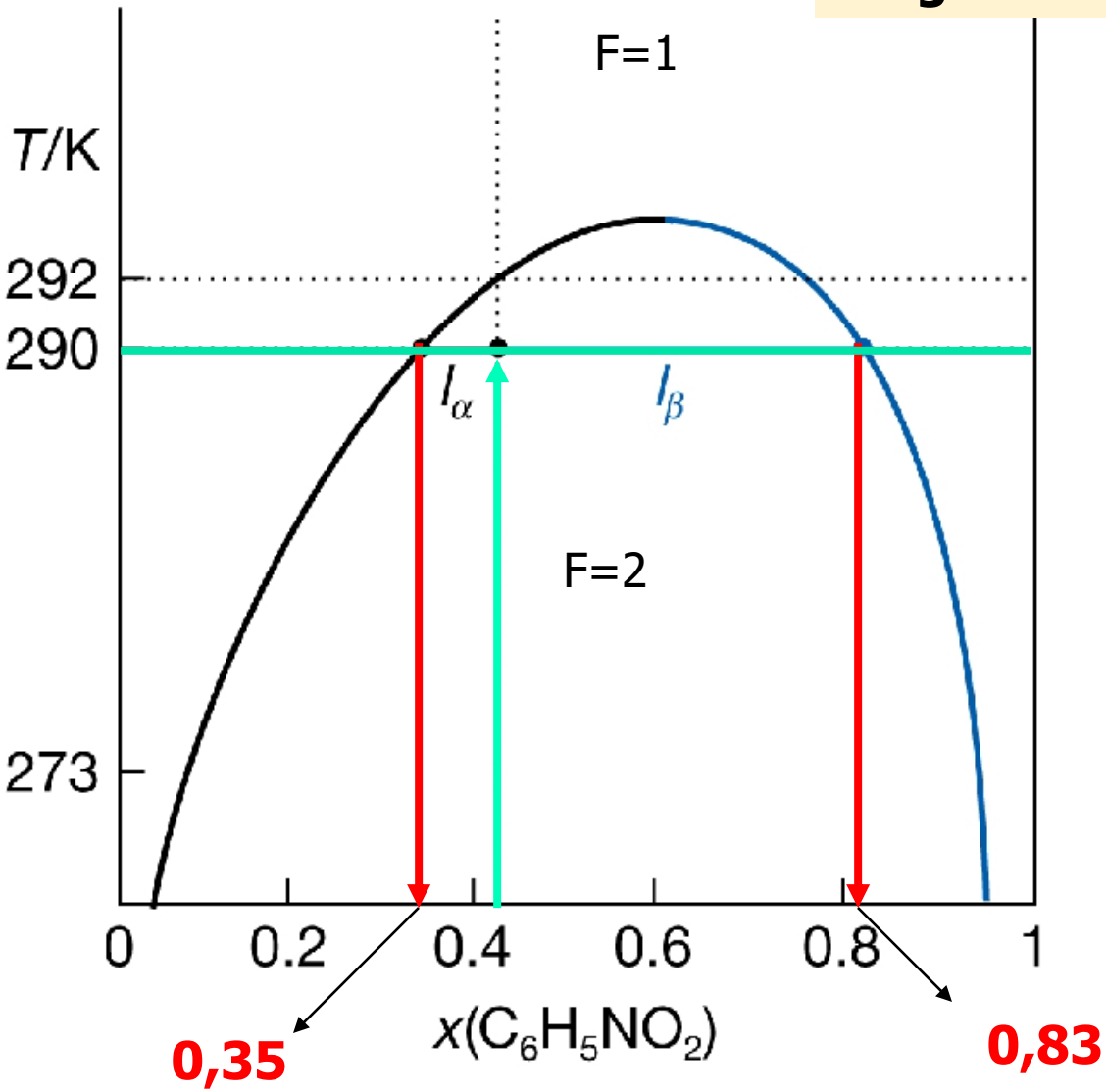
(termičko gibanje pri višim temperaturama homogenizira smjesu)

Sustav: heksan-nitrobenzen,
p=101325 Pa

50 g heksana +50 g nitrobenzena

0,59 mol + 0,41 mol

T=290 K



Zakon poluge

z_B ukupni molni udio B u sustavu

x_B molni udio B u fazi α

y_B molni udio B u fazi β

n_α -količina faze α

n_β -količina faze β.

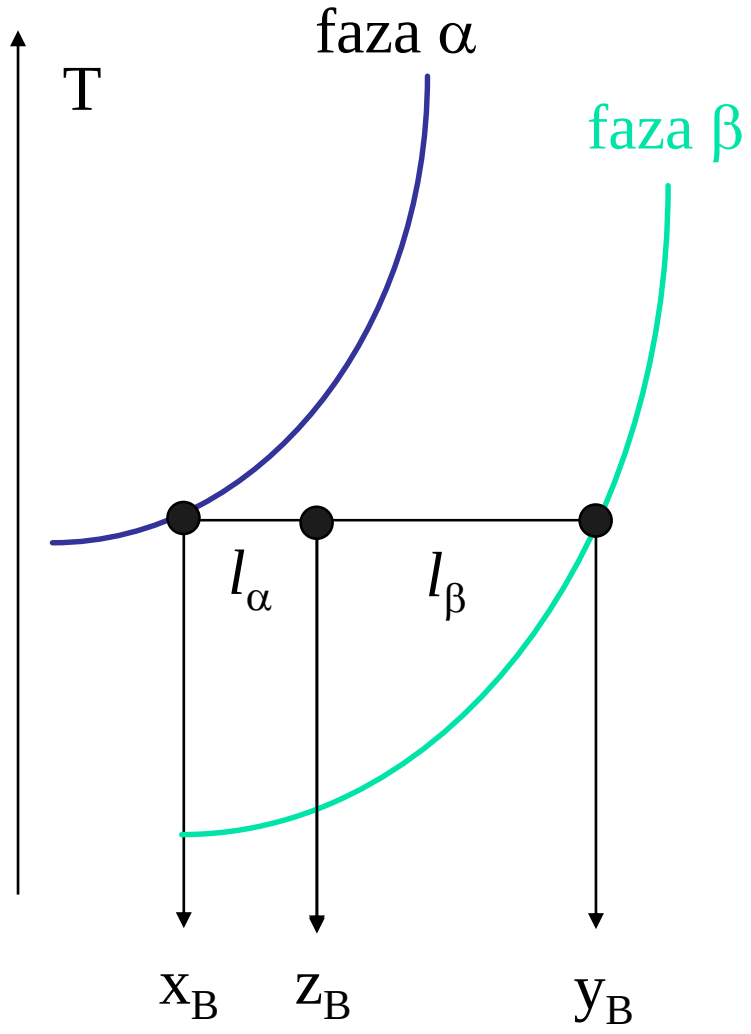
$n = n_\alpha + n_\beta$

Ukupna količina B: nz_B

$nz_B = n_\alpha x_B + n_\beta y_B$

$nz_B = n_\alpha z_B + n_\beta z_B$

$n_\alpha(z_B - x_B) = n_\beta(y_B - z_B)$



$n_\alpha l_\alpha = n_\beta l_\beta$

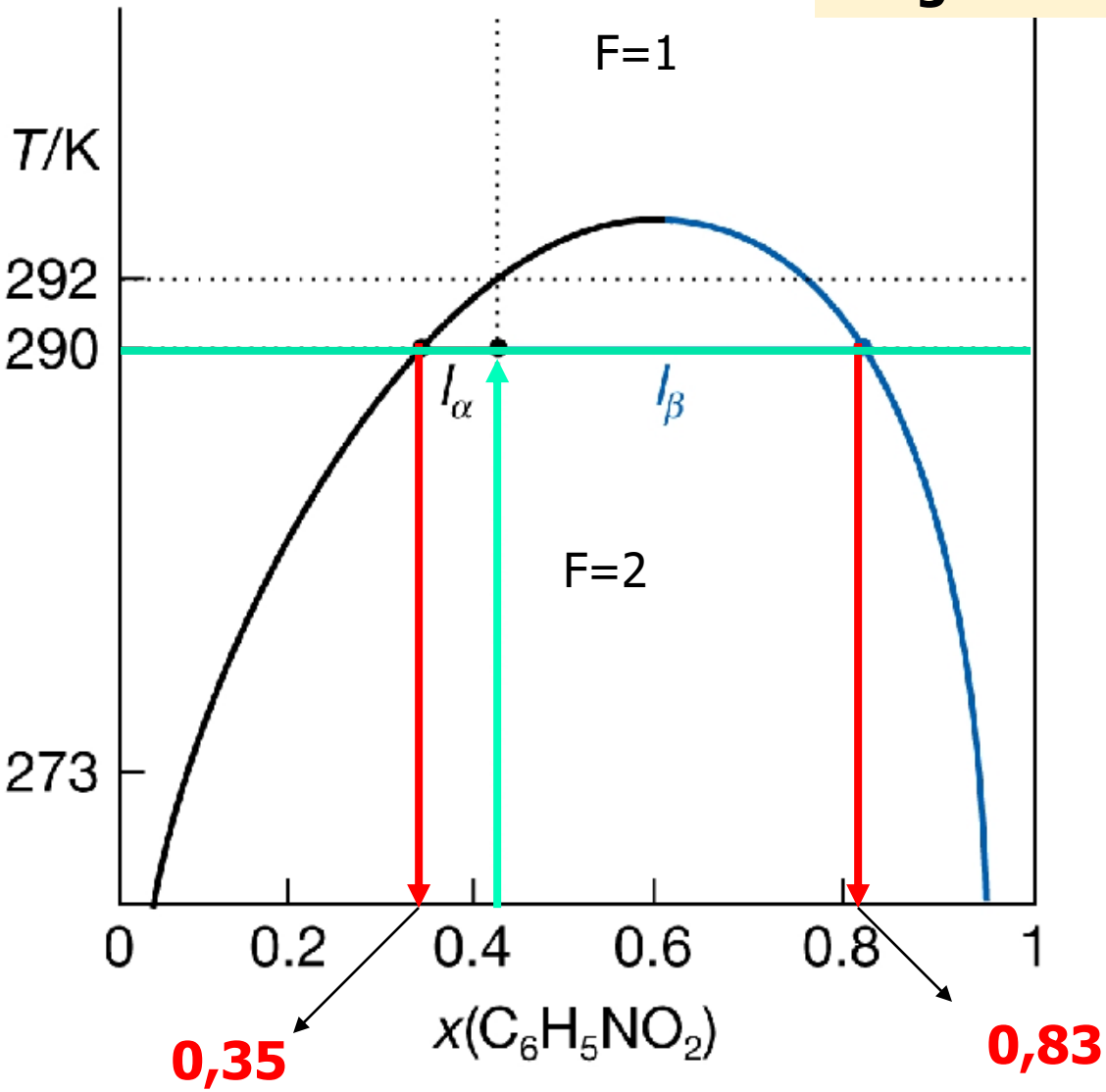
$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = \frac{l_\beta}{l_\alpha}$$

Sustav: heksan-nitrobenzen,
p=101325 Pa

50 g heksana +50 g nitrobenzena

0,59 mol + 0,41 mol

T=290 K



$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = \frac{l_\beta}{l_\alpha} =$$

$$= \frac{0,83 - 0,41}{0,41 - 0,35} =$$

$$= \frac{0,42}{0,06} = 7$$

Sustavi s donjom kritičnom temperaturom

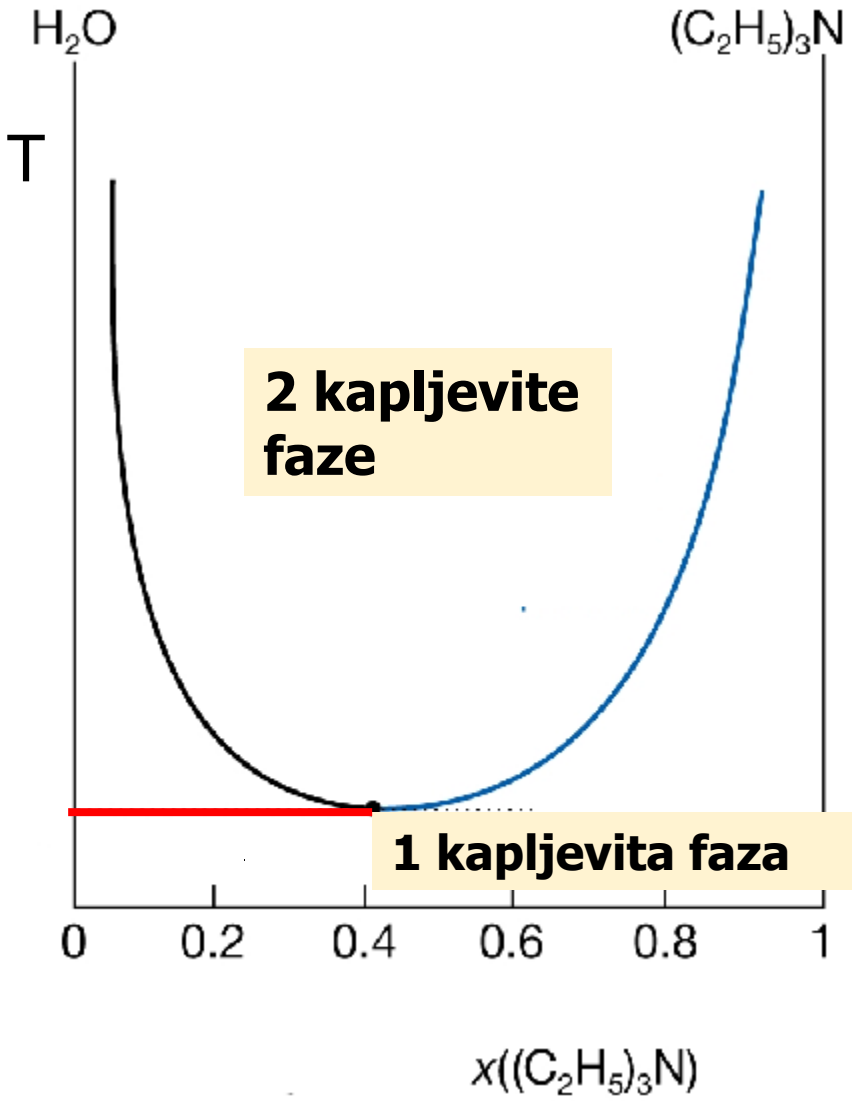
Npr. sustav: trietilamin-voda

Pri temperaturama nižim

od donje kritične temperature

dvije komponente su potpuno mješljive

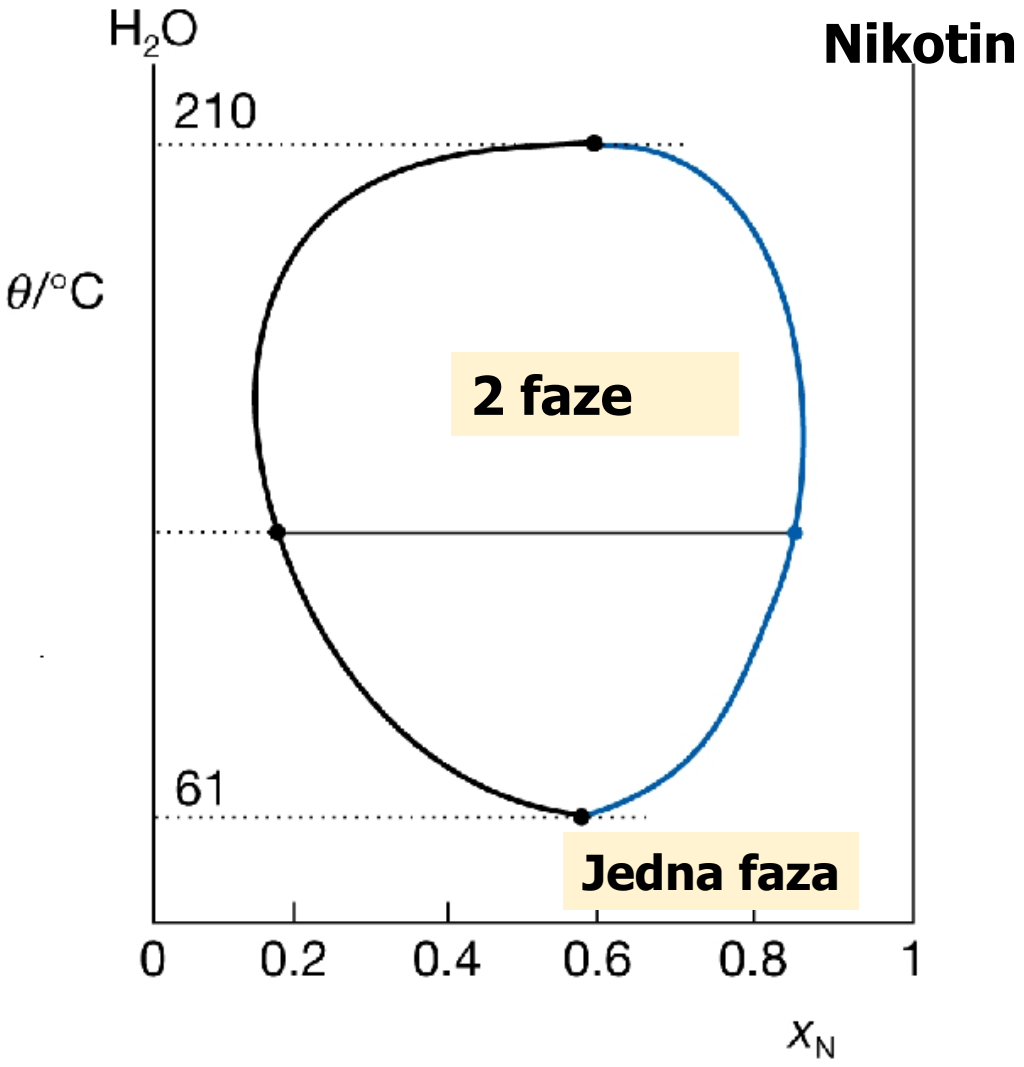
jer formiraju slabi kompleks (koji se na višim temperaturama raspada)



Donja kritična temperatura

Sustavi s gornjom i donjom kritičnom temperaturom otapanja

Gornja kritična temperatura je viša od normalnog vrelišta vode- dijagram odgovara uzorku pod tlakom .



Destilacija djelimično mješljivih kapljevina

Pretpostavka: dvije kapljevine koje su djelomično mješljive i koje tvore azeotrop s minimalnim vrelištem

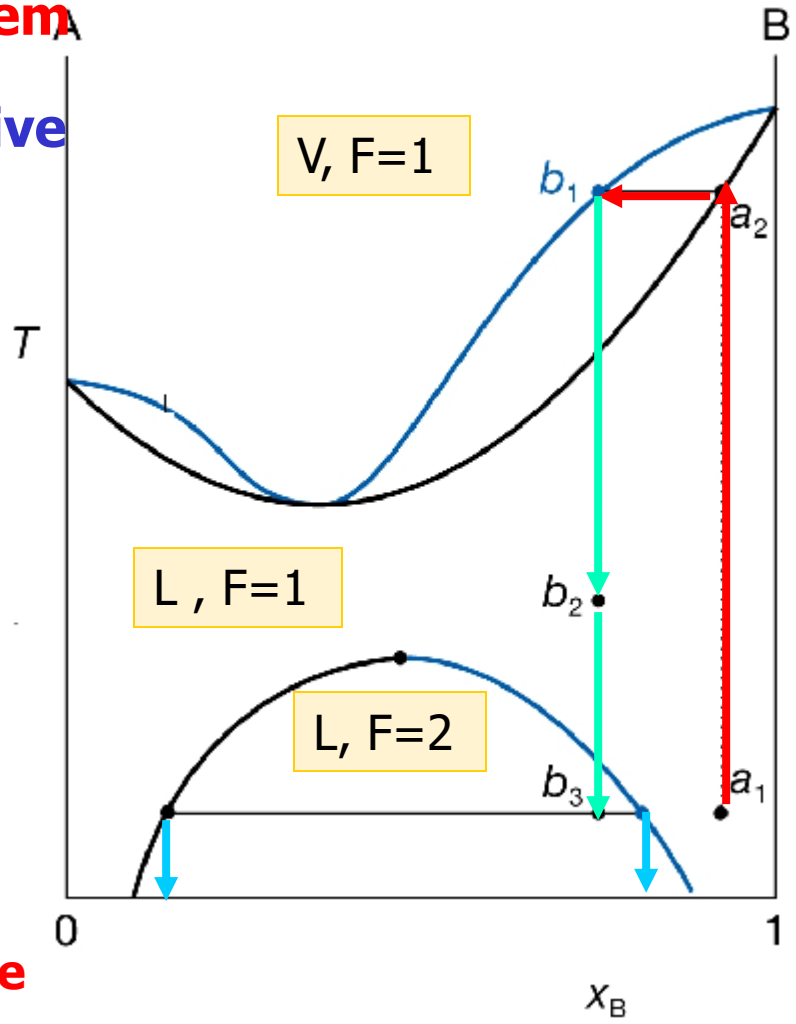
1.Dvije komponente postaju mješljive prije vrelišta

Destilacija smjese sastava *a_1* vodi do pare sastava *b_1*.

***Para sastava b_1* kondenzira do mješljive -jednofazne otopine (*b_2*.)**

Ako se destilat ohladi do temperature koja odgovara točki *b_3* dolazi do odvajanja u faze

Sastav dviju faza u ravnoteži određen je presjekom spojne linije i binodalne krivulje

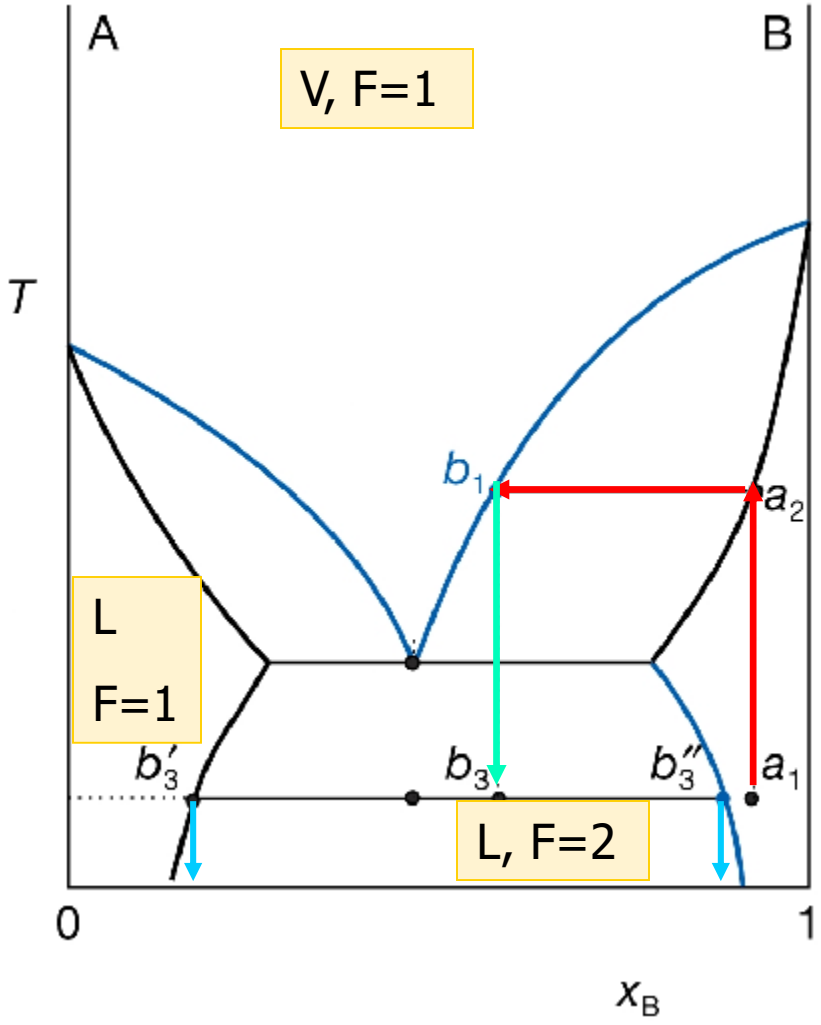


2.Do vrenja dolazi prije nego što dvije komponente postanu potpuno mješljive

Destilacija kapljevite jednofazne smjese sastava a_1 vodi do pare sastava b_1.

Para sastava b_1 **kondenzira do dvofazne smjese**

- **Jedna faza ima sastav** b_3'
- **Druga faza ima sastav** b_3''**.**



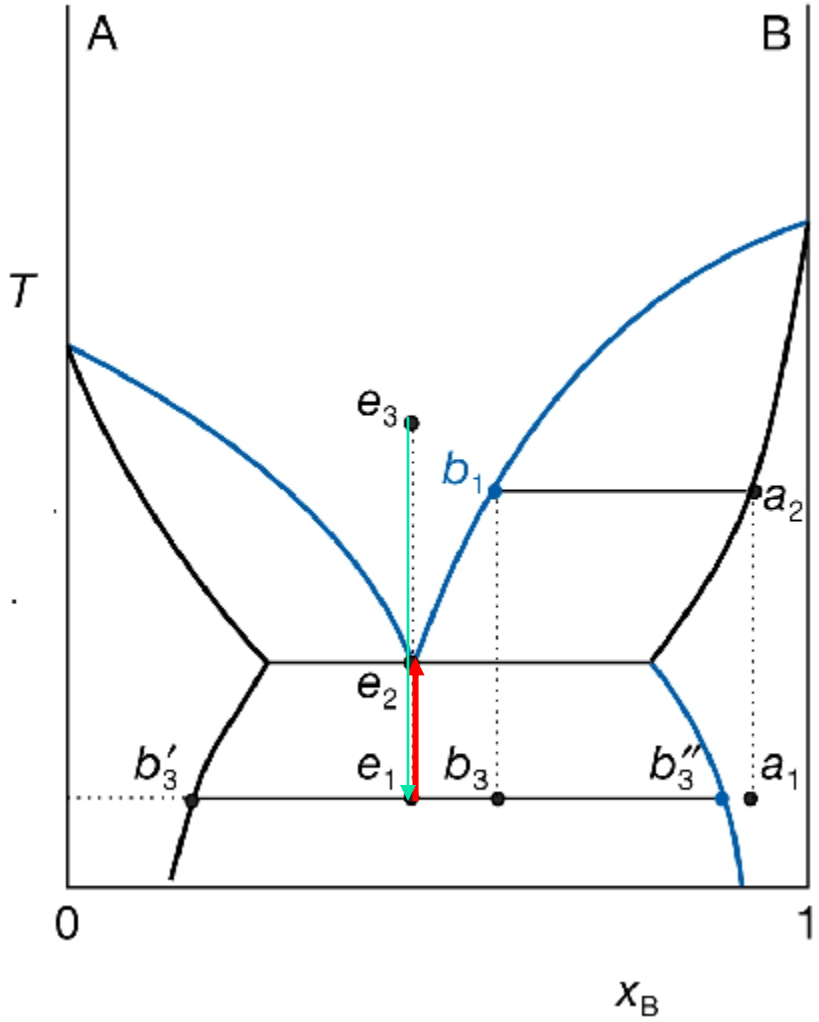
Sustav e_1

–dvije faze egzistiraju sve do vrelišta e_2.

(mijenja se njihov omjer)

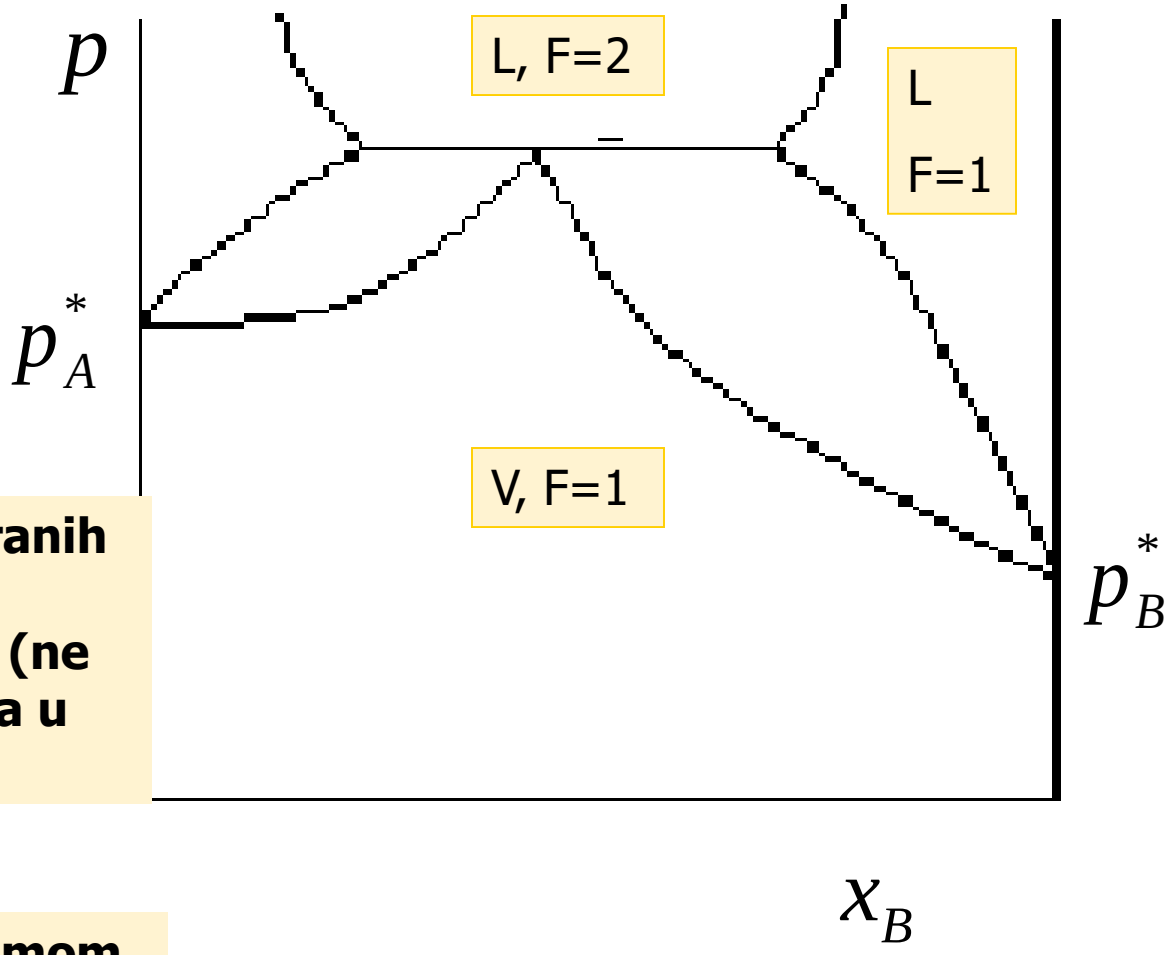
Pri destilaciji konjugiranih otopina pri konstantnom tlaku-vrelište se ne mijenja (dokle god one koegzistiraju)

Para koja pritom izlazi ima konstantan sastav definiran točkom e_2



Kondenzacijom pare sastava e_3→dvofazna kapljevina

T=konst.



Tlak pare iznad konjugiranih otopina je na određenoj temperaturi konstantan (ne ovisi o omjeru kapljevina u sustavu)

Tlak pare određen je sumom parcijalnih tlakova obiju zasićenih kapljevitih faza

Smjesu sastava x_B=0,95 (a_1) zagrijavamo do vrenja i paru kondenziramo

a_1-jednofazno područje

Vrelište:350 K (a_2)

Para sastava: x_B=0,66 (b_1)

Hlađenje destilata do 330 K npr.:

Kapljevina sastava: x_B=0,87

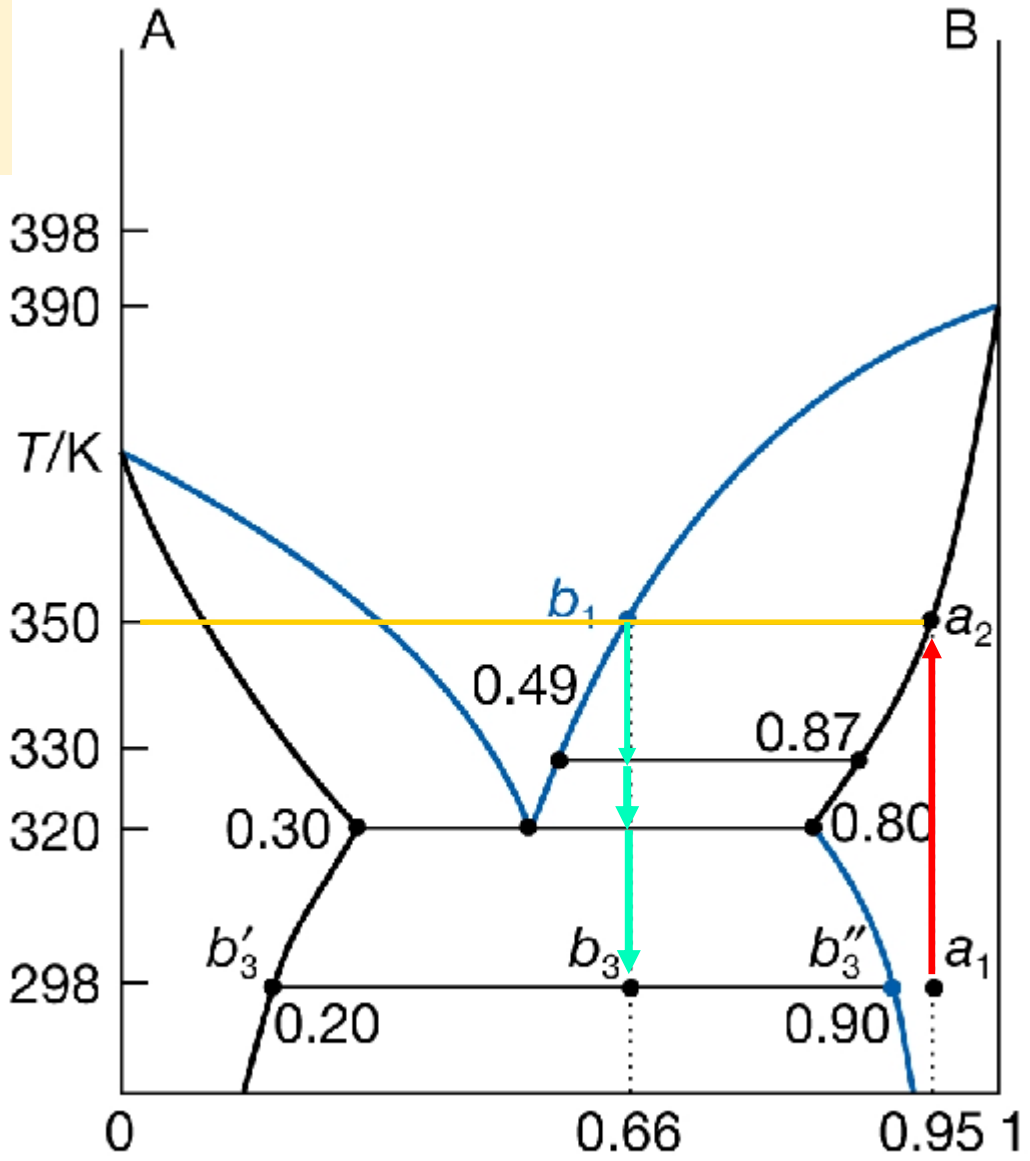
Para sastava: x_B=0,49

Hlađenje destilata do 320 K npr.:

3 faze:

para+2 kapljevite faze

sastava: x_B=0,30 i x_B=0,80



Pri 298 K npr.: 2 kapljevite faze

sastava: x_B=0,20 i x_B=0,90

Nemješljive kapljevine

Ukupni tlak para:

$$p = p_A + p_B \approx p_A^* + p_B^*$$

Smjesa vrije na temperaturi nižoj od vrelišta čistih komponenata (vrenje započinje kad ukupni tlak para dostigne vanjski tlak (1 atm))

Destilacija tvari s visokim vrelištem

Destilacija s vodenom parom -sniženje vrelišta teško hlapivih tvari

OSNOVE FAZNIH RAVNOTEŽA TROKOMPONENTNIH SUSTAVA

4 varijable: p,T, x_A, x_B

$x_C = 1 - x_A - x_B$

Grafički prikaz ??

Reduciramo broj varijabli:

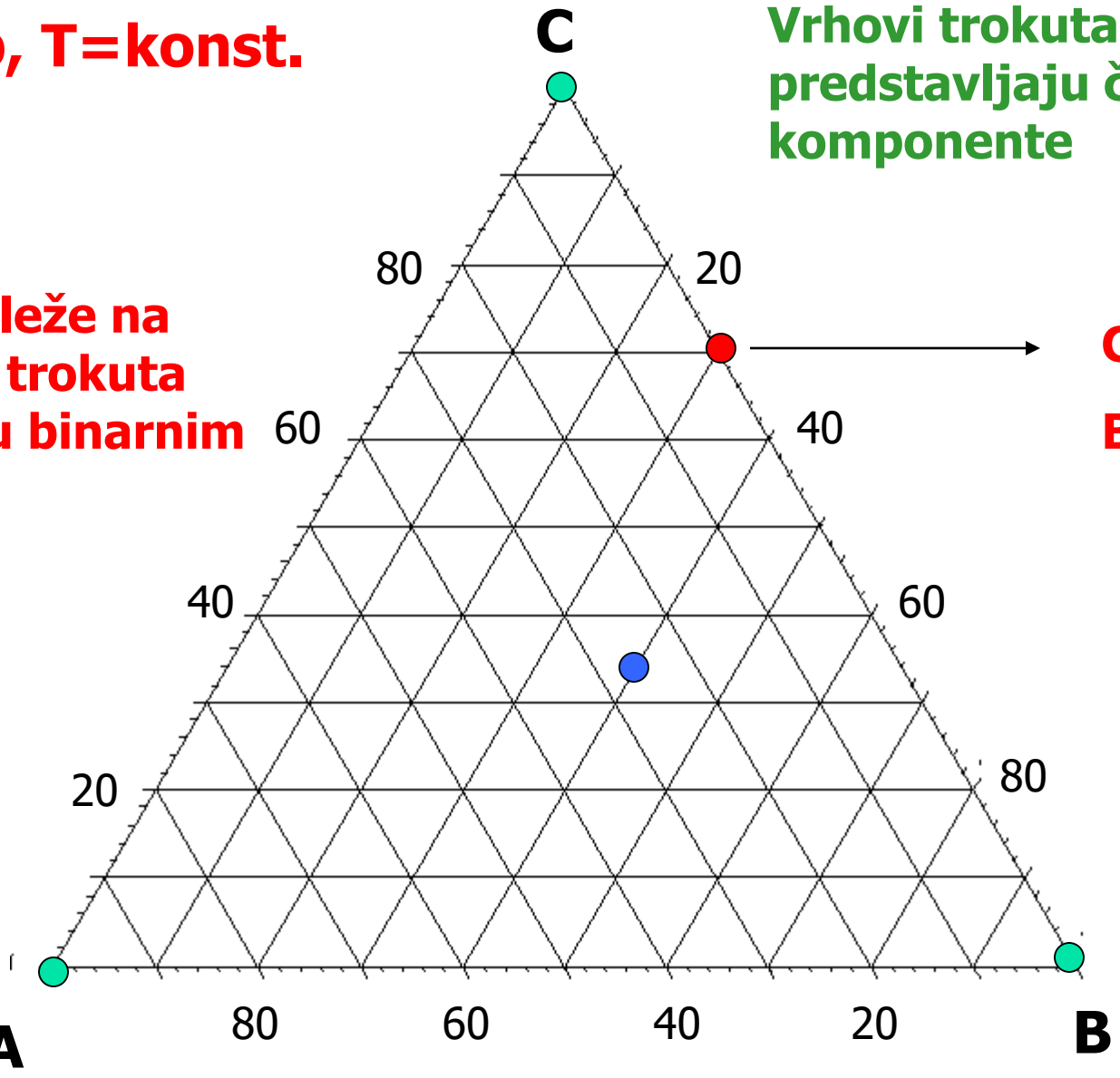
dvije varijable npr. p i T držimo konstantnim

Sastav sustava (izražen masenim ili molarnim razlomcima svih triju komponenata) prikazuje se istostraničnim trokutom

p, T=konst.

Vrhovi trokuta: A, B i C predstavljaju čiste komponente

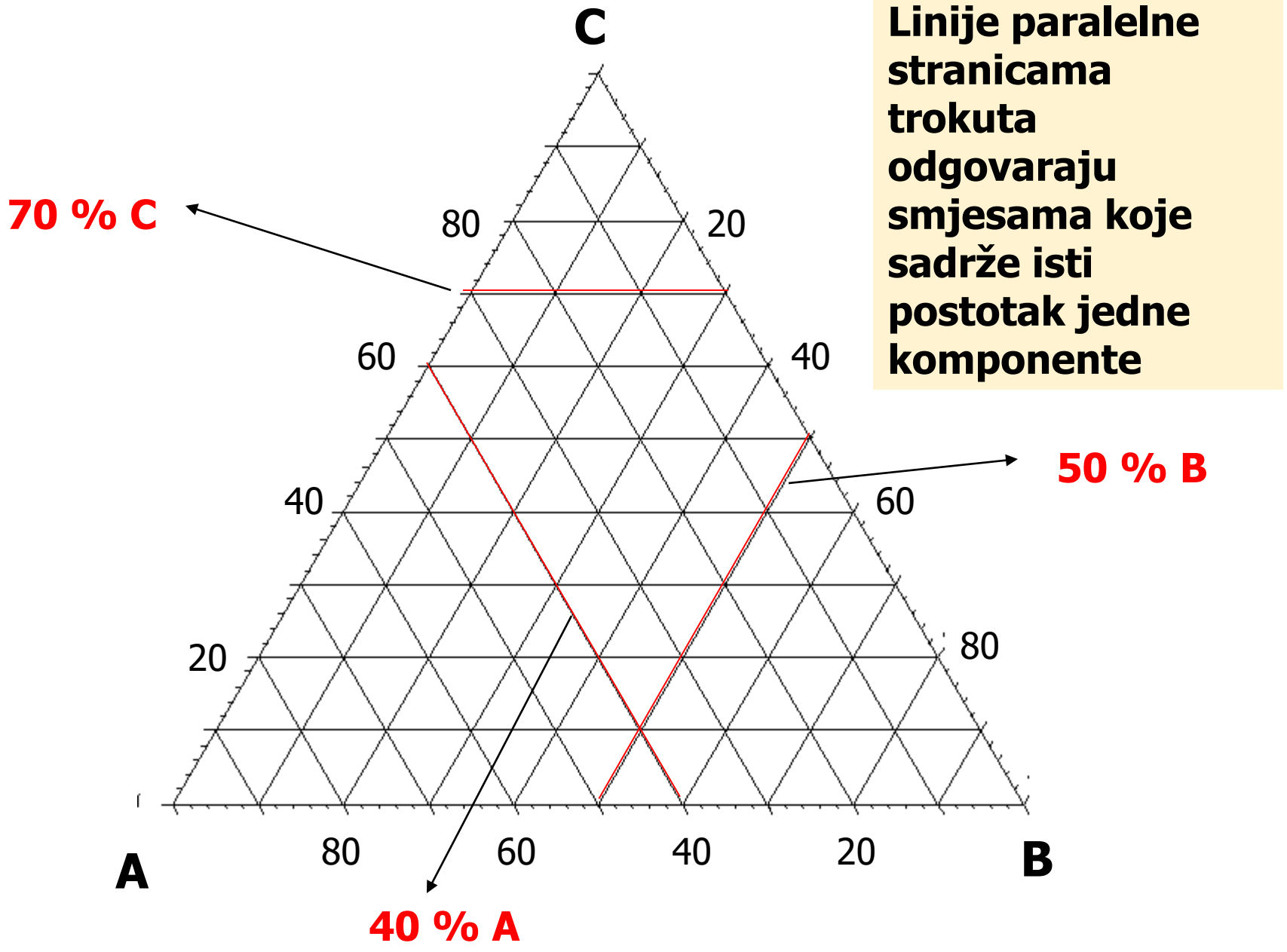
Točke koje leže na stranicama trokuta odgovaraju binarnim smjesama



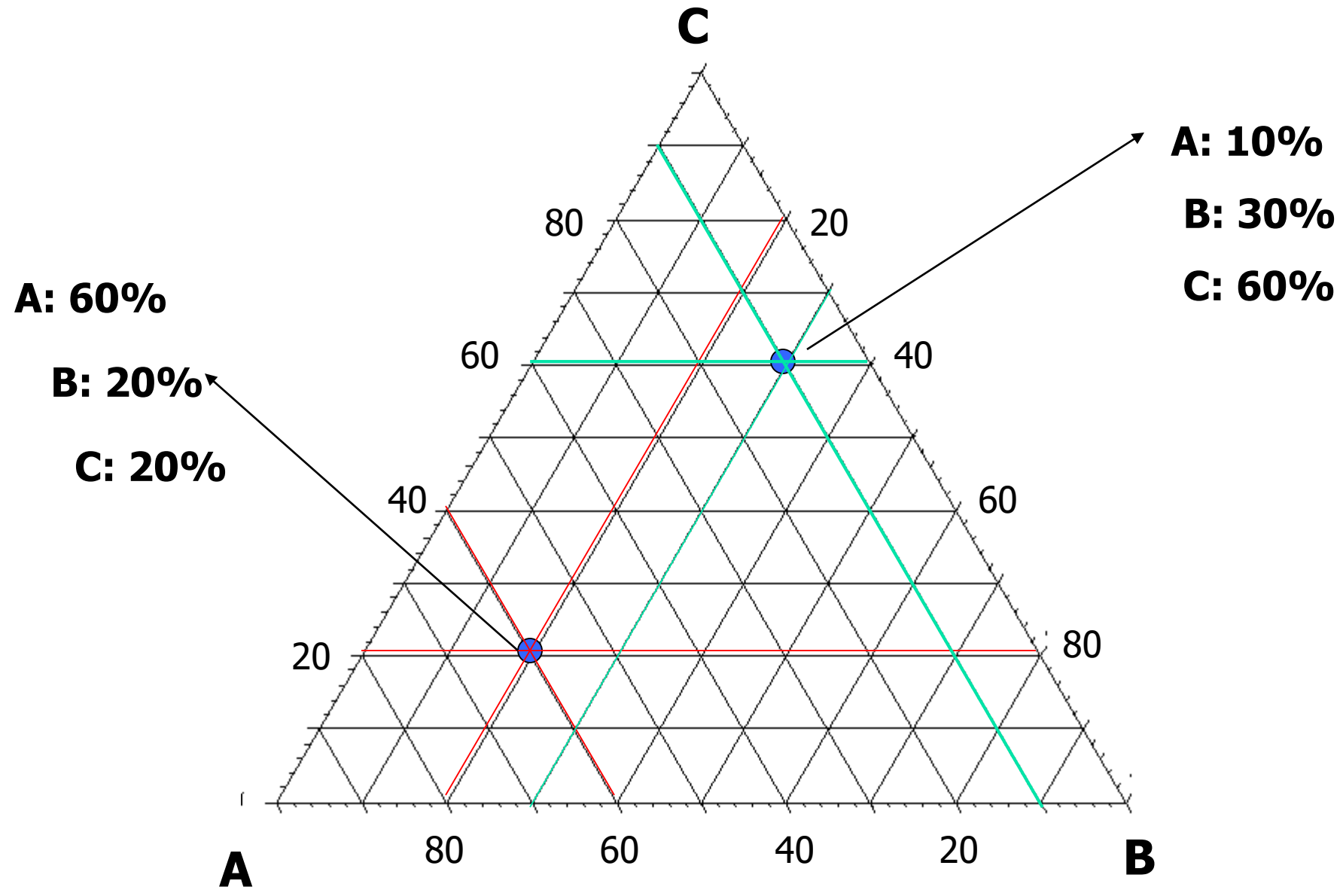
C: 70 %

B: 30 %

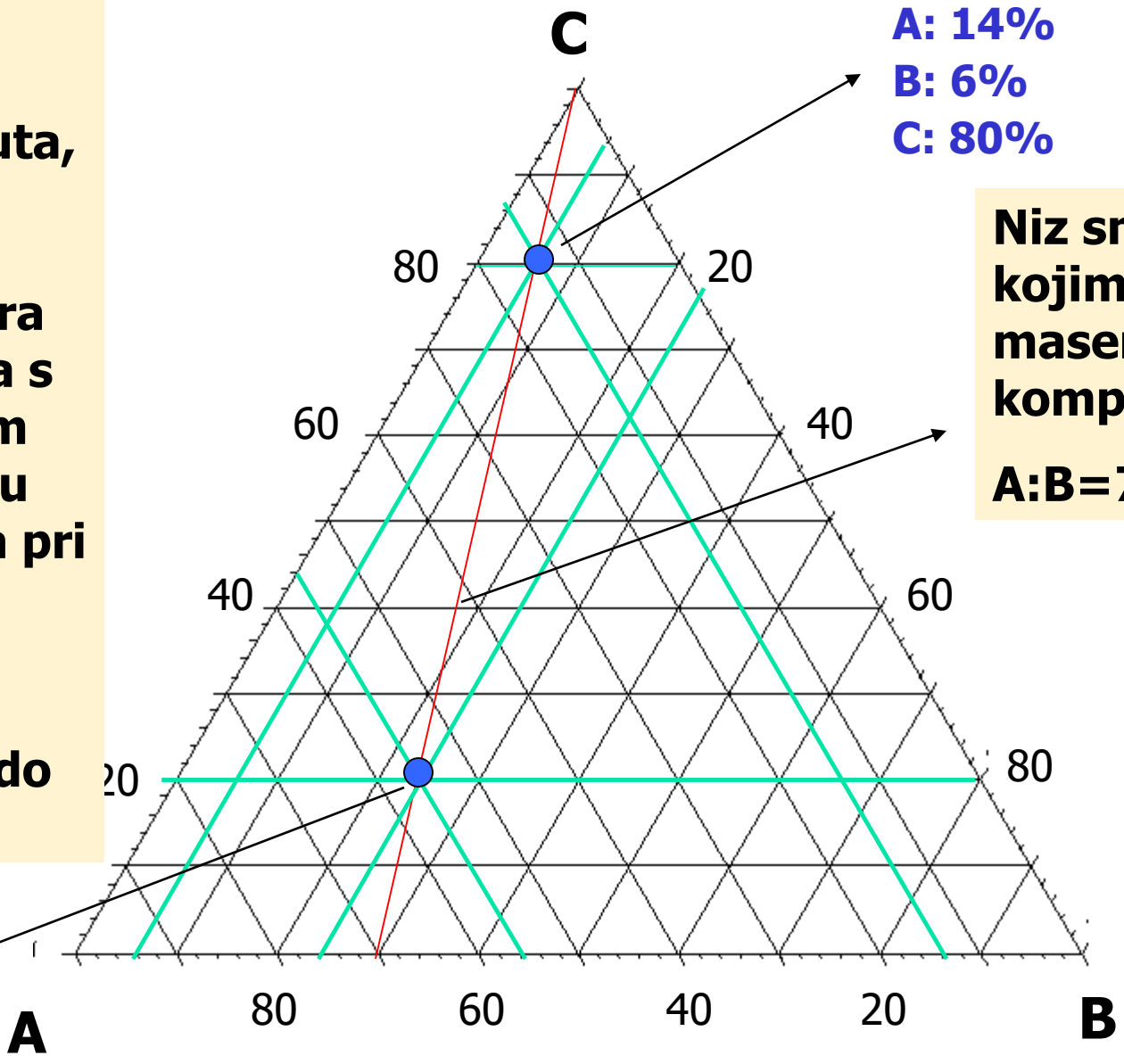
Svaka točka unutar trokuta odgovara ternarnom sustavu



Linije paralelne stranicama trokuta odgovaraju smjesama koje sadrže isti postotak jedne komponente


C
A
B
80
60
40
20
A: 10%
B: 30%
C: 60%
A: 60%
B: 20%
C: 20%

Spojnica između jednog vrha i suprotne stranice trokuta, nacrtana pod bilo kojim kutem, definira sastav smjesa s istim masenim omjerom dviju komponenata pri čemu se udio treće komponente mijenja od 0 do 100 %



A: 14%
B: 6%
C: 80%

Niz smjesa u kojima je maseni omjer komponenata

A:B=7:3

A: 56%
B: 24%
C: 20%

Trokomponentni sustav: 3 kapljevine

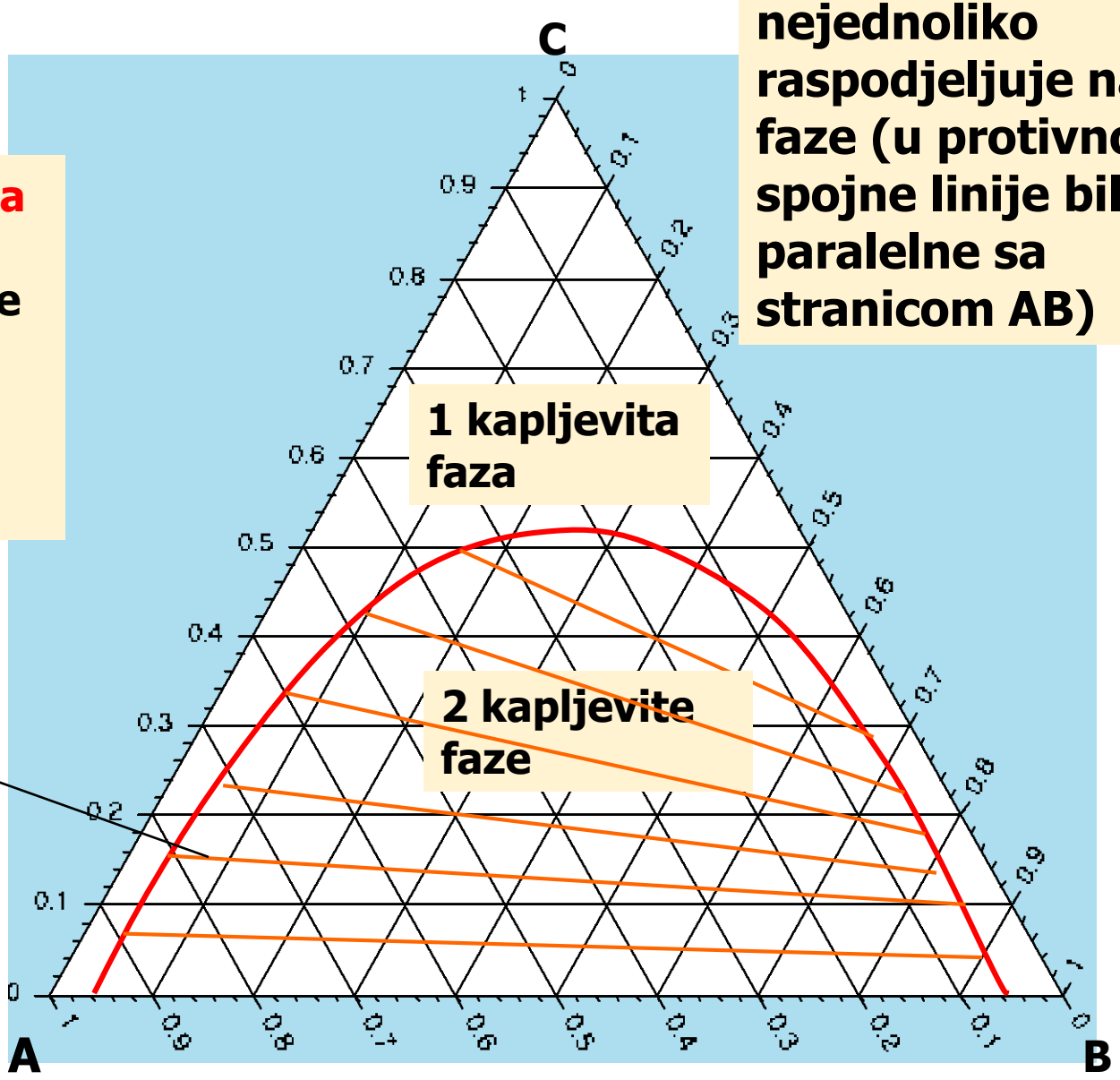
Pretpostavka:

2 para kapljevina se potpuno miješaju

3. par-ograničena topljivost (mješljivost)

Komponenta C se nejednoliko raspodjeljuje na obj faze (u protivnom spojne linije bile bi paralelne sa stranicom AB)

Binodalna krivulja konstruira se iz parova točaka koje su određene sastavom dviju koegzistentnih ternarnih otopina

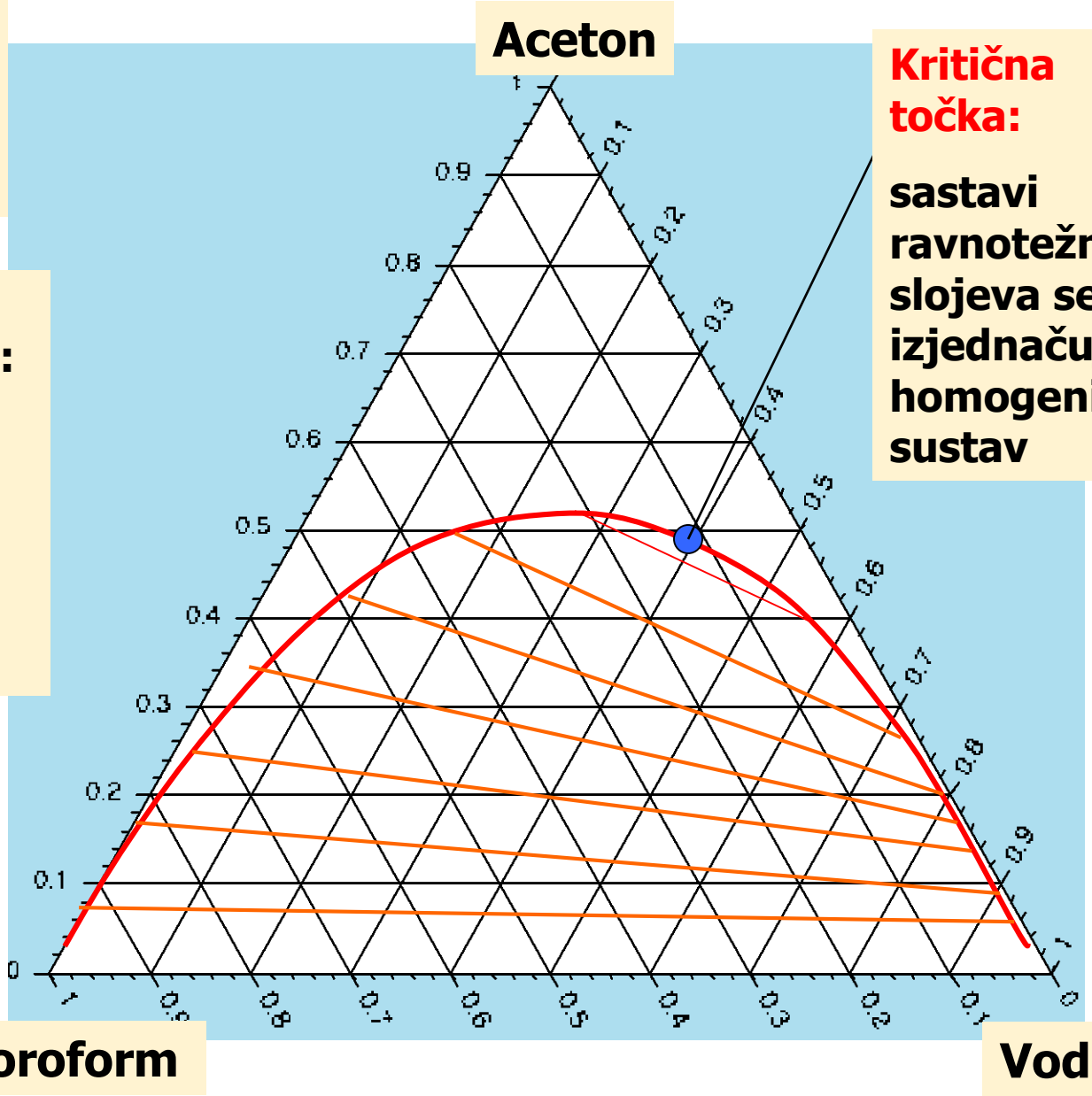


Spojna linija- pokazuje sastav faza u ravnoteži

Aceton je potpuno mješljiv s vodom i kloroformom.

Dodatkom acetona dvofaznom sustavu: voda-kloroform raste njihova međusobna mješljivost –sustav može postati homogena otopina

Koncentracija acetona je veća u sloju bogatijem na kloroformu



Uvjet ravnoteže:

$$d\overline{G}^{I}_{m,A} = d\overline{G}^{II}_{m,A}$$

$$\overline{V}^{I}_{m,A}dp - \overline{S}^{I}_{m,A}dT + RTd\ln a^{I}_{A} =$$

$$= \overline{V}^{II}_{m,A}dp - \overline{S}^{II}_{m,A}dT + RTd\ln a^{II}_{A}$$

p= konst, dp=0

T= konst, dT=0

$$RTd\ln a^{I}_{A} = RTd\ln a^{II}_{A}$$

$$d \ln a_A^I = d \ln a_A^{II}$$

$$d \ln a_A^I - d \ln a_A^{II} = 0$$

$$d \ln \frac{a_A^I}{a_A^{II}} = 0$$

$$\ln \frac{a_A^I}{a_A^{II}} = konst.$$

NERNST-OV ZAKON RAZDJELJENJA

$$\frac{a_A^I}{a_A^{II}} = k'$$

Kvocijent aktiviteta u jednoj i i u drugoj fazi je konstantan

Za razrijeđene otopine:

$$\frac{c_A^I}{c_A^{II}} = k$$

NERNST-OV ZAKON RAZDJELJENJA-teorijska osnova za proces ekstrakcije

Npr. ekstrakcija joda iz vodene otopine kloroformom

ekstrakcija octene kiseline iz kloroformne otopine vodom

