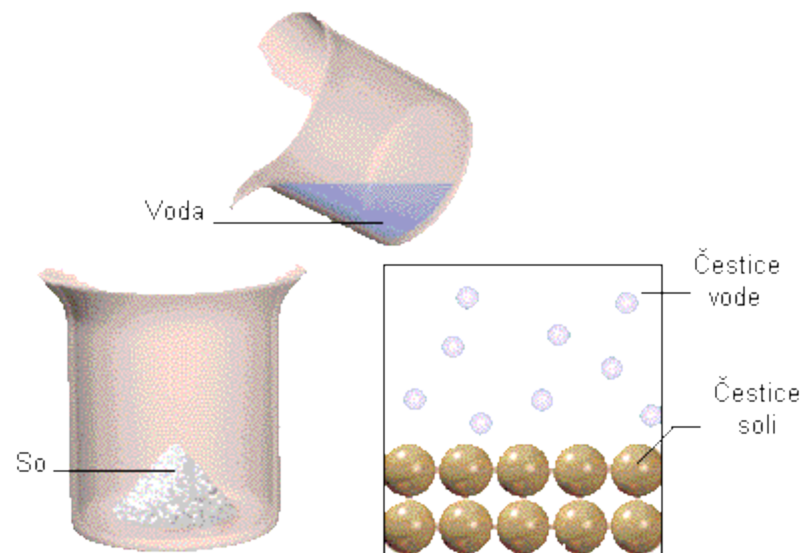


RASTVORI

Rastvor predstavlja homogenu smešu dve ili više komponenti.



Uslovna podela komponentata na *rastvorak* i *rastvarač*:

Rastvarač je komponenta koja ima isto agregatno stanje kao i dobijeni rastvor.

Rastvarač predstavlja komponentu ili više komponenti koje čine količinski ili zapreminski dominantnu fazu.

Rastvorak predstavlja jednu ili više komponenti bilo kog faznog stanja dispergovanih u jednoj ili više drugih komponentata koji čine količinski ili zapreminski dominantnu fazu.

PODELA RASTVORA

<i>Vrste rastvora</i> <i>u odnosu na dominantnu fazu: gasni, tečni i čvrsti rastvori</i>		<i>rastvorak</i>		
		<i>gas</i>	<i>tečno</i>	<i>čvrsto</i>
<i>rastvarač</i>	<i>gas</i>	Vazduh	Vodena para u vazduhu	Naftalen u vazduhu; Dim
	<i>tečno</i>	Ugljen dioksid u vodi; Kiseonik u vodi	Etanol u vodi; Ugljovodonici u nafti	Saharoza u vodi; Natrijum hlorid u vodi; Zlato u živi
	<i>čvrsto</i>	Vodonik u metalima, npr. platini	Heksan u parafinskom vosku; Živa u zlatu	Metalne legure

Vrste rastvora u odnosu na vrstu i veličinu čestica rastvorka:

Pravi rastvori

- rastvorak u rastvaraču dispergovan u obliku molekula, atoma ili jona
- čestice rastvorka reda veličine 0,1-1 nm
- rastvori su homogeni, monofazni

Koloidni rastvori

- Rastvorak dispergovan u rastvaraču u obliku agregacija ili skupina molekula, atoma ili jona, naelektrisanih graničnih površina agregacije reda veličine 1-100 nm

Suspenzije i emulzije

- čvrsta faza dispergovana u tečnosti (suspenzija) i tečnost dispergovana u tečnosti (emulzija) u obliku agregacija molekula, atoma ili jona
- agregacije reda veličine veće od 100 nm

Grube disperzije

- rastvor dispergovan u obliku agregacija molekula, atoma ili jona uočljive golim okom

IDEALNI TEČNI RASTVORI

Binarni tečni idealni rastvor

$$f = c - p + 2 = 2 - p + 2 = 4 - p$$

Idealni rastvori – rastvori kod kojih su međumolekulske interakcije približno iste između molekula u čistom stanju kao i u smeši.

$$F_{AA} = F_{BB} = F_{AB}$$

Idealne rastvore grade komponente koje imaju slična svojstva: molekuli slične veličine, strukture, molarne mase, bliskih polarnosti, unutrašnjeg i kritičnog pritiska.

Obrazovanje idealnih rastvora nije praćeno ni promenom zapremine ni nekim toplotnim efektom.

$$\Delta_{mix} V = 0 \quad \text{i} \quad \Delta_{mix} H = 0$$

Primer: izotopi i izotopna jedinjenja (osim vodonika i helijuma), izomerna jedinjenja, optički antipodi, n-heksan i n-heptan, etilbromid i etiljodid, n-butilhlorid i n-butilbromid i sl.

$$P_i = x_{i(l)} P_i^*$$

$$P_A = x_{A(l)} P_A^*$$

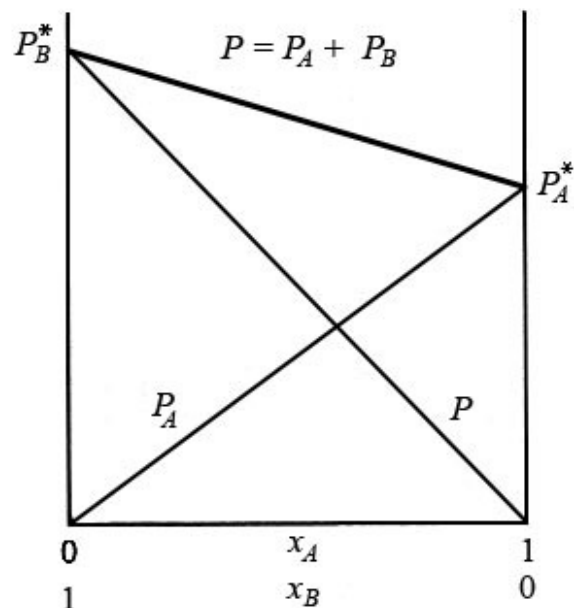
$$P_B = x_{B(l)} P_B^*$$

Raulov zakon: Napon pare i-te komponente P_i jednak je proizvodu molskog udela komponente x_i u rastvoru i napona pare P_i^* čiste komponente.

DIJAGRAM NAPONA PARE IDEALNOG RASTVORA

Stanje ravnoteže između pare i tečnosti pri konstantnoj temperaturi

Dalton-ov zakon: Ukupni pritisak pare iznad rastvora je suma napona para pojedinih komponenata.



$$p = \sum_i p_i, \quad i = 1, 2, \dots$$

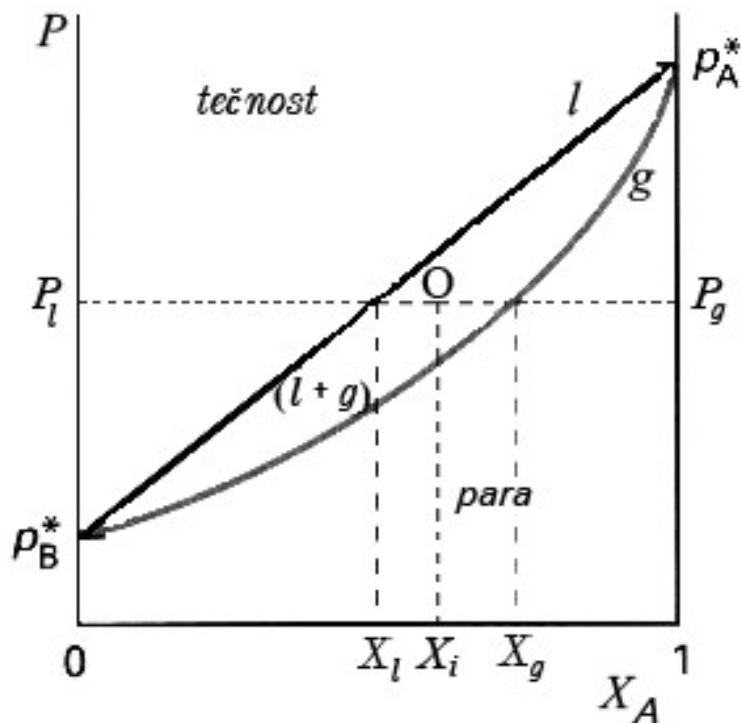
Binarni sistem:

$$p = p_A + p_B$$

$$P = x_{A,l} P_A^* + x_{B,l} P_B^* = x_{A,l} P_A^* + (1 - x_{A,l}) P_B^*$$

Dijagram napona pare dvokomponentnog idealnog rastvora P ; pritisci (ukupan P i parcijalni P_A i P_B) predstavljeni su u odnosu na molarni udeo komponenata A i B u rastvoru (x_A i x_B).

$$P = P_B^* + (P_A^* - P_B^*) x_{A(l)} = P_l$$



Dijagram napona pare P_l i P_g (krive l i g) idealnog rastvora u funkciji sastava rastvora x_l i sastava pare x_g , koja je u ravnoteži sa rastvorom. $(l + g)$ označava oblast u kojoj su tečna i parna faza u ravnoteži

$$P_A = x_{A(g)}P; \quad P_B = x_{B(g)}P$$

$$P_A = x_{A(l)}P_A^* \quad ; \quad P_B = x_{B(l)}P_B^*$$

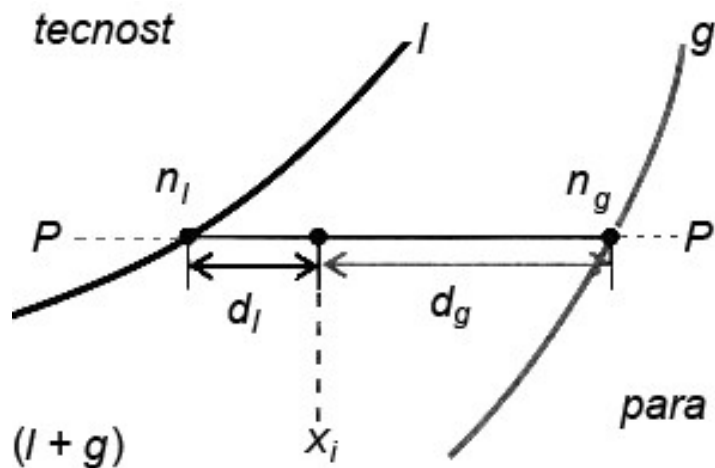
$$x_{A(g)} = \frac{P_A}{P_A + P_B} = \frac{x_{A(l)}P_A^*}{x_{A(l)}P_A^* + x_{B(l)}P_B^*} = \frac{x_{A(l)}P_A^*}{P_B^* + x_{A(l)}(P_A^* - P_B^*)}$$

$$x_{A(l)} = \frac{x_{A(g)}P_B^*}{P_A^* - x_{A(g)}(P_A^* - P_B^*)}$$

Napon pare iznad rastvora $P = P_g$ u odnosu na sastav pare:

$$P = \frac{P_A^*P_B^*}{P_A^* - x_{A(g)}(P_A^* - P_B^*)} = P_g$$

PRAVILO POLUGE



Sistem sastava x_i pri naponu pare P_i
 tečna faza sastava x_l
 gasna faza sastava x_g

Položaj tačke određen pravilom poluge:

$$n_l d_l = n_g d_g$$

Pravilo poluge

*Prikaz dela P - x_A fazne oblasti binarne
 smeše sa naznačenim veličinama koje
 figurišu u jednačini pravila poluge*

n_g - količine gasne faze

n_l - količina tečne faze

d_l - rastojanje od tačke x_l do tačke x_i za dato P (P_l ili P_g)

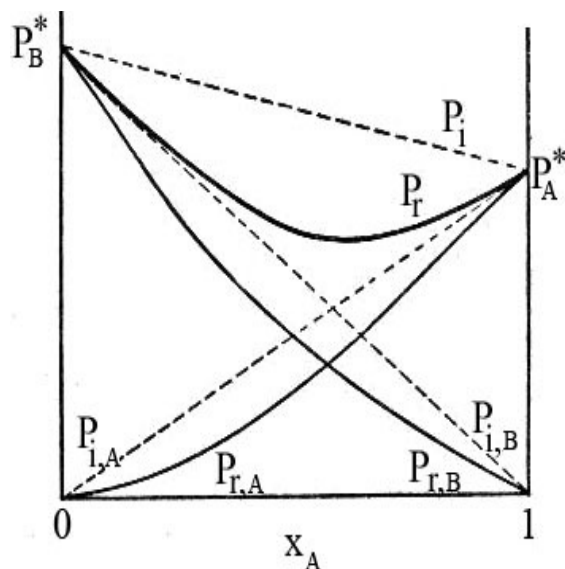
d_g - rastojanje od tačke x_i do tačke x_g za dato P (P_l ili P_g)

NEIDEALNI TEČNI RASTVORI

Neidealni rastvori – rastvori kod kojih se međumolekulske sile između konstituenata u rastvoru znatno razlikuju od onih kada su u čistom stanju.

$$F_{AA} \neq F_{BB} \neq F_{AB}$$

Neidealne rastvore grade komponente koje se znatno razlikuju po svojim fizičkim i hemijskim osobinama kao što su unutrašnji pritisak, dužina ugljovodoničnog lanca, polarnost, intenzitet Van der Waals-ovih sila, dipolna dejstva, uticaj vodoničnih veza.



Dijagram napona para idealnog rastvora $P_i = P_{i,A} + P_{i,B}$ i realnih rastvora $P_r = P_{r,A} + P_{r,B}$. Slučaj kada dolazi do **negativnog odstupanja od Raouloovog zakona**. $P_{i,A}$ i $P_{i,B}$ parcijalni pritisci idealnog gasa A i B, a $P_{r,A}$ i $P_{r,B}$ realnih gasova A i B.

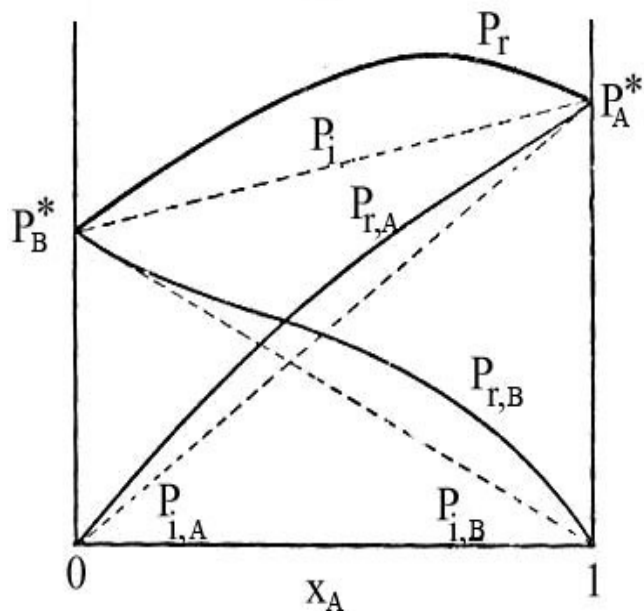
Negativno odstupanje od Raoulovog zakona (napon pare manji od očekivanog) se javlja kada je:

$$F_{AA} < F_{AB} > F_{BB}$$

$$\Delta_{mix} V < 0 \text{ i } \Delta_{mix} H < 0$$

Primer:

- piridin – mravlja, sirćetna ili propionska kiselina
- smeše halometana, npr. hloroforma sa kiseoničnim ili azotnim jedinjenjem npr. keton, etar, ester ili amin
- lako isparljive kiseline, npr. halogenih, azotne ili perhlorne sa vodom



Pozitivno odstupanje od Raulovog zakona
(napon pare veći od očekivanog) se javlja kada je:

$$F_{AA} > F_{AB} < F_{BB}$$

$$\Delta_{mix} V > 0 \text{ i } \Delta_{mix} H > 0$$

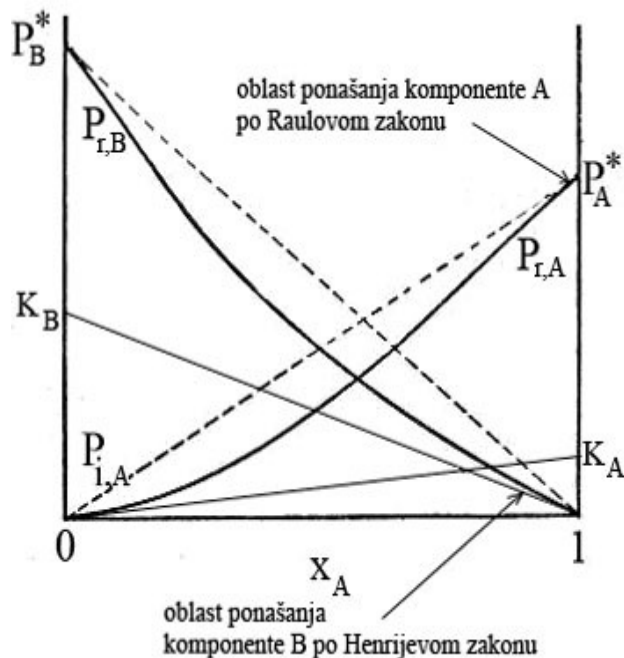
Primer:

- aceton – ugljendisulfid
- aceton - hloroform
- heptan – etilalkohol
- voda – primarni alkoholi

Dijagram napona para idealnog rastvora $P_i = P_{i,A} + P_{i,B}$ i realnih rastvora $P_r = P_{r,A} + P_{r,B}$.
Slučaj kada dolazi do **pozitivnog odstupanja od Rauloovog zakona**. $P_{i,A}$ i $P_{i,B}$ parcijalni pritisci idealnog gasa A i B, a $P_{r,A}$ i $P_{r,B}$ realnih gasova A i B.

IDEALNI RAZBLAŽENI TEČNI RASTVORI

- Veliko (beskonačno) razblaženja komponente B
- Ponašanje komponente A praktično isto kao u slučaju idealnih rastvora (Raulov zakon).



*Prikaz vrednosti konstanti
proporcionalnosti K_A i K_B u slučaju
rastvorka čije ponašanje ima negativno
odstupanje od Raulovog zakona*

$$P_A = x_A P_A^*$$

p_A – napon pare komponente A u rastvoru

x_A – parcijalni udeo komponente A u rastvoru

P_A^* – napon pare čiste komponente A

$$P_B = x_B K_B$$

Henry-ev zakon

p_B – napon pare komponente B u rastvoru

x_B – parcijalni udeo komponente B u rastvoru

K_B – Henrijeva konstanta (dimenzije pritiska)

K_B - presek tangente, povučene na krivoj napona pare rastvora iz tačke beskonačnog razblaženja rastvorka ($x_B \rightarrow 0$), sa ordinatom napona pare čistog rastvorka ($x_B = 1$)

OSOBINE RASTVORA

Aditivna osobina je ona osobina koja za dati sistem predstavlja zbir odgovarajućih osobina konsituenata.

Primer: masa, molarna zapremina

Konstitutivna osobina je ona osobina koja u prvom redu zavisi od rasporeda atoma i molekula, a u manjoj meri od njihove prirode i broja.

Primer: tačka ključanja

Koligativna osobina je ona osobina koja zavisi uglavnom od broja molekula, a ne od njihove prirode.

Primer: zapremina gasa na stalnoj temperaturi i pritisku

KOLIGATIVNE OSOBINE RAZBLAŽENIH RASTVORA

Pravi rastvor – jednofazni sistem od dve ili više komponenti u kome su hemijske vrste koje ga sačinjavaju dispergovane do veličine molekula.

Koligativne osobine – osobine razblaženih rastvora koje zavise samo od broja čestica u sistemu, a ne i od njihove prirode.

To su:

- Sniženje napona pare rastvora u odnosu na čist rastvarač
- Povišenje tačke ključanja rastvora u odnosu na čist rastvarač
- Sniženje tačke ključanja rastvora u odnosu na čist rastvarač
- Osmoza

Pretpostavlja se da je:

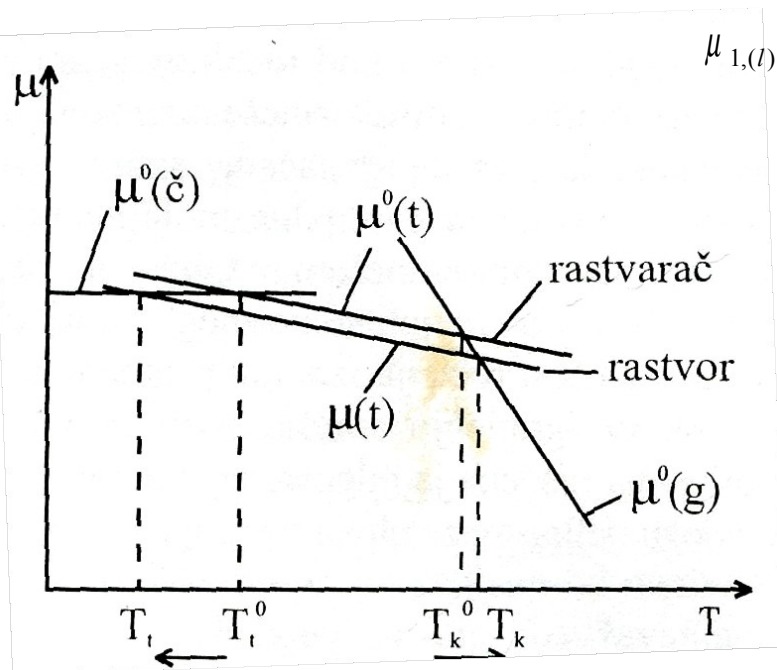
- rastvorak neisparljiv, tj. ne učestvuje u gasnoj fazi
- rastvorak ne gradi čvrsti rastvor sa rastvaračem
- količina rastvorka je mnogo manja od količine rastvarača, tj. rastvor je razblažen
- rastvorak ne menja svoj hemijski oblik pri rastvaranju, tj. ne reaguje hemijski sa rastvaračem, ne asosuje niti disosuje pri rastvaranju.

TERMODINAMIČKA INTERPRETACIJA KOLIGATIVNIH OSOBINA

Hemijski potencijal čistog rastvarača: $\mu_{1,(l)}^* = \mu_{1,(l)}^0$ $\mu_{1,(l)}^0$ - standardni hemijski potencijal rastvaraca
 x_1 - molski udeo rastvaraca u rastvoru

Hemijski potencijal rastvarača u rastvoru:

$$\mu_{1,(l)} = \mu_{1,(l)}^0 + RT \ln x_1$$



$$x_1 < 1 \Rightarrow \ln x_1 < 0 \Rightarrow \mu_{1,(l)} < \mu_{1,(l)}^0$$

$\mu_{1,(s)}$ i $\mu_{1,(g)}$ nezavisni od prisustva rastvorka

Promena entropije prilikom rastvaranja
i njen uticaj na napon pare, tačku
ključanja i tačku mržnjenja.

*Zavisnost hemijskog potencijala rastvarača i rastvora
od temperature pri standardnom pritisku*

SNÍŽENJE NAPONA PARE

Raoult: Relativno sníženje napona pare jednako je molskoj frakciji rastvorene supstance x_2 ako je rastvorena samo jedna supstanca odnosno sumi molskih frakcija svih supstanci rastvorenih u rastvaraču u slučaju da je veći broj supstancija rastvoreno u istom rastvaraču (nezavisno od prirode rastvarača).

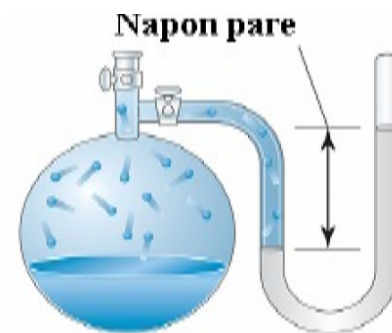
$$\frac{p^0 - p}{p^0} = x_2$$

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = 1 - x_1$$

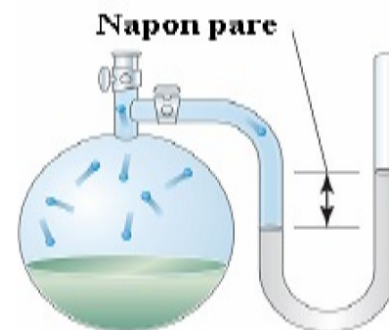
$$p^0 - p = p^0 - x_1 p^0$$

$$p = p^0 x_1$$

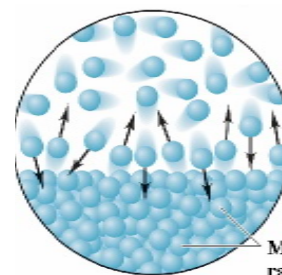
U razblaženom rastvoru napon pare isparljivog rastvarača p srazmeran je koncentraciji rastvarača u rastvoru izraženoj u molskim frakcijama x_1 , pri čemu je konstanta proporcionalnosti jednaka naponu pare čistog rastvarača p^0 .



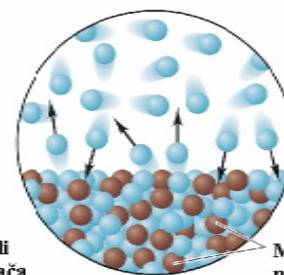
Čist rastvarač



Rastvor



Molekuli rastvarača



Molekuli neisparljive rastvorne supstance

Primena pojave sniženja napona pare za određivanje molarne mase rastvorene supstance

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{m_2 M_1}{m_1 M_2}$$

Metode merenja sniženja napona pare rastvarača:

Primer: $c = 0.1 \text{ M}$

$$x_{\text{rastvorka}} = 0.018$$

$$T = 25^\circ\text{C}$$

$$p^0 = 23.76 \text{ mm Hg}$$

$$p^0 - p = p^0 \cdot x_2 = 23.76 \text{ mm Hg} \cdot 0.018 = 0.4277 \text{ mm Hg}$$

- statički metod (barometarska cev)
- diferencijalni metod
- dinamički metod
- transpiracioni metod
- metod tačke rose
- izopiestički metod

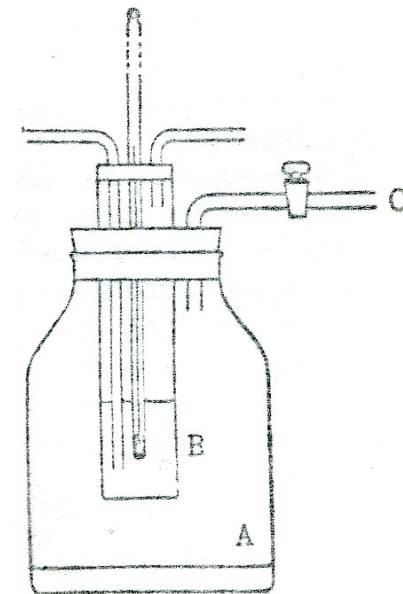
Dinamički metod

Temperatura tečnosti, čistog rastvarača ili rastvora, održava se konstantnom, a pritisak podesi na onu vrednost kada tečnost počne da ključa; taj pritisak jednak je traženom naponu pare na datoj temperaturi.

Izvori grešaka kod dinamičkog metoda:

- pregrevanje
- promena koncentracije rastvora usled isparavanja

Transpiracioni metod ili metod zasićenja gasom



*Napon pare metodom tačke
rose*

Metod tačke rose

Pri hlađenju pare pri konstantom pritisku, formiranje tečnosti počinje na onoj temperaturi, za koju dati pritisak predstavlja pritisak zasićenja, tj. napon pare.

Izopiastički metod

Ako se dva suda, koja sadrže različite supstancije u istom rastvaraču, stave jedan pored drugog u zatvorenom prostoru, para će destilovati iz rastvora sa većim naponom pare i kondenzovaće u rastvoru koji ima niži napon pare sve dok se ne postigne ravnoteža kada oba rastvora imaju iste napone pare, tj. kada su izopiastički.

Tada se određuju koncentracije rastvora.

Za jednu od supstancija uzima se kalijum hlorid ili manitol za čije rastvore su poznati naponi pare pri različitim koncentracijama. Time se zna i napon pare rastvora druge supstancije.

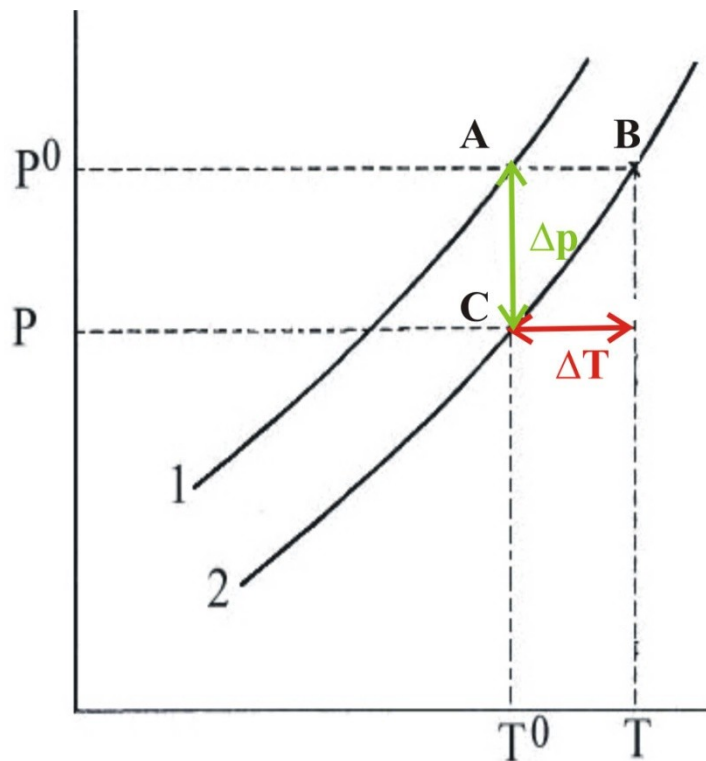
Nedostatak izopiastičkog metoda:

- sporost postizanja ravnoteže

Posledice sniženja napona pare rastvarača u rastvoru u odnosu na napon pare čistog rastvarača:

- Povišenje tačke ključanja rastvora u odnosu na tačku ključanja čistog rastvarača
- Sniženje tačke mržnjenja rastvora u odnosu na tačku mržnjenja čistog rastvarača

POVIŠENJE TAČKE KLJUČANJA



Tačka ključanja - temperatura na kojoj je izjednačen napon pare sa spoljašnjim pritiskom.

Povišenje tačke ključanja rastvora u odnosu na tačku ključanja čistog rastvarača srazmerno je molalitetu rastvora:

$$\Delta T = K_e m_{2(l)}$$

K_e - ebulioskopska konstanta

Koegzistentne krive čistog rastvarača 1 i rastvora 2.

POVIŠENJE TAČKE KLJUČANJA – izvođenje (prilog)

Razblažen tečan rastvor u izotermalnoj ravnoteži sa parnom fazom čistog rastvarača.

$$\mu_{1,(g)}^0 = \mu_{1,(l)}^0 + RT \ln x_1$$

$$\ln(1 - x_2) = \frac{\mu_{1,(g)}^0 - \mu_{1,(l)}^0}{RT}$$

$$x_1 = 1 - x_2$$

$$\mu_{1,(g)}^0 - \mu_{1,(l)}^0 = \Delta G_{isp,m}$$

$$\ln(1 - x_2) = \frac{\Delta G_{isp,m}}{RT}$$

$$\Delta G_{isp,m} = \Delta H_{isp,m} - T \Delta S_{isp,m}$$

$$\ln(1 - x_2) = \frac{\Delta H_{isp,m}}{RT_k} - \frac{\Delta S_{isp,m}}{R} \quad (A)$$

za čist rastvarac $x_2 = 0$

$$\ln 1 = 0 = \frac{\Delta H_{isp,m}}{RT_k^0} - \frac{\Delta S_{isp,m}}{R} \quad (B)$$

$$\Delta_{isp} S = \frac{\Delta_{isp} H}{T_k^0}$$

$$\ln(1 - x_2) = - \frac{\Delta H_{isp,m}}{R} \left(\frac{1}{T_k^0} - \frac{1}{T_k} \right) \quad (A) - (B)$$

za razblažen rastvor $x_2 \ll 1 \Rightarrow \ln(1 - x_2) \approx -x_2$

$$x_2 = \frac{\Delta H_{isp,m}}{R} \left(\frac{1}{T_k^0} - \frac{1}{T_k} \right)$$

Klauzijus-Klapejronove jednačina:
$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H}{RT_{bul}^2}$$

Za razblazene rastvore $x_2 \ll 1 \Rightarrow \Delta_{vap} H = L_{isp,m}$

$$\int_{p^0}^p d \ln p = \frac{L_{isp,m}}{R} \int_{T^0}^T \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{p}{p^0} = - \frac{L_{isp,m}}{R} \left(\frac{1}{T_k^0} - \frac{1}{T_k} \right)$$

Raulov zakon za rastvarac: $p / p^0 = x_1 = 1 - x_2$

$$\ln(1 - x_2) = - \frac{L_{m,i}}{R} \left(\frac{T_k - T_k^0}{T_k \cdot T_k^0} \right)$$

za razblazen rastvor $T_k^0 \approx T_k \Rightarrow T_k \cdot T_k^0 \approx (T_k^0)^2$
i $x_2 \ll 1 \Rightarrow \ln(1 - x_2) \approx -x_2$

$$x_2 = \frac{L_{isp,m}}{R} \cdot \frac{\Delta T_k}{(T_k^0)^2}$$

$$\Delta T_k = \frac{R(T_k^0)^2}{L_{isp,m}} \cdot x_2$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{m_2 M_1}{M_2 m_1}$$

$$\Delta T_k = \frac{R(T_k^0)^2}{L_{isp,m}} \cdot \frac{m_2 M_1}{M_2 m_1}$$

Broj molova rastvaraca u 1000 g rastvaraca : $n_1 = 1000 / M_1$

Molalnost rastvora $m = n_2 / 1000 = m_2 / 1000 M_2$

$$\Delta T_k = \frac{R(T_k^0)^2}{L_{isp,m}} \cdot \frac{n_2}{1000} M_1 = \frac{R(T_k^0)^2 M_1}{L_{isp,m}} \cdot m$$

$$K_e = \frac{R(T_k^0)^2}{L_{isp,m}} M_1$$

K_e – ebullioskopska konstanta predstavlja povišenje tačke ključanja rastvora jednomolalne koncentracije.

- zavisi samo od osobina rastvarača

ΔT_k – zavisi samo od količine rastvorene supstance

- nezavisno od prirode rastvorene supstance

Ebulioskopija – metoda određivanja molekulske mase rastvorka na osnovu povišenja tačke ključanja

$$M_2 = K_e \frac{1000 \cdot w_2}{\Delta T \cdot w_1} = K_e \frac{1000 \cdot w_2}{\Delta T \cdot V_1 \cdot \rho_1} = K'_e \frac{1000 \cdot w_2}{\Delta T \cdot V_1}$$

➤ *Beckmanov metod*

➤ *Landsbergerov metod*

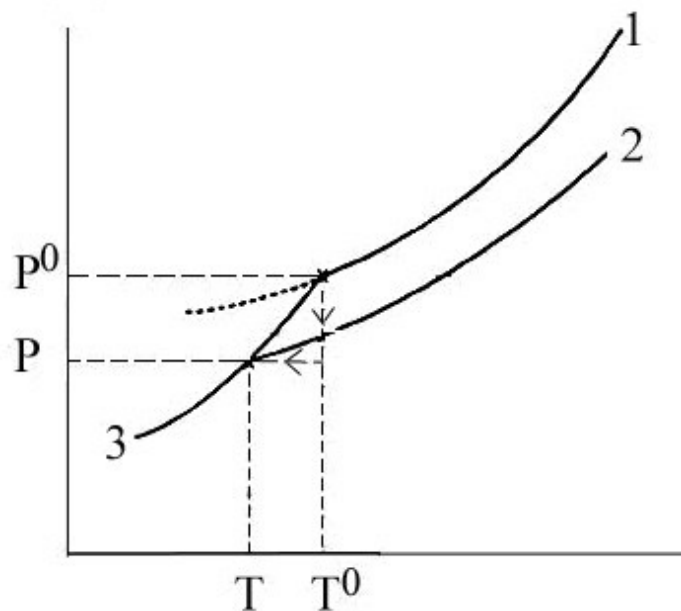
$$M_2 = K_e \frac{1000 \cdot w_2}{\Delta T \cdot w_1} = K_e \frac{1000 \cdot w_2}{\Delta T \cdot V_1 \cdot \rho_1} = K'_e \frac{1000 \cdot w_2}{\Delta T \cdot V_1}$$

<i>rastvarač</i>	<i>K'_e</i>	<i>rastvarač</i>	<i>K'_e</i>
Voda	0.54	Benzin	3.27
Aceton	2.23	Hloroform	2.60
Etil alkohol	1.58	Etil etar	3.03

➤ *Kotrellov metod*

➤ *Opšta usavršavanja metoda*

SNIŽENJE TAČKE MRŽNJENJA



Sniženje tačke mržnjenja rastvora u odnosu na tačku mržnjenja čistog rastvarača srazmerno je molalitetu rastvora:

$$\Delta T = K_b m_{B(l)}$$

K_b – krioskopska konstanta

Watson, 1771

Blagden, 1778 (Blagdenov zakon)

Raoult

Beckman – precizno eksperimentalno merenje sniženja tačke mržnjenja

Grafički prikaz napona pare čiste tečne faze (1) i čiste čvrste faze (3) rastvarača A i binarnog rastvora (2) u okolini trojne tačke

SNIŽENJE TAČKE MRŽNJENJA – izvođenje (prilog)

Razblažen tečan rastvor u izotermalnoj ravnoteži sa čvrstom fazom čistog rastvarača.

Hemijski potencijal rastvarača molskog udela $x_{A(l)}$ u rastvoru:

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^* + RT \ln x_{A(l)}$$

$$\mu_{A(s)} = \mu_{A(s)}^* + RT \ln x_{A(s)} = \mu_{A(s)}^*$$

$$\ln x_{A(l)} = \frac{\mu_{A(s)}^* - \mu_{A(l)}^*}{RT} = - \frac{\Delta_{fus} G_A}{RT}$$

$\Delta_{fus} G_A$ - Gibsova funkcija topljenja rastvarača na temperaturi T

$L_A = \Delta_{fus} H_A$ - latentna toplota toljenja

$$\Delta_{fus} G_A = L_A - T \Delta_{fus} S_A$$

$$\Delta_{fus} S_A = \frac{\Delta_{fus} H}{T_A^0} = \frac{L_A}{T_A^0}$$

$$\Delta_{fus} G_A = L_A - T \frac{L_A}{T_A^0} = L_A \left(1 - \frac{T}{T_A^0} \right)$$

$$\ln x_{A(l)} = - \frac{L_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A^0} \right) = - \frac{L_A}{R} \left(\frac{T_A^0 - T}{T T_A^0} \right) = - \frac{L_A}{R} \frac{\Delta T}{T T_A^0}$$

Za razblažen rastvor $T \approx T_A \Rightarrow T \cdot T_A \approx (T_A)^2$

$$\ln(1 - x_{B(l)}) = - \frac{L_A \Delta T}{R(T_A^0)^2}$$

Za razblazen rastvor $\ln(1 - x_{B(l)}) \approx - x_{B(l)}$

$$\Delta T = \frac{R(T_A^0)^2}{L_A} x_B$$

$$x_B = \frac{m_B}{\frac{1}{M_A} + m_B} = m_B M_A$$

$$\Delta T = \frac{R(T_A^0)^2 M_A m_B}{L_A} = K_b m_B$$

$$\text{Za } T = T_{m,\text{rastvora}} \Rightarrow p^s = p_1$$

$$L_{top,m} = L_{sub,m} - L_{isp,m}$$

$$\frac{d \ln p^s}{dT} = \frac{L_{sub,m}}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln p^l}{dT} = \frac{L_{isp,m}}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln(p^s / p^l)}{dT} = \frac{L_{sub,m} - L_{isp,m}}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln(p_1 / p^l)}{dT} = \frac{L_{top,m}}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln x_1}{dT} = \frac{L_{top,m}}{RT^2}$$

$$\int_{x_1}^1 d \ln x_1 = \frac{L_{top,m}}{R} \int_{T_m}^{T_m^0} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln x_1 = - \frac{L_{top,m}}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} \right)$$

$$\Delta T_m = \frac{R(T_m^0)^2}{L_{top,m}} \cdot M_1 m = K_b m$$

$$K_b = \frac{R(T_m^0)^2}{L_{top,m}} \cdot M_1 = \frac{R(T_m^0)^2}{l_{top}}$$

p^s - napon pare čvrstog rastvarača

$L_{sub,m}$ – molarna toplota sublimacije čvrstog rastvarača

p^l - napon pare prehladene tečnosti, tj. Rastvarača

$L_{isp,m}$ – molarna toplota isparavanja rastvarača

p_1 – napon pare rastvora (odnosno napon pare rastvarača nad rastvorom)

$L_{top,m}$ – molarna latentna toplota topljenja

Aproksimacije uvedene prilikom izvođenja izraza za sniženje tačke mržnjenja:

- para (iznad čvrste kao i iznad tečne faze) se ponaša po zakonima idealnog gasnog stanja
- zapremina pare je mnogo veća od zapremine čvrste, odnosno tečne faze
- za rastvarač važi Raulov zakon
- latentna toplota toljenja švrstog rastvarača je konstantna, odnosno ne zavisi od temperature
- $\ln(1 - x_1) \approx -x_2$
- $T_m^0 \cdot T_m \approx (T_m^0)^2$
- rastvorak je neisparljiv
- rastvorak nije asosovan ni disosovan u rastvoru i ne gradi jedinjenja sa rastvaračem
- samo rastvarač se isdvaja kao čvrsta faza

Eksperimentalni rezultati pokazali:

- da je sniženje tačke mržnjenja rastvora u odnosu na tačku mržnjenja čistog rastvarača zaista srazmerno molalitetu rastvora
- slaganje eksperimentalno i teorijski određenih vrednosti za ebulioskopsku konstantu i nezavisnot od prirode rastvorene supstance

KRIOSKOPIJA

Određivanje molekulskih masa

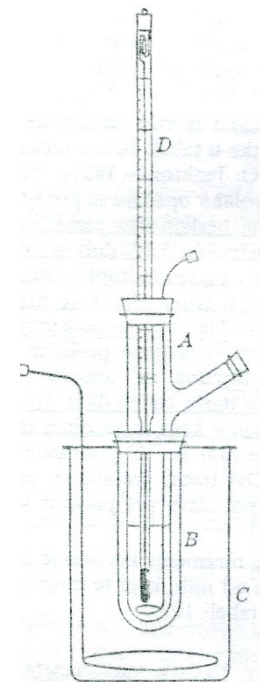
$$M_2 = K_b \cdot \frac{1000 \cdot w_2}{\Delta T \cdot w_1}$$

Ne važi za:

- koncentrovane rastvore
- u slučajevima kada se izdvaja čvrst rastvor, npr. rastvor joda u benzolu

Eksperimentalni postupak

- Beckmanov metod
- Metod ravnoteže
- Rastov metod



Beckman-ova aparatura za određivanje tačke mržnjenja

Još neki primeri primene sniženja tačke mržnjenja rastvora u odnosu na čist rastvarač:

Dejstvo antifriza

Najčešće korišćeni antifriz: glikol sa vodom

$T_{\text{ključanja glikola}}$: 197°C , $T_{\text{mržnjenja glikola}}$: -17.4°C

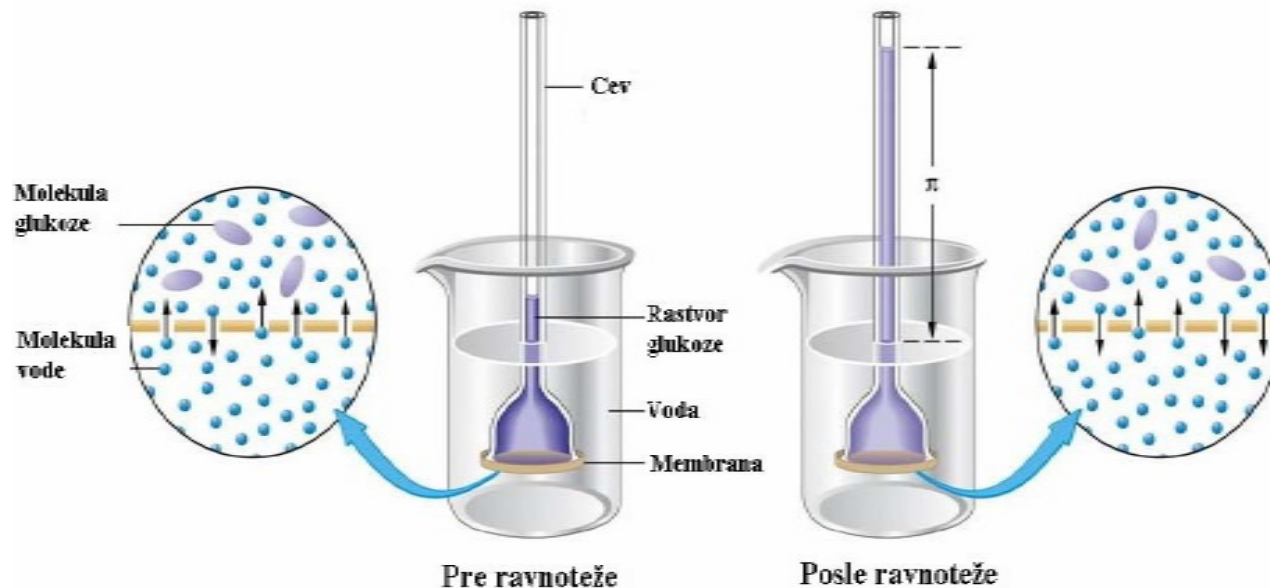
$T_{\text{ključanja glikol:voda smeše 1:1}}$: -36°C

Prirodni antifriz: glicerol sa vodom u krvi riba i insekata u polarnim predelima

OSMOZA

Osmoza je pojava spontanog prelaska rastvarača kroz polupropustljivu membranu u rastvor, ili generalno prolaz rastvarača iz razblaženijeg u koncentrovaniji rastvor kada su rastvori razdvojeni polupropustljivom membranom.

Osmotski pritisak je pritisak kojim treba delovati na rastvor da bi se sprečio prolazak rastvarača u rastvor kroz polupropustljivu membranu.



Nollet, 1748 – prolaz rastvarača kroz membranu životinjskog porekla

Dutrochet – endosmoza i egzoosmoza

TEORIJE OSMOTSKOG PRITISKA

- Teorija bombardovanja
- Teorija napona pare
- Teorija molekulskog filtra ili sita
- Teorija rastvorljivosti
- Teorija kapilare

POLUPROPUSTLJIVE MEMBRANE

Polupropustljiva membrana – bilo koja faza koja razdvaja dva rastvora različitih koncentracija, dozvoljavajući protok čistog rastvarača, a zadržavajući rastvorenu supstanciju.

Idealno polupropustljive membrane ne postoje!

- ☐ čvrste (bakar (II) cijanoferat)
- ☐ tečne (fenol za vodene rastvore)
- ☐ gasovite (difuzija lakoisparljivog rastvarača u gasnoj fazi)

Prirodne polupropustljive membrane: zidovi biljnih i životinjskih ćelija, zidovi bakterija, krvni sudovi, različite opne, bešike i biljna tkiva.

- ☐ Različit stepen permeabilnosti, debljine (reda nm) i različitih veličina pora (reda 10 nm)
- ☐ Propustljive za: vodu, ugljen dioksid, kiseonik, azot, kao i amino kiseline i glukozu
- ☐ Npropustljive za proteine i polisaharide
- ☐ Spor prolaz neorganskih soli i disaharida

Sintetičke polupropustljive membrane:

celofanske (celuloza), poliestarske (poliestarki polietilen), jonoizmenjivačke

Primena: • za dijalizu • kao ultrafilteri • kao ambalažni materijal

PRIMENA OSMOTSKOG PRITISKA

Određivanje relativnih molekulskih masa makromolekula (proteina i sintetičkih polimera)

$$\Pi = c_M RT \{1 + B[c_M] + \dots\} \quad B[c_M] - \text{osmotski virijelni koeficijent}$$

za razblazen rastvor $c_m = \frac{n_B}{V} = \frac{c_m}{M_2}$ c_M - molarna koncentracija

$$\frac{\Pi}{c_m RT} = \frac{1}{M_2} \quad c_m - \text{masena koncentracija}$$

$$\frac{\Pi}{c_m RT} = f(c_m)$$

Reversna osmoza – pojava prelaska rastvarača iz rastvora u čist rastvarač pod dejstvom visokog pritiska.

Desalinacija morske vode (celuloza – acetat ili šuplja najlonska vlakna)

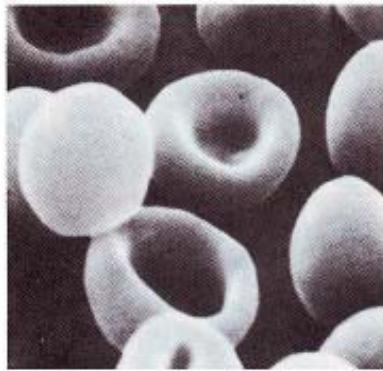
Dijaliza – transport kroz membranu propustljivu za male jone i molekule, a nepropustljivu za velike molekule ili koloidne čestice.

Hipertonični, hipotonični i izotonični rastvori

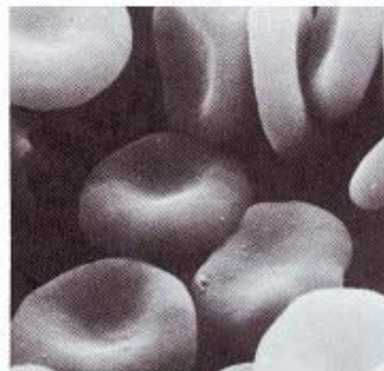
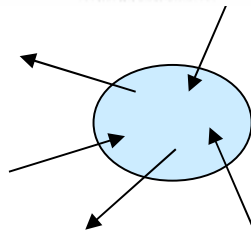
Hipertonični rastvor sadrži *višu* koncentraciju rastvorka u poređenju sa drugim rastvorom (npr. ćelijskom citoplazmom). Kada se ćelija nađe u hipertoničnom rastvoru, voda difunduje iz ćelije i sama ćelija se smežura.

Hipotonični rastvor sadrži *manju* koncentraciju rastvorka u poređenju sa drugim rastvorom (npr. ćelijskom citoplazmom). Kada se ćelija nađe u hipotoničnom rastvoru, voda difunduje u ćeliju i sama ćelija bubri.

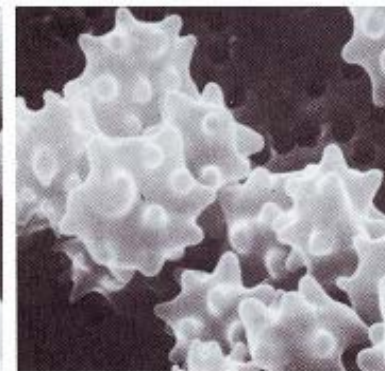
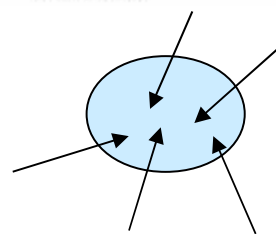
Izotonični rastvor sadrži *istu* koncentraciju rastvorka kao i drugi rastvor (npr. ćelijska citoplazma). Kada se ćelija nađe u izotoničnom rastvoru, voda difunduje u ćeliju i iz ćelije istom brzinom.



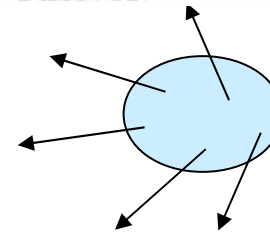
**Izotoničan
rastvor**



**Hipotoničan
rastvor**



**Hipertoničan
rastvor**



RASTVORLJIVOST

Rastvorljivost s je osobina rastvorka da obrazuje pravi rastvor tako da je količina rastvorka maksimalno moguća u datom rastvaraču na datoj temperaturi i pritisku.

✓ **neograničena rastvorljivost ($s \rightarrow \infty$)**

Komponente rastvora mogu da se mešaju u svim razmerama.

Primer: rastvor etil alkohola i vode.

✓ **delimična rastvorljivost rastvorka ($s \neq 0$)**

Nezasićeni, zasićeni i presićeni rastvori:

Rastvor maksimalno moguće se naziva *zasićeni rastvor*.

Rastvor manje koncentracije rastvorka od maksimalno moguće se naziva *nezasićen* rastvor.

Rastvor koji sadrži više rastvorene supstance nego zasićen rastvor se naziva *presićen* rastvor.

✓ **apsolutna nemešljivost komponenata ($s = 0$)**

Rastvorljivost s - količina rastvorka u gramima rastvorenog u sto grama rastvarača. Obeležava se razlomkom 1/100. Rastvorljivost se može izraziti i preko molskog udela rastvorka, molariteta, zapreminskih procenata, molaliteta .

Faktori koji utiču na rastvorljivost

- ✓ Vrsta rastvorene supstance i rastvarača
- ✓ Temperatura
- ✓ Pritisak

Eksperimentalno pravilo: ***SLIČNO SE RASTVARA U SLIČNOM***

Primer: Polarna supstanca u polarnom rastvaraču, natrijum hlorid u vodi

- ✓ Rastvorljivost čvrstih supstanci u tečnostima
- ✓ Rastvorljivost tečnosti u tečnostima
- ✓ Rastvorljivost gasova u tečnostima



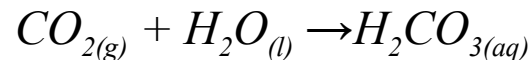
RASTVORLJIVOST GASOVA U TEČNOSTIMA

Rastvorljivost gasova u tečnostima zavisi od:

- ✓ Prirode gasa i rastvarača
- ✓ Temperature
- ✓ Pritiska gasa koji je u dodiru sa tečnošću

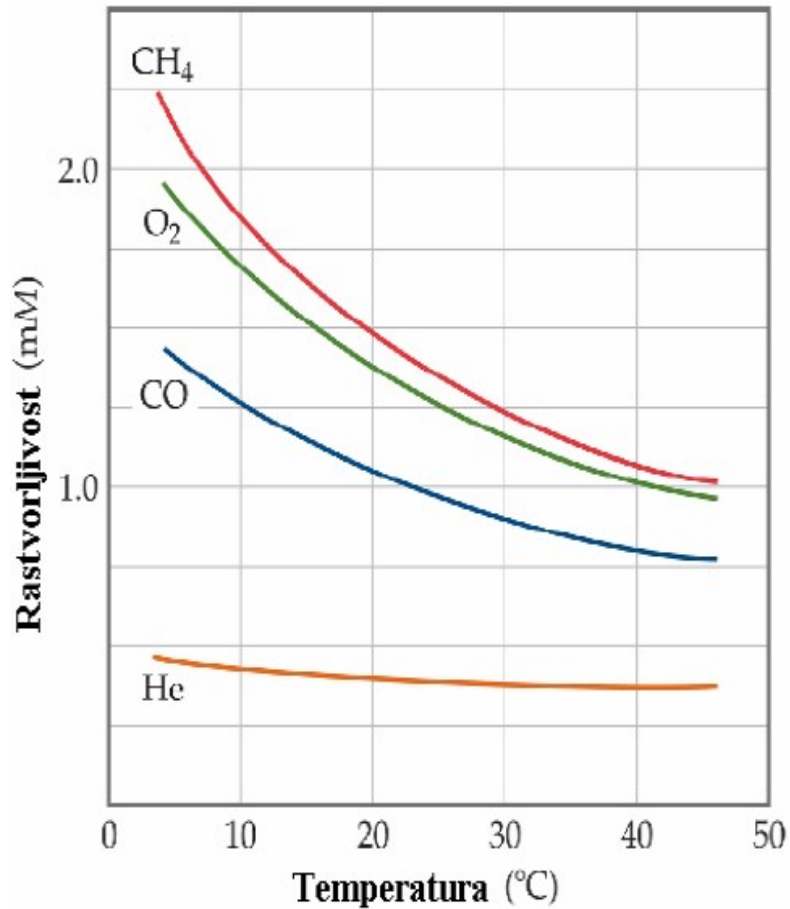
Uticaj prirode gasa na rastvorljivost raznih gasova u vodi

- ✓ Gasovi koji hemijski ne reaguju sa vodom slabo se u njoj rastvaraju (H_2 , O_2 , N_2 , CO , He)
- ✓ Gasovi koji se dobro rastvaraju u vodi sa njom reaguju hemijski (CO_2 , NH_3 , $HCl...$)



Uticaj temperature na rastvorljivost gasova u tečnostima

Rastvorljivost gasova u tečnosti je obrnuto srazmerna temperaturi. $S \sim 1/T$



Rastvorljivost gasova u vodi na raznim temperaturama
(dm³ gasa / dm³ vode)

Gas	Rastvorljivost pri temperaturi (°C)		
	0	20	40
N ₂	0,0236	0,0160	0,0125
O ₂	0,049	0,031	0,023
CO ₂	1,713	0,878	0,530
NH ₃	1300	710	508

Uticaj pritiska na rastvorljivost gasova u tečnostima

Za slabo rastvorne gasove rastvorljivost s_i gasa u određenom rastvaraču je proporcionalna naponu pare P_i (**Henri-Daltonov zakon**):

$$s_i = k_i P_i$$

k_i - koeficijent rastvorljivosti

Primer: rastvorljivost kiseonika u vodi na datoj temperaturi rastvora

$$x_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{m_{H_2O} + m_{O_2}} \approx \frac{m_{O_2}}{m_{H_2O}}$$

x – molski udeo

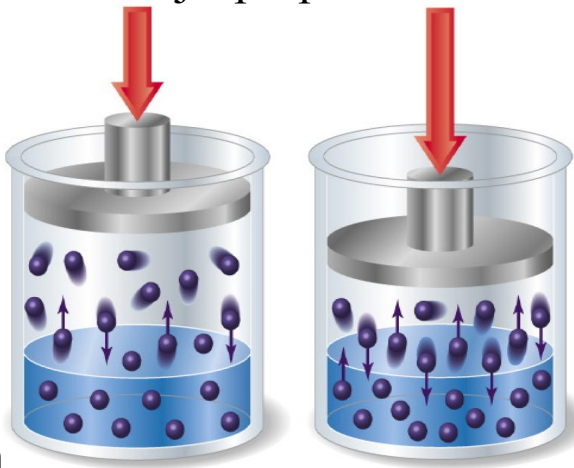
m - molalitet

Na osnovu Henrijevog zakona:

$$x_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{k_{O_2}}$$

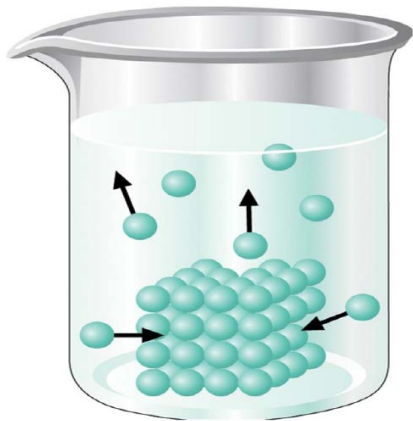
$$m_{O_2} = \frac{m_{H_2O}}{k_{O_2}} P_{O_2} = k'_{O_2} P_{O_2} = s_{O_2} \quad \text{mol/kg}$$

$$k'_{O_2} = \frac{m_{H_2O}}{k_{O_2}} \quad 40$$



RASTVORLJIVOST ČVRSTIH SUPSTANCIJA U TEČNOSTI

Rastvaranje čvrste supstancije u tečnom rastvaraču u kome disosuje na jone i gradi pravi rastvor



$$K_s = \frac{a_{M^+} \cdot a_{X^-}}{a_{MX}} = a_{M^+} \cdot a_{X^-}$$

$$a = \gamma_{\pm} \cdot \frac{m}{m^0}$$

$$K_s \approx \left(\frac{s}{m^0} \right)^2$$

$$s = m^0 \sqrt{K_s} \ ; \ s = \sqrt{K_s} \ \text{mol/kg}$$

K – termodinamička konstanta ravnoteže

a – aktivnost

$$a_{MX} = 1$$

γ_{\pm} – srednji koeficijent aktivnosti jona

m – molalitet

m^0 – molalitet u standardnom stanju, obično jedinične vrednosti

$$m^0 = 1 \ \text{mol/kg}$$

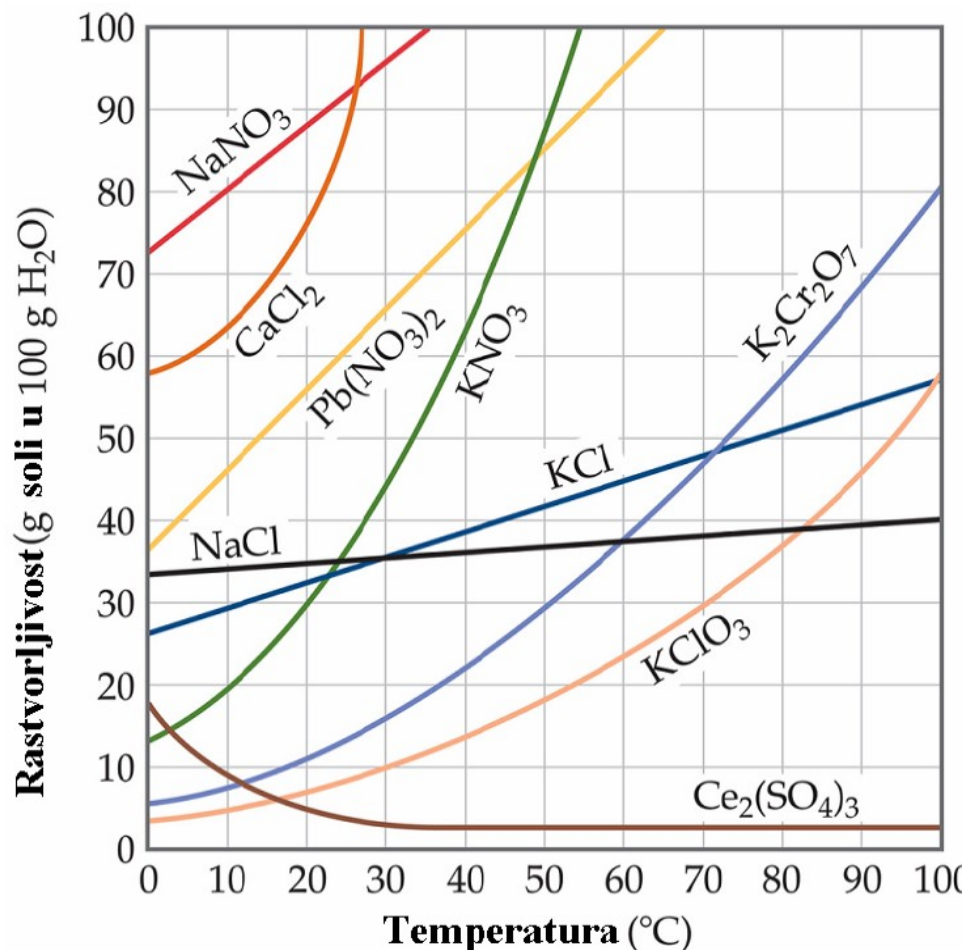
$\gamma_{\pm} \approx 1$ u razblaženim rastvorima

$$s = m$$

Konstanta rastvorljivosti zavisi od temperature pa je i rastvorljivost funkcija temperature. 41

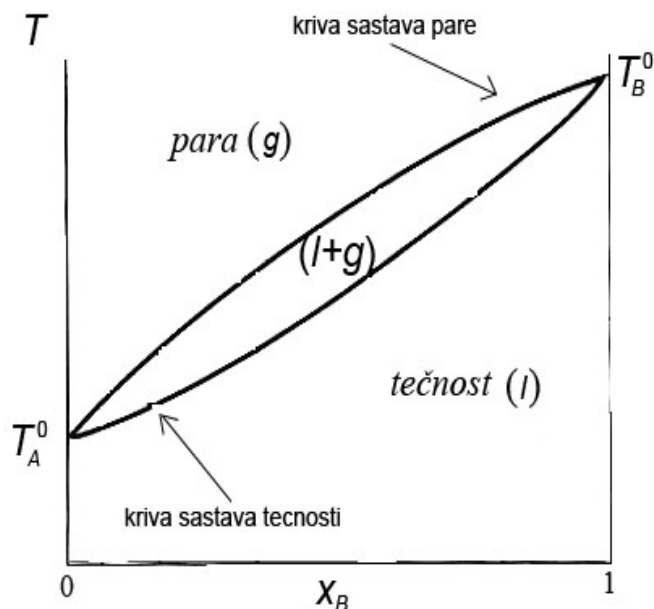
Uticaj temperature na rastvorljivost čvrstih supstanci u tečnostima

Rastvorljivost većine čvrstih supstanci u tečnostima raste sa porastom temperature, mada je u pojedinim slučajevima ova zavisnost složena.



Zavisnost rastvorljivosti s nekih čvrstih supstancija u vodi od temperature T pri atmosferskom pritisku.

FAZNI DIJAGRAM POTPUNO MEŠLJIVIH TEČNOSTI



Fazni dijagram u ravni temperatura ključanja-sastav binarnog idealnog rastvora. T_A^0 – tačka ključanja čiste supstancije A; T_B^0 – tačka ključanja čiste supstancije B. Sastav je prikazan u molskim udelima.

Rastvorljivost tečnosti u tečnosti (mešljivost tečnosti)

- ✓ Neograničeno mešljive tečnosti (voda - alkohol)
- ✓ Ograničeno (delimično) mešljive tečnosti (voda - fenol)
- ✓ Nemešljive tečnosti (voda - ulje)

Idealan binarni tečni rastvor

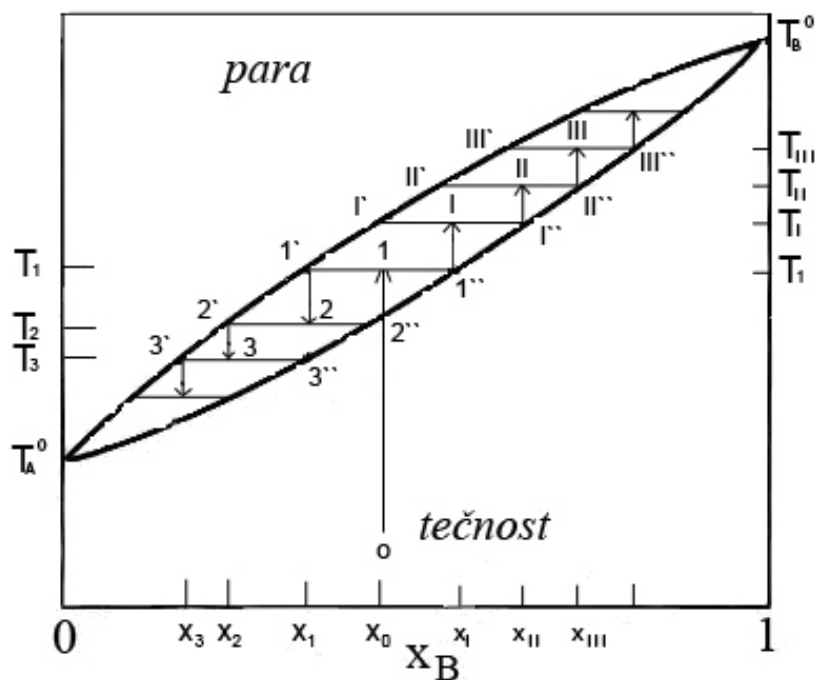
$$f = c - p + 2 = 2 - p + 2 = 4 - p$$

Za $p = 1$, $f = 3$ - maksimalan broj stepena slobode za idealan binarni tečni rastvor

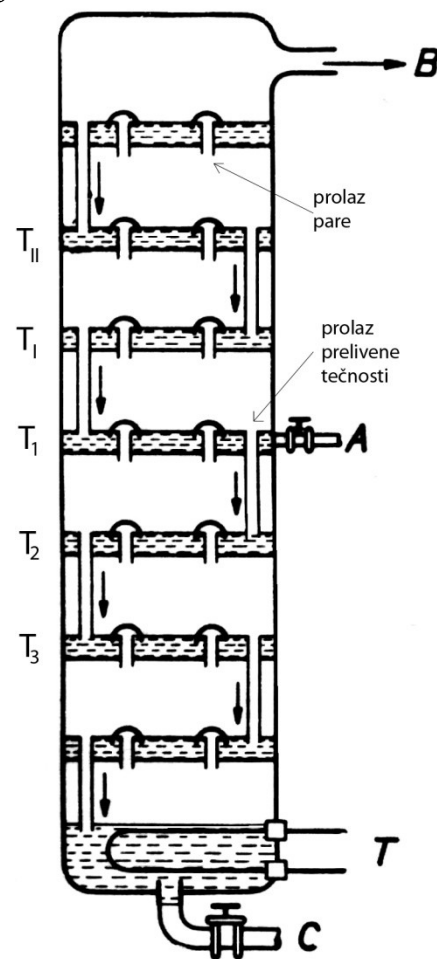
$$\text{Za } p = 2, \quad f = 2$$

FRAKCIONA DESTILACIJA POTPUNO MEŠLJIVIH TEČNOSTI

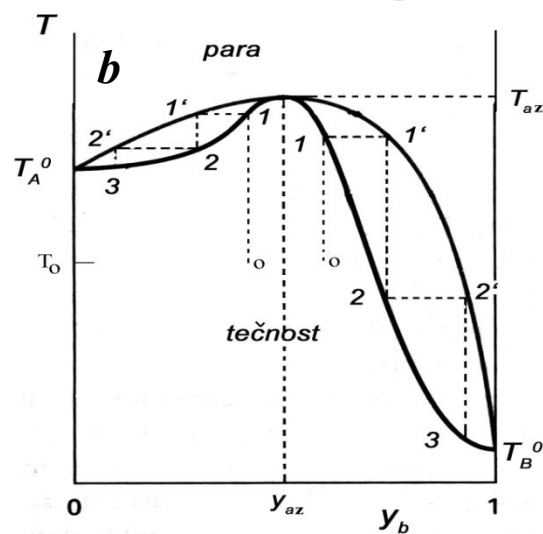
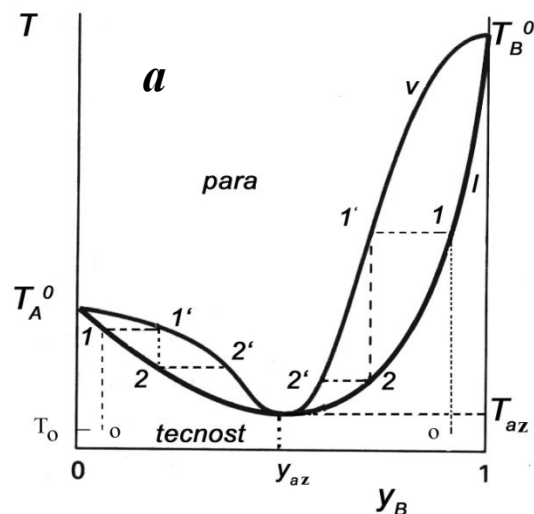
Frakciona destilacija je postupak razdvajanja komponenata smeše potpuno mešljivih tečnosti zasnovana na činjenici da se ključanjem rastvora stvara para po sastavu bogatija lakše isparljivom, dok se istovremeno zaostali rastvor koncentruje teže isparljivom komponentom.



Prikaz evolucije parne i tečne faze idealnog binarnog rastvora komponenata A i B pri frakcionoj destilaciji.



Azeotropna smeša je rastvor koji isparavanjem generiše paru istog sastava kao što je sastav rastvora.



(a) Minimalna tačka ključanja – javlja se kod rastvora koji pokazuju pozitivna odstupanja napona pare od Raulovog zakona, tj. rastvora čiji je napon pare veći od očekivanog. Tačka ključanja takvog rastvora se postiže na nižoj temperaturi u odnosu na idealan slučaj. Kriva zavisnosti tačke ključanja od sastava rastvora ima minimum i smeša ključa na nižoj temperaturi nego bilo koja komponenta.

Primer: voda i etanol ; minimum tačke ključanja na 78.2°C kada je molski udeo etanola 95.6%

(b) Maksimalna tačka ključanja – javlja se kod rastvora koji pokazuju negativna odstupanja napona pare od Raulovog zakona, tj. rastvora čiji je napon pare manji od očekivanog. Tačka ključanja takvog rastvora se postiže na višoj temperaturi u odnosu na idealan slučaj. Kriva zavisnosti tačke ključanja od sastava rastvora ima maksimum i smeša ključa na višoj temperaturi nego bilo koja komponenta.

Fazni dijagram azeotropnog rastvora koji ima (a) minimum i (b) maksimum; prikaz evolucije sastava pare pri frakcionoj destilaciji predstavljen je šematski isprekidanom linijom

BINARNI RASTVORI DELIMIČNO MEŠLJIVIH TEČNOSTI

✓ **Pravi rastvor** uz pojavu samo jedne faze.

✓ **Heterogeni (konjugovani)** rastvori uz pojavu dve faze.

Konjugovani rastvor čine faze određenog i konstantnog sastava na datoj temperaturi. One su zasićeni rastvori jedne komponente u drugoj i obrnuto.

Napon pare heterogenih rastvora mali i ima mali uticaj na ravnotežu tečno-tečno.

Parna faza se ne uzima u obzir pri razmatranju ravnoteže faza pa je broj faza za jedan manji od ukupnog broja (kondenzovani sistemi).

Maksimalan broj sepeni slobode

U oblasti postojanja jedne tečne faze: $f = 2 - 1 + 2 = 3$

Pri konstantnom pritisku: $f = 2 - 1 + 1 = 2$

U oblasti postojanja dve tečne faze: $f = 2 - 2 + 1 = 1$

Za $T = \text{const.}$ sastavi tečnih faza u ravnoteži automatski određeni. Promena udela komponenata u oblasti konjugovanih rastvora vodi samo promeni odnosa količina faza.

Oblast pravog rastvora: od $y = 0$ do $y = y_1$ i

od $y = y_2$ do $y = 1$

Oblast konjugovanih rastvora: od y_1 do y_2

Sastav faza konjugovanog rastvora je konstantan i određen je vrednostima y_1 i y_2 .

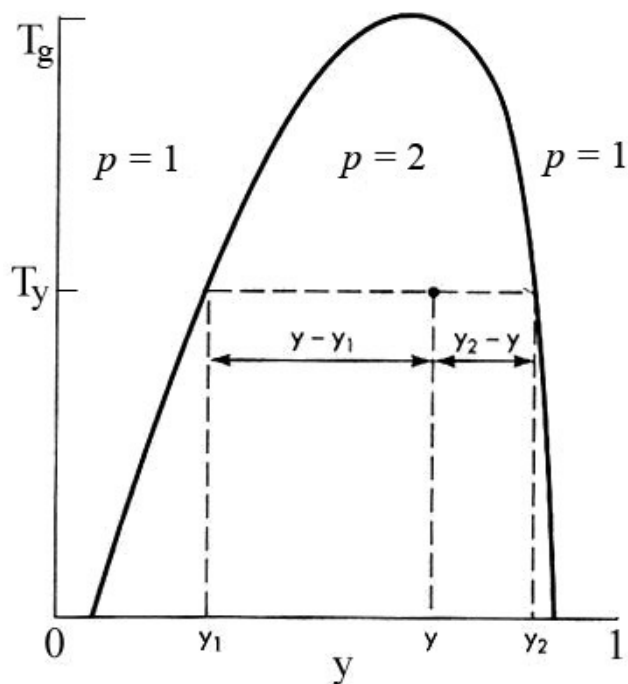
Količine faza w_1 i w_2 zavise od vrednosti y

Ukupna količina faza w (zakon o održanju mase):

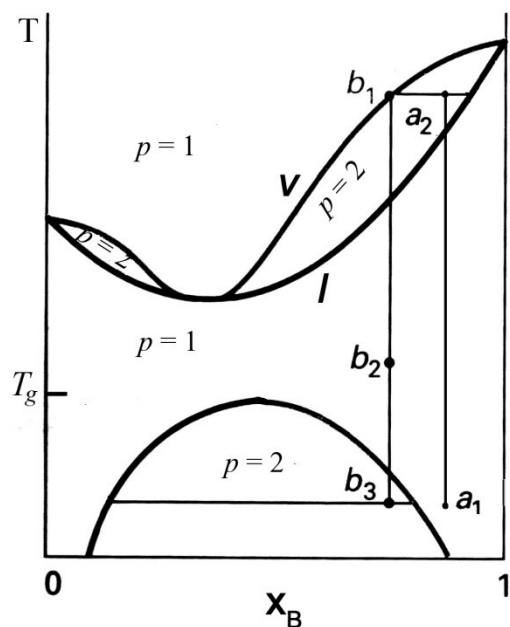
$$w = w_1 + w_2$$

Za komponentu B: $yw = y_1w_1 + y_2w_2$

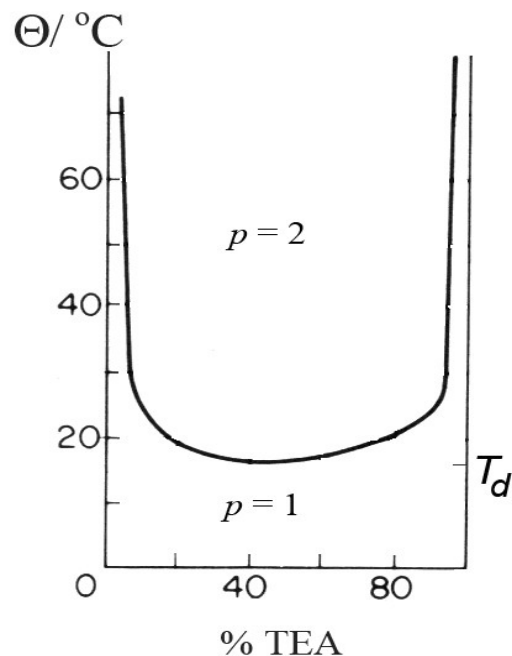
$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{y_2 - y}{y - y_1}$$



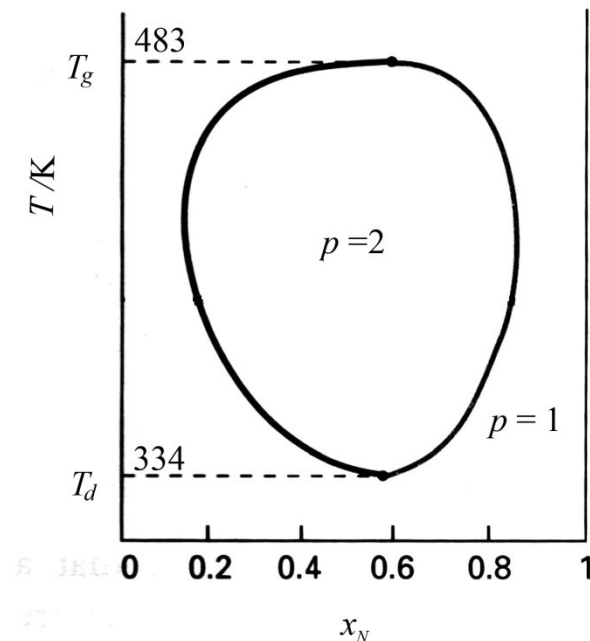
Prikaz faznog dijagrama dvokomponentnog rastvora delimično mešljivih tečnosti. Oblast pojave jedne faze ($p = 1$) je oblast pravog rastvora, a dve faze ($p = 2$) konjugovanog rastvora. Oblasti su razgraničene punom linijom. y je parcijalni udeo komponente B. T_g je gornja granična temperatura.



Tačke ključanja rastvora delimično mešljivih tečnosti gde iznad gornje kritične tačke postoji samo jedinstvena tečna faza. l – kriva likvidusa; v – kriva napona pare. p je broj faza.



Fazni dijagram rastvora vode i trietilamina u oblasti pravog rastvora (jedne faze, $p = 1$) i konjugovanog rastvora (dve faze, $p = 2$). T_d – donja kritična temperatura. %TEA – molarni udeo trietilamina



Fazni dijagram rastvora nikotina i vode u domenu pravog rastvora (jedne faze, $p = 1$) i konjugovanog rastvora (dve faze, $p = 2$). T_g – gornja kritična temperatura i T_d – donja kritična temperature. x_N – molarni udeo nikotina

BINARNI SISTEMI POTPUNO NEMEŠLJIVIH TEČNOSTI

Primer:

○ Ulje i voda

○ Živa i voda

Napon pare rastvora nemešljivih tečnosti ne zavisi od relativnih količina tečnih komponenata i jednak je zbiru napona pare čistih komponenata na datoj temperaturi.

$$P_{AB} = P_A^* + P_B^*$$

Tačka ključanja rastvora nemešljivih tečnosti:

- ✓ konstantna
- ✓ nezavisna od sastava rastvor
- ✓ uvek niža od tačke ključanja bilo koje komponente

Odnos broja molova komponenata u parnoj fazi (ekvivalentan odnosu molskih frakcija komponenata):

$$\frac{P_A^*}{P_B^*} = \frac{n_A}{n_B}$$

Maseni odnos komponenata u parnoj fazi:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{n_A M_A}{n_B M_B} = \frac{p_A M_A}{p_B M_B}$$

DESTILACIJA VODENOM PAROM

Tečnost:

○ nemešljiva sa vodom ○ teško isparljiva ○ termoosetljiva

Efikasnot destilacije vodenom parom

Primer:

Brombenzen – voda

$T_{\text{ključanja čistog brombenzena}} = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$

$T_{\text{ključanja rastvora vode i brombenzena}} = 95,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ na atmosferskom pritisku.

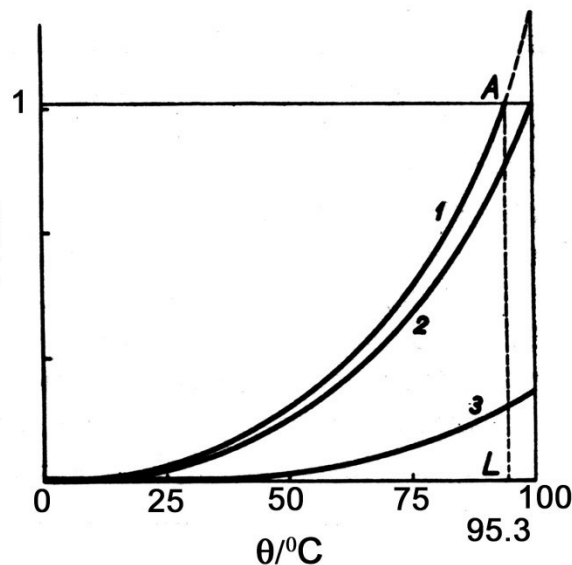
$$p_{\text{vode}} = 8,54 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{brombenzena}} = 1,58 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{vode}} + p_{\text{brombenzena}} = 10.12 \times 10^4 \text{ Pa} \approx 1 \text{ bar} (10.12 \times 10^4 \text{ Pa})$$

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{BB}}} = 0,387$$

$$\frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{BB}}} = \frac{18,016}{107,17} = 0,1147 \Rightarrow \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{BB}}} = 0,387 \times 0,1147 = 0,0443$$



Zavisnost napona pare smeše nemešljivih tečnosti brombenzena i vode od temperature: 1– kriva napona pare smeše; 2– kriva napona pare vode; 3– kriva napona pare brombenzena. $\theta = 95,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ je tačka ključanja rastvora voda-brombenzen.

Primena: određivanja molekulskih masa teško isparljivih tečnosti

- ✓ Teško isparljiva tečnost dispergovana u lakše isparljivoj tečnosti
- ✓ Poznat odnos masa komponenata i njihovih parcijalnih pritisaka na tački ključanja smeše.

Primer: određivanja molekulske mase terpinena, C₁₀H₁₄

Ratvor vode i terpentina

$T_{ključanja\ rasvora\ vode\ i\ terpinena} = 95,6\text{ }^{\circ}\text{C}$

w_{vode} u destilatu pare ključalog rastvora = 43 %

$w_{terpinena}$ u destilatu pare ključalog rastvora = 57 %

$$\frac{m_{terpinen}}{m_{vode}} = \frac{w_{terpinen}}{w_{vode}} = \frac{57}{43} = 1,325$$

$p_{vode} = 8,64 \times 10^4\text{ Pa}$

$p_{terpinena} = 1,49 \times 10^4\text{ Pa}$

$$\frac{p_{vode}}{p_{terpinen}} = \frac{8,64 \cdot 10^4\text{ Pa}}{1,49 \cdot 10^4\text{ Pa}} = 5,786$$

$M_{vode} = 18,016$

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{n_A M_A}{n_B M_B} = \frac{p_A M_A}{p_B M_B}$$

NEMEŠLJIVI RASTVORI SA ZAJEDNIČKIM RASTVORKOM

Heterogen (dvofazni) sistem od dva tečna, međusobno nemešljiva rastvora sa zajedničkim rastvorkom.

Uslov jednakosti faza - jednakost hemijskih potencijala rastvorka u oba rastvora, fazi (1) i fazi (2)

$$\mu_{(1)}^{\cdot} + RT \ln a_{(1)} = \mu_{(2)}^{\cdot} + RT \ln a_{(2)}$$

$$\ln \frac{a_{(2)}}{a_{(1)}} = \frac{\mu_{(1)}^{\cdot} - \mu_{(2)}^{\cdot}}{RT} = \text{konstanta}$$

$$\frac{a_{(2)}}{a_{(1)}} = K$$

*koeficijent raspodele ili
termodinamička konstanta
raspodele*

$$a = \gamma \frac{c}{c^{\cdot}}$$

$$K = \left(\frac{\gamma_{(2)} \frac{c_{(2)}}{c^{\cdot}}}{\gamma_{(1)} \frac{c_{(1)}}{c^{\cdot}}} \right) = \left(\frac{\gamma_{(2)} c_{(2)}}{\gamma_{(1)} c_{(1)}} \right) = K' \frac{\gamma_{(2)}}{\gamma_{(1)}}; \quad \boxed{K' = \frac{c_{(2)}}{c_{(1)}}}$$

*prividna ili
koncentraciona
konstanta raspodele*

Važi samo uz uslov da supstanca koja se rastvara ne menja svoj molekulski oblik pri rastvaranju niti utiče na međusobnu mešljivost dveju nemešljivih tečnosti.

EKSTRAKCIJA

Ekstrakcija - proces izdvajanja rastvorka iz datog rastvora u neki drugi rastvarač (ekstragent) nemešljiv sa rastvorom.

Iz rastvora (faze 1) zapremine V_1 i koncentracije rastvorka $c_{(1)}$ u ekstragent (faza 2) zapremine V_2 ekstrahuje rastvorak u količini m_1 :

$$K' = \frac{c_{(2)}}{c_{(1)}} = \frac{m_0 - m_1}{m_1} \frac{V_1}{V_2} \Rightarrow m_1 = m_0 \frac{V_1}{V_1 + K' V_2}$$

$c_{(2)}$ - koncentracija rastvorka u ekstragentu nakon uspostavljanja ravnoteže

m_0 - početna količina rastvorka u fazi 1

m_1 - preostala količina rastvorka u fazi 1

Nakon dve ekstrakcije:

$$K' = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \frac{V_1}{V_2} \Rightarrow m_2 = m_1 \frac{V_1}{V_1 + K' V_2} = m_0 \left(\frac{V_1}{V_1 + K' V_2} \right)^2$$

$m_0 - m_1$ - ekstrahovana količina rastvorka iz faze 1 u fazu 2

Nakon n ekstrakcija:

$$m_n = m_0 \left(\frac{V_1}{V_1 + K' V_2} \right)^n$$

Povećanje efikasnosti ekstrakcije

- ✓ ponavljanjem ekstrakcije veći broj puta manjim zapreminama tečnosti za ekstrakciju
- ✓ dodavanjem elektrolita vodi **koji**

Primer povećanja efikasnosti ekstrakcije ponavljanjem ekstrakcije veći broj puta

Za $V_1 = V_2$ i $K' = 9$

$$\frac{m_1}{m_n} = \frac{(1 + K')^n}{1 + nK'}$$

Za $n = 1$ $m_1/m_1 = 1$

Za $n = 4$ $m_1/m_4 = 270$

Efikasnost ekstrakcije nakon **četiri ponavljanja** je **270 puta veća** od efikasnosti ekstrakcije nakon **jednog ponavljanja**.

Primena ekstrakcije - izdvajanja niza supstancija iz prirodnih i tehničkih rastvora, u analitičkoj hemiji i u drugim prilikama, npr.

- ✓ uklanjanje štetnih sastojaka u uljima i nafti
- ✓ u metalurgiji pri rafinaciji metala

DVOKOMPONENTNI SISTEMI SA IZDVAJANJEM ČVRSTE FAZE

Podela dvokomponentnih kondenzovanih sistema u kojima se javlja ravnoteža između tečne i čvrste faze:

- ✓ na osnovu mešljivosti tečnih faza
- ✓ na osnovu mešljivosti i prirode čvrstih faza

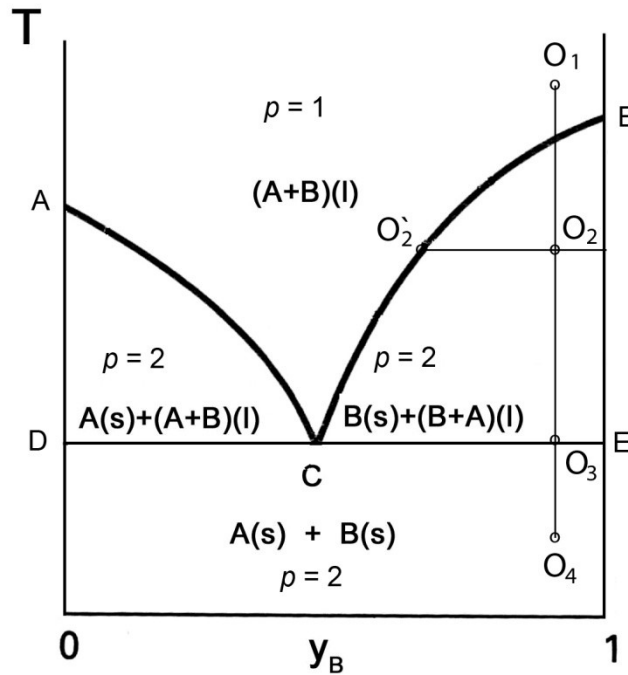
Podela sistema u kojima su komponente potpuno mešljive u tečnom stanju:

- ✓ Komponente se u čvrstom stanju ne mešaju već čiste komponente kristališu iz rastvora
- ✓ Komponente u čvrstom stanju grade jedinjenje:
 - (a) stabilno do svoje temperature topljenja
 - (b) koje se raspada faznom transformacijom pre dostizanja svoje temperature topljenja
- ✓ Komponente su u čvrstom stanju potpuno mešljive u svim odnosima gradeći niz čvrstih rastvora:
 - (a) stabilnih u čitavom opsegu koncentracija
 - (b) stabilnih samo do prelazne temperature
- ✓ Komponente su u čvrstom stanju delimično mešljive, a formiraju i stabilne čvrste rastvore

BINARNI SISTEMI POTPUNO MEŠLJIVIH KOMPONENATA U TEČNOM STANJU SA IZDVAJANJEM ČVRSTE FAZE

Primeri:

- KCl i AgCl
- NaF i LiF
- Benzen i naftalin
- Vodeni rastvori soli, npr. NaCl i voda, Na_2SO_4 i voda
- Legure, npr. Bi i Cd, Sb i Pb



Fazni dijagram

dvokomponentnog sistema

potpuno mešljivih u tečnom a

potpuno nemešljivih u čvrstom

rastvoru.

Eutektička temperatura, C – najniža temperatura pri kojoj može postojati tečna faza, tj. najniža temperatura topljenja datog sistema.

Eutektička smeša – sastav pri kome istovremeno počinju da očvršćavaju obe komponente bez prethodnog očvršćavanja jedne od njih.

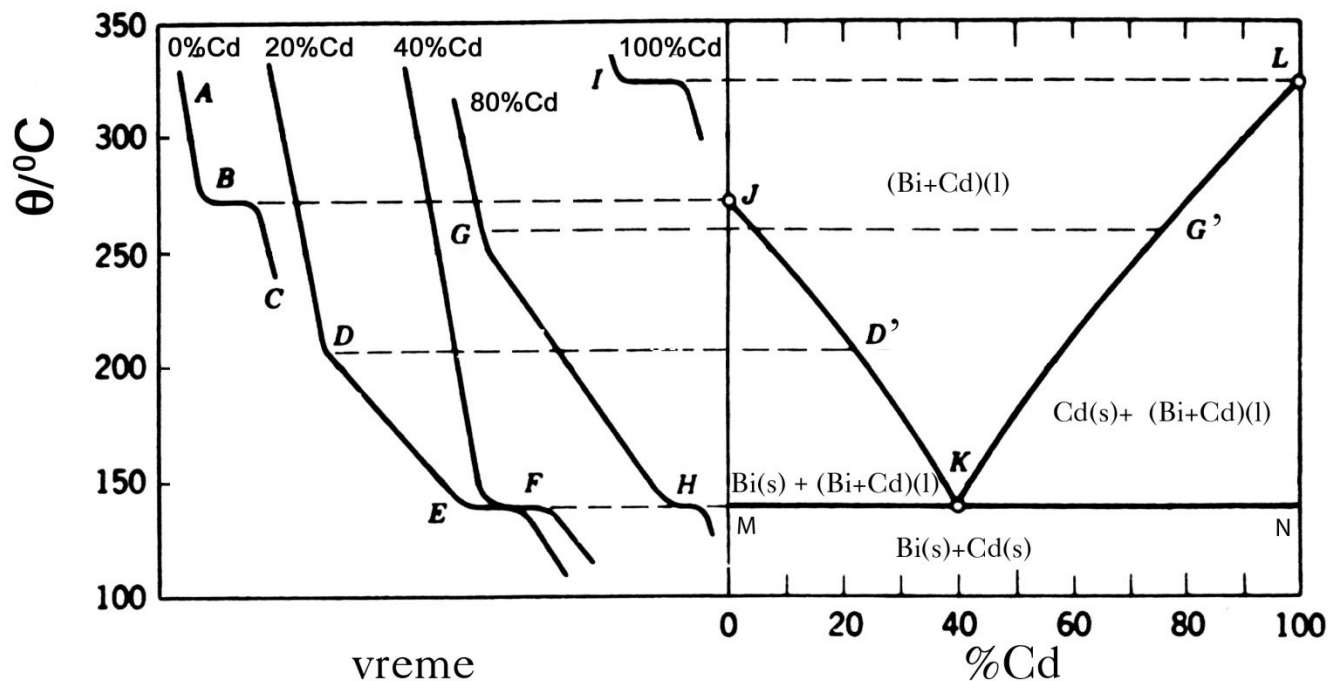
TERMIJSKA ANALIZA

Termijska analiza – konstruisanje faznih dijagrama sistema na osnovu određivanja kritičnih tačaka (tačke topljenja ili očvršćavanja) snimanjem krivih hlađenja u vremenu za niz rastvora različitih koncentracija.

Proces hlađenja spor i *reverzibilan*

Kontinualni nagnuti delovi odgovaraju promeni temperature faze.

Prelomi i nagle promene na krivoj hlađenja odgovaraju kritičnim temperaturama na kojima dolazi do faznih prelaza.



Krive hlađenja i fazni dijagram rastvora kadmijuma i bizmuta.