

# RAVNOTEŽA TEČNO-PARA

Smeša **dve isparljive komponente** (dve tečnosti) koje se mešaju u svim odnosima:

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

tečna homogena smeša+para iznad tečnosti

Ako su te **dve nezavisno promenjive** T i sastav, onda je **P zavisno promenjiva** i za svaku određenu T i sastav tečne faze (smeše), napon pare mora imati određenu vrednost a pošto se para sastoji od obe komponente to će i **sastav pare biti zavisno promenjiva**. Iz ovoga sledi da postoji određeni odnos između ukupnog napona pare iznad smeše P i napona pare komponentata smeše  $P_i$  i sastava tečne faze za svaku komponentu.

**Napon pare:** pritisak zasićene pare a to je pritisak pri kome su u ravnoteži tečna i gasna (parna) faza na nekoj temperaturi.

$$\mu_{(l)} = \mu_{(g)}$$

**IDEALNE SMEŠE** su smeše kod kojih su **iste međumolekulske interakcije između molekula u čistom stanju i u smeši**. Takve sisteme će graditi komponente sličnih svojstava (slična veličina molekula, struktura, molarna masa, polarnost itd.). Tada je  $F_{A-A}$  i  $F_{B-B}$  slično sa  $F_{A-B}$  (sile interakcija). Kod ovakvih sistema  $\Delta V_{\text{meš.}}=0$  i  $\Delta H_{\text{meš.}}=0$ . Manji broj smeša pokazuje ovakvo ponašanje: smeše izomernih jedinjenja; n-heksan i n-heptan; etil-bromid i etil-jodid; n-butyl-hlorid i n-butyl-bromid itd.

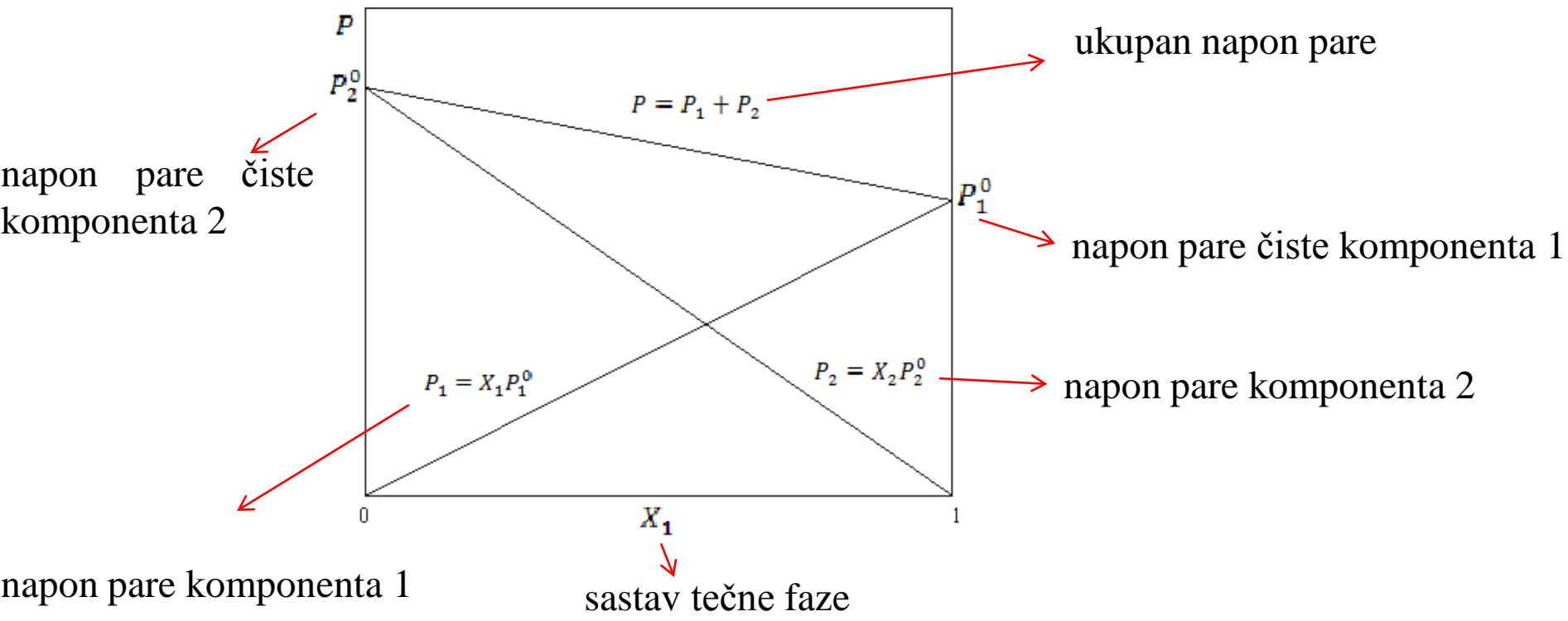
## RAULOV ZAKON

Za idealne smeše važi **Raulov zakon** koji kaže da je parcijalni napon pare svake komponente iznad rastvora ( $P_i$ ) jednak proizvodu iz molske frakcije te komponente u rastvoru ( $X_i$ ) i njenog napona pare u čistom stanju  $P_i^0$

$$P_i = X_i P_i^0$$

linearna funkcija sastava

# ZAVISNOST NAPONA PARE OD SASTAVA TEČNE FAZE IDEALNOG RASTVORA $T = \text{const.}$

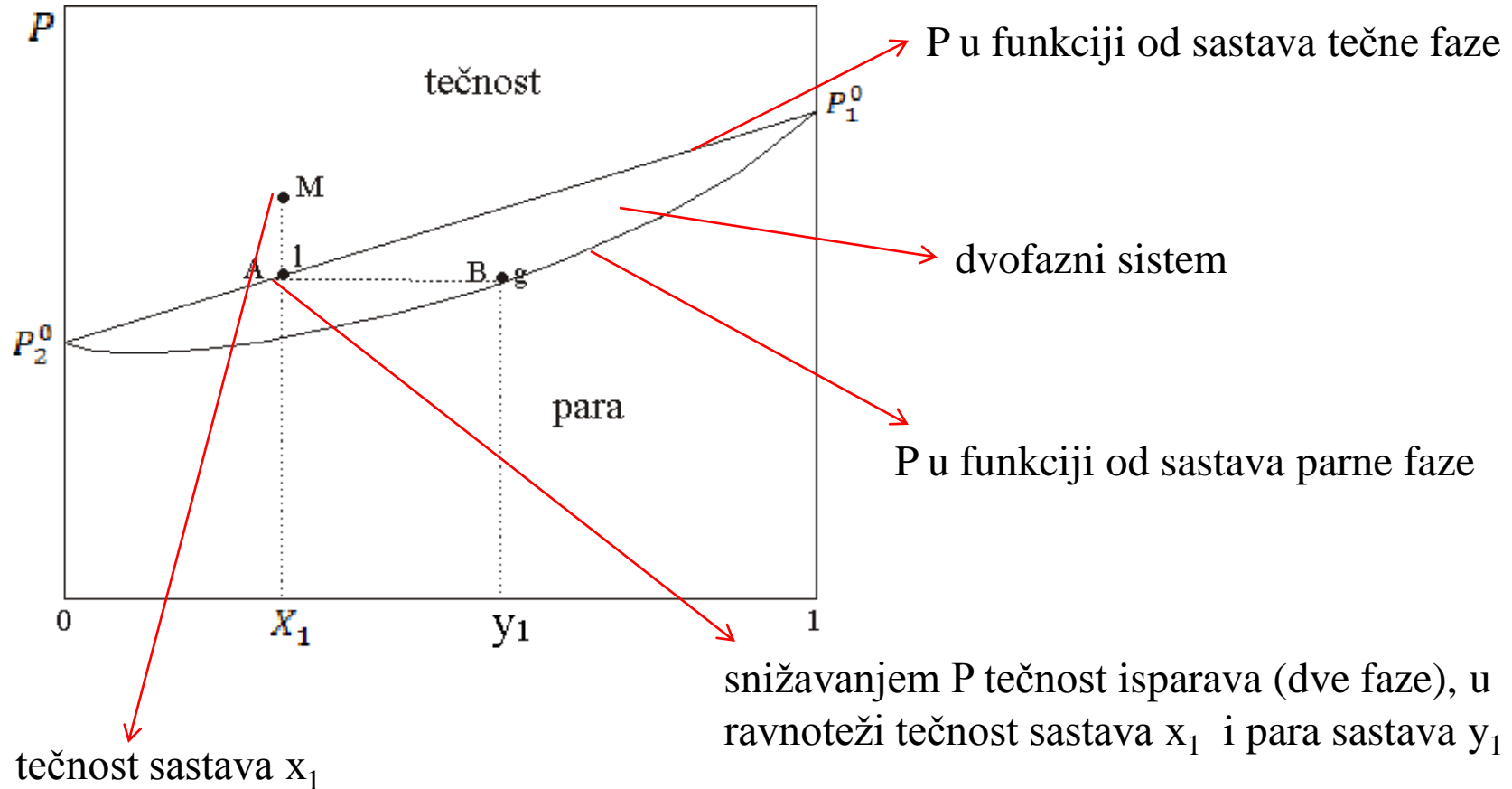


$$P = P_1 + P_2 = X_1 P_1^0 + X_2 P_2^0 = X_1 P_1^0 + (1 - X_1) P_2^0 = X_1 (P_1^0 - P_2^0) + P_2^0$$

Daltonov zakon

linearna funkcija sastava

# ZAVISNOST NAPONA PARE OD SASTAVA PARNE FAZE



$$f = 2 - 2 + 2 = 2 \quad (T = \text{const. } f = 1 \text{ sledi jedan } P \text{ jedan sastav)}$$

para je bogatija onom komponentom čiji je  $P^0$  veći odnosno koja je isparljivija-

**Konovalovo pravilo**

broj molova u parnoj fazi  $P_1 = \frac{n'_1}{V} RT$   
 $P_2 = \frac{n'_2}{V} RT$  } para: smeša idealnih gasova

Daltonov zakon  $\longrightarrow P = P_1 + P_2 = (n'_1 + n'_2) \frac{RT}{V}$

$$\frac{P_1}{P} = \frac{\frac{n'_1}{V} RT}{(n'_1 + n'_2) \frac{RT}{V}} = y_1 \quad \leftarrow \text{molski udeo u parnoj fazi}$$

$$y_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{x_1 P_1^0}{P} = \frac{x_1 P_1^0}{X_1 (P_1^0 - P_2^0) + P_2^0}$$

$$x_1 = \frac{y_1 P_2^0}{y_1 (P_2^0 - P_1^0) + P_1^0}$$

$$P = X_1 (P_1^0 - P_2^0) + P_2^0$$

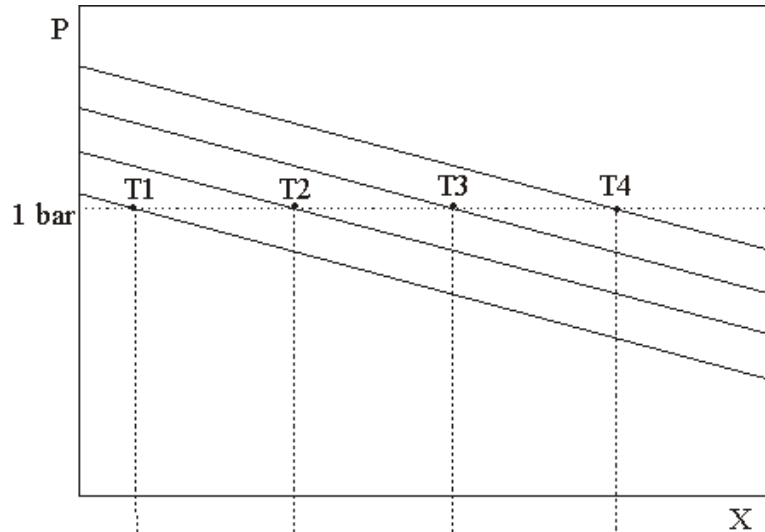


$$P = \frac{P_1^0 P_2^0}{P_1^0 + (P_2^0 - P_1^0) y_1}$$

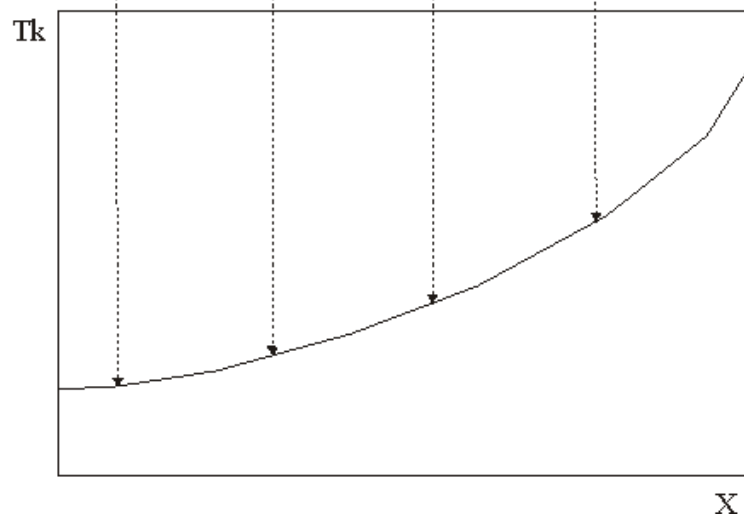
nije linearna zavisnost

# ZAVISNOST TEMPERATURE OD SASTAVA NA $P=\text{const.}$ (dijagram destilacije)

Ovi dijagrami su iz praktičnih razloga značajniji od razmatranja ravnoteže tečno-para na  $T=\text{const.}$ . Posmatra se  $T$  pri kojoj su tečnost i para u ravnoteži za različite sastave (a to su tačke ključanja tih smeša) pa se dobija zavisnost  $T_k$  od sastava tečne i parne faze na istom dijagramu.



Ukupan napon pare  $P$  za različite  $T$  u funkciji od sastava tečne faze. Kada se napon pare izjednači sa atmosferskim pritiskom ( $1 \text{ bar}$ ) smeša **ključa**. Smeše različitog sastava ključaju na različitim temperaturama.

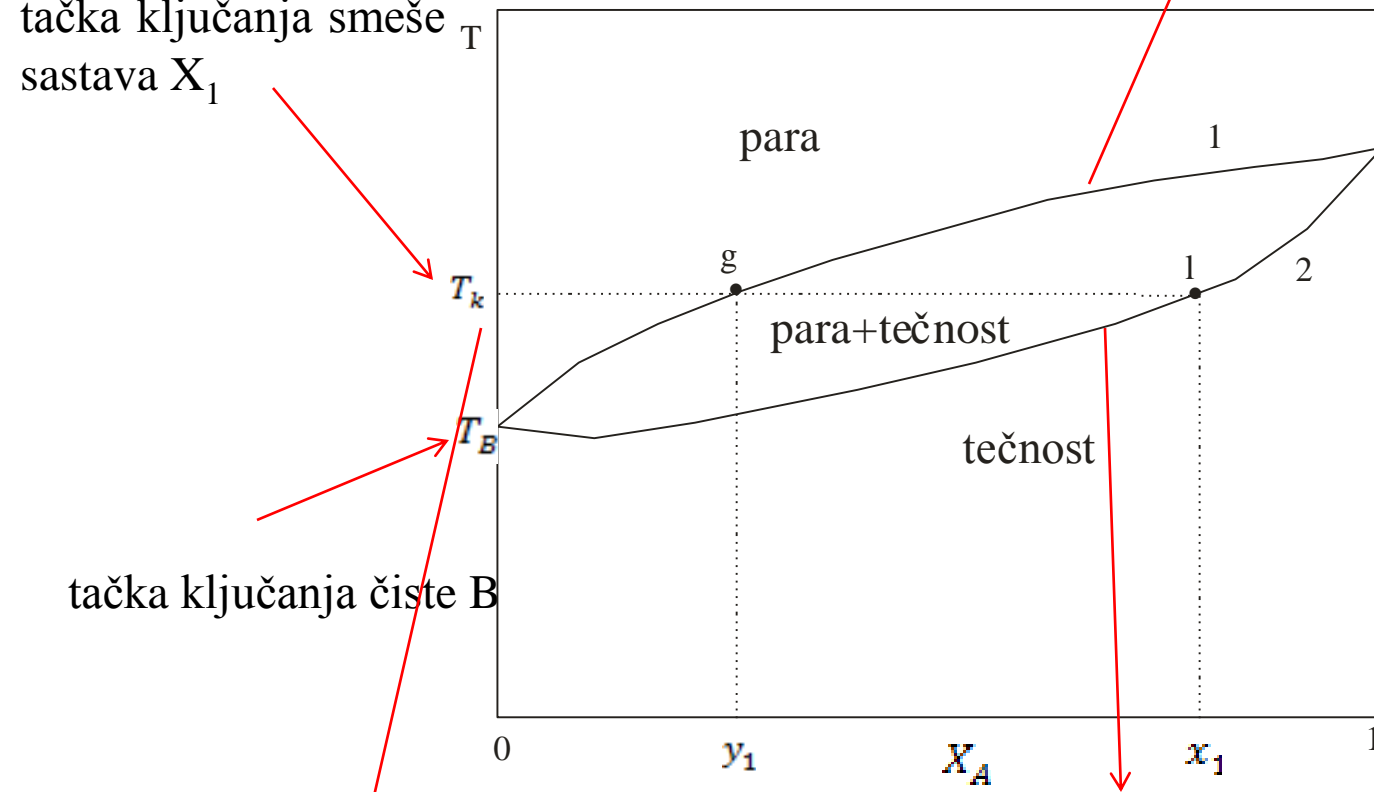


$T_k$  u funkciji od sastava tečne faze

**Poređenje zavisnosti napona pare od sastava u zavisnost tačke ključanja od sastava**

$T_k$  u funkciji od sastava parne faze

tačka ključanja smeše  
sastava  $X_1$



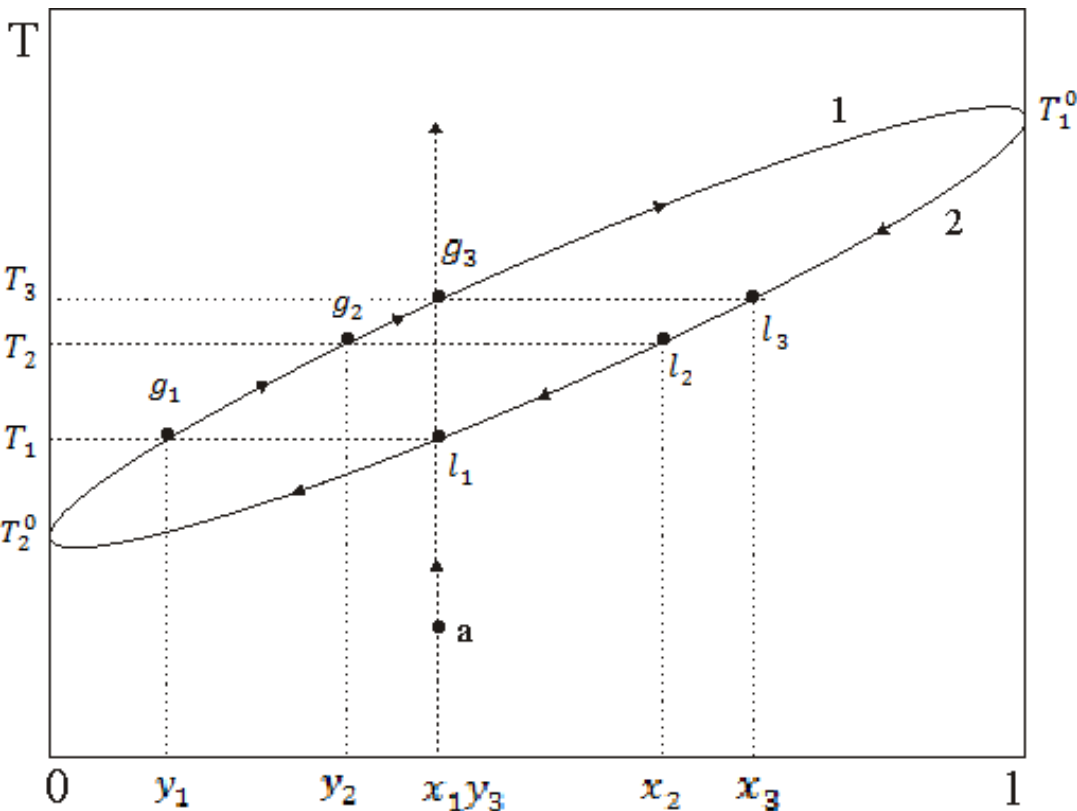
tačka ključanja čiste A

tačka ključanja čiste B

$T_k$  u funkciji od sastava tečne faze

u ravnoteži tečnost 1 sastava  $X_1$  i para g sastava  $Y_1$





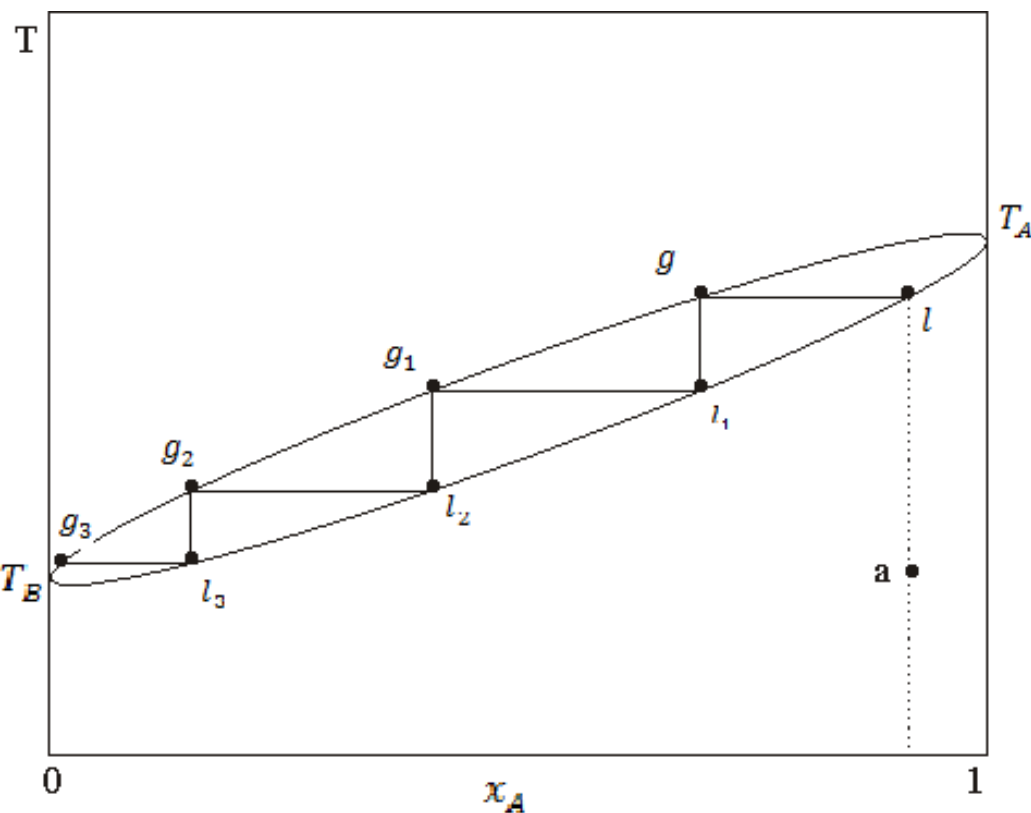
-na  $P=\text{const.}$  sistemu dovodimo toplotu  
 -posmatramo npr. tečnu smešu **a** sastava  $\mathbf{X}_1$ . Ispod  $T_k$  je i sadrži samo tečnu fazu.  
 -dovodimo ravnomerno toplotu;  $T$  raste;  
 na  $T_1$  se pojavljuju prve količine gasovite faze ( $g_1$ ) sastava  $y_1$ . Na ovoj temperaturi u ravnoteži su tečnost ( $l_1$ ) sastava  $x_1$  i para ( $g_1$ ) sastava  $y_1$   
 -ako je sistem zatvoren, odnosno para se ne odvodi iz sistema i dalje dovodimo toplotu;  $T$  raste ali sporije jer se deo toplote troši na faznu transformaciju tečno-para

-na  $T_2$  sastav tečne faze ( $l_2$ ) je  $x_2$  (bogatija teže isparljivom komponentom) a parne faze ( $g_2$ ) je  $y_2$  (bogatija lakše isparljivom komponentom). Sastav tečne faze se menja duž krive 1 a gasne faze duž krive 2.

-na  $T_3$  sastav pare ( $g_3$ ) jednak sastavu tečnosti ( $l_1$ ) na početku ( $x_1$ ) pa sledi na  $T_3$  sva tečnost prešla u stanje pare a  $x_3$  je sastav poslednje kapi tečnosti

-iznad  $T_3$  sistem monofazan i daljim dovođenjem toplote greje se para

Pri **praktičnoj destilaciji**, para koja je bogatija isparljivijom komponentom odvodi se iz sistema i kondenzuje ali ovaj jedan korak u destilaciji nije dovoljan za razdvajanje komponentata čak i veoma različitih  $T_k$  pa se koristi **frakciona destilacija** tako što se ovaj jedan korak ponavlja. Tečnost dobijena kondenzacijom izdvojene pare se ponovo zagreva do ključanja, nova količina pare još bogatija isparljivijom komponentom se opet kondenzuje, ponovo isparava, pri čemu tečnost iz koje se para izdvaja ostaje bogatija manje isparljivom komponentom. Tako se stepenastim kretanjem kroz fazni dijagram posle određenog broja koraka dolazi do praktičnog razdvajanja komponentata.



-para  $g$  bogatija komponentom B odvodi se i kondenzuje ( $l_1$ )  
 -u praksi se spaja više frakcionih destilacija i kondenzacija u kontinualni proces-  
**REKTIFIKACIJA**

# NEIDEALNI RASTVORI

**Neidealne** smeše će nagraditi komponente koje se **ne pokoravaju Raulovom zakonu** odnosno  $P_i$  komponentata smeše, kao merilo težnje ka isparavanju iz rastvora neće biti proporcionalno molskom udelu u tečnoj fazi  $x_i$ .

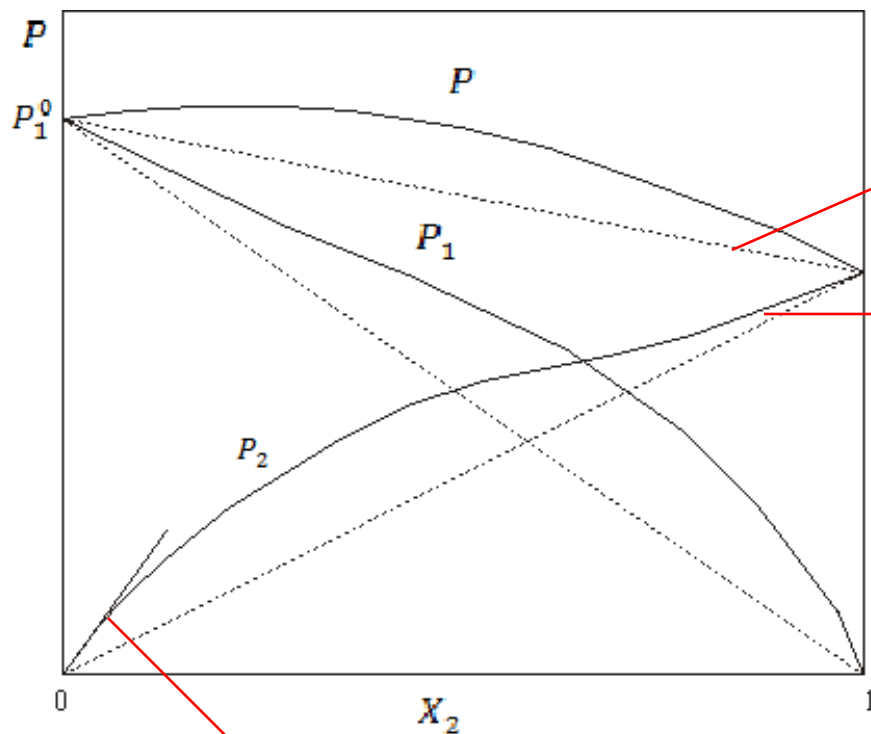
Ako je  $F_{A-A} < F_{A-B} > F_{B-B}$  tada će težnja ka isparavanju komponentata iz rastvora biti **manja** nego u čistom tečnom stanju i  $P_i$  će biti manji od onog prema Raulovom zakonu. Tada se javlja **negativno odstupanje od Raulovog zakona**. Primeri: aceton-hloroform; piridin sa mravljom, sirćetnom, propionskom kiselinom; kiseline (halogene, azotna, perhlorna) sa vodom,. Tada se grade vodonične veze između različitih molekula.

Ako je  $F_{A-A} > F_{A-B} < F_{B-B}$  a to je kada su komponente u čistom stanju asosovane pa će težnja ka isparavanju biti **veća** iz rastvora odnosno smeše i  $P_i$  veći od onog prema Raulovom zakonu. Tada se javlja **pozitivno odstupanje od Raulovog zakona**. Najveći broj smeša pokazuje ovo odstupanje. Primeri: aceton-ugljendisulfid; heptan-etanol; voda-primarni alkoholi itd.

Odstupanje je najčešće istog znaka-ako jedna komponenta pozitivno odstupa onda i druga pozitivno odstupa.

**Razdvajanje komponentata neidealne smeše na čiste obe komponente nije moguće.**

# POZITIVNO ODSTUPANJE



idealan sistem za koji važi Raulov zakon

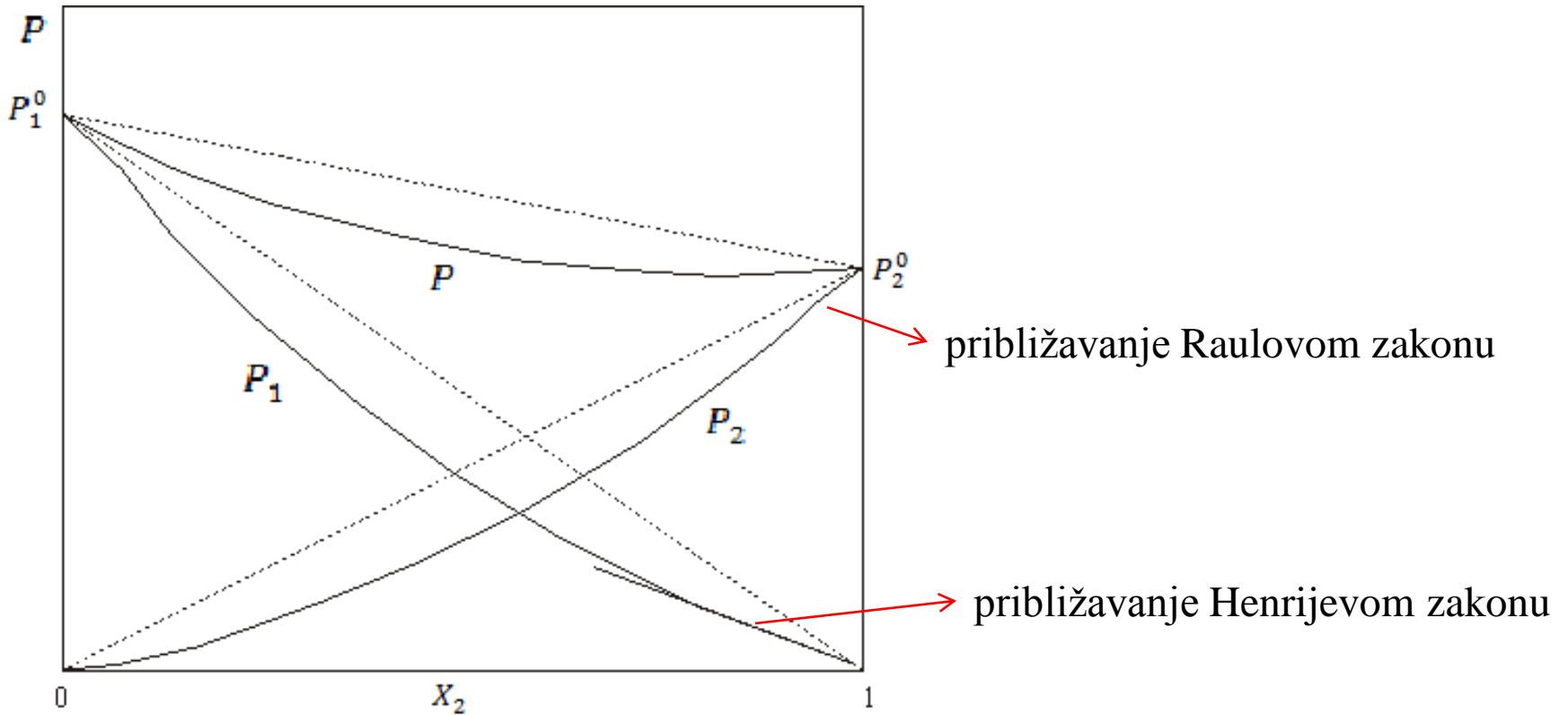
odstupanje od idealnog zavisi od relativne količine komponente u tečnoj fazi. Pri visokom  $x$  te komponente ( $x_2$  teži 1) njeni molekuli su okruženi mahom istim molekulima pa je uticaj druge komponente na njihovu isparljivost zanemarljiva pa se kriva asimptotski približava Raulovom zakonu.

pri opadanju molskog udela komponente ( $x_2$  teži 0) odstupanje raste jer se molekuli sve više okružuju molekulima druge komponente. Kada  $x_2$  teži 0 molekuli su skoro već potpuno okruženi drugom komponentom a zavisnost  $P_1$  od  $x_1$  odnosno  $P_2$  od  $x_2$  postaje pravolinijska ( $P_2=kx_2$  kad  $x_2$  teži nuli- **HENRIJEV ZAKON**)

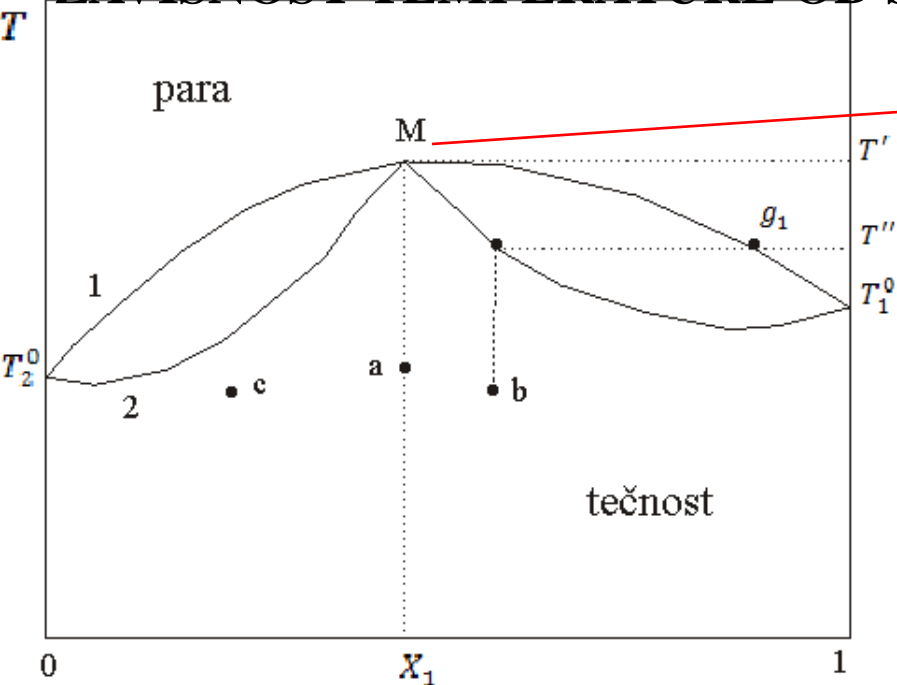
-kada  $x_2$  teži 1 komponenta se ponaša kao rastvarač

-kada  $x_2$  teži 0 komponenta se ponaša kao rastvorena supstanca

# NEGATIVNO ODSTUPANJE



# ZAVISNOST TEMPERATURE OD SASTAVA (DIJAGRAMI DESTILACIJE)



→ negativno odstupanje-maksimum  $T_k$

-kriva 1:  $T_k$  u funkciji od sastava parne faze

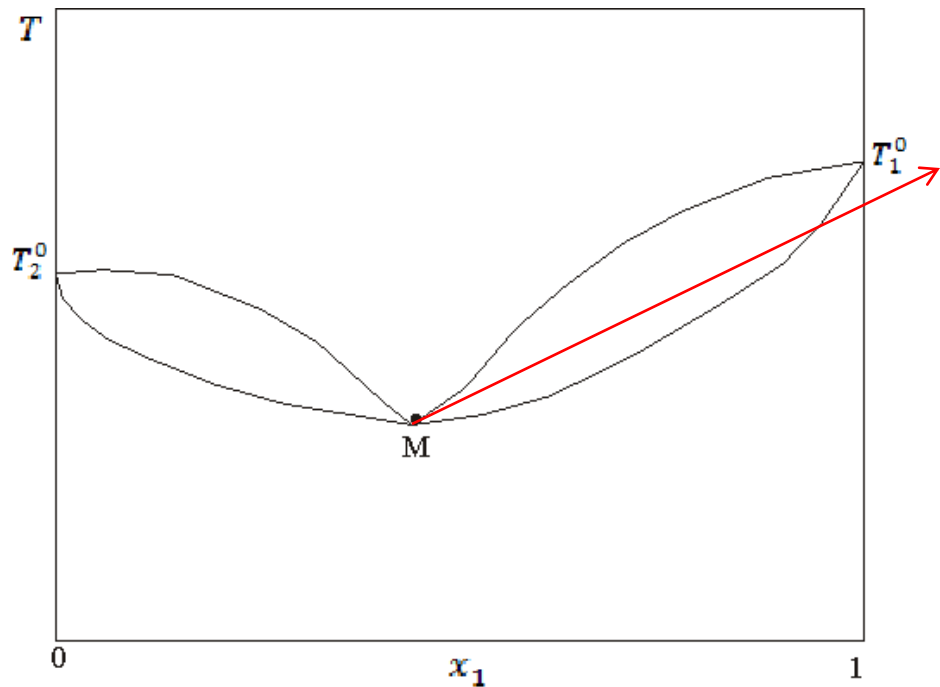
-kriva 2:  $T_k$  u funkciji od sastava tečne faze

-u tački M se ove dve krive tangiraju. Tečnost i para u ravnoteži i imaju isti sastav. Tečnost pri ovim uslovima ključa bez promene sastava. To su **AZEOTROPNE SMEŠE**, smeše konstantne  $T_k$ . Podsećaju na jedinjenja ali nisu jer im sastav i  $T_k$  zavise od P. U tački M se sistem ponaša kao jednokomponentan:  $f=0$ .

-ako se pođe od tečne smeše sastava **a** i greje se na  $T'$  pojavljuje se parna faza istog sastava kao tečna. Na konstantnoj  $T'$  dolazi do potpune fazne transformacije tečne u gasovitu fazu istog sastava kao polazna tečnost. To znači da se destilacijom azeotropne smeše ne može postići razdvajanje komponenata ali može za sastave različite od azeotropnog (levo i desno od M) **pri čemu se jedna komponenta dobija čista**

-npr. grejemo tečnu smešu sastava **b**; na  $T''$  prva količina gasne faze  $g_1$  koja je bogatija komponentom 1 nego početna tečna faza. Ako sistem podvrgnemo frakcionoj destilaciji, parna faza će biti sve bogatija komponentom 1 a tečan ostatak se približava sastavu azeotropne smeše. Posle nekoliko ponavljanja sistem se razdvaja na azeotropnu smešu (ostaje u polaznom sudu) koja sadrži celokupnu količinu komponente 2 i deo komponente 1 a u destilatu imamo preostalu količinu čiste komponente 1

-ako smo levo od M (tačka c) tečna smeša bogatija komponentom 2 nego azeotropna smeša tada razdvajanje ide na azeotropnu smešu koja ostaje u polaznom sudu i ostatak čiste 2 u destilatu



pozitivno odstupanje-minimum  $T_k$

-kod sistema sa minimumom  $T_k$  obrnuto: azeotropna smeša je krajnji proizvod u destilatu a u sudu ostaje komponenta koja je prisutna u višku u odnosu na sastav azeotropne smeše.

# SISTEM SASTAVLJEN OD DVE TEČNOSTI KOJE SE DELIMIČNO MEŠAJU

Tečnosti mogu biti **potpuno mešljive** (idealni sistem), **potpuno nemešljive** a mogu biti **delimično mešljive** zavisno od sastava i T. U pojedinim oblastima T i sastava se raslojavaju na 2 tečne faze pri čemu i jedna i druga faza sadrže obe komponente. Ovakve sisteme gradi voda sa anilinom, fenolom, izobutanolom, trietilaminom, nikotinom; anilin-heksan; metanol-ugljen-disulfid itd.

Posmatraju se pri atmosferskom pritisku:

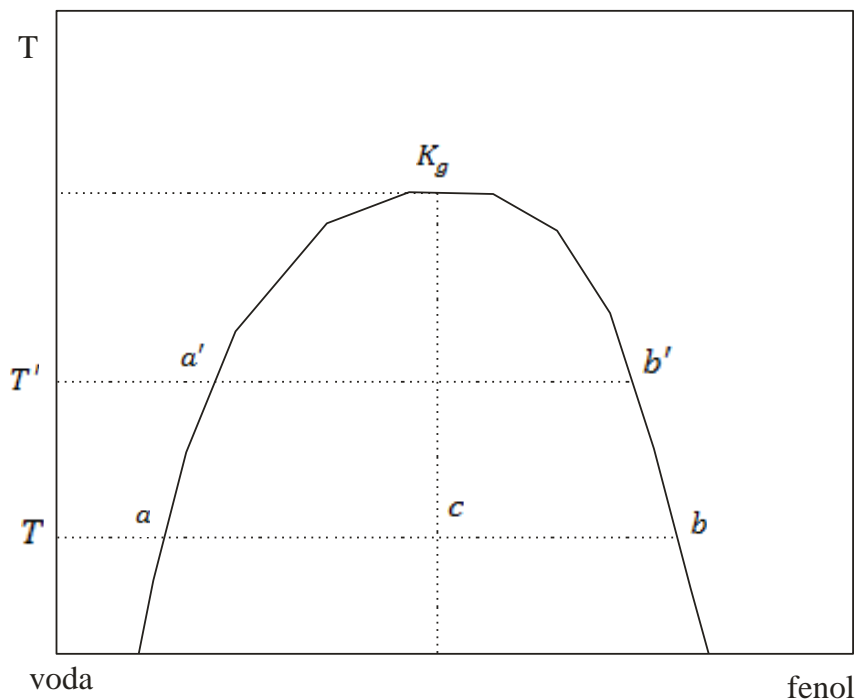
$$f = 3 - p$$

$$f_{max} = 2 \text{ (T i sastav)}$$

Posmatraćemo 3 slučaja:



1.



- rastvorljivost raste sa porastom T
- sistem sa + odstupanjem od Raulovog zakona
- kriva aKb-kriva raslojavanja
- aK-kriva sastava zasićenog rastvora fenola u vodi
- bK-kriva sastava zasićenog rastvora vode u fenolu
- $K_g$  (max. krive)-kritična temperatura rastvaranja
- iznad  $K_g$  komponente su potpuno međusobno rastvorljive u svim odnosima
- ispod  $K_g$  rastvorljivost zavisi od sastava

-čitava oblast izvan krive je oblast potpune mešljivosti odnosno uslovi (T i sastav) pri kojima se komponente potpuno mešaju. Stabilno stanje je homogena smeša vode i fenola (1 faza)

-unutar krive heterogen sistem (dvofazan sistem) odnosno dva tečna sloja koja se ne mešaju

-ako krenemo od čiste vode na nekoj temperaturi i dodajemo fenol, pri malim molskim udelima fenola, fenol će se potpuno rastvarati u vodi. Pri nekom sastavu voda će da se zasiti fenolom (tačka a). Daljim dodavanjem fenola u količini koja premašuje rastvorljivost, formira se drugi tečni sloj rastvora vode u fenolu čiji je sastav dat tačkom b. Dalje dodavanje fenola ne menja sastav sistema a i b (konjugovani sistemi) ali se menja njihova relativna količina duž izoterme i iz pravila poluge biće:

$$\frac{\textit{količina sloja a}}{\textit{količina sloja b}} = \frac{cb}{ca} \quad \text{u tački c}$$

a-zasićen rastvor fenola u vodi  
b-zasićen rastvor vode u fenolu



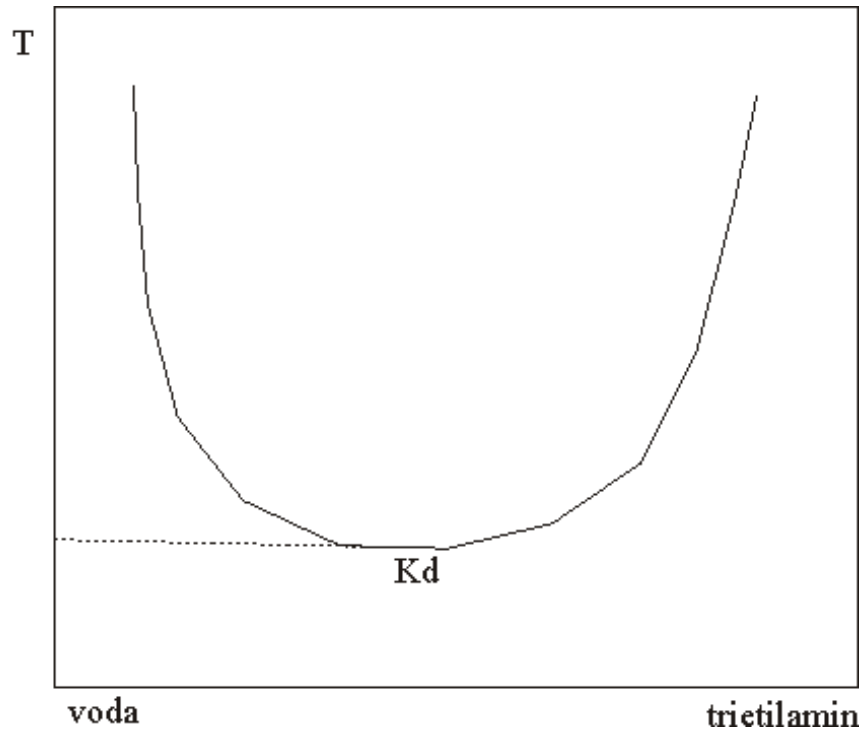
u ravnoteži ove dve faze

-količina sloja sastava b raste sa dodatkom fenola na račun sloja a

-kada je dodata tolika količina fenola da je postignut sastav b sistem postaje homogen odnosno komponente se mešaju

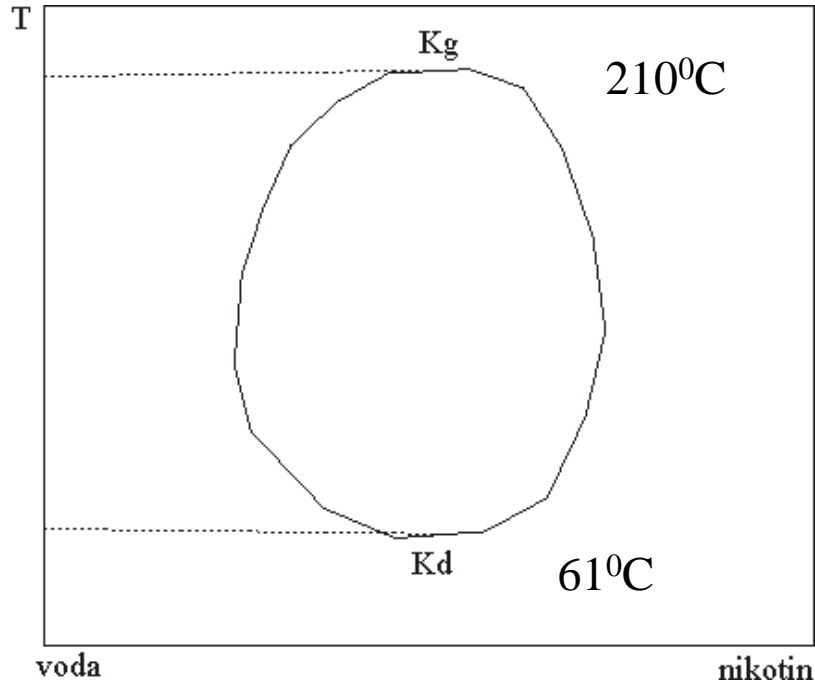
-promenom temperature (sa T na T') menja se sastav faza u ravnoteži (a' i b')

2.



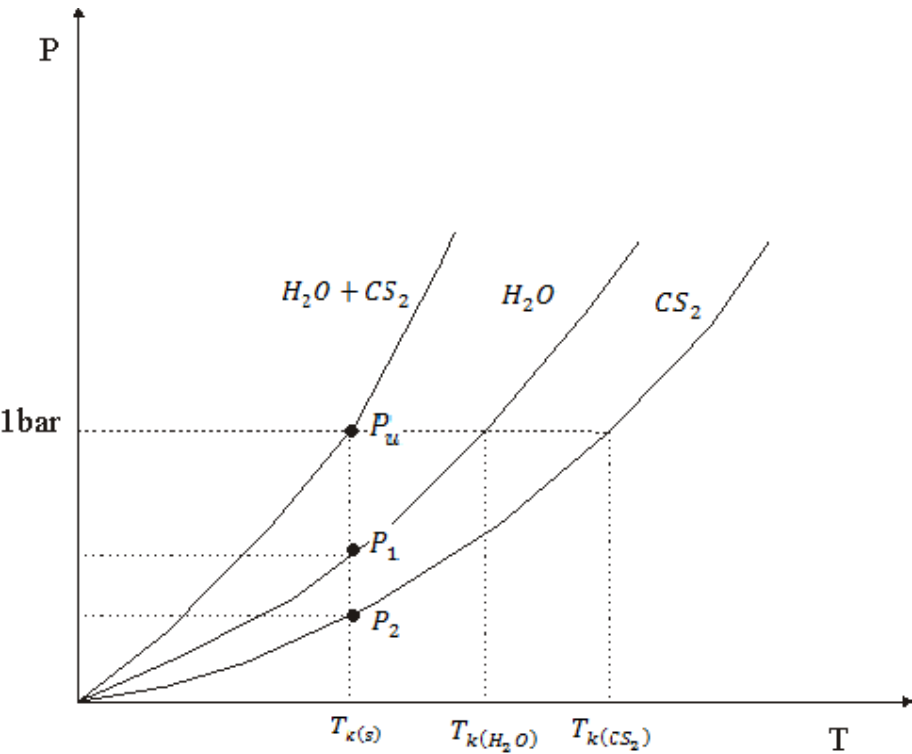
- rastvorljivost opada sa porastom T
- sistemi sa negativnim odstupanjem od Raulovog zakona
- $K_d$ -donja kritična temperatura rastvaranja ispod koje se komponente mešaju u svim odnosima

3.



- delimična mešljivost između  $K_d$  i  $K_g$
- sa povećanjem temperature rastvorljivost prvo opada a pri višim temperaturama počinje da raste
- retki su sistemi koji se ovako ponašaju jer često ne može da se dostigne  $K_d$  (jedna komponenta očvrсне) ili  $K_g$  (jer je iznad  $T_k$  jedne komponente)

## SISTEM OD DVE NEMEŠLJIVE TEČNOSTI



$$T_{k(s)} < T_{k(H_2O)} < T_{k(CS_2)}$$

$$P_u > P_1 > P_2$$

Kada je **velika razlika u osobinama između dve komponente** (npr. ulje i voda) onda su one **potpuno nemešljive u tečnom stanju**. Sistem se sastoji od dve faze a svaka faza od čiste jedne odnosno druge komponente.

Svaka komponenta, nezavisno od prisustva druge, uspostavlja ravnotežu sa svojom parom.

**Ukupni pritisak** nad takvom tečnom smešom (kao da su te dve tečnosti u istom sudu ali odvojene pregradom) ne zavisi od relativnih količina tečnih komponenata i jednak je **sumi napona para čistih komponenata na posmatranoj temperaturi**

Kada se taj ukupni pritisak izjednači sa spoljašnjim, smeša će ključati na konstantnoj temperaturi koja je niža od T<sub>k</sub> svake od komponenata jer je ukupan napon pare veći od napona pare svake od komponenata. Sastav pare će takođe biti konstantan i nezavisan od relativnih količina tečnosti i biće određen naponima pare tih komponenata na T<sub>k</sub> smeše.

Gasna smeša u ravnoteži sa tečnim fazama ima pritisak:

$$P = P_1^0 + P_2^0$$

Ako se para posmatra kao idealan gas:

$$PV = nRT$$



direktna proporcionalnost P i n



$$\frac{n_1'}{n_2'} = \frac{P_1^0}{P_2^0}$$

molovi komponenata u parnoj fazi

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{P_1^0}{P_2^0}$$

molski udeli u parnoj fazi

$$\frac{\frac{m_1'}{M_1}}{\frac{m_2'}{M_2}} = \frac{m_1' M_2}{m_2' M_1} = \frac{P_1^0}{P_2^0} / \frac{M_1}{M_2}$$

mase u parnoj fazi

$$\frac{m_1'}{m_2'} = \frac{P_1^0 M_1}{P_2^0 M_2}$$

Osobina smeše nemešljivih tečnosti da ključa na nižoj temperaturi od  $T_k$  čistih komponenata iskorišćena je za **destilaciju vodenom parom** teškoisparljivih tečnosti koje su termoosetljive (raspadaju se na  $T_k$ ).

Vodena para (koja se stvara u posebnom rezervoaru) se provodi kroz teškoisparljivu tečnost čime se usitnjava tečnost i ubrzava njeno isparavanje (povećava se granična površina sa gasovitom fazom). Vodena para zagreva tečnost a sama se hladi pa se kondenzuje čime se stvara sistem dve nemešljive tečnosti. Daljim provođenjem vodene pare, sistem se zagreva do  $T_k$ ; zagrevanjem isparava teško isparljiva tečnost pa se vodena para zasiti parom druge tečnosti i uspostavlja se ravnoteža između dve tečnosti i pare.

$$f = 2 - 3 + 1 = 0$$

Efikasnost destilacije (više predestilovane teškoisparljive komponente) je utoliko veća što je veći napon pare i molarna masa tečnosti koja se destiluje. Čak i kad je nizak napon pare te tečnosti efikasnost odvajanja je zadovoljavajuća jer je  $M$  tečnosti uglavnom veća od molarne mase vode.

# ZAKON RASPODELE I EKSTRAKCIJA

Ako se sistemu **dve nemešljive tečnosti** (ili slabo mešljive) doda neka **treća supstanca** ona će se rastvarati u oba tečna sloja. Odnos koncentracija te supstance u ta dva rastvarača na konstantnoj temperaturi je konstantan- **NERNSTOV ZAKON RASPODELE**:

ravnotežne koncentracije  $\frac{C_I}{C_{II}} = K$   $\longrightarrow$  konstanta raspodele

$$f = 3 - 2 + 1 = 2$$

t=const. f=1 (c u jednom sloju nezavisno promenljiva a c u drugom sloju zavisno promenljiva)

## TERMODINAMIČKO IZVOĐENJE

$$\mu_I = \mu_I^0 + RT \ln a_I \qquad \mu_{II} = \mu_{II}^0 + RT \ln a_{II}$$

$$\mu_I^0 + RT \ln a_I = \mu_{II}^0 + RT \ln a_{II} \qquad \text{termodinamički izraz za Nernstov zakon}$$

$$RT \ln \frac{a_I}{a_{II}} = \mu_{II}^0 - \mu_I^0 \qquad \longrightarrow \qquad \frac{a_I}{a_{II}} = K$$

konstanta za dati sistem rastvarača i T

$$\frac{x_I}{x_{II}} = K$$

ako su rastvori idealni

$$\frac{C_I}{C_{II}} = K$$

ako su rastvori razblaženi



Supstanca koja se rastvara odnosno raspodeljuje između dve tečnosti mora da bude **istog hemijskog oblika u obe faze** i da ne utiče na međusobnu rastvorljivost dve nemešljive tečnosti.

Ukoliko ta supstanca **disosuje, asosuje ili jonizuje** tada će zakon važiti za iste molekulske vrste u oba sloja:

deo neizmenjenih molekula  $\longrightarrow \frac{(1 - \alpha_I)C_I}{(1 - \alpha_{II})C_{II}} = K$

Na zakonu raspodele se zasniva jedna od metoda odvajanja-**EKSTRAKCIJA**. Mogu se iz vodenih rastvora organskim rastvaračem ekstrahovati **organske supstance** zbog bolje rastvorljivosti u organskim rastvaračima kao što su etar, hloroform, ugljentetrahlorid, benzen itd. Ili **neorganske komponente** prethodno prevedene u **helatne komplekse** koji se rastvaraju u organskim rastvaračima.

## EFIKASNOST EKSTRAKCIJE

Neka se  $V_0$  prve faze sa  $m_0$  rastvorene supstance ekstrahuje sa  $V$  druge tečne faze.

**Posle prve ekstrakcije** u prvoj fazi ostaje  $m_1$  pa je tada njena koncentracija u prvoj fazi  $m_1/V_0$  a u drugoj  $(m_0 - m_1)/V$ .

$$K = \frac{\frac{m_1}{V_0}}{\frac{(m_0 - m_1)}{V}} \quad m_1 = m_0 \frac{KV_0}{KV_0 + V} \quad m_2 = m_1 \frac{KV_0}{KV_0 + V} = m_0 \left( \frac{KV_0}{KV_0 + V} \right)^2$$

↑  
posle druge ekstrakcije

$$m_n = m_0 \left( \frac{KV_0}{KV_0 + V} \right)^n$$

posle n ekstrakcija

broj ekstrakcija

neekstrahovano

početno

Efikasnost ekstrakcije je veća ako je  $m_n$  manje a to će biti ako se ekstrakcija obavlja **veći broj puta sa manjom zapreminom** uz uslov  $nV = \text{const}$

Efikasnost ekstrakcije organskih supstanci iz vodenog rastvora se povećava dodatkom nekog **elektrolita** vodi koji još smanjuje rastvorljivost organske supstance odnosno dovodi do isoljavanja.

**STEPEN EKSTRAKCIJE R**-odnos količina supstance u organskoj fazi i ukupne količine te supstance u obe faze odnosno početne količine te supstance u vodenoj fazi pre ekstrakcije organskim rastvaračem.

$$R = \frac{n_{org}}{n_{uk}} = \frac{C_{org} V}{C_{org} V + C_{vod} V_0} \quad /: C_{vod} V$$

$$R = \frac{K}{K + \frac{V_0}{V}} = \frac{K}{K + r}$$

$$r = \frac{V_0}{V}$$

veza između R i K