

I ПАРЦИЈАЛНЕ МОЛАРНЕ ВЕЛИЧИНЕ

ПАРЦИЈАЛНА МОЛАРНА ЗАПРЕМИНА

Сваки вишекомпонентни термодинамички систем има одговарајућу запремину, топлотни капацитет, унутрашњу енергију итд., односно могу му се придружити одговарајуће екстензивне термодинамичке величине. Поставља се питање колики је удео сваке компоненте у укупној вредности екстензивне величине.

Узећемо за пример запремину. Посматраћемо прво идеални двокомпонентни раствор. Укупна запремина V^R овог раствора једнака је:

$$V^R = n_1V_1^\bullet + n_2V_2^\bullet \quad (\text{I-1})$$

где су n_1 и n_2 бројеви молова, а V_1^\bullet и V_2^\bullet моларне запремине чистих компоненти 1 и 2, које су константне величине за дату температуру. Овај израз показује да је укупна запремина идеалног раствора једнака збиру запремина чистих компоненти, без обзира на њихову релативну количину у раствору. Разлог за ово лежи у самој природи идеалних раствора за које важи да су међумолекулске силе између истородних и разнородних молекула исте.

Раствори са којима се срећемо у пракси су реални раствори и код њих се међумолекулске силе између и истородних и разнородних молекула разликују. Променом састава раствора мења се однос броја истих и различитих молекула који окружују одговарајућу молекулску врсту. То значи да сила међумолекулске интеракције неког молекула са суседним молекулима зависи од састава раствора. Молекули ће стога, зависно од састава раствора, моћи боље или лошије да се „упакују“ него што је то случај код сваке чисте компоненте раствора. Сходно томе допринос сваке компоненте укупној запремини реалног раствора разликоваће се од моларне запремине која представља запремину једног мола чисте компоненте. Укупна запремина раствора сада се мора изразити преко таквих запремина компоненти које зависе од састава раствора, а то су парцијалне моларне запремине. **Парцијална моларна запремина неке компоненте раствора представља удео по молу те компоненте у укупној вредности запремине реалног раствора.** Укупна запремина

реалног раствора који садржи само две компоненте, растварач (компонента у вишку) и растворак, на константном P и T дата је следећим изразом:

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 \quad (\text{I-2})$$

где су \bar{V}_1 и \bar{V}_2 парцијане моларне запремине компоненте 1 и 2, односно парцијалне моларне запремине растварача и раствора. С обзиром да \bar{V}_1 и \bar{V}_2 зависе од састава раствора, морале су се развити методе за њихово одређивање.

Пре него што пређемо на методе одређивања, позабавићемо се математички строжијом дефиницијом парцијалне моларне запремине што ће нам омогућити да боље разумемо и саме методе. Нека укупна запремина раствора V зависи од притиска, температуре и броја мола растварача и раствора. То значи да прираштај укупне запремине за један отворен термодинамички систем, тј. систем који са околином размењује и енергију и материју, можемо написати на следећи начин:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1} dn_2 \quad (\text{I-3})$$

На константном P и T једначина (I-3) постаје једнака:

$$dV_{P, T} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1} dn_2 \quad (\text{I-4})$$

Парцијални изводи укупне запремине по броју мола n_1 , односно n_2 , представљају парцијалну моларну запремину растварача, односно раствора. Прецизније речено: **промена запремине раствора при додатку инфинитезималне количине компоненте i раствору** (при чему наравно не долази до промене концентрације раствора), **при константном P , T и броју мола осталих компоненти, назива се парцијална моларна запремина компоненте i .** Математичким језиком написано:

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} \quad (\text{I-5})$$

Кроз литературу се среће и другачија дефиниција парцијалне моларне запремине: **Промена запремине раствора при додатку 1 мола компоненте i тако великој**

количини раствора да не долази до промене концентрације раствора, при константном P , T и броју молова осталих компоненти, назива се парцијална моларна запремина компоненте i . Заменом (I-5) у једначину (I-4) добија се:

$$dV = \bar{V}_1 dn_1 + \bar{V}_2 dn_2 \quad (\text{I-6})$$

где су ознаке за константност притиска и температуре изостављене, због једноставности.

Интеграцијом једначине (I-6), *Додатак Г*, добија се израз (I-2) из првог дела овог текста. Израз (I-2) се може добити и применом Ојлерове (Euler) теореме о хомогеним функцијама, *Додатак Д*.

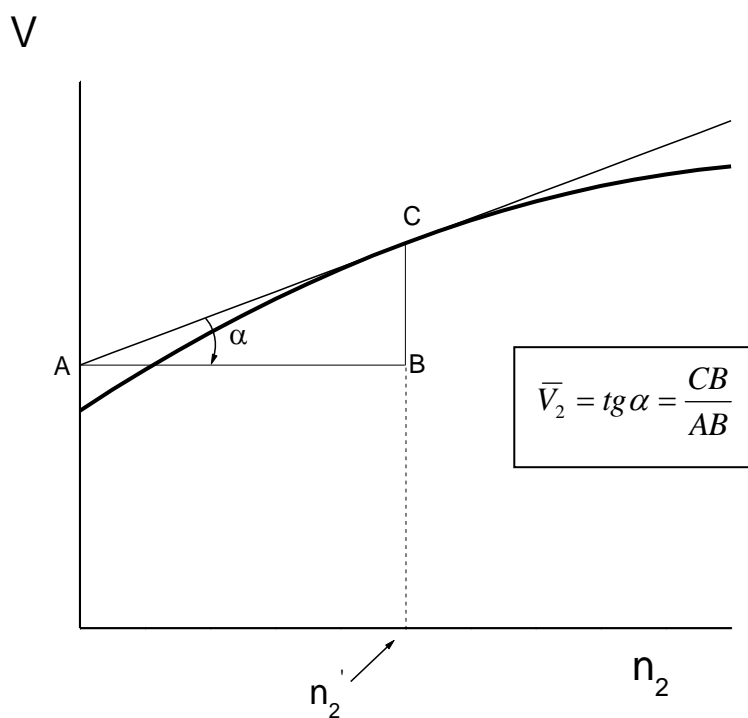
Једначине сличне једначини (I-2) могу се добити и за друге екстензивне термодинамичке величине као што су: унутрашња енергија (U), топлотни капацитет (C_P), енталпија (H), ентропија (S), функција рада (A) и слободна енергија (G). Неке од њих су приказане у *Табели I-1* :

Табела I-1 Дефиниција $\bar{C}_{P,i}$, \bar{U}_i и \bar{S}_i и њихов удео у укупној вредности одговарајуће екстензивне термодинамичке величине.

	Топлотни капацитет	Унутрашња енергија	Ентропија
Дефиниција парцијалне моларне величине	$\bar{C}_{P,i} = \left(\frac{\partial C_P}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}$	$\bar{U}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}$	$\bar{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}$
Интегрална величина за 2-компонентни раствор	$C_P = n_1 \bar{C}_{P,1} + n_2 \bar{C}_{P,2}$	$U = n_1 \bar{U}_1 + n_2 \bar{U}_2$	$S = n_1 \bar{S}_1 + n_2 \bar{S}_2$

ДИРЕКТНА МЕТОДА ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ \bar{V}_2

Ова метода, као што и само њено име говори, заснована је на директној примени математичког израза (I-5) којим се дефинише парцијална моларна запремина. Како је директна метода графичка метода, то значи да графички треба одредити први извод функције. Поступа се тако што се прво графички прикаже зависност укупне запремина раствора V у функцији броја молова раствора n_2 , *Слика I-1*. Затим се на добијену криву повуче тангента у тачки C која одговара броју молова раствора n_2' за који се жели одредити парцијална моларна запремина. Парцијална моларна запремина раствора \bar{V}_2 једнака је тангенсу угла α који заклапа тангента, повучена на криву $V = f(n_2)$, са апсисом, односно једнака је коефицијенту правца тангенте, *Слика I-1*.



Слика I-1 Одређивање парцијалне моларне запремене раствора директним методом

ОДРЕЂИВАЊЕ \bar{V}_1 И \bar{V}_2 МЕТОДОМ ОДСЕЧКА

Методом одсечка графички се могу одредити парцијалне моларне запремине обе компоненте истовремено, што није случај са директном методом. Да би се ово постигло мора се увести једна нова величина и искористити један математички „трик“. Прво треба увести величину која се назива моларна запремина раствора, тј. запремина 1 mol-а раствора, V_m :

$$V_m = \frac{V}{n_1 + n_2} \quad (\text{I-7})$$

Из (I-7) се може изразити укупна запремина раствора:

$$V = (n_1 + n_2)V_m \quad (\text{I-8})$$

а затим се диференцирањем (I-8) по броју молова n_1 , при P , T и $n_2 = \text{const}$, добија :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{P,T,n_2} = V_m + (n_1 + n_2) \left(\frac{\partial V_m}{\partial n_1} \right)_{P,T,n_2} \quad (\text{I-9})$$

Величина на левој страни једначине (I-9) је парцијална моларна запремина растварача. Дошли смо и до математичког „трика“, а он се састоји у томе што извод моларне запремине по броју молова растварача треба трансформисати у извод по молској фракцији раствора N_2 , користећи правило сложеног извода. Константност P и T се у експерименталном раду подразумева, па ћемо ове услове изоставити у даљим једначинама због једноставности и јасноће. Добија се:

$$\bar{V}_1 = V_m + (n_1 + n_2) \left(\frac{\partial V_m}{\partial N_2} \frac{\partial N_2}{\partial n_1} \right)_{n_2} \quad (\text{I-10})$$

Како је

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial N_2}{\partial n_1} \right)_{n_2} = -\frac{n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (\text{I-11})$$

Замена (I-11) у (I-10) даје:

$$\bar{V}_1 = V_m - \frac{n_2}{n_1 + n_2} \frac{dV_m}{dN_2} = V_m - N_2 \frac{dV_m}{dN_2} \quad (\text{I-12})$$

где тотални диференцијали замењују парцијалне, јер промена N_2 аутоматски значи и промену N_1 ($N_1 + N_2 = 1$).

Сада нам је потребан израз за \bar{V}_2 . Прво релацију (I-2) треба поделити са укупним бројем молова $n_1 + n_2$. Добија се израз који даје везу моларне запремине раствора са парцијалним моларним запреминама компоненти:

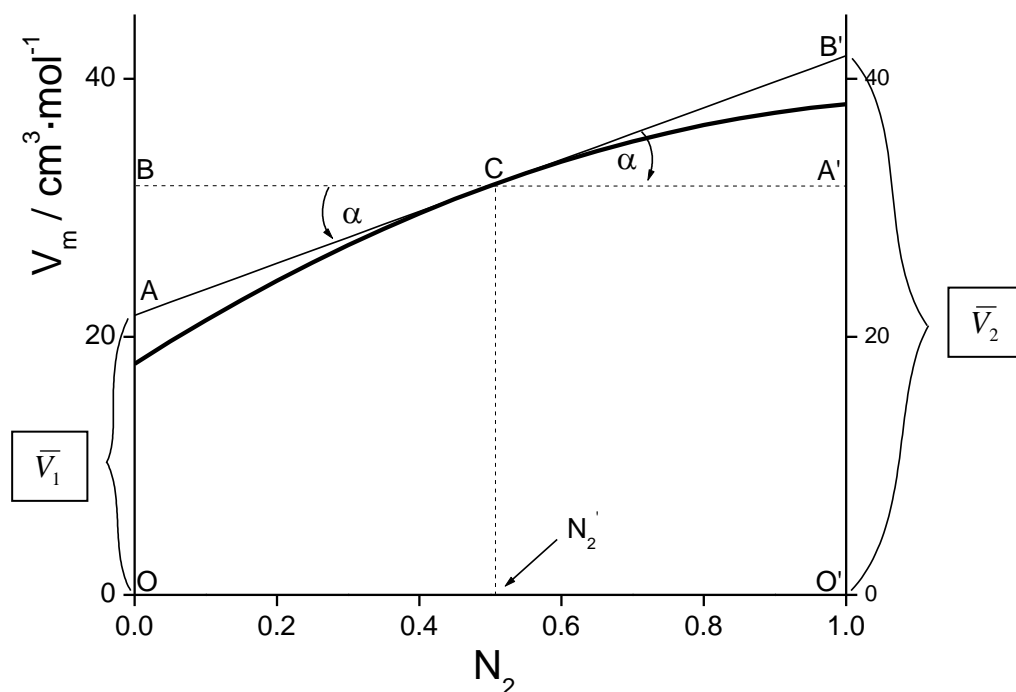
$$V_m = N_1 \bar{V}_1 + N_2 \bar{V}_2 \quad (\text{I-13})$$

Изразићемо \bar{V}_2 из (I-13), при чему ћемо \bar{V}_1 заменити из израза (I-12):

$$\bar{V}_2 = \frac{V_m - N_1 \left(V_m - N_2 \frac{dV_m}{dN_2} \right)}{N_2} = \frac{V_m (1 - N_1) + N_1 N_2 \frac{dV_m}{dN_2}}{N_2} \quad (\text{I-14})$$

Сређивањем израза (I-14) добија се коначни израз за \bar{V}_2 :

$$\bar{V}_2 = V_m + N_1 \frac{dV_m}{dN_2} = V_m + (1 - N_2) \frac{dV_m}{dN_2} \quad (\text{I-15})$$



Слика I-2. Одређивање парцијалних моларних запремина растварача и раствора методом одсечка

За графичко одређивање \bar{V}_1 и \bar{V}_2 треба нацртати дијаграм $V_m = f(N_2)$, односно приказати зависност моларне запремине раствора од молске фракције растворка. Затим се повлачи тангента на добијену криву линију у тачки С која одговара некој одабраној молској фракцији растворка N_2' , *Слика I-2*.

Користећи формуле (I-12) и (I-14) са *Слике I-2* добија се:

$$\bar{V}_1 = V_m - N_2 \frac{dV}{dN_2} = OB - BC \frac{AB}{BC} = OB - AB = OA \quad (\text{I-16})$$

$$\bar{V}_2 = V_m + (1 - N_2) \frac{dV}{dN_2} = O'A' + CA' \frac{A'B'}{CA'} = O'A' + A'B' = O'B' \quad (\text{I-17})$$

\bar{V}_1 и \bar{V}_2 се добијају као одсечци тангенте на ординати.

ИНТЕГРАЛНА И ДИФЕРЕНЦИЈАЛНА ТОПЛОТА РАСТВОРАЊА

Вредност енталпије се не може експериментално одредити као што је то случај са управо разматраном запремином или на пример топлотним капацитетом. Експериментално је могуће мерити само промену енталпије. При справљању раствора могуће је мерити промену енталпије која се назива топлота растварања. До промене енталпије приликом растварања долази због раскидања међумолекулских сила типа А-А и В-В између истородних молекула и формирања међумолекулских сила типа А-В између разнородних молекула. У хемијској термодинамици топлота растварања се мора прецизно дефинисати, као и парцијалне моларне величине које из ње проистичу.

Промена енталпије ΔH која прати настајање раствора једнака је разлици енталпије раствора H и збира моларних енталпија чистог растварача H_1° и растворка H_2° помножених бројем молова одговарајућих компоненти n_1 и n_2 респективно:

$$\Delta H = H - (n_1 H_1^\circ + n_2 H_2^\circ) \quad (\text{I-18})$$

Ако се 1 мол растворка дода одређеној количини растварача топлотни ефекат који настаје назива се **интегрална топлота растварања**. Диференцирањем једначине (I-18) по броју молова растворка n_2 , при константном притиску, температури и броју молова растварача n_1 , добија се диференцијална топлота растварања $\Delta \bar{H}_2$, која је

једнака разлици парцијалне моларне енталпије раствора \bar{H}_2 и моларне енталпије чистог раствора H_2^\bullet :

$$\Delta\bar{H}_2 = \left(\frac{\partial\Delta H}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} - \left(\frac{\partial(n_1 H_1^\bullet + n_2 H_2^\bullet)}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} = \bar{H}_2 - H_2^\bullet \quad (\text{I-19})$$

Диференцијалана топлота растварања се дефинише као топлота или промена енталпије која прати растварање 1 мола раствора у тако великој количини раствора тако да не долази до промене његове концентрације, при константном P , T и n_1 . Диференцирањем једначине (I-18) по броју мола растварања n_1 добија се диференцијална топлота разблажења $\Delta\bar{H}_1$. **Диференцијална топлота разблажења** се дефинише као топлотни ефекат који прати растварање 1 мола растварања у тако великој количини раствора тако да не долази до промене његове концентрације, при константном P , T и n_2 и једнака је:

$$\Delta\bar{H}_1 = \left(\frac{\partial\Delta H}{\partial n_1} \right)_{P,T,n_2} = \bar{H}_1 - H_1^\bullet \quad (\text{I-20})$$

Ако се уз коришћење општег израза $H = n_1\bar{H}_1 + n_2\bar{H}_2$, релација (I-18) напише у облику:

$$\Delta H = (n_1\bar{H}_1 + n_2\bar{H}_2) - (n_1H_1^\bullet + n_2H_2^\bullet) \quad (\text{I-21})$$

и среде коефицијенти уз n_1 и n_2 добија се:

$$\Delta H = n_1(\bar{H}_1 - H_1^\bullet) + n_2(\bar{H}_2 - H_2^\bullet) = n_1\Delta\bar{H}_1 + n_2\Delta\bar{H}_2 \quad (\text{I-22})$$

Ова релација даје везу између топлоте растварања и диференцијалних топлота. Дељењем (I-22) са n_2 добијамо израз који даје везу између интегралне топлоте растварања и диференцијалних топлота разблажења и растварања:

$$\Delta H_{\text{int.rast.}} = \frac{\Delta H}{n_2} = \frac{n_1}{n_2} \Delta\bar{H}_1 + \Delta\bar{H}_2 \quad (\text{I-23})$$

Може се дефинисати и **интегрална топлота разблажења**. То је промена енталпије, по молу раствора, која прати разблажење раствора од једне концентрације до друге. Интегрална топлота разблажења представља разлику интегралних топлота растварања крајњег и почетног раствора.

У термодинамичком разматрању топлотних ефеката растварања дефинишу се и релативне парцијалне моларне величине. Оне су повезане са диференцијалним и интегралним топлотама о којима смо говорили и често се могу наћи у термодинамичким таблицама. У општем случају **релативна парцијална моларна енталпија** компоненте i , \bar{L}_i , представља разлику парцијалне моларне енталпије \bar{H}_i и парцијалне моларне енталпије дате компоненте у референтном стању \bar{H}_i^* :

$$\bar{L}_i = \bar{H}_i - \bar{H}_i^* \quad (\text{I-24})$$

За референтно стање се узима бесконачно разблажен раствор, тј. раствор који је по понашању близак идеалном раствору. За растварач је парцијална моларна енталпија у референтном стању \bar{H}_1^* једнака моларној енталпији чистог растварача \bar{H}_1^\bullet , па се може писати:

$$\bar{L}_1 = \bar{H}_1 - \bar{H}_1^* = \bar{H}_1 - H_1^\bullet = \Delta\bar{H}_1 \quad (\text{I-25})$$

Ово значи да је релативна парцијална моларна енталпија растварача \bar{L}_1 једнака диференцијалној топлоти разблажења $\Delta\bar{H}_1$. За растворак је веза нешто сложенија. До ње се долази на тај начин што се једначини (I-19) додаје и одузима \bar{H}_2^* (парцијална моларна енталпија растворка у референтном стању):

$$\Delta\bar{H}_2 = \bar{H}_2 - H_2^\bullet = (\bar{H}_2 - \bar{H}_2^*) - (H_2^\bullet - \bar{H}_2^*) = \bar{L}_2 - L_2^\bullet \quad (\text{I-26})$$

Одавде се види да је диференцијална топлота растварања једнака разлици релативне парцијалне моларне енталпије растворка \bar{L}_2 и релативне моларне енталпије чистог растворка L_2^\bullet .

Заменом (I-25) и (I-26) у једначину (I-22) добија се:

$$\Delta H = n_1 \bar{L}_1 + n_2 (\bar{L}_2 - L_2^\bullet) \quad (\text{I-27})$$

Слично се добија и веза интегралне топлоте растварања с релативним парцијалним моларним величинама која је сада једнака:

$$\Delta H_{\text{int.rast.}} = \frac{\Delta H}{n_2} = \frac{n_1}{n_2} \bar{L}_1 + \bar{L}_2 - L_2^\bullet \quad (\text{I-28})$$

У граничном случају, када број молова растворка тежи нули следи:

$$\lim_{n_2 \rightarrow 0} \bar{L}_1 = \lim_{n_2 \rightarrow 0} (\bar{H}_1 - \bar{H}_1^*) = \bar{H}_1^* - \bar{H}_1^* = 0 \quad (\text{I-29})$$

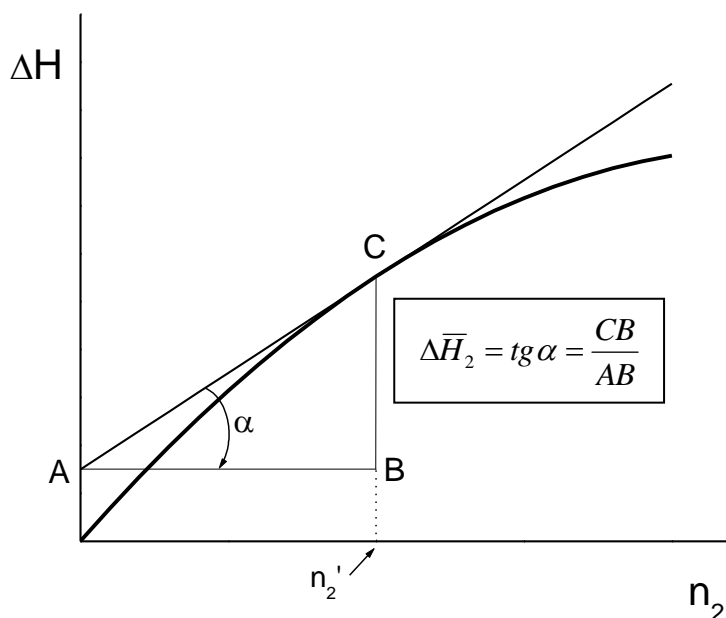
и

$$\lim_{n_2 \rightarrow 0} \bar{L}_2 = \lim_{n_2 \rightarrow 0} (\bar{H}_2 - \bar{H}_2^*) = \bar{H}_2^* - \bar{H}_2^* = 0 \quad (\text{I-30})$$

На релацији (I-26) и граничном случају (I-30) се заснива метода одређивања релативне моларне енталпије чистог раствора L_2^\bullet , јер важи:

$$\lim_{n_2 \rightarrow 0} \Delta \bar{H}_2 = -L_2^\bullet \quad (\text{I-31})$$

ДИРЕКТНА МЕТОДА ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ $\Delta \bar{H}_2$



Слика I-3. Директна метода за одређивање диференцијалне топлоте растварања

Директна метода за одређивање $\Delta \bar{H}_2$ заснива се на директној примени дефиниције (I-19). $\Delta \bar{H}_2$ се одређује као тангенс угла или коефицијент правца тангенте повучене на криву $\Delta H = f(n_2)$ у тачки С која одговара задатом броју молова раствора n_2' , Слика I-3.

ОПШТИ МЕТОД ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ ДИФЕРЕНЦИЈАЛНИХ ТОПЛОТА

Општа метода је слична методи одсечка, али је пре свега прилагођена одређивању парцијалних моларних величина код оних термодинамичких функција које нису подложне директном мерењу већ је код њих могуће измерити само промене. Методу ћемо приказати на примеру диференцијалних топлота.

Поћи ћемо од израза (I-12) добијеног у методи одсечка, али ћемо га уместо за запремину написати за енталпију:

$$\bar{H}_1 = H_m - N_2 \frac{dH_m}{dN_2} \quad (\text{I-32})$$

Сада израз (I-18) треба написати на нешто другачији начин: дељењем са укупним бројем молава ($n_1 + n_2$) добија се промена енталпија по молу раствора:

$$\Delta H_m = H_m - (N_1 H_1^\bullet + N_2 H_2^\bullet) \quad (\text{I-33})$$

Диференцирање израза (I-33) по N_2 даје:

$$\frac{d\Delta H_m}{dN_2} = \frac{dH_m}{dN_2} - (-H_1^\bullet + H_2^\bullet) \quad (\text{I-34})$$

при чему треба имати у виду да је $dN_1/dN_2 = -1$. Сређивањем израза (I-34) добија се:

$$\frac{dH_m}{dN_2} = \frac{d\Delta H_m}{dN_2} - H_1^\bullet + H_2^\bullet \quad (\text{I-35})$$

Заменом (I-35) у (I-32) следи:

$$\bar{H}_1 = H_m - N_2 \left(\frac{d\Delta H_m}{dN_2} - H_1^\bullet + H_2^\bullet \right) \quad (\text{I-36})$$

Одузимањем H_1^\bullet од леве и десне стране једначине (I-36), израз на левој страни постаје диференцијална топлота разблажења:

$$\Delta \bar{H}_1 = \bar{H}_1 - H_1^\bullet = H_m - N_2 \left(\frac{d\Delta H_m}{dN_2} - H_1^\bullet + H_2^\bullet \right) - H_1^\bullet \quad (\text{I-37})$$

Сређивањем израза на десној страни добија се:

$$\Delta \bar{H}_1 = H_m - N_2 \frac{d\Delta H_m}{dN_2} + N_2 H_1^\bullet - N_2 H_2^\bullet - H_1^\bullet = H_m - (N_1 H_1^\bullet + N_2 H_2^\bullet) - N_2 \frac{d\Delta H_m}{dN_2} \quad (\text{I-38})$$

што уз помоћ релације (I-33) коначно даје:

$$\Delta\bar{H}_1 = \Delta H_m - N_2 \frac{d\Delta H_m}{dN_2} \quad (\text{I-39})$$

Као што видимо релација (I-39) је врло слична релацији (I-33), само што у њој фигуришу промене термодинамичких величина.

Израз за диференцијалну топлоту растварања, $\Delta\bar{H}_2$, добија се полазећи од једначине коју добијамо дељењем (I-22) са укупним бројем молова $(n_1 + n_2)$:

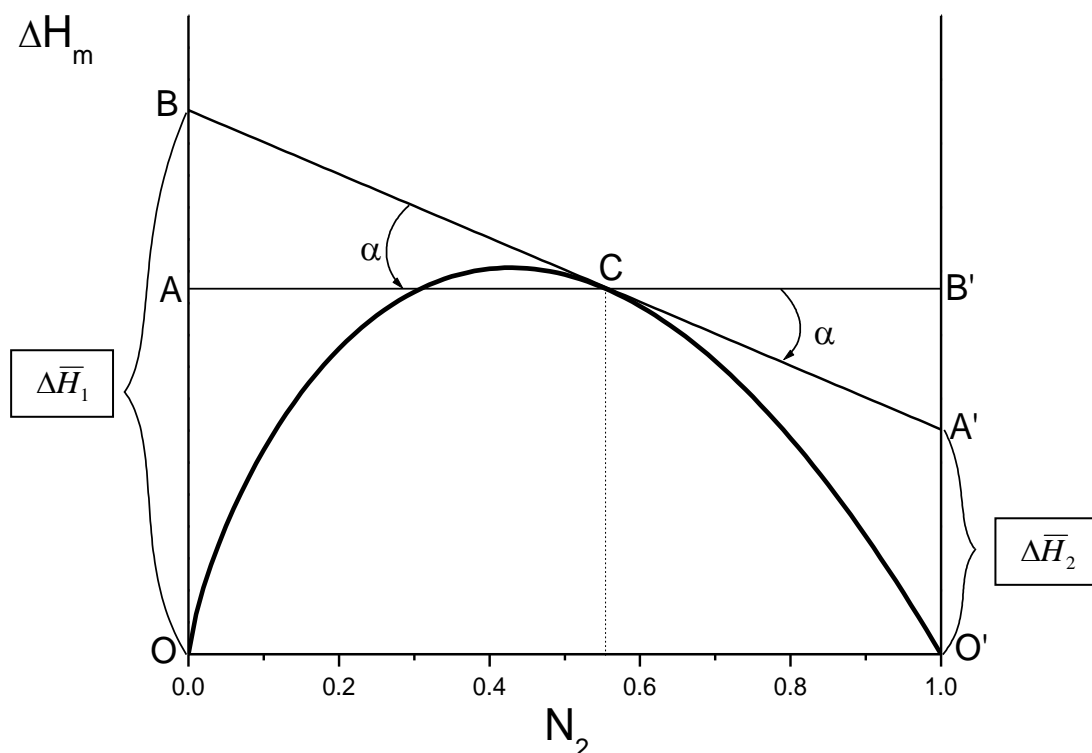
$$\Delta H_m = N_1 \Delta\bar{H}_1 + N_2 \Delta\bar{H}_2 \quad (\text{I-40})$$

Из (I-40) и (I-39) следи:

$$\Delta\bar{H}_2 = \frac{\Delta H_m - N_1 \left(\Delta H_m - N_2 \frac{d\Delta H_m}{dN_2} \right)}{N_2} = \frac{\Delta H_m (1 - N_1) + N_1 N_2 \frac{d\Delta H_m}{dN_2}}{N_2} \quad (\text{I-41})$$

што коначно даје:

$$\Delta\bar{H}_2 = \Delta H_m + N_1 \frac{d\Delta H_m}{dN_2} \quad (\text{I-42})$$



Слика I-4. Одређивање диференцијалних топлота општом методом.

За графичко одређивање $\Delta\bar{H}_1$ и $\Delta\bar{H}_2$ црта се крива $\Delta H_m = f(N_2)$ и на њу се повлачи тангента у тачки С, *Слика I-4*. Тачка С даје вредност ΔH_m за одабрану молску фракцију. Са графика се добија:

$$\Delta\bar{H}_1 = \Delta H_m - N_2 \frac{d\Delta H_m}{dN_2} = OA - AC \left(-\frac{AB}{AC} \right) = OA + AB = OB \quad (I-43)$$

$$\Delta\bar{H}_2 = \Delta H_m + N_1 \frac{d\Delta H_m}{dN_2} = O'B' + CB' \left(-\frac{A'B'}{CB'} \right) = O'B' - A'B' = O'A' \quad (I-44)$$

Из (I-43) и (I-44) се види да се диференцијалне топлоте одређују као одсечци тангенте на ординати. Знак минус у загради, у оба ова израза, означава да тангента има негативан коефицијент правца.

ПАРЦИЈАЛНА МОЛАРНА СЛОБОДНА ЕНЕРГИЈА – ХЕМИЈСКИ ПОТЕНЦИЈАЛ. ТЕРМОДИНАМИЧКИ ПОТЕНЦИЈАЛИ ОТВОРЕНОГ ТЕРМОДИНАМИЧКОГ СИСТЕМА

Прираштај слободне енергије или Гибсове функције за отворен двокомпонентни термодинамички систем може се написати, слично једначини (I-3), на следећи начин:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} dn_2 \quad (I-45)$$

што заменом прва два парцијална извода са $-S$ и V (из *Табеле 3T2*) даје:

$$dG = -SdT + VdP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} dn_2 \quad (I-46)$$

У општем случају за вишекомпонентни отворен термодинамички систем важи релација:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \quad (I-47)$$

Ова релација представља једну од најважнијих термодинамичких једначина, јер се може применити на отворене реверзибилне и иреверзибилне термодинамичке системе.

При константним температури и притиску овај израз се своди на:

$$dG_{P, T} = \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_i \quad (I-48)$$

Парцијални извод у једначини (I-48) представља парцијалну моларну слободну енергију компоненте i . **Парцијална моларна слободна енергија \bar{G}_i коју је увео Луис (Lewis) идентична је са хемијским потенцијалом μ_i који је увео Гибс (Gibbs):**

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (\text{I-49})$$

и представља промену слободне енергије при додатку 1 мола компоненте i тако великој количини раствора, при константном P и T , тако да не долази до промене концентрације. Релација (I-48) сада се може написати у облику:

$$dG_{P,T} = \sum_i \bar{G}_i dn_i = \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{I-50})$$

Интеграцијом (*Додатак Г*) се добија:

$$G_{P,T} = \sum_i n_i \bar{G}_i = \sum_i n_i \mu_i \quad (\text{I-51})$$

одакле следи да је хемијски потенцијал удео по молу у укупној вредности слободне енергије система.

Ако се термодинамички систем налази у стању равнотеже тада је $dG = 0$, па на константном P и T важи:

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad (\text{I-52})$$

што представља термодинамички услов равнотеже за отворен термодинамички систем.

Као што се може дефинисати промена слободне енергије за отворен термодинамички систем, (I-47) то се може урадити и за друге термодинамичке потенцијале, *Табела I-2*. Поставља се питање какав је међусобан однос парцијалних извода термодинамичких потенцијала по броју мола компоненте i . Да би смо ово утврдили, прво ћемо, користећи *Табелу I-2*, енталпију изразити као Лежандрову трансформацију слободне енергије, $H = G + TS$, а затим овај израз диференцирати:

$$dH = dG + TdS + SdT \quad (\text{I-53})$$

Заменом dG из (I-47) добија се

$$dH = -SdT + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i + TdS + SdT \quad (\text{I-54})$$

што сређивањем коначно даје:

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i \quad (\text{I-55})$$

чиме смо добили да је прираштај енталпије изражен преко парцијалних извода слободне енергије по броју молова компоненти у систему.

Табела I-2 Термодинамички потенцијали и њихов прираштај за отворен термодинамички систем.

Термодинамички потенцијали	Основне једначине
U	$dU = TdS - PdV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} dn_i$
$H = U + PV$	$dH = TdS + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,T,n_{j \neq i}} dn_i$
$A = U - TS$	$dA = -SdT - PdV + \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} dn_i$
$G = H - TS$	$dG = -SdT + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i$

Слично ћемо урадити за унутрашњу енергију коју ћемо изразити као $U = H - PV$, користећи њену везу са енталпијом из *Табеле I-2*. Диференцирање даје:

$$dU = dH - PdV - VdP \quad (\text{I-56})$$

Заменом (I-55) у (I-56) добија се

$$dU = TdS + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i - PdV - VdP \quad (\text{I-57})$$

што након скраћивања неких чланова даје

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i \quad (\text{I-58})$$

где смо сада успели да повежемо тотални диференцијал унутрашње енергије са парцијалним изводима слободне енергије по броју молова компоненти.

На крају ћемо повезати прираштај функције рада са парцијалним изводима слободне енергије по броју молова компоненти. Користећи опет *Табелу I-2*, Лежандрову трансформацију $A = U - TS$ треба диференцирати,

$$dA = dU - TdS - SdT \quad (\text{I-59})$$

а затим у њу заменити израз (I-58), чиме се добија:

$$dA = TdS - PdV + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i - TdS - SdT \quad (\text{I-60})$$

што коначно даје:

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i \quad (\text{I-61})$$

Поређењем једначина (I-55), (I-58) и (I-61) са онима из *Табеле I-2* добија се да су парцијални изводи термодинамичких потенцијала по броју молова компоненте i међусобно једнаки и представљају различите начине да се дефинише хемијски потенцијал:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} \quad (\text{I-62})$$

Треба нагласити да је само парцијални извод слободне енергије по броју молова компоненте i парцијална моларна величина, јер је само овај извод дефинисан при условима константне температуре и притиска.

ЗАВИСНОСТ ХЕМИЈСКОГ ПОТЕНЦИЈАЛА ОД P И T

Диференцирањем по притиску израза (I-49), којим се дефинише хемијски потенцијал, уз константну температуру и састав система (што обележавамо са N у индексу) добијамо:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,N} = \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial P} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} = \bar{V}_i \quad (\text{I-63})$$

Ако (I-49) диференцирамо по температури, уз константан притисак и састав добијамо:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,N} = \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j \neq i}} = -\bar{S}_i \quad (\text{I-64})$$

Из ова два израза видимо да постоји једноставна аналогија између извода слободне енергије и хемијског потенцијала по притиску и температури: извод слободне енергије по притиску и температури једнак је запремини, односно негативној ентропији, а извод хемијског потенцијала по притиску и температури једнак је парцијалној моларној запремини, односно негативној парцијалној моларној ентропији. Један други облик зависности хемијског потенцијала од температуре се среће у хемијској термодинамици много чешће од једначине (I-64), а то је следећа релација:

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\mu_i}{T}\right)}{\partial T}\right)_{P,n_{j \neq i}} = \frac{-\bar{S}_i T - \mu_i}{T^2} = -\frac{\bar{H}_i}{T^2} \quad (\text{I-65})$$

ХЕМИЈСКИ ПОТЕНЦИЈАЛ И “ТЕНДЕНЦИЈА ОДИЛАЖЕЊА”

Хемијски потенцијал могуће је посматрати на можда више интуитиван начин помоћу појма “тенденције одилажења”, него преко појма парцијалних моларних величина. Појам “тенденције одилажења” увео је Луис (G. N. Lewis) да би доделио молекуларно-кинетичко значење концепту парцијалне моларне слободне енергије. Тенденцију одилажења можда је најбоље објаснити преко примера. Узећемо прво за пример равнотежу која се успоставља након екстракције јода, I_2 , из воденог раствора угљентетрахлоридом. На константном притиску и температури важи релација:

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad (\text{I-66})$$

У случају расподеле I_2 између H_2O и CCl_4 услов равнотеже гласи:

$$\mu_{I_2uH_2O} dn_{I_2uH_2O} + \mu_{I_2uCCl_4} dn_{I_2uCCl_4} = 0 \quad (\text{I-67})$$

Ако у једном кратком временском тренутку водени раствор изгуби малу количину јода, органски раствор ће добити исту толику количину јода, па произилази да је

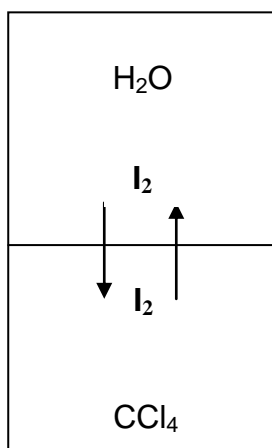
$$-dn_{I_2uH_2O} = dn_{I_2uCCl_4} \quad (\text{I-68})$$

Заменом (I-68) у (I-67) добија се:

$$\mu_{I_2uH_2O} dn_{I_2uH_2O} + \mu_{I_2uCCl_4} (-dn_{I_2uH_2O}) = 0 \quad (\text{I-69})$$

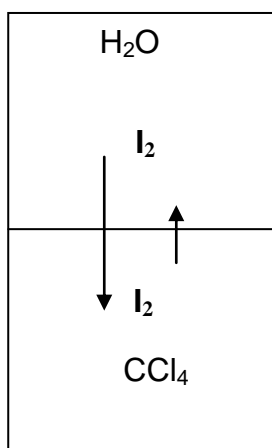
Одавде следи да је:

$$\mu_{I_2}^{u_{H_2O}} = \mu_{I_2}^{u_{CCl_4}} \quad (I-70)$$



Слика I-5. Схематски дијаграм равнотежне расподеле I₂ између воде и угљентетрахлорида на константном P и T .

што значи да су хемијски потенцијали јода у обе фазе су једнаки, али исто тако и тенденције одилажења јода из прве у другу и из друге у прву фазу.



Слика I-6. Схематски дијаграм расподеле I₂ између воде и угљентетрахлорида на почетку екстракције на константном P и T .

Посматраћемо сада други пример који представља исти систем, али сада на почетку екстракције, када се готово сав јод налази у воденој фази. Јод спонтано дифундује из водене фазе у органску, при чему систем није у стању равнотеже, па важи релација

$$\sum_i \mu_i dn_i < 0 \quad (\text{I-71})$$

која у развијеном облику гласи:

$$\mu_{I_2uH_2O} dn_{I_2uH_2O} + \mu_{I_2uCCl_4} dn_{I_2uCCl_4} < 0 \quad (\text{I-72})$$

У случају спонтане дифузије јода такође мора да важи релација (I-68) јер се не мења констатација да органска фаза добија онолико молова јода колико неорганска фаза изгуби. Уз помоћ (I-68) неједнакост (I-62) се своди на:

$$\mu_{I_2uH_2O} dn_{I_2uH_2O} + \mu_{I_2uCCl_4} (-dn_{I_2uH_2O}) < 0 \quad (\text{I-73})$$

или

$$(\mu_{I_2uH_2O} - \mu_{I_2uCCl_4}) dn_{I_2uH_2O} < 0 \quad (\text{I-74})$$

Како је:

$$dn_{I_2uH_2O} < 0 \quad (\text{I-75})$$

то релација (I-64) важи једино када је:

$$\mu_{I_2uH_2O} - \mu_{I_2uCCl_4} > 0 \quad (\text{I-76})$$

односно у случају када је:

$$\mu_{I_2uH_2O} > \mu_{I_2uCCl_4} \quad (\text{I-77})$$

У овом случају хемијски потенцијал јода у воденој фази је већи него у органској фази, али је исто тако и тенденција одилажења молекула јода далеко већа из водене фазе у органску него из органске фазе у водену.

Посматрајући два наведена примера може се рећи да хемијски потенцијал представља (квантитативну) меру тенденције одилажења при изотермским променама. Или, може се рећи да је тенденција одилажења појам који квалитативно описује величину прецизно дефинисану као парцијална моларна слободна енергија.

ГИБС-ДИЕМОВА (GIBBS-DUHEM-ова) ЈЕДНАЧИНА

Гибс-Дијемова (Pierre Duhem, 1861-1916) једначина је важна једначина јер је на основу ње могуће израчунати једну парцијалну моларну величину ако је позната

промена друге парцијалне моларне величине са саставом система. Гибс-Дијемову једначину извешћемо у општем случају на примеру екстензивне величине X (X може бити V , C_p , U , H , A , G , S). Ако напишемо једначину (I-2) са почетка текста, али уместо запремине ставимо екстензивну величину X добија се:

$$X = n_1 \bar{X}_1 + n_2 \bar{X}_2 \quad (\text{I-78})$$

Диференцирањем (I-78) следи:

$$dX = \bar{X}_1 dn_1 + n_1 d\bar{X}_1 + \bar{X}_2 dn_2 + n_2 d\bar{X}_2 \quad (\text{I-79})$$

С друге стране, на основу једначине (I-6) и (I-48), прираштај екстензивне величине dX на константној T и P , за двокомпонентни систем, може се написати као:

$$dX = \bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2 \quad (\text{I-80})$$

Упоредивањем (I-79) и (I-80) следи:

$$n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2 = 0 \quad (\text{I-81})$$

Једначина (I-81) представља Гибс-Дијемову једначину.

Претпоставићемо сада да нам је позната промена \bar{X}_2 у зависности од броја молекула n_2 , односно од n_2/n_1 . Написаћемо (I-81) у следећем облику:

$$d\bar{X}_1 = -\frac{n_2}{n_1} d\bar{X}_2 \quad (\text{I-82})$$

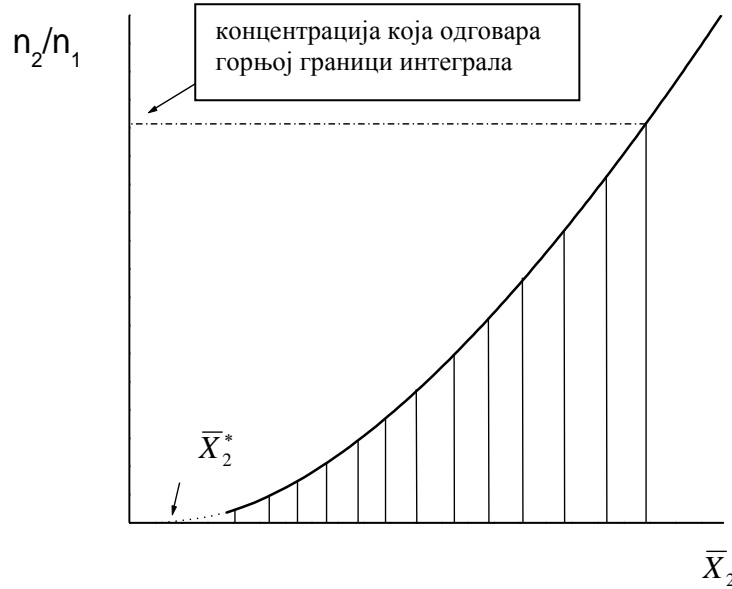
Сада једначину (I-82) треба интегралити, при чему границе интеграла треба пажљиво одабрати. У случају графичке интеграције интеграл гласи:

$$\int_{\bar{X}_1^*}^{\bar{X}_1} d\bar{X}_1 = -\int_{\bar{X}_2^*}^{\bar{X}_2} \frac{n_2}{n_1} d\bar{X}_2 \quad (\text{I-83})$$

при чему је доња граница интеграла на десној страни једнакости \bar{X}_2^* , тј. парцијална моларна величина раствора при бесконачном разблажењу (референтно стање) коју је могуће одредити из графика екстраполацијом, *Слика I-7*. Доња граница интеграла на левој страни једнакости такође се мора односити на референтно стање и она је једнака моларној вредности чистог растварача, тј. $\bar{X}_1^* = X_1^*$, јер је са становишта растварача бесконачно разблажен раствор близак чистом растварачу. Коначно се добија:

$$\bar{X}_1 - X_1^* = -\int_{\bar{X}_2^*}^{\bar{X}_2} \frac{n_2}{n_1} d\bar{X}_2 \quad (\text{I-84})$$

Интеграл у изразу (I-84) једнак је шрафираној површини испод криве, *Слика I-7*.



Слика I-7. Одређивање \bar{X}_1 графичком интеграцијом.

У случају да је позната аналитичка зависност $\bar{X}_2 = f(n_2)$, при чему је n_1 константно, интеграл у изразу (I-84) добија облик:

$$\bar{X}_1 - X_1^\bullet = -\frac{1}{n_1} \int_0^{n_2} n_2 f'(n_2) dn_2 \quad (\text{I-85})$$

где је $d\bar{X}_2 = f'(n_2)dn_2$.

ЗАДАЦИ

- I-1 На температури 293,2 K густина 60% воденог раствора метил алкохола износи $0,8946 \text{ g/cm}^3$. Израчунати запремину 1 мола раствора.

Решење:

За решавање овог и сличних задатака потребно је знати следеће односе:

$$V_m = \frac{V}{n_1 + n_2} = \frac{m_{rast}}{\rho(n_1 + n_2)} = \frac{m_1 + m_2}{\rho(n_1 + n_2)} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{\rho(n_1 + n_2)} = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2}{\rho} = \frac{M_s}{\rho}$$

где је: V_m моларна запремина, V укупна запремина, а ρ густина раствора. n_i је број молова, m_i маса, M_i моларна маса и N_i молска фракција компоненте i . M_s је средња моларна маса раствора.

Моларна запремина раствора је интензивна величина, што значи да не зависи од укупне масе система. Зато можемо претпоставити да је маса раствора 100 g. Тада је $m_1=40 \text{ g}$, $m_2=60 \text{ g}$ (Воду означавамо са индексом 1). Познавајући моларне масе обе компоненте ($M_1=18 \text{ g/mol}$, $M_2=32 \text{ g/mol}$), израчунавамо количину обе супстанце у раствору: $n_1=2,222 \text{ mol}$, $n_2=1,875 \text{ mol}$. $n_{\text{укупно}}=4,097 \text{ mol}$

Према томе,

$$V_m = \frac{100 \text{ g}}{0,8946 \text{ gcm}^{-3} \cdot 4,097 \text{ mol}} = 27,28 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

- I-2 Одредити парцијалну моларну запремину CH_3OH у 60% воденом раствору на 293,2 K ако је парцијална моларна запремина воде $16,8 \text{ cm}^3/\text{mol}$, а густина раствора $0,8946 \text{ g/cm}^3$.

Решење:

Из релације:

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 = \frac{m_{rastv}}{\rho}$$

директно се добија вредност за \bar{V}_2 , претпостављајући поново да имамо 100 g раствора (то је узето сасвим произвољно). \bar{V}_1 и \bar{V}_2 су парцијалне моларне запремине компоненти 1 и 2, респективно.

$$\bar{V}_2 = \frac{1}{n_2} \left[\frac{m_{rastv}}{\rho} - n_1 \bar{V}_1 \right]$$

$$\bar{V}_2 = 39,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

I-3 Густина 10% раствора NH_4Cl је $1,029\text{g}/\text{cm}^3$, воде $0,9972\text{g}/\text{cm}^3$, а чврстог NH_4Cl $1,536\text{g}/\text{cm}^3$. Колика је промена запремине при образовању 100g 10% раствора NH_4Cl ?

Решење: $0,42\text{ cm}^3$

I-4 Одредити густину 40% раствора метанола у води, ако је у раствору парцијална моларна запремина воде $17,5\text{ cm}^3/\text{mol}$, а метанола $39,0\text{cm}^3/\text{mol}$.

Решење: $0,934\text{ g}/\text{cm}^3$

I-5 Парцијална моларна запремина NaCl у воденом раствору који садржи 1000 g воде дата је релацијом:

$$\bar{V}_2(\text{cm}^3\text{mol}^{-1}) = 16,4 + 5n_2 - 3,6n_2^2$$

Наћи релацију која даје зависност парцијалне моларне запремине воде од броја молова NaCl . Узети да моларна запремина воде износи $18.0685\text{ cm}^3/\text{mol}$.

Решење:

Гибс-Дијемова једначина, када је у питању запремина, има следећи облик:

$$n_1 d\bar{V}_1 + n_2 d\bar{V}_2 = 0$$

Диференцирањем релације из текста задатка добија се:

$$d\bar{V}_2 = (5 - 7,2n_2)dn_2$$

Заменом овог израза у Гибс-Дијеву једначину можемо да изразимо $d\bar{V}_1$ као функцију броја молова n_2 :

$$d\bar{V}_1 = \frac{n_2}{n_1}(5 - 7,2n_2)dn_2$$

Интеграцију вршимо тако што доњу границу интеграла бирамо тако да нам \bar{V}_1 постане позната величина. Ако изаберемо чист растварач, односно чисту воду за физичко стање система које одговара доњој граници интеграла, тада на левој страни једнакости имамо $\bar{V}_1 = V_1^*$ (моларна запремина чисте воде), а на десној страни једнакости $n_2 = 0$, као доње границе интеграла. Горња граница интеграла је парцијална моларна запремина растварача \bar{V}_1 која одговара неком броју молова растворка n_2 . Све заједно добијамо:

$$\int_{V_1^*}^{\bar{V}_1} d\bar{V}_1 = -\frac{1}{n_1} \int_0^{n_2} (5n_2 - 7,2n_2^2) dn_2 = -\frac{1}{\frac{1000g}{18g \cdot mol^{-1}}} \left(5 \int_0^{n_2} n_2 dn_2 - 7,2 \int_0^{n_2} n_2^2 dn_2 \right)$$

Решавањем ових једноставних интеграла степене функције и заменом бројне вредности за моларну запремину воде ($V_1^* = 18,0685 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) добија се коначно решење:

$$\bar{V}_1 = 18,0685 - 0,0450n_2^2 + 0,0432n_2^3$$

- I-6 Зависност запремине воденог раствора NaCl, који садржи 1000 g воде од састава дат је релацијом:

$$V(\text{cm}^3) = 1003 + 16,4m + 2,5m^2 - 1,2m^3$$

Одредити парцијалну моларну запремину NaCl и воде у 0.5m раствору. “m” означава молалитет раствора.

Решење: $\bar{V}_1 = 18,07 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; $\bar{V}_2 = 18,00 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

Пошто је молалитет једнак броју молова растворка у 1000 g воде, следи да је $m = n_2$ у горњој једначини. То значи да диференцирањем једначине по m , а затим заменом $m=0,5$ добијамо \bar{V}_2 . Израчунавањем укупне запремине V за $m=0,5$, \bar{V}_1 се може израчунати из једначине $V = n_1\bar{V}_1 + n_2\bar{V}_2$.

- I-7 Колика је промена енталпије када се 1 мол сумпорне киселине дода количини од 200 молова воде на 25°C? Користити приложену таблицу.

Решење:

Обзиром да су у табlici наведене вредности релативних парцијалних моларних енталпија, поћи ћемо од следеће релације:

$$\Delta H = n_1 \bar{L}_1 + n_2 \bar{L}_2 - n_2 L_2^*$$

где је L_2^* релативна моларна енталпија растворка. Вредности за \bar{L}_1 и \bar{L}_2 за $n_1/n_2 = 200$ читавају се из табеле. Вредност за L_2^* дата је на крају табеле. Према томе:

$$\Delta H = 200 \text{ mol} \cdot (-2,16 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}) + 1 \text{ mol} \cdot 5842 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} - 1 \text{ mol} \cdot 23540 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H = -18130 \text{ cal}$$

I-8 Колика је промена енталпије када се раствору који садржи 1 mol сумпорне киселине на 400 молова воде на 25°C одузме половина воде? Користити приложену таблицу.

Решење:

Треба наћи промене енталпија које прате формирање раствора са 400 и са 200 молова воде. Тражена промена енталпије једнака је разлици енталпија крајњег и почетног стања система.

$$\Delta H_1 = 400 \text{ mol} \cdot (-1,54 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}) + 1 \text{ mol} \cdot (5638 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} - 23540 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}) = -18518 \text{ cal}$$

$$\Delta H_2 = 200 \text{ mol} \cdot (-2,16 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}) + 1 \text{ mol} \cdot (5842 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} - 23540 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}) = -18130 \text{ cal}$$

$$\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1 = -18130 - (-18518) = 388 \text{ cal}$$

I-9 Израчунати топлоту растварања 40g сумпорне киселине у 160g воде, ако је интегрална топлота растварања за овај раствор једнака -71,71 kJ/mol.

Решење: -29,27 kJ

I-10 Израчунати диференцијалну топлоту растварања H₂SO₄ за 84,5% раствор, ако је за тај раствор интегрална топлота растварања једнака -27,8 kJ/mol, а диференцијална топлота растварања воде износи -18,92 kJ/mol.

Решење:

$$\Delta H_{\text{int}} = \frac{\Delta H}{n_2} = \frac{n_1}{n_2} \Delta \bar{H}_1 + \Delta \bar{H}_2 \quad \Rightarrow \quad \Delta \bar{H}_2 = \Delta H_{\text{int}} - \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_2}{M_2}} \Delta \bar{H}_1 =$$

$$= -27,8 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} - \frac{\frac{15,5 \text{ g}}{18,015 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{\frac{84,5 \text{ g}}{98,078 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}} \cdot (-18,92 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}) = -27,8 + 18,92 = -8,88 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

I-11 Одредити колика се количина топлоте ослободи када се 1 mol сумпорне киселине дода раствору који садржи 1 mol сумпорне киселине на 400 молова воде. Користити приложену таблицу.

Решење: Ослободи се 17742 cal.

I-12 При мешању 125,4 g Bi са 9,73 g Mg ослободи се 16200 J топлоте. Колика је парцијална моларна топлота растварања Bi ако је за магнезијум -34900 J/mol?

Решење: -3709,4 J/mol

I-13 Парцијалне моларне топлоте растварања Si и Mn у раствору који садржи 70% (молских) Si су -3800 и -83500J/mol. Одредити количину топлоте која се ослободи при прављењу 1kg раствора овог састава.

Решење: Ослободи се 767 kJ

I-14 Промена енталпије када се n_2 молова NaCl раствори у 1000 g H₂O дата је изразом:

$$\Delta H(J) = 3862n_2 + 1992n_2^{\frac{3}{2}} - 3038n_2^2 + 1019n_2^{\frac{5}{2}}$$

Наћи израз за: а) $\Delta \bar{H}_2$, б) L_2^* , в) \bar{L}_2 , г) \bar{L}_1

Решење: а) $3862 + 2988n_2^{\frac{1}{2}} - 6076n_2 + 2547,5n_2^{\frac{3}{2}} \text{ J/mol}$, б)-3862 J/mol

$$\text{в) } 2988n_2^{\frac{1}{2}} - 6076n_2 + 2547,5n_2^{\frac{3}{2}} \text{ J/mol г) } -\frac{1}{55,56} \left(996n_2^{\frac{3}{2}} - 3038n_2^2 + 1528,5n_2^{\frac{5}{2}} \right)$$

I-15 Колика је маса по молу раствора који се добије мешањем 1 mol-а CCl₄ и 3 mol-а SnCl₄.

Решење:

$$m = m_1 + m_2 = n_1M_1 + n_2M_2 \Rightarrow \frac{m}{n_1 + n_2} = N_1M_1 + N_2M_2 = \\ = 0,25 \cdot 153,812 \text{ g/mol} + 0,75 \cdot 260,502 \text{ g/mol} = 233,8 \text{ g/mol}$$

I-16 Густина Cu је 8,9 g/ml, а Zn 7,1 g/ml. Колика је моларна запремина легуре која садржи 38 тежинских процената Zn, ако је запремина адитивна функција састава.

Решење: 8.1 ml/mol

I-17 У 20% воденом раствору CH₃OH парцијална моларна запремина воде је 18 ml/mol, а метанола 37,8ml/mol. Колика је моларна запремина раствора?

Решење: 20,44 ml/mol

I-18 На 288 К густина етанола C_2H_5OH је 0,7936 g/ml, густина воде 0,9991g/ml и густина 50% раствора етанола у води 0,9179g/ml. Ако је контракција запремине воде занемарљива, колики је однос специфичне запремине чистог етанола и етанола у 50% воденом раствору?

Решење:

Специфична запремина чистог етанола (скраћено EtOH) једнака је:

$$v_{EtOH} = \frac{1}{\rho_{EtOH}} = \frac{1}{0,7936 \text{ g/ml}} = 1,260 \text{ ml/g}$$

Запремина етанола у 50% раствору у коме нема контракције воде једнака је:

$$V_{EtOH(50\%)} = V_{50\%} - V_{H_2O(50\%)} = \frac{m_{50\%}}{\rho_{50\%}} - \frac{m_{H_2O(50\%)}}{\rho_{H_2O}} = \frac{100 \text{ g}}{0,9179 \text{ g/ml}} - \frac{50 \text{ g}}{0,9991 \text{ g/ml}}$$

Специфична запремина етанола, у 50% раствору, одавде је једнака:

$$v_{EtOH(50\%)} = \frac{V_{EtOH(50\%)}}{m_{EtOH(50\%)}} = \frac{\frac{100 \text{ g}}{0,9179 \text{ g/ml}} - \frac{50 \text{ g}}{0,9991 \text{ g/ml}}}{50 \text{ g}} = 1,178 \text{ ml/g}$$

Следи:

$$\frac{v_{EtOH}}{v_{EtOH(50\%)}} = \frac{1,260}{1,178} = 1,070$$

I-19 За мешање Cu и Ag на 1428 К имамо следеће податке за молске уделе и одговарајуће моларне енталпије:

N_{Ag}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$\Delta H_m(\text{kJ/mol})$	1,38	2,41	3,14	3,60	3,81	3,77	3,46	2,81	1,71

Наћи графички диференцијалне топлоте растварања компоненти у раствору са $N_{Ag} = 0,7$.

Решење:

Диференцијалне топлоте растварања се добијају методом одсечка из дијаграма $\Delta H_m = f(N_{Ag})$.

I-20 Зависност топлоте растварања по молу смесе Si-Mn од молског удела силицијума N_{Si} , описује се једначином:

$$\Delta H_m (kJ/mol) = -104,7N_{Si} + 104,7N_{Si}^3$$

Наћи парцијалну моларну топлоту растварања мангана у раствору са 25 атомских процената Si.

Решење:

$$\Delta \bar{H}_1 = \Delta H_m - N_2 \frac{d\Delta H_m}{dN_2} \Rightarrow \Delta \bar{H}_{Mn} = \Delta H_m - N_{Si} \frac{d\Delta H_m}{dN_{Si}}$$

$$\Delta \bar{H}_{Mn} = -104,7N_{Si} + 104,7N_{Si}^3 - N_{Si}(-104,7 + 3 \cdot 104,7N_{Si}^2) = -2 \cdot 104,7N_{Si}^3$$

$$\Delta \bar{H}_{Mn} = -2 \cdot 104,7 \cdot 0,25^3 = -3,27 kJ/mol$$

Табела релативних парцијалних моларних енталпија воде и сумпорне киселине уз задатке I-7, I-8 и I-11

Релативна парцијална моларна енталпија воде (\bar{L}_1) и сумпорне киселине (\bar{L}_2) у воденом раствору на 25°C			
Молалитет, m	$\frac{n_{H_2O}}{n_{H_2SO_4}}$	\bar{L}_1 (cal·mol ⁻¹)	\bar{L}_2 (cal·mol ⁻¹)
0	∞	0	0
0,00108	51200	0,01	1665
0,00217	25600	0,03	2234
0,00434	12800	0,06	2889
0,00867	6400	- 0,13	3725
0,01734	3200	- 0,26	4318
0,03469	1600	- 0,48	4811
0,06938	800	- 0,91	5280
0,1388	400	- 1,54	5638
0,2775	200	- 2,16	5842
0,5551	100	- 2,68	5888
1,1101	50	- 5,70	6065
2,2202	25	- 24,4	6681
3,7004	15	- 89,8	7896
5,551	10	- 233	9632
6,938	8	- 362	10777
9,251	6	- 570	12222
13,876	4	- 1043	14581
18,502	3	- 1477	16089
27,75	2	- 2318	18216
55,51	1	- 4731	21451
111,01	0,5	- 6743	23102
∞	0		23540 = L_2^\bullet

Вежба I-1 ОДРЕЂИВАЊЕ ПАРЦИЈАЛНЕ МОЛАРНЕ ЗАПРЕМИНЕ МЕТОДОМ ОДСЕЧКА

Из израза за дефиницију парцијалне моларне запремине и увођењем моларне запремине двокомпонентног раствора, $V_m = V/(n_1+n_2)$, може се добити математички израз карактеристичан за методу одсечка:

$$\bar{V}_1 = V_m - N_2 \frac{dV_m}{dN_2}$$

Графички се приказује функционална зависност $V_m = f(N_2)$ и повлачењем тангенте за одређени састав раствора могу се одредити парцијалне моларне запремине једне и друге компоненте из одсечака на ординати за $N_2 = 0$ и $N_2 = 1$.

Поступак при раду

Пикнометар по Геј-Лисаку мери се празан (маса m_1). Након тога пуни се дестилованом водом познате густине за дату температуру и измери (маса m_2). Маса воде m је:

$$m = m_2 - m_1$$

Запремина пикнометра је:

$$V = \frac{m}{\rho_{H_2O}^t}$$

Смеше метанола и воде које се користе за експериментални рад су процентне (масени %):

10% 20% 30% 40% 50% 60% 70% 80% 90% 100%

Маса сваке смеше, m_s , се мери пикнометром. Густина смеше је:

$$\rho_s = \frac{m_s}{V}$$

За сваки од раствора потребно је израчунати масу, број молова и молску фракцију метанола и воде. На пример за 10% раствор метанола у води израчунавање се изводи на следећи начин:

$$100 : 10 = m_s : m_{CH_3OH} \quad m_{H_2O} = m_s - m_{CH_3OH}$$

Број молова је:

$$n_2 = \frac{m_{CH_3OH}}{M_{CH_3OH}} \quad n_1 = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}}$$

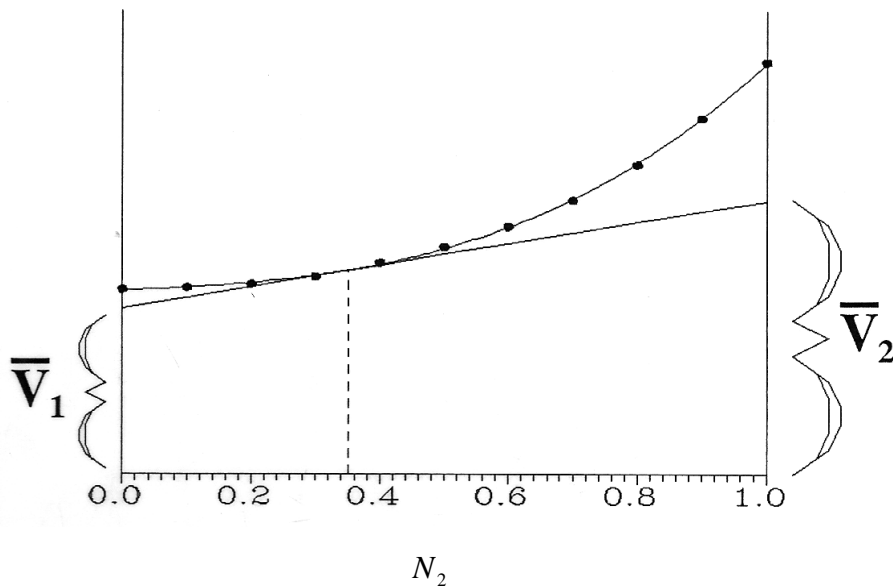
Одавде се лако израчунавају молске фракције N_1 и N_2 једне и друге компоненте.

Са израчунатим подацима попуњава се следећа табела:

$c (\%)$	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$m_{CH_3OH} (g)$										
$m_{H_2O} (g)$										
n_2										
n_1										
$n_1 + n_2$										
N_2										
N_1										
$V_m (cm^3 / mol)$										
$\rho_s (g / cm^3)$										

Коришћењем одговарајућих података из табеле нацртати график $V_m = f(N_2)$ и одредити парцијалне моларне запремине метанола и воде за произвољно одабрану концентрацију раствора, *Слика II-1*. Резултате приказати с грешком.

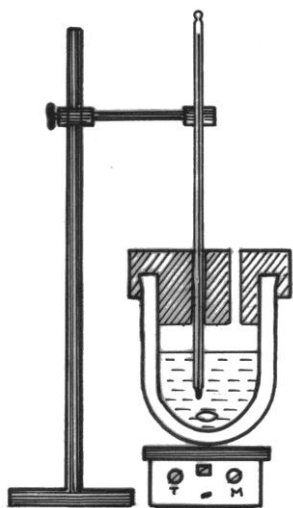
$$V_m / cm^3 \cdot mol^{-1}$$



Слика II-1

Вежба I-2 ИНТЕГРАЛНА И ДИФЕРЕНЦИЈАЛНА ТОПЛОТА РАСТВОРАЊА

Интегрална топлота растварања мери се узастопним додавањем одмерених количина концентроване H_2SO_4 у одређену количину воде, при чему се прати промена топлотног садржаја раствора.



Слика I2-1

Према *Слици I2-1* апаратура за мерење састоји се од термос посуде са поклопцем од топлотно-изолационог материјала. Поклопац има два отвора: један за термометар (са поделом $0,1^\circ\text{C}$) и други кроз који се пипетом убацује H_2SO_4 . Термос посуда се пуни одређеном количином воде, што зависи од области концентрација у којој жели да се одреди интегрална и диференцијална топлота растварања. Магнетна мешалица врши мешање раствора обртањем малог магнета који се ставља у термос посуду. Магнет је затопљен у хемијски инертан тефлон, који се не раствара у сумпорној киселини.

Поступак при раду

На почетку треба одредити се топлотни капацитет термос посуде, C_k :
Одмерену количину топле воде, масе m_t и температуре t_t , додати одмереној количини хладне воде, масе m_h и температуре t_h , која се налази у термос посуду. Укључити магнетну мешалицу и по успостављању равнотеже очитати средњу температуру t_s . Израчунавање се врши под претпоставком да је термос посуда не размењује топлоту са околином, па је количина топлоте коју предаје топла вода једнака количини топлоте коју примају хладна вода и термос посуда, односно $-Q_t = Q_h + Q_k$. Одавде се добија израз:

$$-m_t c_t (t_s - t_t) = m_h c_h (t_s - t_h) + C_k (t_s - t_h)$$

из кога је лако израчунати C_k . c_t и c_h су специфичне топлоте топле и хладне воде. Може се узети да је $c_{\text{H}_2\text{O}} = c_t = c_h = (4,19 \pm 0,02) \text{Jg}^{-1} \text{K}^{-1}$.

Затим у одмерену количину воде у термос посуду додати више пута (5-6 пута) по 2ml сумпорне киселине. Додавање киселине вршити сваких 10 min, а очитавање температуре раствора вршити у непарним минутима (прво додавање киселине је у 0-том минути, тада се стартује хронометар, а очитавање температуре раствора је у 1,3,5,7,9

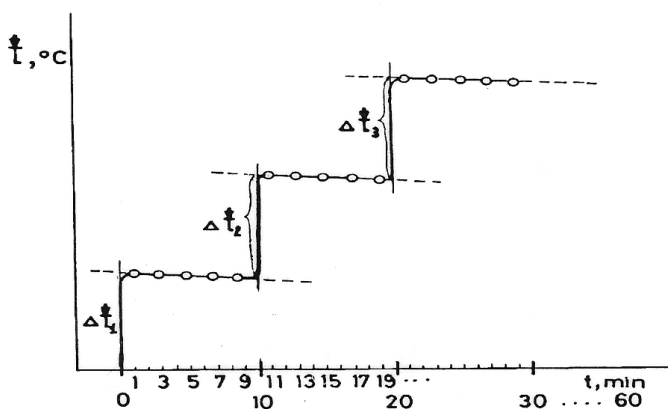
минути; друго додавање киселине је у 10 минути, а читавање температуре раствора у 11,13,15,17,19 минути, итд.). Из добијених података нацртати дијаграм температура-време. Добија се дијаграм као на *Слици I2-2* на коме је приказано и како се одређују температурски скокови при сваком додатку H_2SO_4 . Количину топлоте ослобођену при сваком додатку киселине израчунати по следећој једначини:

$$Q_i = (C_k + c_{H_2O} m_{R,i}) \Delta t_i$$

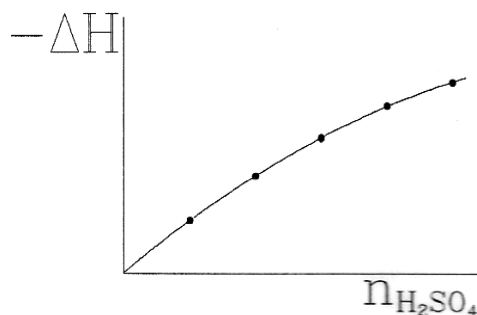
где је $m_{R,i}$ маса раствора после i -тог додавања киселине. У овој једначини користи се специфична топлота воде због тога што сумпорна киселина, у области концентрација у којој се обично ради експеримент, мало доприноси укупном топлотном капацитету раствора, чија је вредност блиска топлотном капацитету чисте воде. Егзактније израчунавање захтева да се у изразу користи производ масе раствора и специфичне топлоте раствора или броја молова раствора и моларног топлотног капацитета раствора.

На основу израчунатих вредности Q_i конструисати дијаграм $-\Delta H = f(n_{H_2SO_4})$, *Слика I2-3*. Прва тачка у овом дијаграму одговара ослобођеној топлоти Q_1 , друга тачка одговара ослобођеној топлоти $Q_1 + Q_2$, трећа се добија као $Q_1 + Q_2 + Q_3$, итд. Из овог дијаграма, за одабрану концентрацију раствора, одредити интегралну и диференцијалну топлоту растварања. Резултате приказати са грешком.

Слика I2-2



Слика I2-3



Додатак Г

ИНТЕГРАЦИЈА ЈЕДНАЧИНЕ $dV = \bar{V}_1 dn_1 + \bar{V}_2 dn_2$

Интеграција једначине

$$dV = \bar{V}_1 dn_1 + \bar{V}_2 dn_2 \quad (\Gamma 1)$$

строго математички гледано требала би да тече на следећи начин:

$$V = \int_0^V dV = \int_0^{n_1} \bar{V}_1 dn_1 + \int_0^{n_2} \bar{V}_2 dn_2 \quad (\Gamma 2)$$

где два интеграла на десној страни једнакости не можемо да решимо, јер су \bar{V}_1 и \bar{V}_2 функције броја молова n_1 и n_2 , респективно, које нам у општем случају нису познате. Међутим, можемо да замислимо да број молова растварача и растворка постепено повећавамо од 0 до n_1 , односно од 0 до n_2 , тако да њихов однос при томе стално остаје исти. \bar{V}_1 и \bar{V}_2 као интензивне величине не зависе од количине раствора, а као парцијалне моларне величине зависе од концентрације раствора. Како је концентрација раствора (однос броја молова) у описаном замишљеном експерименту константна, можемо писати:

$$V = \bar{V}_1 \int_0^{n_1} dn_1 + \bar{V}_2 \int_0^{n_2} dn_2 \quad (\Gamma 3)$$

што коначно даје

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 \quad (\Gamma 4)$$

Додатак Д

ОЈЛЕРОВА ТЕОРЕМА О ХОМОГЕНИМ ФУНКЦИЈАМА

Ако је функција $f(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ хомогена функција степена k , што значи :

$$f(nx, ny) = n^k f(x, y) \quad (\text{Д1})$$

онда важи релација:

$$x \frac{\partial f}{\partial x} + y \frac{\partial f}{\partial y} = k f(x, y) \quad (\text{Д2})$$

Доказ:

Увешћемо променљиве:

$$x^* = nx \quad (\text{Д3})$$

$$y^* = ny \quad (\text{Д4})$$

Како је функција $f(x, y)$ хомогена следи:

$$f^* = f(x^*, y^*) = f(nx, ny) = n^k f(x, y) \quad (\text{Д5})$$

Тотални диференцијал df^* дат је изразом:

$$df^* = \frac{\partial f^*}{\partial x^*} dx^* + \frac{\partial f^*}{\partial y^*} dy^* \quad (\text{Д6})$$

По правилима сложеног извода даље следи :

$$\frac{df^*}{dn} = \frac{\partial f^*}{\partial x^*} \frac{dx^*}{dn} + \frac{\partial f^*}{\partial y^*} \frac{dy^*}{dn} \quad (\text{Д7})$$

Из (Д3) и (Д4) добија се да је

$$\frac{dx^*}{dn} = x \quad (\text{Д8})$$

и

$$\frac{dy^*}{dn} = y \quad (\text{Д9})$$

па се релација (Д7) своди на:

$$\frac{df^*}{dn} = \frac{\partial f^*}{\partial x^*} x + \frac{\partial f^*}{\partial y^*} y \quad (\text{Д10})$$

Користећи једнакости из релације (Б5) :

$$\frac{df^*}{dn} = \frac{df(x^*, y^*)}{dn} = \frac{d[n^k f(x, y)]}{dn} = kn^{k-1} f(x, y) \quad (\text{Д11})$$

Из (Д10) и (Д11) добија се:

$$x \frac{\partial f^*}{\partial x^*} + y \frac{\partial f^*}{\partial y^*} = kn^{k-1} f(x, y) \quad (\text{Д12})$$

Пошто је n произвољан параметар, једначина (Д12) мора да важи за било коју вредност овог параметра, а то значи и за $n=1$. У том случају једначина (Д12) се своди на:

$$x \frac{\partial f}{\partial x} + y \frac{\partial f}{\partial y} = k f(x, y) \quad (\text{Д13})$$

Ако се посматра двокомпонентни систем из искуства се зна да ако помешамо 10 молова алкохола и 10 молова воде добијена запремина ће бити два пута већа него кад помешамо 5 молова алкохола и 5 молова воде или десет пута већа него када помешамо по један мол алкохола и воде. Из овога, посматрајући релацију (Д1), следи да је запремина $V = f(n_1, n_2)$ хомогена функција првог степена од број молова компоненти, што значи да је $k=1$. Из (Д13) онда следи да је:

$$n_1 \frac{\partial V}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial V}{\partial n_2} = V \quad (\text{Д14})$$

односно

$$n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 = V \quad (\text{Д15})$$