

Za pokrivanje mehaničkih i električnih gubitaka kompenzator uzima iz mreže djelatnu snagu (1...2% nazivne snage). U većim jedinicama gubici su procentualno manji.

Sinhroni kompenzatori su vezani na tercijarni namot mrežnog transformatora, najčešće napona 10 kV. S obzirom na to da su ugrađeni u čvorištima mreže, izgrađeni su redovno za montažu na otvorenom. Specifične investicije, gubici i održavanje su veći nego za kondenzatore, no glavna im je prednost da se njihovo opterećenje može brzo i kontinuirano regulirati u velikom opsegu od kapacitivnog do induktivnog područja.

Još je nužno napomenuti i to da za vrijeme poremećaja u sistemu i jakih sniženja napona, kad je jalova snaga najpotrebnija, snaga kondenzatora pada s kvadratom napona, dok sinhroni kompenzator može održati nominalnu snagu u dosta širokim granicama napona.

Električni kondenzator je najčešće i najraširenije sredstvo za kompenzaciju induktivne jalove snage. U današnje se elektroenergetske mreže ugrađuju kondenzatori za znatne snage i s mogućnošću priključka do najviših naponskih nivoa. Naravno da takve zahtjeve ne može ispuniti jedan kondenzatorski element, već je potrebno vezati veći broj manjih elemenata, prema potrebi, paralelno i u seriju i složiti ih u bateriju. Kondenzatorski element ima oblik limene kutije s jednim, dva ili tri provodna izolatora, prema tome da li je izveden jednofazno s priključkom na kutiju, jednofazno izolirano ili trofazno.

Redovno se kondenzatori za kompenzaciju na niskom naponu grade kao trofazni elementi za unutarnju montažu, a visokonaponski u jednofaznoj izvedbi za ugradnju na otvorenom — no to nije pravilo. Danas se kondenzatorski elementi za visoki napon grade do snaga od nekih 200 kVAr i maksimalni napon 10...12 kV. Na sl. 10 prikazana su četiri elementa jednofaznih visokonaponskih kondenzatora snage 50, 100, 150 i 200 kVAr.



Sl. 10. Kondenzatorski elementi od 50, 100, 150 i 200 MVAR za ulaganje u baterije

Međutim, elementi kondenzatorske baterije nisu građeni kao jedan kondenzator, već kao skup serijski i paralelno vezanih kondenzatorskih smotaka. Smotku čine dvije trake od aluminijske folije izolirane papirom, papir-propilenom ili nekom plastičnom izolacijom. Neki proizvođači upotrebljavaju smotke od metaliziranog papira. Smotke su prije bile uronjene u izolaciono mineralno ulje, a danas se sve više za tu svrhu upotrebljavaju klorirani ugljikovodici (Clophen, Pyralen, Sorol i dr., v. *Elektrotehnički materijali*, str. 85). Pojedine smotke grade se za snagu od 0,1 do 2 kVAr i napone od 700 do 1200 V.

Između snage  $Q_c$  jednofaznog kondenzatora i njegovog kapaciteta  $C$  postoji odnos

$$Q_c = U^2 \omega C, \quad (3)$$

gdje je  $U$  nazivni napon, a  $\omega$  kružna frekvencija (koja pri mrežnoj

frekvenciji 50 Hz iznosi  $314 \text{ s}^{-1}$ ). Za trofazne kondenzatore vrijedi jednadžba

$$Q_c = 3 U_r^2 \omega C. \quad (4)$$

gdje je  $U_r$  fazni napon.

Da bi se jednadžbe (3) i (4) mogle upotrijebiti kao brojčane formule za izračunavanje snage  $Q_c$  u kVAr uz uvrštavanje napona  $U$  u kV, kapaciteta  $C$  u  $\mu\text{F}$  i kružne frekvencije  $\omega$  u  $\text{s}^{-1}$ , desne im strane treba pomnožiti sa  $10^{-2}$ .

Kao što se vidi, snaga kondenzatora je proporcionalna kvadratu napona, s čime u pogonu treba računati.

Gubici u kondenzatorima su mali i kreću se od 0,1 do 0,7% nazivne snage kondenzatora.

Paralelni kondenzatori moraju biti dimenzionirani za maksimalni napon postrojenja i zaštićeni protiv velikih struja. Na protiv, serijski kondenzatori moraju biti dimenzionirani za maksimalnu struju voda i zaštićeni protiv previsokih napona koji se pojavljuju prilikom kratkog spoja.

Kod sklapanja kondenzatora treba paziti da ne dode do opasnih prenapona i do visokih struja. Osobito se velike struje izjednačenja javljaju prilikom paralelnog uklapanja kondenzatora na kondenzatore koji su u pogonu. Prekidači za sklapanje kondenzatora moraju biti posebne konstrukcije da bi mogli besprijekorno isklapati kapacitivne struje.

Tražene snage postižu se paralelnim slaganjem više elemenata u baterije; za više napone, pak, elementi se spajaju u seriju. Regulacija snage kondenzatora moguća je samo u stupnjevima, što je relativno sporo; stoga kondenzatori nisu pogodni za kompenzaciju brzih promjena.

Prigušnice za kompenzaciju kapacitivnih jalovih snaga vodova vrlo visokog napona građeni su slično kao transformatori, ali na željeznoj jezgri imaju samo jedan namot, a jezgra ima obično zračni zazor. Prigušnice se priključuju na mrežu na dva načina: direktno se priključuju tamo gdje se rijetko isključuju, a vodovi su veće duljine, pa je potrebno radi smanjenja prenapona omogućiti pražnjenje preko prigušnica; indirektno se priključuju preko tercijarnog namota mrežnog transformatora na srednjim naponima 10...30 kV. Indirektno priključene prigušnice predviđene su za češće uklapanje.

Prigušnice mogu biti vrlo velike snage; npr. na mrežu 735 kV u Kanadi direktno su priključene po tri jednofazne jedinice koje imaju trofaznu jalovu snagu od 330 MVAR.

Statički kompenzatori zovu se naprave koje nemaju pokretnih dijelova, ali se njima jalova snaga može regulirati brzo i kontinuirano pa mogu vrlo dobro zamijeniti skupe sinhronne kompenzatore. Ova vrsta kompenzatorskih uređaja danas je još u razvitku i za kompenzaciju u prijenosnim mrežama tek se počinje uvoditi u upotrebu. Inače se takvi uređaji prvenstveno primjenjuju za kompenzaciju brzih i vrlo promjenljivih jalovih snaga industrijskih potrošača.

Danas su vrlo interesantna rješenja koja su se razvila na temelju tehnike energetske elektronike kao što su kondenzatori vezani preko poluvodičke sklopke, kondenzatorska baterija vezana paralelno s prigušnicom preko poluvodičke sklopke i prisilno komutirani usmjerivač.

U britansku je mrežu napona 275 kV priključen prototip statičkog kompenzatora koji se sastoji od prigušnice kojoj se može jalova snaga dodatnim magnetskim tokom kontinuirano regulirati od 0 do 30 MVAR, i od tri kondenzatorske baterije po 20 MVAR. Takvom se kombinacijom može kontinuirano mijenjati jalova snaga od 30 MVAR induktivno do 60 MVAR kapacitivno. Uređaj je priključen na tercijarni namot transformatora od 13 kV.

LIT.: E. Bornitz, Leistungskondensatoren und Blindleistungsmaschinen, Oldenburg-München 1965. — Grupa autora (VDE), Blindleistung, Berlin 1965. — R. Pelissier, Les réseaux d'énergie électrique, Paris 1971. — F. Henze, Blindstrom und Leistungsfaktor, Berlin 1971. — V. i literaturu članka *Elektrotehnika*.

B. Markovčić

**FAZNE RAVNOTEŽE**, stanja ravnoteže heterogenih sustava, ali i područje fizikalne kemije u kojem se ta stanja proučavaju. Pristup tom proučavanju može biti vrlo širok, pa u krajnjoj liniji ono može, izuzevši neka uska područja, obuhvatiti i cijelu kemijsku termodinamiku. Zbog toga dublje razumijevanje područja zahtijeva i poznavanje termodinamike u cijelosti, o kojoj će biti opširnije govora u člancima *Termodinamika* i *Termodinamika, kemijska*. U ovom se članku objašnjavanja s tog područja nužno ograničavaju na najpotrebnija. Također, zbog mnoštva različitih pojedinačnih slučajeva, ni opisivanje pojedinih

faznih ravnoteža na kraju ovog članka ne može biti iscrpno, već je nužno ograničeno na najvažnije vrste.

#### HETEROGENI SUSTAVI, NJIHOVE FAZE I SASTAVNI DIJELOVI

Bitna odlika heterogenih sustava jest u tome što se na određenim mjestima prostora što ih oni zauzimaju pojavljuju skokovite razlike njihovih obilježja, i to tako da su oni zapravo skupovi dvaju ili više homogenih dijelova s vlastitim graničnim površinama. Granične su površine mjesta na kojima se spomenute razlike pojavljuju, sasvim diskontinualno. *Homogeni dijelovi* heterogenih sustava nazivaju se *faze*.

Takva definicija faze potječe od M. Plancka. Neki drugi autori (F. Bošnjaković, E. Schmidt) pod fazom razumijevaju mjerljive dijelove sustava karakterizirane diskontinualnim fizikalnim svojstvima, nastale usprkos vladajućoj termodinamičkoj ravnoteži.

Te uobičajene definicije faze možda treba dopuniti objašnjenjem da se i ona može sastojati od jednog, dva ili više dijelova. To, dakako, znači da fazu čine svi homogeni dijelovi sustava, bez obzira na to da li su jedan od drugoga odvojeni drugom fazom. (Npr. svi komadi leda u smjesi leda i vode čine jednu fazu sustava led-voda.)

*Broj faza* koje sustavi sadrže vrlo je važno obilježje sustava. Običava se nazivati brojnošću faza i simbolizirati slovom  $P$ . Također može biti podloga za klasifikaciju sustava. Tako se npr. govori o jedno-, dvo-, tro- i višefaznim sustavima.

Pod sastavnim dijelom sustava razumijeva se svaka tvar koja se iz njega može izdvojiti i samostalno postojati pod normalnim uvjetima. Broj sastavnih dijelova sustava ( $S_d$ ) običava se nazivati brojnošću sastavnih dijelova.

Tako su npr. sastojci otopine natrijum-klorida u vodi ne samo NaCl i H<sub>2</sub>O nego i hidratirani ioni (Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, H<sup>+</sup> i OH<sup>-</sup>), ali sastavni dijelovi ovog sustava jedino su prve dvije od tih tvari. NaCl i H<sub>2</sub>O, ( $S_d = 2$ ).

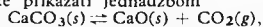
Za utvrđivanje sastava nekog određenog uravnoteženog sustava u kojem sadržaj ni jednog od sastavnih dijelova nije zavisn od sadržaja drugih, što je slučaj u svim sustavima u kojima se ne odvijaju kemijske reakcije, nužno je odrediti sadržaj svakog pojedinog njegovog sastavnog dijela. Za to je, dakako, potrebno određivanje sadržaja i sastava svake njegove pojedine faze. Međutim, u uravnoteženim sustavima u kojima se odvija kemijska reakcija to nije potrebno, jer pod tim uvjetima uvijek sadržaji stanovitog minimalnog broja sastavnih dijelova u skladu s jednim ili više zakona, koji se moraju odnositi na sve faze, određuju sadržaje preostalih sastavnih dijelova. Prvi se zbog toga tada nazivaju nezavisnim sastavnim dijelovima sustava ili kratko komponentama. Broj komponentata sustava običava se nazivati brojnošću komponentata i simbolizirati slovom  $K$  (ponekad i slovom  $C$ ). Slično se broj zakona koji određuju brojnost komponentata običava nazivati brojnošću jednadžbi, a obično se označuje simbolom  $B_j$ .

Iz već rečenog izravno slijedi da se brojnost komponentata sustava može izračunati po jednadžbi

$$K = S_d - B_j. \quad (1)$$

Prema toj definiciji, brojnost komponentata sustava ne određuje koje sastavne dijelove sustav uključuje, pa se u računanju za komponente sustava mogu odabrati bilo koji njegovi sastavni dijelovi (pod uvjetom da brojnost komponentata bude uvijek minimalna).

Npr., uravnoteženi sustav od kalcijum-karbonata, kalcijum-oksida i ugljik-dioksida, koji se može prikazati jednadžbom



gdje simboli  $s$  i  $g$  u zagradama znače da se ove tvari nalaze u čvrstom, odnosno u plinovitom stanju, ima tri faze — CaCO<sub>3</sub>( $s$ ), CaO( $s$ ) i CO<sub>2</sub>( $g$ ) — i tri sastavna dijela, ali samo dvije komponente, jer, kako to slijedi iz bilo kakvog oblika konstantne ravnoteže koji se za ovu reakciju može postaviti kao zakon ( $B_j = 1$ ), sadržaj bilo koja dva od tri sastavna dijela određuju sadržaj trećega, pa je prema jednadžbi (1)

$$K = 3 - 1 = 2.$$

Budući da je važan činilac nastajanja svih faza sustava brojnost komponentata veoma, je važno obilježiti tu brojnost komponentata, pa se često prema tome sustavi klasificiraju u jedno-, dvo-, tro- i višekomponentne sustave. S druge strane, sastav faza uravnoteženog sustava određen je koncentracijom komponentata, pa se faze mogu definirati i s pomoću tog svojstva.

Razmatranje faznih ravnoteža četvero- i višekomponentnih sustava prelazi okvir ovog članka, pa se on nužno ograničava na fazne ravnoteže jedno-, dvo- i trokomponentnih sustava.

#### OSNOVE TEORIJE FAZNIH RAVNOTEŽA

Klasifikaciji područja proučavanja faznih ravnoteža, radi preglednosti, može se pristupiti na različite načine. Među njima možda je najprikladnije odvojeno proučavanje faznih ravnoteža prema broju komponentata sustava. Osnovna pravila termodinamike od kojih se pri tome polazi jesu ona koja služe za opisivanje stanja i promjena stanja sustava, kao što su jednadžbe stanja, tzv. (glavni) zakoni termodinamike kao temelji za definiranje važnih veličina stanja i odnosa među njima, kriteriji ravnoteže, Gibbsov zakon faza.

**Jednadžbe stanja idealnih plinova.** Temeljne jednadžbe stanja važne fazne ravnoteže, s pomoću kojih se izvode i sve ostale, jesu one koje su dovoljne za opis stanja idealnog plina. One slijede iz zakona o međusobnoj zavisnosti tlaka  $p$  i volumena  $V$  na konstantnoj temperaturi, volumena i temperature  $T$  pod konstantnim tlakom u sustavu koji sadrži određenu količinu ( $n$  mola) idealnog plina, koji su poznati kao Boyleov i Gay-Lussacov zakon, matematički izraženi jednadžbama

$$(pV)_{T,n} = \text{konst.}; \quad \left(\frac{V}{T}\right)_{p,n} = \text{konst.},$$

te Avogadrov zakon, prema kojemu jednake količine idealnih plinova pod jednakim tlakovima i na jednakim temperaturama imaju jednake volumene, koji se može prikazati analognim matematičkim izrazom

$$\left(\frac{V}{n}\right)_{p,T} = v_{p,T} = \text{konst.},$$

gdje je  $v_{p,T}$ , molarni volumen pod tlakom  $p$  i na temperaturi  $T$  (volumen što ga pod tim uvjetima zauzima 1 mol plina).

Iz tih jednadžbi lako se izvodi najčešći izraz koji ih ujedinjuje u jednu jednadžbu stanja, poznatu kao opća plinska jednadžba

$$pV = nRT,$$

gdje je u sustavu jedinica SI  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Drugi oblik opće plinske jednadžbe izveden je s pomoću kinetičke teorije plinova. To je

$$pv = \frac{Mc^2}{3},$$

gdje je  $M$  molarna masa, a  $c^2$  srednja geometrijska brzina molekula.

Za opis stanja smjese idealnih plinova potreban je još i matematički izraz Daltonovog zakona. (Prema tom zakonu tlak  $p$  smjese jednak je zbroju parcijalnih tlakova  $p_i$  pojedinih njenih komponentata, pri čemu se pod parcijalnim tlakom razumijeva tlak pod kojim bi se nalazila promatrana komponenta kad bi zauzimala volumen jednak volumenu smjese na jednakoj temperaturi.) To je jednadžba

$$p = \sum_{i=1}^k p_i,$$

gdje je  $k$  broj komponentata.

**Najvažnije veličine stanja idealnih sustava.** Za izvođenje veličina stanja sustava najvažnijih za fazne ravnoteže nužna su prva dva glavna zakona termodinamike. Prvi zakon općenito definira bilancu energije procesa, drugi omogućava određivanje smjera procesa i količine tvari u stanju ravnoteže. Treći daje omjer tih količina bez određivanja ravnoteže.

Uz već učinjena ograničenja (promatrajući termodinamičku ravnotežu kao stanje koje vlada kad u sustavu vladaju mehanička, termička i kemijska ravnoteža), i kad se procesom sastav sustava ne mijenja, kao što je to npr. u slučaju jednokomponentnih sustava, prvi zakon termodinamike može se izraziti samo s pomoću topline i volumnog rada koji se tokom procesa dovode sustavu, ali su od njega odvođeni. To se može iskazati jednadžbama

$$U = Q + W; \quad dU = \delta Q - p dV, \\ H = U + pV; \quad dH = \delta Q + V dp,$$

gdje su  $W$  rad,  $H$  entalpija (još zvana i ukupnom energijom sustava, jer predstavlja zbroj svih njegovih oblika energije), a opće-

rator  $\delta$  znači infinitezimalnu promjenu topline  $Q$ , koja nije veličina stanja ( $U$  je unutarnja energija).

Drugi zakon termodinamike osniva se na iskustvenoj činjenici da nije moguć nikakav proces koji bi imao za posljedicu samo apsorpciju topline iz jednog spremnika uz obavljanje odgovarajuće količine rada. Rad se dobije samo pri »pretakanju« topline iz spremnika više temperature u spremnik niže temperature. Ta koncepcija o nepovrativosti (ireverzibilnosti) termičkih procesa osnova je za matematičko definiranje drugog zakona termodinamike. Potrebna je neka termodinamička veličina stanja koja bi bila mjera nepovrativosti procesa. Takva je veličina odnos promjene topline i temperature, koja se naziva *entropija*. Definira se izrazom

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}, \quad (2)$$

gdje je  $Q_{rev}$  sustavu povrativo dovedena toplina, tako da pri svakoj nepovrativoj promjeni stanja sustava uvijek raste, tako da je

$$T dS > \delta Q_{rev}.$$

Drugim riječima: svaka promjena stanja sustava povezana je tada s porastom njegove entropije, tako da ova u stanju ravnoteže doseže maksimalnu vrijednost.

Iz netom navedenih jednadžbi lako se mogu izvesti druge, koje ujedinjuju prvi i drugi zakon termodinamike i omogućavaju da se promjena entropije tokom procesa prikaže u zavisnosti od osnovnih parametara

$$dU = T dS - p dV, \quad (3)$$

$$dH = T dS + V dp. \quad (4)$$

Entropija omogućava da se definiraju još dvije vrlo važne funkcije stanja sustava, slobodna energija  $F$  i slobodna entalpija  $G$ , kojima se vrijednost smanjuje spontanitim procesima i u stanju ravnoteže postaje minimalna, pa da se i one prikažu u zavisnosti od osnovnih parametara. Pri tome se dobivaju jednadžbe

$$dG = V dp - S dT, \quad (5)$$

$$dF = p dV - S dT. \quad (6)$$

Iz jednadžbe (5) može se izvesti jednadžba koja prikazuje zavisnost slobodne entalpije idealnih plinova od tlaka

$$dG = R T \ln p, \quad (7)$$

vrlo važna kao osnova za pojednostavnjivanje matematičkog izražavanja opisa stanja i promjena stanja realnih plinova.

Formulacija trećeg zakona termodinamike, koja je važna za već navedenu svrhu, jest da je entropija idealnog kristala čiste tvari, koji je u unutarnjoj termodinamičkoj ravnoteži, jednaka nuli. Matematički izraz te formulacije jest

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_{id. kr.} \rightarrow 0.$$

To, naime, omogućava da se izvedu jednadžbe za izravno izračunavanje relativne vrijednosti slobodne entalpije u ravnotežnim stanjima na pojedinim temperaturama s obzirom na neko standardno (referentno) stanje. Jedna je od takvih jednadžbi, npr.

$$G^T = H^\circ - T S^\circ - \int_{298,2 \text{ K}}^T C_p \ln T dT,$$

gdje je  $G^T$  slobodna entalpija na temperaturi  $T$ , precrtani kružić iznad  $H$  i  $S$  znači da su to veličine pri standardnim uvjetima (koji se kao i u ovoj formuli, utvrđuju nekim dogovorom—*v. dalje*), a  $C_p$  toplinski kapacitet sustava na konstantnom tlaku.

Upotrijebljeni simboli imaju dosljedno jednako značenje i u nastavku, a standardni uvjeti, kao što je to i općenito uobičajeno jesu  $p = 0,1 \text{ MNm}^{-2} = 0,1 \text{ MPa}$  (prema SI; to je  $\sim 1 \text{ atm}$ , što se ranije upotrebljavalo kao standardni tlak) i  $T = 298,2 \text{ K}$ .

**Kriteriji ravnoteže.** Netom opisane termodinamičke funkcije omogućavaju da se kriteriji ravnoteže jednostavno formuliraju kao uvjeti, pri kojima je, uz konstantnu vrijednost odgovarajućih parametara, vrijednost energetskih veličina ( $U$ ,  $H$ ,  $G$ ,

$F$ ) stanja sustava minimalna, a entropija maksimalna. Matematički izrazi tog pravila jesu parovi jednadžbi

$$\begin{aligned} (\partial U)_{V, S} &= 0; & (\partial^2 U)_{V, S} &> 0, \\ (\partial H)_{p, S} &= 0; & (\partial^2 H)_{p, S} &> 0, \\ (\partial F)_{V, T} &= 0; & (\partial^2 F)_{V, T} &> 0, \\ (\partial G)_{p, T} &= 0; & (\partial^2 G)_{p, T} &> 0, \\ (\partial S)_{U, V} &= 0; & (\partial^2 S)_{U, V} &< 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Svi su ovi parovi ekvivalentni. Čim je zadovoljen jedan od njih, moraju biti zadovoljeni i svi ostali. Budući da se obično radi o izotermno-izobarnim uvjetima, najviše se za kriterije ravnoteže upotrebljava promjena slobodne entalpije.

**Fazni prijelazi prvog i drugog reda.** Na sličan način mogu se i fazni prijelazi koji se prema navedenim ograničenjima obično obuhvataju proučavanjem faznih ravnoteža definirati kao oni pri kojima su u stanju ravnoteže slobodne entalpije u obje faze jednake po vrijednosti, ali se pri tom entropija i volumen skokovito mijenjaju. Ti fazni prijelazi nazivaju se faznim prijelazima prvog reda. Takvi su npr. taljenje, isparavanje, sublimacija.

Fazni prijelazi drugog reda jesu oni pri kojima su u stanju ravnoteže ne mijenja ni entalpija ni entropija ni volumen. To su npr. prijelazi pri kojima tvari gube feromagnetička svojstva, postaju supravodljive, i procesi raspada i nastajanja međumetalnih spojeva u čvrstoj fazi.

**Parcijalne molarne veličine.** U promatranju složenih sustava u kojima dolazi do promjena sastava moraju se uzeti u obzir i od toga zavisne promjene svojstava sustava. Mjere za te promjene jesu tzv. parcijalne termodinamičke veličine (parcijalne molarne veličine). To su intenzivne veličine koje se općenito definiraju izrazima, kao što su

$$y_i = \left( \frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j},$$

gdje je  $Y$  neka ekstenzivna termodinamička funkcija (npr. volumen, entalpija, entropija, slobodna entalpija),  $n_i$  količina komponente kojoj se koncentracija mijenja, a  $n_j$  količina svake pojedine od ostalih komponentata. Indeksi  $p$ ,  $T$  i  $n_j$  znače da veličine što ih oni simboliziraju ostaju nepromijenjene.

Sve su energetske parcijalne molarne veličine ( $\bar{u}_i$ ,  $\bar{f}_i$ ,  $\bar{h}_i$ ,  $\bar{g}_i$ ) intenzivni faktori unutarnje energije pridruženi količini komponente na koju se odnose, ali se može dokazati da su međusobno jednake, pa je dovoljno odrediti vrijednost jedne da budu određene i vrijednosti ostalih. Iz već navedenih razloga, i ovdje se za to obično uzima faktor izražen s pomoću slobodne entalpije, parcijalna slobodna entalpija  $G_i$ , koja se često naziva kemijskim potencijalom i tada označava sa  $\mu_i$ :

$$\bar{g}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} = \mu_i. \quad (9)$$

U stanju ravnoteže izoliranog sustava i kemijski potencijali svake pojedine komponente u svakoj fazi uvijek moraju biti jednaki.

**Jednadžbe stanja realnih plinova.** Prvo što se kod pristupa proučavanju realnih plinskih sustava mora uzeti u obzir jest da realni plinovi ne odgovaraju u potpunosti modelu idealnog plina. Dva najvažnija svojstva po kojima se realni plinovi od toga modela razlikuju jesu što u njima vladaju međumolekularne sile, pa se njihove molekule međusobno privlače ili odbijaju, i što te molekule imaju, iako mali, još uvijek konačni volumen. Ponekad je utjecaj tih dviju okolnosti dovoljno malen da se smije zanemariti, ali obično je znatan, pa se mora uzeti u obzir.

Lako utvrdivi efekti kojima se ove okolnosti ispoljavaju jesu da se mjerene vrijednosti tlaka i volumena zamjetljivo razlikuju od vrijednosti koje zadovoljavaju opću plinsku jednadžbu. Prvi pokušaj da se ovi utjecaji matematički izraze, koji je imao vrlo uspješan rezultat, bilo je izvođenje tzv. *van der Waalsove jednadžbe* (po autoru J. D. van der Waalsu):

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT, \quad (10)$$

gdje je  $v$  molarni volumen,  $a$  i  $b$  korekcijski su koeficijenti tlaka, odnosno volumena, koji su konstante—karakteristike tvari. Pri

tome se običava izraz  $a/v^2$  nazivati kohezijskim ili unutrašnjim tlakom, a  $b$  kovolumenom.

Osim van der Waalsove jednadžbe, do danas je za opis ponašanja plinskih sustava izvedeno još mnogo drugih jednadžbi (više od 500). Međutim, van der Waalsova jednadžba još je uvijek važno pomagalo u objašnjavanju različitih pojmova (npr. pri faznom prijelazu kapljevine-para).

Danas se za praktična proračunavanja najčešće upotrebljava tzv. korigirana opća plinska jednadžba

$$pV = znRT,$$

gdje je  $z$  koeficijent kompresibilnosti definiran izrazom  $z = V/V_{id}$ , gdje su  $V$  i  $V_{id}$  stvarni i idealni volumen (volumen koji bi imala ista količina idealnog plina pod jednakim tlakom i na jednakoj temperaturi).

U literaturi se vrijednosti koeficijentata kompresibilnosti obično nalaze tabelarno ili grafički prikazane u zavisnosti od tzv. reduciranih veličina: reduciranog tlaka  $p_r$  i reducirane temperature  $T_r$ , pri čemu se najčešće navodi i reducirani molarni volumen  $v_r$ . Reducirane veličine najčešće su definirane izrazima

$$p_r = \frac{p}{p_k}; \quad T_r = \frac{T}{T_k}; \quad v_r = \frac{v}{v_k},$$

gdje indeks  $k$  znači da se radi o parametrima kritičnog stanja. Razlog tome jest što je uspoređivanjem fizikalnih svojstava različitih tvari utvrđeno slično ponašanje pri jednakim reduciranim vrijednostima  $p_r$  i  $T_r$ . Proučavanje ove sličnosti, koja se naziva teorijom korespondentnih stanja, važno je za utvrđivanje odstupanja termodinamičkih svojstava realnih sustava od idealnog ponašanja. Tim putem mogu se već navedeni izrazi veličina stanja korigirati za primjenu ne samo na realne plinske sustave, nego i na sustave kondenziranih tvari (kapljevine i čvrste tvari; v. *Čvrsto stanje*, TE 3, str. 128 i članak *Tekućine*).

**Veličine stanja realnih sustava.** Za izražavanje odnosa između količina komponenata i sadržaja komponenata u sustavu najčešće se upotrebljavaju molarni udjel ( $x$ , o kojemu se ponekad govori i kao o molarnom razlomku), molaritet ( $c$ , ili tzv. molarna koncentracija) i molalitet ( $c_m$ , ili tzv. molalna koncentracija), definirani jednadžbama:

$$x_i = \frac{n_i}{n}; \quad c_i = \frac{n_i}{V}; \quad c_{m,i} = \frac{n_i}{m_i}, \quad (11)$$

gdje indeks  $i$  znači da se radi o veličini koja se odnosi na promatranu komponentu,  $l$  da se radi o veličini koja se odnosi na otapalo, odsustvo indeksa da se dotične veličine odnose na sustav u cijelosti,  $m$  znači masu, a značenje ostalih simbola već je spomenuto. Za sustav je ovdje  $n = \sum_{i=1}^k n_i$ , gdje je  $k$  brojnost komponenata.

Međutim, jednostavno računanje s tim veličinama primjenom jednadžbi za idealne sustave daje zadovoljavajuće rezultate i kad se radi o realnim sustavima samo za stanja pri kojima je ponašanje tih sustava dovoljno blisko ponašanju idealnih. (Npr. kad se radi o plinovima pod vrlo niskim tlakom.) Inače se, namjesto s ovima, mora računati s nekim drugim veličinama, dobivenim opet korekcijom, tako da im vrijednosti zadovoljavaju jednadžbe izvedene za idealne plinove. Kako je to već rečeno u poglavlju *Ravnoteža apsorpcije pod visokim pritiscima*, TE 1, str. 325, 326, u članku *Apsorpcija plinova*, baza za to je *fugacitet* ( $f$ ).

Prema jednadžbi (7), po definiciji je

$$dG = RT \, d \ln f, \quad (12)$$

s time da fugacitet postaje jednak tlaku kad vrijednost tlaka postaje beskonačno mala, tj.

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{p}{f} \right) \rightarrow 1,$$

pa se, kao ni apsolutna vrijednost slobodne entalpije, ni apsolutna vrijednost fugaciteta ne može izračunati. Međutim, za računanje i ovdje dostaju relativne promjene fugaciteta s obzirom na neko standardno stanje. Ta relativna promjena izražava se omjerom

$$\frac{f}{f^0} = a, \quad (13)$$

tzv. aktivitetom  $a$ , ili relativnim fugacitetom (v. i *Elektrokemija*, TE 4, str. 366). Uzme li se ovdje za referentni tlak već navedeni standard, dobije se da je  $a = 1$  kad je  $f = 0,1 \text{ MN m}^{-2}$ .

Iz jednadžbe (12) i (13) lako se onda može izvesti izraz za prijelaz iz standardnog stanja u neko drugo

$$\Delta G = G - G^0 = RT \ln a, \quad (14)$$

koje određuju promjenu aktiviteta i time fugaciteta.

S druge strane, promjene aktiviteta omogućavaju izračunavanje relativne promjene slobodne entalpije  $g_i$  svake pojedine komponente složenog sustava, jer se iz jednadžbi (5), (9) i (14) lako može izvesti

$$d\bar{g}_i = v_i dp - s_i dT + RT \, d \ln a_i. \quad (15)$$

(Crtice i indeksi veličina  $\bar{v}_i$  i  $\bar{s}_i$  imaju ovdje isto značenje kao kod već navedenih molarnih veličina.)

Odnosi između aktiviteta i koncentracija u otopinama neelektrolita navedenih u jednadžbama (11) određeni su izrazima

$$a = x \gamma_x; \quad a = c \gamma_c; \quad a = c_m \gamma_{c_m},$$

gdje su  $\gamma_x$  tzv. racionalni, a  $\gamma_c$  i  $\gamma_{c_m}$  tzv. praktički koeficijenti aktiviteta (v. također *Apsorpcija plinova*, TE 1, str. 325 i *Destilacija*, TE 3, str. 233). Za standardna stanja kapljevitih sustava obično se uzimaju čista otapala ( $\lim x_i \rightarrow 1$ ) ili beskonačno razrijeđene otopine ( $\lim x_2 \rightarrow 0$ ).

**Gibbsov zakon faza.** Uvjeti ravnoteže, o kojima je već bilo govora, mogu se ujediniti jednim jednostavnim izrazom, koji je izveo J. W. Gibbs već 1876, pa se po njemu i naziva Gibbsovim zakonom faza. Taj zakon određuje odnos između brojnosti faza i komponenata ( $P$ , odnosno  $K$ ) i tzv. varijantnosti sustava (koja se obično simbolizira sa  $F$ , pa se to čini i ovdje, unatoč tome što je isti simbol već upotrijebljen i za označavanje slobodne energije; naziv varijantnost sustava upotrijebljen je ovdje umjesto više uobičajenog izraza brojnost stupnjeva slobode da bi se izbjegla dvoumica uslijed okolnosti da izraz broj stupnjeva slobode može imati i drugo značenje). Pod varijantnošću razumijeva se broj intenzivnih parametara koji se mogu nezavisno jedan od drugoga mijenjati, a da sustav ostane u stanju ravnoteže, ili, drugačije rečeno, broj parametara koje je nužno poznavati da bi se određilo stanje sustava.

Tako je npr. jednofazni sustav vode, koji se, dakle, sastoji ili od samog leda, ili od same kapljevite vode, ili samo od vodene pare, dvovarijantan, jer je, da bi se točno odredilo stanje sustava, potrebno još poznavati i njegovu temperaturu i tlak pod kojim se nalazi. Dvofazni sustav vode, naprotiv (npr. sustav sastavljen od kapljevite vode i vode u plinskom stanju) u stanju je ravnoteže jednovarijantan, jer je, budući da se tada tlak i temperatura među sobom određuju, za određivanje stanja potrebno je poznavati samo jedan od tih parametara. Konačno, trofazni je sustav vode u stanju ravnoteže nulvarijantan (invarijantan), jer sve tri faze (led, kapljevita voda i voda u plinskom stanju) mogu biti u ravnoteži samo u tzv. trojnoj točki a njome su određeni i tlak i temperatura sustava.

Očito je varijantnost nekog sustava određena razlikom između sume broja izraza nužnih za određivanje sustava sviju faza i broja nezavisnih parametara (vanjskih varijabla, promjena kojih djeluje na sustav kroz graničnu plohu; to su obično temperatura i tlak, pa se tada radi o 2 takva parametra), s jedne strane, i broja jednadžbi nužnih za potpuni opis stanja ravnoteže sustava, s druge strane. Budući da je sustav svake faze određen sa  $K-1$  koncentracijskih izraza (jer je koncentracija  $K$ -te komponente ostatak), pa je za sustav potrebno  $P(K-1)$  koncentracijskih izraza, minuend spomenute razlike broja za ovaj slučaj je  $P(K-1) + 2$ . Suptrahend se može izvesti iz uvjeta da u ravnotežnom stanju kemijski potencijali svake komponente moraju biti jednaki u svakoj pojedinoj fazi. Kako su kemijski potencijali sviju komponenata u  $P$ -toj fazi određeni čim su poznati kemijski potencijali sviju komponenata u svim ostalim fazama, dobije se da je taj broj (jednadžbi nužnih za potpuni opis stanja ravnoteže sustava)  $K(P-1)$ , pa je matematički izraz već navedenog odnosa za ovaj slučaj  $F = [P(K-1) + 2] - [K(P-1)]$ , ili kad se taj izraz uredi,

$$F = K - P + 2. \quad (16)$$

Ovaj izraz ne vrijedi ako broj vanjskih varijabla nije 2, kako je to postavljeno kod pristupa izvođenju. Tako se npr. pri izobarnim uvjetima ( $p = \text{konst.}$ ), gdje je vanjska varijabla samo temperatura, mora pisati  $F = K - P + 1$ , a ako ravnoteža za-

visi od triju varijabla (npr. još i od električnog polja), mora se pisati  $F = K - P + 3$ .

**FAZNI DIJAGRAMI**

Fazni dijagrami su dijagrami koji prikazuju uvjete ravnoteže među fazama. Zbog toga se nazivaju još i ravnotežnim dijagramima.

O mnogima od tih dijagrama bilo je već dosta govora u različitim člancima (v. *Adsorpcija*, TE 1, str. 1; *Aluminijum*, TE 1, str. 230; *Apsorpcija plinova*, TE 1, str. 324; *Bakar*, TE 1, str. 660; *Cink*, TE 2, str. 657; *Čelik*, TE 3, str. 49; *Destilacija*, TE 3, str. 232; *Ekstrakcija*, TE 3, str. 538.

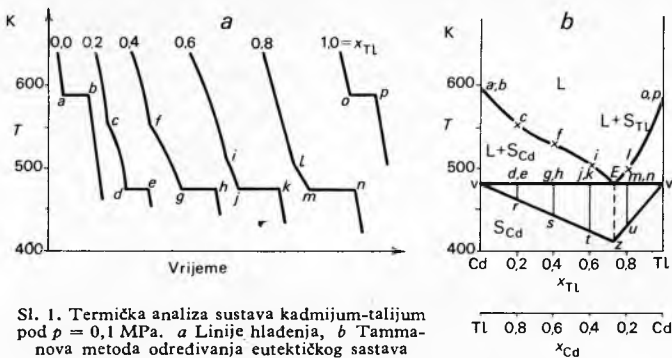
Do podataka za izradu faznih dijagrama jedno- i dvokomponentnih sustava dolazi se, uglavnom, na dva načina, potpuno eksperimentalnim putem (tzv. termičkom analizom) i termodinamičkom analizom, što je postupak također zasnovan na eksperimentalnim podacima, ali pri kojemu ti podaci i ne moraju biti dobiveni pokusima sa sustavom kojemu treba izraditi fazni dijagram.

S podacima dobivenim tim analizama još se mogu izraditi dijagrami koji prikazuju zavisnost sastava binarnih smjesa od temperature i tlaka u dvokoordinatnom sustavu. Međutim, takvi dijagrami ne mogu se izraditi za trokomponentne sustave. Zbog toga se trokomponentni sustavi moraju promatrati odvojeno.

Razumijevanju pojava u višefaznim sustavima ovdje mogu znatno doprinijeti i analize koje se temelje na kvantnoj mehanici, statističkoj termodinamici i drugim područjima fizike i fizikalne kemije, kao što su fizika čvrstog stanja, termodinamika otopina (o čemu će pobliže biti govora još i u članku Otopine).

**Termička analiza** najvažnija je eksperimentalna metoda pribavljanja podataka o faznim ravnotežama. Za tu svrhu potrebna mjerenja dakako zavise od sustava za koji se izrađuje fazni dijagram. Međutim, uređaji za njihovo izvođenje u principu su obično vrlo jednostavni. Nešto složenije su neke specijalne metode termičke analize kao što su diferencijalna termička analiza (DTA), termogravimetrijska analiza (TGA) i dilatometrijska analiza.

Vrlo ilustrativan primjer jednostavnog izvođenja termičke analize jest ispitivanje ravnoteže između čvrste i kapljevite faze nekog dvokomponentnog sustava, kao što je npr. sustav kadmijum-talijum (Cd, Tl). Rezultati ispitivanja prikazani su na sl. 1.



Sl. 1. Termička analiza sustava kadmijum-talijum pod  $p = 0,1$  MPa. a Linije hlađenja, b Tammannova metoda određivanja eutektičkog sastava

Uređaj potreban za termičku analizu u ovom slučaju jest neka jednostavna naprava koja omogućava da se u njoj uzorci tale i potom reproducibilno hlade pod jednakim uvjetima, uz registraciju temperature uzoraka u zavisnosti od vremena. (Mjerenje temperature za tu svrhu može se izvesti direktno termometrom, ili posredstvom termoelektromotorne sile s pomoću termoelementa.) Termička analiza takvim uređajem izvodi se tako da se tim operacijama podvrgava niz uzoraka različitog sastava, ali jednake količine. S pomoću registriranih podataka o zavisnosti temperature uzoraka od vremena pri hlađenju dobiva se onda u dijagramu vrijeme-temperatura niz linija kao što su, npr., prikazane na sl. 1 a.

Na tim linijama jasno se zapažaju karakteristični lomovi i zastoja opadanja temperature, koji traju različito vrijeme, zavisno od sastava uzoraka. Budući da je za vrijeme tih zastoja  $T = \text{konst.}$ , broj je vanjskih varijabla 1. Očito su ove pojave posljedica neke bitne promjene termodinamičkih svojstava sustava.

Tako se npr. ove promjene u jednokomponentnim sustavima (koji se sastoje ili od čistog Cd, pa je  $x_{Cd} = 1$ , a  $x_{Tl} = 0$ , ili pak

od čistog Tl, pa je  $x_{Cd} = 0$ , a  $x_{Tl} = 1$ ) očituju pojavom još jedne faze, čvrstog Cd ili čvrstog Tl, pa do tada jednofazni, dvovarijantni sustavi (jer je prema jednadžbi (16) do tada bilo  $F = 1 - 1 + 2 = 2$ ) postaju dvofazni i invarijantni (jer se time i smanjenjem broja vanjskih varijabla za jedan, broj stupnjeva slobode smanjuje za dva:  $F = 1 - 2 + 1 = 0$ ).

Slične se pojave odvijaju i za vrijeme usporenja i zastoja opadanja temperature uzoraka koji su dvokomponentni sustavi Cd, Tl (kojima je  $0 < x_{Cd} < 1$  i  $0 < x_{Tl} < 1$ ). Za vrijeme hlađenja do zastoja opadanja temperature, kad postoji samo talina, oni su jednofazni, pa su za to vrijeme trovarijantni (jer im je broj stupnjeva slobode  $F = 2 - 1 + 2 = 3$ ). Međutim, za vrijeme usporenja i zastoja opadanja njihove temperature, kad ona prima vrijednost eutektičke temperature talište smjese točno određenog sastava određeno kao minimalna temperatura na kojoj još mogu postojati talina i čvrsta tvar dvokomponentnog sustava zajedno (v. *Aluminijum*, TE 1, str. 230; *Čelik*, TE 3, str. 49) i kad je poprmi na njoj se zadržava, u ovim sustavima pojavljuju se još dvije faze, najprije (pri usporenju opadanju temperature) čvrsti kadmijum, a zatim (u eutektikumu) još i čvrsti talijum, pa oni postaju trofazni i time također invarijantni, jer im je tada (u eutektikumu) broj stupnjeva slobode  $F = 2 - 3 + 1 = 0$ .

Slično ponašanju u netom opisanom slučaju dvokomponentnih sustava, kad komponente ne stvaraju jedne s drugom spojeve u čvrstoj fazi, ponašaju se i dvokomponentni sustavi u kojima jedna od komponenata po prijelazu u čvrstu fazu stupa u kemijsku reakciju s talinom. Tada opet za vrijeme zastoja postoje tri faze: dvije čvrste (spoj i jedna komponenta) i talina, pa je opet  $F = 2 - 3 + 1 = 0$ . To stanje naziva se peritektikumom i govori se o peritektičkim veličinama i pojavama.

Pojava ponovnog opadanja temperature ovih sustava, čime je obilježen kraj perioda u kojem vlada uvjet  $T = \text{konst.}$ , nastupa tek onda kad se opet mijenja broj stupnjeva slobode. Tada naime iščezava jedna faza (talina, koja sasvim očvrstne), pa npr. opisani jednokomponentni sustavi tada opet postaju dvovarijantni (jer im je  $F = 1 - 1 + 2 = 2$ ), a isto tako i dvokomponentni (jer im je  $F = 2 - 2 + 2 = 2$ ).

Prema tome spomenute bitne promjene termodinamičkih svojstava tvari pri faznim prijelazima mogu se karakterizirati promjenom varijantnosti sustava. Štoviše, nekim od tih prijelaza (npr. na talištu, vrelištu, u trojnoj točki - v. dalje, u eutektikumu, peritektikumu) može se kao obilježje pridružiti invarijantnost sustava.

S pomoću dijagrama na sl. 1 a lako se može izraditi fazni dijagram sviju sustava Cd, Tl tzv. *Tammannovom* metodom utvrđivanja eutektičkog sastava, kao što je to prikazano na sl. 1 b. Mogućnost za to pružaju razlike trajanja zastoja opadanja temperature uzoraka različitog sastava (jer su, pod već navedenim uvjetima izvođenja termičke analize, te razlike i zavisne samo od sastava), pa se najprije u dijagram ucrtaju pravac paralelan s osi apscisa na kojem leži eutektička temperatura, tj. pravac koji prolazi točkama  $d, e; g, h; j, k; m, n$  tako da siječe osi ordinata  $x_{Tl} = 0$  i  $x_{Tl} = 1$  u točkama  $v$  i  $w$ , pa se ispod točkama  $d, e; g, h; j, k$  i  $m, n$  ucrtaju dužine  $\overline{de}, \overline{gh}, \overline{jk},$  i  $\overline{mn}$ , tako da se dobiju točke  $r, s, t, u$ . Tada se povuku pravac kroz točke  $v, r, s, t$  i pravac kroz točke  $u$  i  $w$ . Okomica kroz sjecište tih pravaca određuje sastav eutektikuma. Ostale točke ravnotežne krivulje ( $a, b, o, p$ , koje odgovaraju invarijantnim stanjima čistih jednokomponentnih sustava, te  $c, f, i, l$  koje odgovaraju pojavi 1-varijantnih stanja dvokomponentnih sustava, prije pada temperature na eutektičku) koja dijeli kapljevita stanja (L) od stanja istovremenog postojanja kapljevite i čvrstih faza (L + S), ucrtaju se izravnim prenošenjem iz dijagrama na sl. 1 a. Dakako, ispod eutektičke temperature (dužine  $\overline{vw}$ ) moguća su samo čvrsta (S) stanja sustava.

Sve točke u faznom dijagramu predstavljaju stanja sustava. Zbog toga se namjesto o stanjima često jednostavno govori o točkama, misleći, dakako, na točke u dijagramu, ili preciznije o figurativnim točkama. Najvažnije su figurativne točke faznih dijagrama one u kojima se odvijaju opisane bitne promjene termodinamičkih svojstava sustava (ledište, vrelište, trojna točka, eutektikum, peritektikum). Figurativne točke invarijantnih stanja sustava također se nazivaju invarijantnima.



*Specijalne metode termičke analize.* Metoda DTA termičke analize (diferencijalno-termička analiza) sastoji se u tome da se opisani pokusi izvode istovremeno sa dva uzorka. Jedan od njih je referentan. U intervalu temperature u kojem se izvodi pokus, u tom uzorku ne pojavljuju se nikakve promjene, ili su one poznate. Drugi je uzorak onaj koji se ispituje. Promjene ispitnog uzorka vezane za termičke efekte uzrokuju razlike između temperatura jednog i drugog uzorka. Te razlike mjere se i bilježe s pomoću uređaja sa dva diferencijalno spojena termopara, od kojih se jedan stavlja u referentni, a drugi u ispitni uzorak. Istovremeno se bilježi i temperatura ispitnog uzorka, da bi se utvrdilo na kojoj temperaturi dolazi do koje promjene.

Metodom TGA termičke analize (termogravimetrijskom analizom) određuje se zavisnost promjene mase ispitnog uzorka od temperature, a dilatometrijskom metodom zavisnost dužine (volumena) uzorka od temperature.

**Termodinamička analiza** sastoji se u određivanju međusobne zavisnosti parametara stanja ravnoteže sustava. Osnova za postupak pri tome jesu jednadžbe (3)...(6) i (15) i kriteriji ravnoteže.

Tako, npr., ako se želi saznati što određuje stanje ravnoteže jednokomponentnog, dvofaznog sustava kojemu je jedna faza kapljevitost a druga čvrsta (što se u skladu s već rečenim označava indeksima  $l$  i  $s$ ), mora se uzeti u obzir jednadžba (5) za svaku od tih faza. Budući da se radi o čistoj tvari, pa je aktivitet  $a = 1$ , i zbog toga u jednadžbi (15) član  $R T \ln a_i = 0$ , dobivaju se, uz upotrebu simbola  $g$ ,  $v$  i  $s$  za slobodnu entalpiju, volumen i entropiju faza, jednadžbe:

$$\begin{aligned} dg_l &= v_l dp - s_l dT, \\ dg_s &= v_s dp - s_s dT. \end{aligned}$$

Uzme li se u obzir da u stanju ravnoteže mora biti zadovoljen kriterij (8) i da je pri tome toplina potrebna za fazni prijelaz određena jednadžbom (2) jednaka promjeni entalpije, može se izvesti jednadžba koja to stanje određuje:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_s h}{T \Delta_s v}, \quad (17)$$

gdje indeks  $sl$  znači da se operator odnosi na fazni prijelaz čvrsto, kapljevitost.

Ta jednadžba je posebni oblik tzv. Clapeyronove jednadžbe

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta T} = \frac{\Delta h}{T \Delta v}, \quad (18)$$

koja ima općenitije značenje, tj. općenito određuje stanje ravnoteže među dvjema fazama jednokomponentnih sustava.

Iz jednadžbe (18) mogu se izvesti i druge za fazne ravnoteže važne jednadžbe. Tako, npr. za procese isparavanja i sublimacije, zbog toga što su povezani s velikim promjenama volumena, pa se pri tome volumeni kondenziranih faza smiju zanemariti i onda s pomoću opće plinske jednadžbe postaviti

$$\Delta_{lgv} = v_g - v_l \approx \frac{RT}{p}; \quad \Delta_{sgv} = v_g - v_s \approx \frac{RT}{p},$$

jednadžba (18) može se transformirati u oblike

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{lg} h}{RT^2}; \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{sg} h}{RT^2} \quad (19)$$

poznate kao Clausius-Clapeyronova jednadžba. Ona se može integrirati unutar intervala u kojemu se smije pretpostaviti da  $\Delta_{lg} h$ , odnosno  $\Delta_{sg} h$  ne zavise od temperature. Time se dobivaju jednadžbe

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{lg} h}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right); \quad \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{sg} h}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Postupcima analognim netom prikazanom postupku izvođenja jednadžbi (17), (18) i (19) može se iz drugih energetskih funkcija i kriterija ravnoteže izvesti niz drugih jednadžbi prikladnih za primjenu na promjene koje se odvijaju pod drugim uvjetima.

Sve te jednadžbe omogućavaju izradu faznih dijagrama pod uvjetom da sustavi nisu odviše složeni, tj. da broj nepoznanica kojima se pri tome operira nije odviše velik i da ponašanje sustava odviše ne odstupa od idealnog ponašanja uslijed međumo-

larnog djelovanja. Inače jedan se dio problema pri tome može izbjeći ako se mjerenjem može pribaviti dovoljno zadovoljavajućih podataka o tim odstupanjima. Ako vrijednosti pojedinih parametara nisu poznate, pa ih treba izračunati, obično se pribjegava izračunavanju koeficijenta aktiviteta pojedinih komponenta u pojedinim fazama, kao mjerilima odstupanja od vladanja predviđenog matematičkim modelom koji se želi primijeniti. Izračunavanje koeficijenta aktiviteta zasniva se na poznavanju strukture i vladanja otopina, o čemu će također pobliže biti govora i u članku *Otopine*.

**Fazni dijagrami trokomponentnih sustava.** O ovim dijagramima bilo je već pobliže govora u poglavljima *Ternarni sustavi*, TE 3, str. 234 i 235 članka *Destilacija i Ternarni dijagrami ravnoteže*, TE 3, str. 538, 540 u članku *Ekstrakcija*, pa je malo što potrebno dodati u ovom članku.

Možda je potrebno ponoviti da već za prikazivanje samog sastava trokomponentnih sustava uz konstantnu temperaturu i tlak nije dovoljna jedna koordinata, kako je to slučaj kod dvokomponentnih sustava, već su za to potrebne najmanje dvije. Obično se za to upotrebljavaju specijalni trokoordinatni sustavi. Najvažniji među njima jest Gibbsov trokut (v. sl. 2 na str. 529 u TE 3 u članku *Ekstrakcija* i popratni tekst). Ako je potrebno prikazati još i zavisnost sastava trokomponentnih sustava od temperature i tlaka, mora se pribjeći prostornim dijagramima (v. sl. 8 na str. 234 u TE 3 u članku *Destilacija* i popratni tekst). Pri tome se namjesto krivulja, kao što je to slučaj kod dvokomponentnih sustava, za geometrijska mjesta točaka kojima su određena ravnotežna stanja dobivaju npr. sustavi izotermnih ploha za različite tlakove.

Osim faznih dijagrama na bazi Gibbsovog trokuta za prikaze sastava trokomponentnih sustava, upotrebljavaju se još i dijagrami na bazi pravokutnih trokuta (v. sl. 10 na str. 540 u TE 3 i popratni tekst) ili tzv. pravokutni. Takvi prikazi imaju, doduše, stanovite prednosti u usporedbi sa prikazima na bazi Gibbsovog trokuta, ali i velike nedostatke. Najkrupniji među tim nedostacima jest da ne omogućavaju primjenu tzv. pravila poluge (v. poglavlje *Dijagram željezo-ugljik*, TE 3, str. 49 u članku *Čelik*; v. poglavlje *Ravnotežna destilacija*, TE 3, str. 235, 236 u članku *Destilacija*; v. poglavlje *Ternarni dijagrami ravnoteže* TE 3, str. 538, 539, u članku *Ekstrakcija*).

#### FAZNE RAVNOTEŽE JEDNOKOMPONENTNIH SUSTAVA

Kako su ti sustavi čiste tvari, pa pri njihovim faznim prijelazima nema promjena sastava faza, njihove se fazne ravnoteže mogu prikazati načelno jednostavnim faznim dijagramima u koordinatnom sustavu  $T, p$ , sve dok tvari o kojima se radi u čvrstom stanju imaju samo jedan oblik. Pored toga, za razumijevanje faznih prijelaza iz kapljevitog u plinsko stanje ovih sustava i obrnuto, potrebni su i dijagrami  $p, V$ .

Drugačije je kad se radi o faznim ravnotežama sustava od jedne čiste tvari, kad je ta tvar polimorfna. Tada su fazne ravnoteže sustava znatno složenije uslijed faznih prijelaza unutar čvrste tvari i faznih prijelaza između taline i pojedinih čvrstih faza.

Pod polimorfijom razumijeva se postojanje dviju, triju ili većeg broja alotropskih modifikacija (oblika čvrste tvari) iste tvari. Pri tome se razlikuju dva slučaja: enantiotropija i monotropija. Enantiotropija je polimorfija pri kojoj je svaka alotropska modifikacija stabilna u stanovitom području uvjeta, a spontani prijelaz iz jedne u drugu odvija se na određenoj temperaturi u bilo kojem smjeru. Monotropija je polimorfija pri kojoj je jedna od alotropskih modifikacija stabilna, a druga metastabilna u svim područjima uvjeta postojanja, pa su mogući spontani prijelazi iz jedne u drugu samo u jednom smjeru, tj. iz metastabilnog u stabilni oblik.

Svi ovi različiti slučajevi faznih ravnoteža jednokomponentnih sustava mogu se prikazati faznim dijagramima malog broja tvari. Obično se to čini na faznim dijagramima vode, sumpora i fosfora, jer su vrlo ilustrativni.

**Fazni dijagrami vode.** Voda je polimorfna tvar. Međutim, to njeno svojstvo dolazi do izražaja tek pod vrlo velikim tlakovima (reda veličine  $10^3$  MPa), pa ono nema skoro nikakvog značenja za tehničku praksu i zanimljivo je uglavnom samo sa znan-

stvenog stajališta. Osim toga, zbog tako velike udaljenosti uvjeta pod kojima se odvijaju polimorfni fazni prijelazi vode od uvjeta pod kojima se odvijaju procesi važni za običajnu tehniku i životnu svakidašnjicu, nije moguć ni prikaz potpunog faznog dijagrama vode u mjerilu koje bi osiguravalo istovremeno preglednost i zadovoljavajuću točnost. To su razlozi zbog kojih se fazne ravnoteže vode u običnim uvjetima (pod tzv. srednjim tlakovima, pod čime se razumijevaju tlakovi od sasvim malih pa do onih koji nisu mnogo veći od kritičnog) promatraju odvojeno. Okolnost što pri tome postoji samo jedna čvrsta faza vode, (tzv. led I), čini takvo promatranje mnogo jednostavnijim.

Iz tabl. 1 lako se može zaključiti da su i razne točke koje u faznom dijagramu vode predstavljaju njena najvažnija stanja,

Tablica 1  
KARAKTERISTIČNA STANJA VODE

Naziv stanja u $T, p$ -dijagramu	Parametri stanja	
	Temperatura K	Tlak $Nm^{-2} = Pa$
Trojna točka	273,16	611
Ledište	273,15	$101,3 \cdot 10^3$
Vrelište	373,15	$101,3 \cdot 10^3$
Kritična točka	647,31	$22,12 \cdot 10^6$

kao što su trojna točka, ledište, vrelište i kritična točka, međusobno odviše udaljene da bi se mogao nacrtati točan i pregledan fazni dijagram  $T, p$ .

Pod trojnom točkom (Tr) razumijeva se stanje u kojem su u međusobnoj ravnoteži plinska, kapljevita i čvrsta tvar (G, L i S) sustava, pod ledištem (Le) (ili talištem) i vrelištem (Vr) (ili kapljištem) obično temperature na kojima se pod standardnim tlakom neka čvrsta tvar smrzava, ili tali, odnosno ključa (ili ukapljuje), strože uzevši, uvjeti (i temperatura i tlak) pod kojima se ti procesi odvijaju. Pod kritičnom točkom (Kr) razumijeva se stanje sustava određeno tzv. kritičnim uvjetima, tj. kritičnom temperaturom  $T_k$  i kritičnim tlakom  $p_k$ , iznad kojih može postojati samo plinska faza sustava.

S pomoću kritične temperature definiše se i često nejasno značenje termina para i plin tako da se plinska faza sustava s temperaturama  $T$  u području  $T < T_k$  naziva parom, a ona s  $T$  u području  $T > T_k$  plinom. Kvalitativno je značenje ove razlike u tome što se samo para može ukapljiti kompresijom, a plin ne, ma koliko mu se tlak povećao, ako se prethodno ne ohladi barem toliko da mu temperatura padne na  $T_k$ .

Zbog udaljenosti ovih figurativnih točaka, a osim toga i blizine temperaturnih koordinata točaka Tr i Le, u koordinatnom sustavu  $T, p$  i ovaj se fazni dijagram u cijelosti može prikazati samo približno, shematski, npr. kao na sl. 2. Tamo gdje je potrebno obuhvatiti njegovo područje cjelovito i u razmjeru obično se pribjegava faznom dijagramu u koordinatnom sustavu  $\log T, \log p$ .

U dijagramu na sl. 2 krivulja C Tr Kr geometrijski je mjesto ravnotežnih stanja plinske i kapljevite faze vode, i to u dijelu C Tr metastabilnih, a u ostalom dijelu stabilnih. U metastabilnom području ove krivulje u ravnoteži s plinskom fazom jest tzv. pothladena voda, tj. kapljevita voda s temperaturama ispod ledišta, koja ima svojstvo da malim energetskim podražajem skokovito prelazi u stabilno, čvrsto stanje (mrzne). Krivulje B Tr i Tr A jesu geometrijska mjesta (stabilnih) ravnotežnih stanja između kapljevite i čvrste, odnosno između plinske i čvrste faze vode.

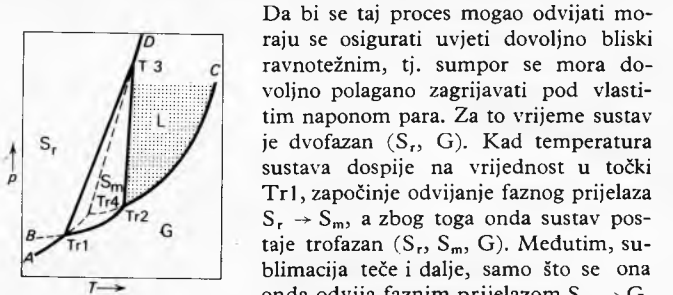
prijelazima čvrsto, kapljevito (s, l), izraz na lijevoj strani jednadžbe

(18) ovdje negativan  $\frac{dp}{dT} < 0$ . (To je anomalija vode, jer je inače obično  $\frac{dp}{dT} > 0$ .)

Fazne je prijelaze leda pod vrlo visokim tlakovima proučavao P. W. Bridgman. On ih je objasnio s pomoću alotropskih modifikacija leda (I, II, III, V, VI i VII). Fazni dijagram leda koji se može izvesti iz tih i nekih drugih proučavanja prikazan je na sl. 3. Tu su OA, OB i OC krivulje koje odgovaraju krivuljama ravnoteža Tr Kr, odnosno Tr A, odnosno Tr B u dijagramu na sl. 2.

**Fazni dijagram sumpora.** Sumpor ima dvije enantiotropne modifikacije—monoklinski i rompski sumpor—koje je ovdje, s obzirom na to da su i jedna i druga čvrste faze, prikladno označiti sa  $S_r$ , odnosno  $S_m$ , gdje je S simbol faze (a ne elementa). Ravnoteže tih i ostalih (G i L) faza sumpora prikazane su dijagramom na sl. 4, također shematski, jer su i ovdje neke karakteristične figurativne točke jedne od drugih odviše udaljene.

Iz ovog dijagrama vidi se da se krivulja ravnoteže faza S i G sastoji od tri dijela, A Tr1, Tr1 Tr2 i Tr2 C. U smjeru istog redoslijeda na dijelu A Tr1 odvija se proces sublimacije  $S_r \rightarrow G$ .



Sl. 4. Fazni dijagram sumpora

Da bi se taj proces mogao odvijati moraju se osigurati uvjeti dovoljno bliski ravnotežnim, tj. sumpor se mora dovoljno polagano zagrijavati pod vlastitim naponom para. Za to vrijeme sustav je dvofazan ( $S_r, G$ ). Kad temperatura sustava dospije na vrijednost u točki Tr1, započinje odvijanje faznog prijelaza  $S_r \rightarrow S_m$ , a zbog toga onda sustav postaje trofazan ( $S_r, S_m, G$ ). Međutim, sublimacija teče i dalje, samo što se ona onda odvija faznim prijelazom  $S_m \rightarrow G$ , koji kad temperatura počne ponovo rasti, potpuno zamjenjuje sublimaciju  $S_r \rightarrow G$ , a sustav opet postaje dvofazan ( $S_m, G$ ). Sublimacija se dalje odvija sve do temperature u točki Tr2, na kojoj se odvija proces taljenja  $S_m \rightarrow L$  i na kojoj ju počinje smjenjivati proces isparavanja  $L \rightarrow G$ , a sustav postaje ponovo trofazan ( $S_m, L, G$ ). Isparavanje se odvija dalje i kad temperatura počinje ponovo rasti, a kad sustav postaje ponovo dvofazan ( $L, G$ ), sve do kritične temperature, kad sustav postaje jednofazan, jer je iznad te temperature moguća samo plinska faza (G).

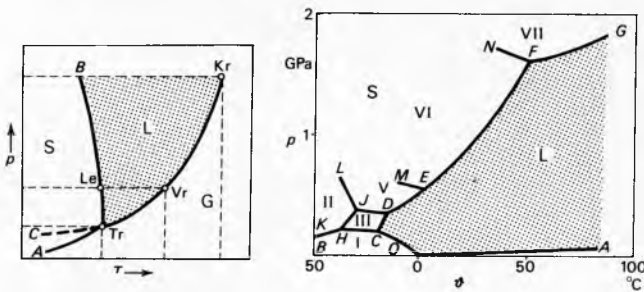
Produženja krivulja Tr2 C i A Tr1 do točke Tr4 predstavljaju geometrijska mjesta metastabilnih ravnotežnih stanja sustava, tj. promjene stanja sustava bez pojave dvofaznog stanja  $S_m, G$ , izravno u trofazno stanje  $S_r, G, L$  (u točki Tr4) i odatle dvofazno stanje  $L, G$ . Takve promjene stanja sustava sumpora zaista se mogu ostvariti, ako se sustav namjesto polako, kao u već opisanom slučaju, grije dovoljno brzo da ne može nastupiti fazni prijelaz  $S_r \rightarrow S_m$ . Produženje Tr1 B krivulje Tr1 Tr2 predstavlja geometrijsko mjesto stanja metastabilne ravnoteže faza  $S_m$  i G.

Tablica 2  
KARAKTERISTIČNA STANJA SUMPORA

Oznaka u faznom dijagramu	Prisutne faze	Parametar stanja	
		Temperatura K	Tlak $N^{-2}m = Pa$
Tr1	$S_r, S_m, G$	368,8	1,08
Tr2	$S_m, L, G$	392,2	3,72
Tr3	$S_r, S_m, L$	426,9	$1,37 \cdot 10^8$
Tr4	$S_r, L, G$	385,9	3,43

U ovom dijagramu linije Tr1 Tr3, Tr2 Tr3 i Tr4 Tr3 predstavljaju zavisnost temperature faznih prijelaza  $S_r \rightarrow S_m$ ,  $S_m \rightarrow L$  i  $S_r \rightarrow L$  od tlaka, kad se taj u sustavu mijenja iznad vrijednosti vlastitog napona para sumpora.

Fazni dijagram sumpora ima, dakle, četiri trojne točke. Stanja koja one predstavljaju prikazana su u tabl. 2. Očito je temperatura stanja u točki Tr4 talište (odnosno ledište) rompske, a u



Sl. 2. Fazni dijagram vode pod tlakovima u području do  $p_k$

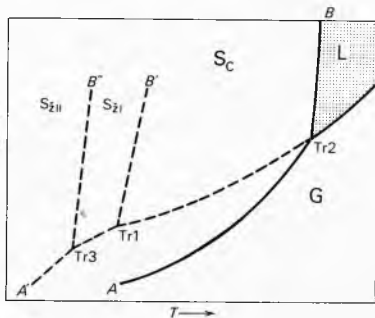
Sl. 3. Fazni dijagram leda pod vrlo visokim tlakovima

Pri prijelazima krivulja Tr Kr, Tr B i Tr A odvijaju se procesi isparavanja i ukapljivanja, odnosno smrzavanja i taljenja (kopnjenja), te sublimacije i desublimacije. Sve krivulje tog dijagrama grafički su prikazi jednadžbe (18) u kojima je  $\Delta h = \Delta_g h$ ,  $\Delta h = \Delta_l h$ ,  $\Delta h = \Delta_s h$ . Iz ovog dijagrama se vidi da je, i u faznim

točki Tr2 talište (odnosno ledište) monoklinske alotropske modifikacije sumpora.

**Fazni dijagram fosfora.** U sustavu fosfora susreće se pojava monotropije. Monotropija fosfora može se prikazati ravnotežama između njegovih bijelih (žutih) i ljubičastih (crvenih) alotropskih modifikacija. Kako je poznato (v. članak *Fosfor*, str. 507), od žutog fosfora postoje dvije ( $\alpha$  ili I i  $\beta$  ili II), a od crvenog veći broj kristalnih modifikacija. Međutim, s obzirom na to da su žute modifikacije fosfora metastabilne a crvenog stabilne, dovoljno je promatrati crvenu modifikaciju kao jednu, tj. uzeti da postoje tri faze fosfora u čvrstom stanju, koji se iz istih razloga kao i u prethodnom slučaju označavaju sa  $S_{z1}$ ,  $S_{z11}$  i  $S_c$  (za žuti I, žuti II i crveni fosfor).

Fazni dijagram sustava fosfora za ravnoteže među ovim fazama i fazama L i G, prikazan je na sl. 5. U njemu su krivulje stabilne ravnoteže također prikazane punim, a krivulje metastabilne ravnoteže crtkanim linijama. Razlike između ovog i prethodnog slučaja sastoje se u

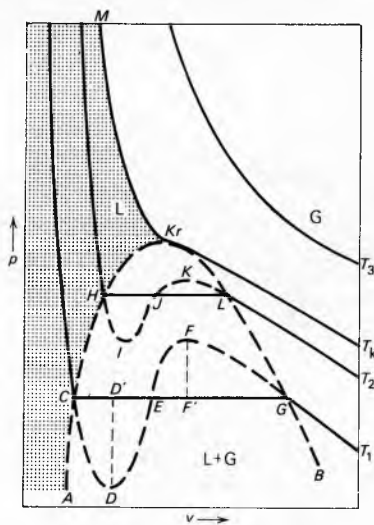


Sl. 5. Fazni dijagram fosfora

tome što bi stanje koje bi ovdje bilo predstavljeno točkom Tr4, kao sjecištem produžetaka krivulja Tr3 Tr1, odnosno A' Tr3 sa produžetkom krivulje A Tr2, bilo imaginarno, jer bi njegova temperatura, tj. temperatura faznog prijelaza  $S_{z1} \rightarrow L$ , odnosno  $S_{z11} \rightarrow L$ , ležala iznad tališta svih triju modifikacija, dakle u području gdje čvrsta faza uopće ne postoji. Budući da je napon para žutog fosfora veći, on je s obzirom na crveni fosfor metastabilan na svim temperaturama i uvijek teži prijeći u crveni ( $S \rightarrow S_c$ ). Spontani je fazni prijelaz  $S_c \rightarrow S_z$  nemoguć jer je protivan drugom zakonu termodinamike, pa se žuti fosfor može dobiti samo polaganim hlađenjem kapljevito do trojne točke Tr1, preko metastabilnog pothlađenog stanja.

#### Fazne ravnoteže u procesima isparavanja i ukapljivanja čistih tvari.

Za objašnjavanje procesa isparavanja i ukapljivanja obično se upotrebljavaju familije izoterma u dijagramu  $p, v$  dobivene iz van der Waalove jednadžbe koja ima oblik  $p = f(v)$ , i s obzirom na volumen, jednadžba je trećeg stupnja. Jedna takva familija prikazana je na sl. 6. To su izoterme na temperaturama  $T_1 < T_2 < T_k < T_3$ , gdje je  $T_k$  kritična temperatura. Osim tih krivulja u dijagramu su u crtane i krivulje prvog isparavanja i prvog ukapljivanja  $A C H K r$  i  $K r L G B$ . One su geometrijska mjesta ravnotežnih stanja u kojima pri izotermnoj ekspanziji počinje, odnosno završava proces isparavanja, ili pak, u obrnutom smjeru, pri izotermnoj kompresiji sustava počinje, odnosno završava proces ukapljivanja.



Sl. 6. Fazni dijagram na osnovi van der Waalove jednadžbe

Time su u ovom dijagramu određena područja postojanja jedne i dviju faza u sustavu. Jednofazni plinski sustav postoji u području desno od krivulje  $M K r L G B$  isparavanja (ukapljivanja), u kojem se, prema već navedenoj definiciji pare, nalazi i njeno područje postojanja (između krivulje  $K r L G B$  prvog ukaplji-

vanja i dijela izoterme  $T_k$  ispod kritičnog tlaka  $p_k$ ). Područje postojanja jednofaznog kapljevito sustava, pak, nalazi se lijevo od ravnotežne krivulje ukapljivanja  $M K r H C A$ , tako da je područje postojanja dvofaznog sustava između krivulja prvog isparavanja i prvog ukapljivanja (ispod krivulje  $A C H K r L G B$ ).

Dijelovi ovih izoterma unutar dvofaznog područja sustava crtkane su linije jer prikazuju stanja sustava u procesima koji se odvijaju u uvjetima metastabilne ravnoteže. Očito njihovi dijelovi između minimuma i maksimuma, npr.  $I K$  i  $D F$ , nisu realni, jer bi to značilo da bi se pri tome isparavanje odvijalo uz istovremeno povećavanje i volumena i tlaka sustava, a ukapljivanje obrnuto, uz istovremeno smanjivanje obje te veličine, pa je to i objašnjenje za činjenicu da se u realnim uvjetima mogu ostvariti samo stanja metastabilne ravnoteže na dijelovima izoterma  $C D$  i  $H I$  s jedne i  $G F$  i  $L K$  s druge strane (pregrijana kapljevina, odnosno pothlađena para). Inače se u realnim uvjetima procesi isparavanja odvijaju uz održavanje stabilne ravnoteže, tj. nizom stanja na horizontalnim linijama, npr.  $H J L$ ,  $C E G$ , a procesi ukapljivanja također, ali u obrnutom smjeru.

Pri odvijanju ovih procesa u uvjetima metastabilne ravnoteže pregrijana kapljevina skokovito prelazi u paru čim dospije u stanje predstavljeno minimumom crtkane linije, i to tako da sustav nakon toga dospije u stanje određeno najbližom točkom na liniji stabilne ravnoteže (npr. iz  $D$  u  $D'$ ). Analogno, pothlađena para skokovito prelazi u kapljevino čim dospije u stanje predstavljeno maksimumom crtkane linije, opet tako da nakon toga sustav dospije u stanje određeno najbližom točkom na liniji stabilne ravnoteže (npr. iz  $F$  u  $F'$ ). Dalje se ovi procesi mogu odvijati do kraja samo uz održavanje stabilne ravnoteže.

Iz ovog dijagrama također se može zaključiti da pri ukapljivanju plina pod tlakom  $p > p_k$  sustav hlađenjem prelazi iz plinskog u kapljevito stanje izravno, bez dvofaznog međustanja. To se očituje time što tada plin kontinualno postaje sve gušći, dok ne poprimi svojstva kapljevine.

Sadržaj pare i kapljevine u određenom ravnotežnom stanju sustava u dvofaznom području može se izračunati s pomoću pravila poluge.

#### FAZNE RAVNOTEŽE DVOKOMPONENTNIH SUSTAVA

Zbog raznolikosti faznih ravnoteža koje obuhvaća, ovo područje vrlo je složeno, pa se njegovoj klasifikaciji pristupa s različitim gledišta. Obično se, pa i ovdje, pri tome odvojeno promatraju osnovne zakonitosti od specifično općeg značenja za ovo područje i zatim ravnoteže među plinskim (G) i kapljevito (L) fazama odvojeno od ravnoteža među kondenziranim fazama. Prve su već dovoljno posebno raspravljene u spomenutim poglavljima članka *Apsorpcija plinova* i *Destilacija*, pa o njima ovdje neće više biti posebno govora.

**Osnovne zakonitosti faznih ravnoteža dvokomponentnih sustava.** Osim već izvedenih zakonitosti, za ovo područje faznih ravnoteža specifično su važne zakonitosti kojima se određuje zavisnost koligativnih svojstava (ponekad zvanih i osmotskim svojstvima) sustava (svojstava koja zavise uglavnom od broja, a ne od prirode osnovnih čestica, kao što su ravnotežni tlak para, ledište, vrelište, osmotski tlak) od relativnog omjera količina osnovnih čestica sastavnih dijelova sustava.

Zakoni koji određuju ravnotežni tlak para dvofaznih (G, L) dvokomponentnih sustava jesu tzv. Raoultov i Henryjev zakon, koji su također već dovoljno posebno raspravljeni u člancima *Apsorpcija plinova* i *Destilacija*.

Možda je potrebno objašnjenje da se u primjeni tih zakona na sustave u kojima se pojavljuje disocijacija, namjesto s koncentracijskim izrazima iz jednadžbi (11), mora računati s koncentracijskim izrazima koji se odnose na stvarno prisutan broj osnovnih čestica. Tako se npr. za molarni udjel  $x_2$  otopljenog tvari u otopinama elektrolita mora uzeti

$$x_2 = \frac{j n_2}{n_1 + j n_2},$$

gdje je  $j$  koeficijent koji pokazuje koliko se puta disocijacijom povećava broj osnovnih čestica te tvari u otopini, što znači da je to omjer broja  $n_d$  disocijacijom nastalih čestica i broja  $n_o$  čestica otopljenog tvari koje su u toj količini postojale prije



otapanja ( $j = n_a/n_o$ ). Npr. za potpunu disocijaciju  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$  jest  $j = 3$ .

Iz ovih zakona također slijedi da dvofazni (G, L) dvokomponentni sustav nastao otapanjem neke tvari u kapljevitij tvari (otapalu) nekog dvofaznog (G, L) jednokomponentnog sustava ima ravnotežni tlak para manji od ravnotežnog tlaka para otapala, pa zbog toga mora imati i više vrelište, odnosno niže ledište. (Također mu i trojna točka mora biti pomaknuta s obzirom na trojnu točku otapala.) Ovi efekti nazivaju se stoga povišenjem vrelišta i sniženjem ledišta i označavaju sa  $\Delta T_{g1}$ , odnosno  $\Delta T_{l1}$ , (Pomak temperature trojne točke označava se sa  $\Delta Tr$ .) Prikazani su uspored-bom faznih dijagrama vode (punim linijama) i vodene otopine (crtkanim linijama) pod standardnim tlakom (101,3 kPa) na sl. 7, kao ilustrativnim primjerom.

Za točno izračunavanje tih efekata mogu se iz Raoultovog zakona i Clausius-Clapeyronove jednadžbe izvesti izrazi

$$\Delta T_{g1} = E_{g1} c_m; \quad \Delta T_{l1} = E_{l1} c_m, \quad (20)$$

gdje su  $E_{l1}$  i  $E_{g1}$  ebulioskopska, odnosno krioskopska konstanta, definirane izrazima

$$E_{g1} = \frac{RT_{g1}^2}{\Delta_{g1}h}; \quad E_{l1} = \frac{RT_{l1}^2}{\Delta_{l1}h}. \quad (21)$$

Zavisnost je koligativnih svojstava dvokomponentnih sustava koji se sastoje od međusobno netopljivih kapljevine i njihovih para (koji su, dakle, trofazni sustav  $L_1, L_2, G$ , gdje su  $L_1$  i  $L_2$  njihove kapljevite faze od čistih kapljevine) jednostavnija, jer je tada ravnotežni tlak pare sustava

$$p = p_1 + p_2,$$

gdje su  $p_1$  i  $p_2$  ravnotežni tlakovi para komponenata  $K_1$  i  $K_2$ , a omjer količina tvari u parnoj fazi

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{p_1}{p_2}.$$

Izraz za izračunavanje osmotskog tlaka, važan za fazne ravnoteže koje se uspostavljaju osmozom, npr. u operacijama povezanim s difuzijom otapala kroz polupropusne membrane (v. poglavlje *Difuzija kroz membrane*, TE 3, str. 305, u članku *Difuzija*, i članak *Dijaliza*, TE 3, str. 338) također se može izvesti iz Raoultovog zakona s pomoću jednadžbe stanja  $II V = R T$ , gdje je  $II$  osmotski tlak. (Tu je jednadžbu već 1886 izveo J. H. van't Hoff.) Pri tome se dobiva izraz

$$II = j c R T,$$

gdje je značenje svih simbola već spomenuto.

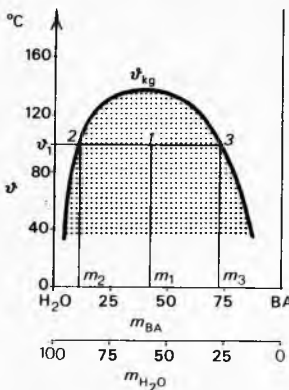
**Fazne ravnoteže kondenziranih dvokomponentnih sustava.** Ovi sustavi, a time i njihove fazne ravnoteže, klasificiraju se prema međusobnoj topljivosti njihovih komponenata i prema prisutnim fazama. Pri tome se, među ostalim, mogu razlikovati dvije osnovne (važnije) skupine: sustavi kapljevine-kapjevina (L, L) ili čvrsto-čvrsto (S, S) i sustavi čvrsto-kapjevina (S, L). Iz sustava čvrsto-kapjevina obično se još kao posebna skupina izdvajaju sustavi u kojima u čvrstom stanju nastaje spoj.

**Fazne ravnoteže dvokomponentnih sustava L<sub>1</sub>L i S<sub>1</sub>S.** Unutar ove skupine sustava, oni se dalje klasificiraju na sustave kojima su komponente jedna u drugoj potpuno topljive, sustave kojima su komponente jedna u drugoj potpuno netopljive i sustave kojima su komponente jedna u drugoj djelomično topljive. Opisima zakonitosti ponašanja sustava L<sub>1</sub>L i S<sub>1</sub>S, kojima su komponente jedna u drugoj potpuno topljive, odnosno potpuno netopljive, u prethodnim poglavljima i u navedenom poglavlju članka *Destilacija* na ovom mjestu nije potrebno ništa dodati, pa ostaje da se razmotre

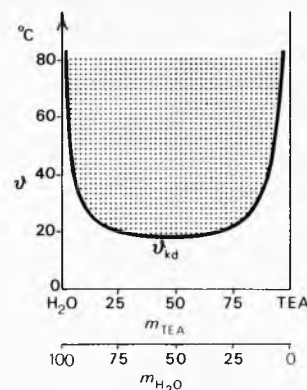
još samo fazne ravnoteže dvokomponentnih sustava L<sub>2</sub>L i S<sub>2</sub>S kojima su komponente jedna u drugoj djelimično topljive.

Ove fazne ravnoteže predstavljene su trima karakterističnim slučajevima na sl. 8, 9 i 10. To su fazni dijagrami sustava voda-izobutanol (iBA), voda-trietanolamin (TEA) i voda-nikotin (NIK) u koordinatnom sustavu  $m, \vartheta$ , gdje su  $m$  (apscisa) i  $\vartheta$  (ordinata) sastav u masenim postocima, odnosno temperatura na Celzijusovoj skali, i pod izobarnim uvjetima (pod standardnim tlakom).

Krivulje iz ovih dijagrama dobivaju se kao geometrijska mjesta točaka koje predstavljaju ravnotežne sastave obiju faza sustava (tzv. vodnog sloja, tj. otopine druge komponente u vodi i izobutanolnog, odnosno trietanolaminskog, odnosno nikotinskog, koji su otopine vode u tim tvarima) u zavisnosti od temperature. Ta zavisnost, u stvari zavisnost topljivosti jedne komponente ovih sustava u drugoj komponenti od temperature, može biti vrlo raznolika. Obično raste s temperaturom (slučaj na sl. 8), ali može



Sl. 8. Fazni dijagram L<sub>2</sub>L-sustava voda-izobutilalkohol



Sl. 9. Fazni dijagram L<sub>2</sub>L-sustava voda-trietanolamin

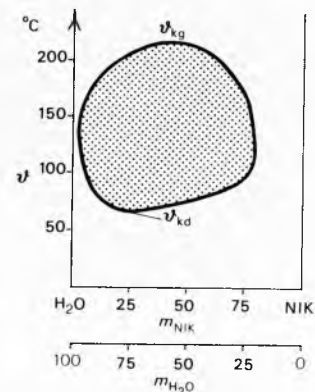
i opadati (slučaj na sl. 9) kao i najprije opadati, pa onda rasti (slučaj na sl. 10) s rastom temperature. To znači da se, u prvom od ta tri slučaja, krivulje topljivosti izobutanola u vodi i vode u izobutanolu moraju sastati u točki  $\vartheta_{kg}$ , koja je ujedno maksimum krivulje fazne ravnoteže. Krivulja fazne ravnoteže u drugom slučaju mora imati minimum  $\vartheta_{kd}$ , a u trećem slučaju i maksimum i minimum, tj. mora biti zatvorena. Osim toga to znači da su ti sustavi dvofazni iznad, ispod, ili unutar krivulje fazne ravnoteže. U svim ostalim područjima dijagrama, dok su potpuno kondenzirani, oni su jednofazni, jer u tim područjima vladaju uvjeti pod kojima su komponente potpuno topljive jedne u drugima. Na temperaturama iznad  $\vartheta_{kg}$ , odnosno ispod  $\vartheta_{kd}$  komponente ovih sustava topljive su jedne u drugima u svim omjerima.

Podloga za izračunavanje omjera masa pojedinih faza ( $M_{H_2O}$  i  $M_{iBA}$ , odnosno  $M_{TEA}$ , odnosno  $M_{NIK}$ ) ovih sustava poznatog sastava ( $m_1$ ) u određenim uvjetima, po pravilu poluge, prikazana je primjerom na sl. 8. Odatle se dobije

$$\frac{M_{H_2O}}{M_{iBA}} = \frac{m_3 - m_1}{m_1 - m_2},$$

gdje je  $m_2$  sadržaj izobutanola u vodenom sloju, a  $m_3$  sadržaj vode u izobutanolnom sloju u masenim postocima.

**Fazne ravnoteže dvokomponentnih sustava S<sub>1</sub>L.** Broj vrlo različitih slučajeva faznih ravnoteža i u ovoj skupini toliko je velik da su potrebna dalja ograničenja razmatranja na najvažnije. Za tehniku su to svakako fazne ravnoteže kondenziranih dvokomponentnih sustava S<sub>2</sub>L, komponente koje su međusobno potpuno topljive u kapljevitoj stanju (npr. za većinu legura).



Sl. 10. Fazni dijagram L<sub>2</sub>L-sustava voda-nikotin

Ali i među tim faznim ravnotežama razlikuju se tri temeljna slučaja. Jedan je kad su komponente jedna u drugoj potpuno topljive i u čvrstom stanju. Drugi i treći su kad su u tom stanju one jedna u drugoj potpuno netopljive, odnosno djelimično topljive.

*Slučaj potpune topljivosti u čvrstom stanju* pojavljuje se tamo, gdje su svojstva jedne komponente toliko slična svojstvima druge, da atomi jedne mogu u kristalnoj rešetki zamjenjivati atome druge u bilo kojem omjeru, a da se time ne naruši struktura kristala. Pri tome je raspodjela atoma komponenata u čvrstoj fazi statistička. Položaj atoma jedne komponente ne predodređuje i položaj atoma druge. Zbog toga se takvi sustavi često nazivaju sustavima s neprekinitim nizom kristala mješanaca.

Između faznih ravnoteža ovih sustava i ravnoteža među plinovitim i kapljevitim fazama dvokomponentnih sustava kojima su komponente jedna u drugoj potpuno topljive u svim omjerima postoji znatna analogija. Ona se očituje sličnošću oblika faznih dijagrama. Tako se i za ove fazne ravnoteže nalaze oblici faznih dijagrama kao što su oni na sl. 3, 14, 16, 17, 18 i 19 u već navedenom poglavlju članka *Destilacija*. Tu se namjesto o ravnotežnoj krivulji prve kondenzacije radi o ravnotežnoj krivulji prve kristalizacije (pri hlađenju sustava kapljevitog stanja), odnosno o ravnotežnoj krivulji potpune likvefakcije (pri zagrijavanju dvofaznog sustava  $S_2L_2$ ) koja se često naziva likvidus-linijom, a namjesto o ravnotežnoj krivulji prvog isparavanja, o ravnotežnoj krivulji početka likvefakcije (pri zagrijavanju sustava čvrstog stanja), odnosno potpunom očvršćivanju (pri hlađenju dvofaznog sustava  $S_2L_2$ ), koja se često naziva solidus-linijom.

Jedan primjer ovih faznih ravnoteža prikazan je na sl. 11. To je fazni dijagram  $S_2L_2$  sustava brom-klor pod standardnim tlakom, u koordinatnom sustavu  $x, \theta$ .

Zagrijavanjem ovog sustava u čvrstom stanju, npr. sa sastavom  $x_1$ , nakon stanovitog vremena njegova temperatura dođe do vrijednosti  $\theta_1$  (u figurativnoj točki 1 na solidus-liniji), kad se pojavljuje prva količina taline sastava  $x_2$ , tj. kad su u ravnoteži čvrsta faza sastava  $x_1$  i kapljevita faza sastava  $x_2$ . Daljim se zagrijavanjem sastav tekuće faze mijenja s temperaturom po likvidus-liniji od  $x_2$  prema  $x_4$ , a sastav izlučene čvrste faze po solidus-liniji od  $x_1$  prema  $x_3$ , dok sustav ne dospije u stanje prikazano figurativnom točkom 4 na likvidus-liniji, kad se završava fazni prijelaz  $S \rightarrow L$  i sustav ponovno postaje jednofazan (L) taljenjem posljednjih ostataka čvrste faze sastava  $x_3$  (jer je u figurativnoj točki 4 sastav taline jednak sastavu sustava,  $x_4 = x_1$ ).

Najvažnija razlika između ovih i s njima uspoređenih ravnoteža među parnim i kapljevitim fazama dvokomponentnih sustava jest što se ravnoteže između faza L i S uspostavljaju mnogo sporije, zbog toga što se one uspostavljaju u čvrstom stanju vrlo sporim procesima difuzije (v. članak *Difuzija*, TE 3, str. 299). To znači da bi se idealni ravnotežni sastav čvrstih faza ovih sustava mogao postići samo kad bi se proces zagrijavanja pri taljenju, odnosno hlađenja pri skrućivanju, mogao učiniti vrlo sporim. Međutim, uvjeti pod kojima bi takva termička tehnika bila ostvarljiva čine je neprimjenljivom u praksi.

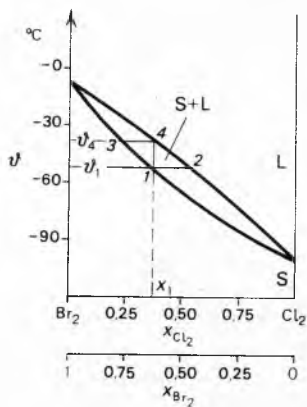
Ta sporost možda je najveća zapreka tehničkom izvođenju procesa separacije komponenata frakcijskom kristalizacijom iz taline u mjeri u kojoj se u praksi izvode procesi separacije komponenata sustava destilacijom, načelno sličnim, teoretski mogućim metodama. (Broj metodološki i operacijski riješenih postupaka frakcijske separacije razmjerno je vrlo malen.) Međutim, ona omogućava izvođenje nekih drugih za tehniku vrlo važnih procesa, npr. kaljenje (v. poglavlje *Kaljenje*, TE 3, str. 97, u članku *Čelik*).

Analogija između faznih ravnoteža ovih sustava i ravnoteža među parnim i kapljevitim fazama dvokomponentnih sustava ne ograničava se samo na opisane oblike faznih dijagrama. I ovdje su poznati slučajevi analogni slučajevima prikazanim dijagramima na sl. 5 u već spomenutom članku *Destilacija*. Štoviše, slučajevi

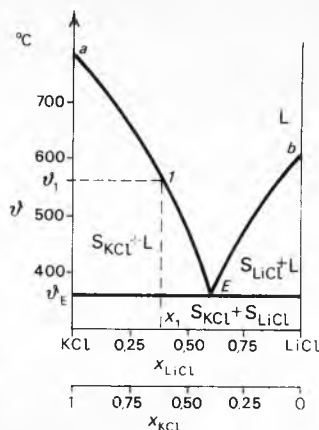
ravnoteža među čvrstim i kapljevitim fazama dvokomponentnih sustava analogni izabranim dijagramima s negativnom azeotropijom dosta su česti.

*Slučaj potpune međusobne netopljivosti u čvrstom stanju.* Fenomenološki je ovaj slučaj već dovoljno podrobno razmotren na primjeru sustava Cd, Tl (v. str. 381). Rečenom treba dodati još samo to da se talište ovih sustava može izračunati iz tališta  $T_{s1}$  čistih komponenata s pomoću sniženja tališta  $\Delta T_{s1}$ , što ga uzrokuje prisustvo druge komponente, po formuli (20). Pri tome se dobivaju zadovoljavajući rezultati sve dotle dok postoje uvjeti pod kojima je izveden izraz za kriokopsku konstantu  $E_{is}$  (21), a to znači da se pri višim sadržajima druge komponente mora uzeti u obzir još i zavisnost entalpije taljenja od temperature i sastava.

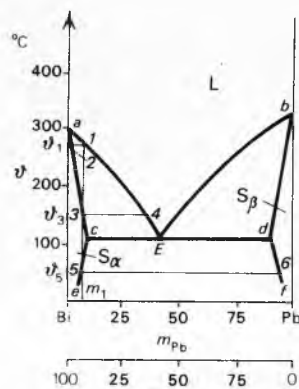
Kako se odvija proces kristalizacije pri hlađenju talina ovih sustava prikazano je primjerom na sl. 12. To je fazni dijagram sustava kalijum-klorid, litijum-klorid (KCl, LiCl), također pod standardnim tlakom, u koordinatnom sustavu  $x, \theta$ , na kojem se promatra hlađenje taline sastava  $x_1$ . Pri tome na temperaturi  $\theta_1$  počinje izdvajanje kalijum-klorida. Dalje se sastav taline mijenja s temperaturom po likvidus liniji, koja je ovdje krivulja  $aE$  ravnoteže između čvrstog kalijum-klorida (čvrste faze  $S_{KCl}$ ) i taline (L), sve do eutektikuma  $E$ . To znači da je ta linija ujedno i krivulja zavisnosti topljivosti KCl u talini od temperature. Zbog toga ona se naziva i linijom zasićenja. Na eutektičkoj temperaturi, iz taline izdvajaju se obje komponente istovremeno (i KCl i LiCl), i to bez daljih promjena sastava taline, što znači da je ona za to vrijeme u ravnoteži s čvrstom dvofaznom tvari (od faza  $S_{KCl}$  i  $S_{LiCl}$ ) istog sastava. Pri hlađenju taline ovog sustava sa sastavom



Sl. 11. Fazni dijagram  $S_2L_2$ -sustava brom-klor



Sl. 12. Fazni dijagram  $S_2L_2$ -sustava KCl-LiCl



Sl. 13. Fazni dijagram  $S_2L_2$ -sustava bizmut-olovo

takvim da izdvajanju eutaktičke smjese prethodi izdvajanje čvrste faze  $S_{LiCl}$ , odvijaju se analogne pojave. Kristali su faze  $S_{KCl}$ , ili  $S_{LiCl}$  koji nastaju faznim prijelazima na linijama zasićenja (tzv. primarni kristali) krupniji, jer u talini rastu slobodnije nego kristali eutektičke smjese.

*Slučaj djelimične međusobne topljivosti u čvrstom stanju.* I u ovom slučaju postoji analogija s nekim ravnotežama između parnih i kapljevitih faza dvokomponentnih sustava i to onima u sustavima od komponenata koje su međusobno samo djelimično topljive u kapljevitom stanju. I ovdje se spomenuta analogija očituje sličnošću oblika faznih dijagrama, npr. faznog dijagrama bizmut-olovo (Bi, Pb, sl. 13) koji je ovdje uzet za ilustrativni primjer, i faznih dijagrama na sl. 6 članka *Destilacija*.

U navedenom primjeru fazne ravnoteže prikazane su u koordinatnom sustavu  $m, \theta$ , također pod standardnim tlakom. Čvrste faze  $S_\alpha$  i  $S_\beta$ , koje nastaju faznim prijelazima  $L \rightarrow S$  uzduž linija zasićenja  $aE$ , odnosno  $bE$ , zapravo su čvrste otopine olova u bizmutu, odnosno bizmuta u olovu. Eutektikum  $E$  razlikuju se od eutektikuma o kojem je već bilo govora time što pri tom postojeće čvrste faze u ravnoteži s talinom nisu čiste komponente nego čvrste faze sa sastavima određenim figurativnim točkama  $c$  i  $d$ .

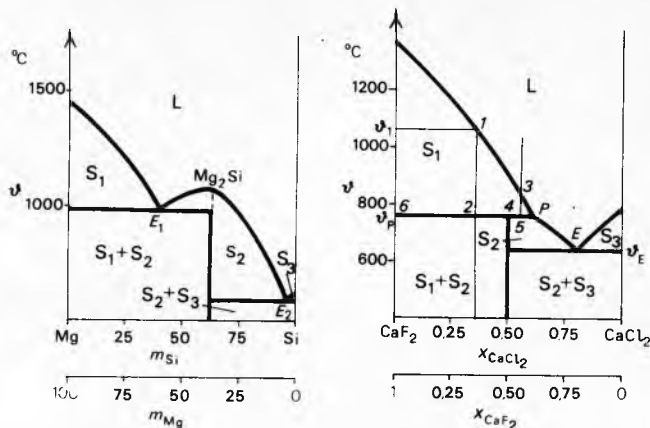
Lako se može pokazati da su u ovom području (iznad linije eutektičke temperature) prikazane fazne ravnoteže opći slučaj ravnoteža dvokomponentnih

sustava S, L. Naime, pomicanjem figurativnih točaka  $c$  i  $d$  do ordinata  $m_{Pb} = 0$ , ( $m_{Bi} = 1$ ), odnosno  $m_{Pb} = 1$  ( $m_{Bi} = 0$ ), čvrste faze  $S_\alpha$ , odnosno  $S_\beta$  postojale bi sve razrijeđenije čvrste otopine, dok konačno ne bi postale čiste komponente Bi, odnosno Pb, pa bi tada granični oblik dijagrama bio oblik faznog dijagrama na sl. 12, tj. radilo bi se o slučaju potpune međusobne netopljivosti komponenta u čvrstom stanju. Analogno, pomicanjem figurativnih točaka  $c$  i  $d$  u suprotnim smjerovima, kad bi se one konačno sastale u  $E$ , razlike sastava faza  $S_\alpha$  i  $S_\beta$  postajale bi sve manje, dok oni konačno ne bi postali jednaki, pa bi tada granični oblik dijagrama bio oblik već citiranog dijagrama na sl. 5 članka *Desilicijacija*, tj. radilo bi se o slučaju potpune međusobne topljivosti komponenta u čvrstom stanju.

Međutim, i u čvrstom stanju u ovim sustavima odvijaju se važni fazni prijelazi, uzduž linija  $ce$  i  $df$ .

Prema tome, hladi li se talina ovog sustava, npr. sastava  $m_1$ , tako da je  $m_a < m_1 < m_c$  na temperaturi  $\theta_1$  (u figurativnoj točki 1) početak će prva kristalizacija faze  $S_\alpha$ , pri čemu će njen sastav biti  $m_2$  (u figurativnoj točki 2). Sustav će potpuno očvrstnuti kad mu temperatura padne na  $\theta_3$  (u figurativnoj točki 3) skrućivanjem posljednjih količina taline sastava  $m_4$  (u figurativnoj točki 4). Pri daljem hlađenju sustav ostaje jednofazan (u fazi  $S_\alpha$ ) sve do figurativne točke 5 kad počinje izdvajanje faze  $S_\beta$  sastava  $m_6$  (u figurativnoj točki 6), faznim prijelazom  $S_\alpha \rightarrow S_\beta$ . Ravnotežni omjeri količina faza  $S_\alpha$  i  $S_\beta$  na temperaturama ispod temperature u tim figurativnim točkama mogu se, dakako, odrediti pravilom poluge, no oni se teško ostvaruju zbog navedene sporosti difuzije.

Ovim pojavama sasvim su analogne pojave koje se odvijaju hlađenjem taline sustava nekog sastava  $m_7$ , tako da je  $m_d < m_7 < m_b$ . Međutim, pri hlađenju taline sustava sa sastavom  $m$ , tako da je  $m_c < m < m_a$ , između intervala u kojem je talina u ravno teži samo s jednom čvrstom fazom ( $S_\alpha$  ili  $S_\beta$ ) i potpunog očvršćivanja sustava pojavljuje se još jedan (na eutektičkoj temperaturi),



Sl. 14. Fazni dijagram sustava Mg, Si

Sl. 15. Fazni dijagram sustava NaCaF<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>

kad je talina u ravnoteži s obje čvrste faze ( $S_\alpha$  i  $S_\beta$ ), koje zatim i dalje postoje jedna uz drugu.

**Fazne ravnoteže sustava u kojima u čvrstom stanju nastaje spoj.** Kod ovih faznih ravnoteža treba razmotriti dva temeljna slučaja, tzv. slučaj s kongruentnim i slučaj s inkongruentnim talištem.

*Slučaj s kongruentnim talištem.* Za neki spoj kaže se da se kongruentno tali, odnosno da ima kongruentno talište, kad se pri taljenju istovremeno tali i raspada (ili, što je za fazne ravnoteže manje ili više isto, tali uz djelimični raspad na komponente koje se tale istovremeno s njime, ili se tali bez raspada). U sustavima koji sadrže takav spoj mogu se odvojeno promatrati slučajevi kad je u suvišku (s obzirom na stehiometrijski omjer u spoju) jedna, i to druga komponenta. Ta oba slučaja nisu ništa drugo nego jedan od slučajeva prikazanih faznim dijagramima na sl. 11, 12 i 13, već prema međusobnoj topljivosti, odnosno netopljivosti spoja i komponente u čvrstom stanju. Najjednostavniji je od ovih slučajeva kad su i spoj i obje komponente u čvrstom stanju jedna u drugoj netopljive tvari. Tada se različiti dijagram čitavog sustava može promatrati kao da je sastavljan od dva fazna dijagrama tipa prikazanog na sl. 12, tj. faznog dijagrama jedne komponente i spoja i faznog dijagrama spoja i druge komponente, tako da se pojavljuju dva eutektikuma, a među njima krivulja

ravnoteže čvrstog spoja s talinom, koja ima neki maksimum. Tada je maksimum talište spoja.

Jedan takav primjer prikazan je na sl. 14. To je fazni dijagram sustava magnezijum, silicijum (Mg, Si) u kojem nastaje spoj  $Mg_2Si$  (u koordinatnom sustavu  $m, \theta$  pod standardnim tlakom). Pojave koje se odvijaju pri skrućivanju tog sustava hlađenjem, analogne su već opisanim (v. sl. 12 i popratni tekst). Na eutektičkoj temperaturi u figurativnoj točki  $E_1$  istovremeno se izdvajaju Mg i  $Mg_2Si$ , a na eutektičkoj temperaturi u  $E_2$  istovremeno  $Mg_2Si$  i Si. U uvjetima iz područja  $S_1+L, S_2+L, S_3+L, S_1+S_2, S_2+S_3$  ovog dijagrama postoje čvrste faze Mg, odnosno  $Mg_2Si$ , odnosno Si u ravnoteži s talinom, te Mg zajedno sa  $Mg_2Si$ , i  $Mg_2Si$  zajedno sa Si (oba para u čvrstom stanju).

*Slučaj s inkongruentnim talištem.* Za neki se spoj kaže da se inkongruentno tali, odnosno da ima inkongruentno talište, kad je toliko nestabilan da se pri zagrijavanju potpuno raspada prije nego što mu temperatura dosegne (virtualno) talište, tako da na tom talištu talina sustava ne može biti u ravnoteži s čvrstom tvari sustava koja bi imala sastav spoja, kao što je to bio slučaj u prethodnom poglavlju. Naprotiv, već na temperaturi raspada spoja uspostavlja se ravnoteža između dviju čvrstih faza (spoja i jedne komponente) i taline. Stanje sustava pri tome razlikuje se od eutektikuma time što nije određeno najnižom temperaturom na kojoj još može postojati talina. (Talina može postojati i ispod temperature tog stanja, do eutektikuma.) Odatle i potječe naziv peritektikuma, pa se govori o peritektičkom raspadu, peritektičkoj reakciji, temperaturi, smjesi.

Taj slučaj prikazan je primjeroma na sl. 15. To je fazni dijagram sustava kalcijum-fluorid, kalcijum-klorid ( $CaF_2, CaCl_2$ ) u čvrstom stanju kojega nastaje spoj  $CaF_2CaCl_2$ , u koordinatama  $x, \theta$ , također pod standardnim tlakom. Pri hlađenju ovog sustava počevši od nekog stanja u području taline (L) nastupaju već prema sastavu različite pojave. Među tima su posebno važne one koje se odvijaju u peritektikumu (figurativnoj točki P).

Prvi karakterističan slučaj jest kad je sastav  $x$  sustava takav da je  $x_6 < x < x_4$  (gdje se indeksi odnose na figurativne točke 6 i 4, pa su  $x_6$  i  $x_4$  zapravo sastavi čiste komponente  $CaF_2$ , odnosno spoja), npr.  $x_1$  (u figurativnoj točki 1). Očito skrutnjavanje sustava počinje kristalizacijom  $CaF_2$  (čvrste faze  $S_1$ ) i zatim se taj proces nastavlja sve do peritektičke temperature ( $\theta_P$ ), kad počinje peritektička reakcija, koja se dalje odvija sve dotle dok su prisutna oba njena reaktanta. Njen kraj određen je iščezavanjem jednog od reaktanata iz sustava. Kako su reaktanti  $CaF_2$  u (čvrstoj) fazi  $S_1$  i talina, a prvi je u suvišku (što se lako može utvrditi pravilom poluge), reaktant koji iščezava jest talina, a time se sustav potpuno skrutnjava. U sustavu dalje postoje samo čvrste faze  $S_1$  i  $S_2$  (čvrsti  $CaF_2CaCl_2$ ).

Jednake pojave odvijaju se i onda kad se (opet počevši od nekog stanja u području taline) hladi sustav kojemu je sastav  $x$  takav da je  $x_4 < x < x_P$  (gdje je  $x_P$  sastav sustava u figurativnoj točki P, tj. u peritektikumu), samo što se tada peritektička reakcija završava iščezavanjem spoja  $CaF_2$ , jer je talina reaktant u suvišku, a to znači da se time ne završava proces skrućivanja sustava. On se dalje odvija linijom PE ravnoteže između taline i samo jedne čvrste faze ( $S_2$ , spoja) i zatim skrućivanjem eutektičke smjese (u figurativnoj točki E), kad se opet pojavljuje druga čvrsta faza ( $S_3$ , od čvrstog  $CaCl_2$ ), tako da nakon potpunog skrućivanja sustav također ostaje dvofazan, samo što se tada sastoji od faza  $S_2$  i  $S_3$ .

Slučaj pri hlađenju sustava sastava  $x = x_P$ , tj. peritektičke smjese, počevši od nekog stanja u području L, razlikuje se od prethodnog samo u tome što se tad skrućivanje od samog početka odvija uz održavanje ravnoteže između taline i samo jedne čvrste faze (spoja).

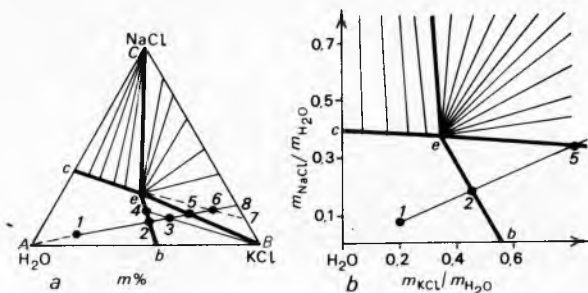
Pojave prikazane u ostalim područjima ovog dijagrama (tamo gdje je  $x > x_P$ ) sasvim su analogne već opisanim (v. fazni dijagram na sl. 12).

**FAZNE RAVNOTEŽE TROKOMPONENTNIH SUSTAVA**

Već prisutnost triju komponenta u različitim sustavima čini mogućnost iscrpnog razmatranja svih vrsta faznih ravnoteža, koje pri tome dolaze u obzir u ovoj enciklopediji, još manjom nego što je to iscrpno razmatranje dvokomponentnih sustava. Zbog toga se

razmatranje ograničava na slučajeve koji su važni za neke tehnološke operacije. Neki od njih već su dovoljno opisani (v. već citirana poglavlja članka *Destilacija i Ekstrakcija*). O nekim drugima bit će posebno govora u člancima o nekim tehnološkim operacijama (npr. u članku *Luženje*). Zbog posebne važnosti, potrebno je još razmotriti samo fazne ravnoteže u vodenim otopinama dviju soli sa zajedničkim ionom.

Taj slučaj predstavljen je primjerom na sl. 16. To je fazni dijagram sustava voda, kalijum-klorid, natrijum-klorid na temperaturi  $\theta = 100^\circ\text{C}$ , pod standardnim tlakom, alternativno u Gibbsovom trokutu (sl. 16 a), gdje su koordinate maseni postoci, i u pravokutnom koordinatnom sustavu (sl. 16 b), gdje su koordinate omjeri masa komponentata otopina svake pojedine od tih



Sl. 16. Fazni dijagram sustava voda, kalijum-klorid, natrijum-klorid: a u Gibbsovom trokutu, b u pravokutnom koordinatnom sustavu

soli. Površina  $Aceb$  tog dijagrama predstavlja područje stanja pri kojima su obje soli potpuno topljive u vodi, drugim riječima područje postojanja samo jedne faze otopine NaCl i KCl u sustavu. Točke  $b$  i  $c$  su figurativne točke zasićenih otopina kalijum-klorida, odnosno natrijum-klorida, a točka  $e$  figurativna točka zasićene otopine objiju soli (tzv. eutonička točka). Površine  $Cce$  i  $Bbe$  ovog dijagrama, pak, predstavljaju dvofazna područja, a površina  $BCE$  trofazno područje sustava, jer u njima obuhvaćenim stanjima uz otopinu postoje i čvrsti NaCl, ili KCl, odnosno i čvrsti NaCl i čvrsti KCl.

Ako se smije zanemariti utjecaj otopljenih soli na vrelište vode, može se uzeti da se npr. iz otopine u figurativnoj točki 1, koja, dakle, ima sastav  $m_1$ , privođenjem topline sustavu voda isparava bez povišenja temperature. Pri tome se sastav otopine mijenja tako da se udio vode smanjuje, a omjer prisutnih količina soli ostaje stalan. Proces je prikazan pravcem na kojemu se nalaze figurativne točke 1, 2, 3, 5, 6 i 8 i koji prolazi kroz vrh  $A$  (100%  $\text{H}_2\text{O}$ ). U figurativnoj točki 2 otopina je zasićena sa KCl, pa taj počinje kristalizirati. Omjer tokom procesa između stanja u figurativnim točkama 1 i 2 isparene vode i nakon toga preostale količine otopine može se izračunati s pomoću pravila poluge (iznosi  $1/2/A1$ ). Pri daljem isparavanju sastav otopine mijenja se po liniji  $24e$ . Tako, npr., kad se u sustav sastava  $m_1$  nalazi otopina sastava  $m_4$ , omjer količina otopine i izdvojenog KCl bit će  $B3/34$ , a omjer količina isparene vode i preostale smjese od izdvojene soli i otopine  $31/A1$ . U eutoničku točku  $e$  otopina dopijeva kad se proces isparavanja razvije do figurativne točke 5. Zbog toga što tada otopina postaje zasićena objema solima, one se počinju istovremeno izdvajati. Odatle pa do kraja procesa isparavanja sastav otopine ostaje i dalje eutonički, a sastav smjese izdvojenih soli mijenja se po liniji  $B8$ . Tako je, npr. u figurativnoj točki 6 pravca koji prikazuje promjenu stanja u procesu isparavanja, omjer količina izdvojenih KCl i NaCl  $C7/B7$ . Konačni omjer količina izdvojenih soli određen je figurativnom točkom 8.

LIT.: A. Findlay, The phase rule, New York 1951. — R. Hultgren et al., Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys, New York 1952. — M. X. Карапетяну, Химическая термодинамика, Москва 1953. — H. B. Callen, Thermodynamics, New York 1960. — A. A. Аюпян, Химическая термодинамика, Москва 1963. — Я. И. Герасимов, Курс физической химии, Москва 1963. — I. M. Klotz, Chemical thermodynamics, New York 1964. — E. A. Gugenheim, Thermodynamics, Amsterdam 1967. — I. Prigogine, Uvod u termodinamiku nerovnovištih procesa, Beograd 1967. — B. B. Коган, Гетерогенные равновесия, Ленинград 1968. — M. W. Zemansky, Heat and thermodynamics, New York 1970. — W. J. Moor, Physical chemistry, Englewood Cliffs 1974.

R.

**FENOLI**, organskokemijski spojevi koji sadrže jednu ili više hidroksilnih skupina (OH) vezanih izravno na ugljikove atome aromatskog prstena. U užem smislu nazivaju se tako samo hidroksi-derivati benzena, a u širem smislu i hidroksiderivati drugih, policikličkih ugljikovodika (npr. naftalena i antracena, v. *Aromatski ugljikovodici*, TE 1, str. 418). *Fenol* je također trivijalno ime najjednostavnijeg i najvažnijeg spoja iz te grupe, monohidroksibenzena  $\text{H}_6\text{C}_5\text{OH}$ .

Naziv fenol stvorio je Ch. Gerhardt za monohidroksibenzen prema riječi fen (phène), kojom je A. Laurent bio nazvao benzen zbog njegove prisutnosti u rasvjetnom plinu (gr. φάλας, v. *faïn* svijetliti). (Radikal  $\text{C}_6\text{H}_5$ —još se i danas naziva fenil; izraz fenol bio je u neku ruku zamišljen kao kratica od fenil-alkohol.)

Monohidroksibenzen našao je F. F. Runge (1834) u katranu kamenog ugljena i nazvao ga karbolnom kiselinom. Tim se imenom on i danas ponekad naziva, naročito u industriji.

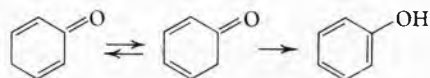
Hidroksiderivati homologa benzena: metilbenzena (toluena)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  i (*o*-, *m*- i *p*-)dimetilbenzena (ksilenâ)  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  redovito se nazivaju, umjesto svojim sistemskim imenima, trivijalnim imenima (*o*-, *m*- i *p*-)krezoli i (2,3-, 3,4-, 2,4-, 3,5- i 2,5-)ksilenoli ili također metilfenoli i dimetilfenoli (brojke označuju položaj metilnih skupina prema hidroksilnoj). Zbog njihove prisutnosti u drvnom katranu, a naročito u katranu kamenog ugljena, fenol, krezoli i ksilenoli nazivaju se još i skupnim nazivom »katranske kiseline«, a smjesa fenola krezolske frakcije pri destilaciji katrana, krezolnom kiselinom (analogno nazivu karbolna kiselina).

Analogno alkoholima (TE 1, str. 213), kao najrodnijim spojevima, fenoli koji sadrže više od jedne hidroksilne skupine vezane za ugljikove atome aromatskog prstena sistemski se nazivaju benzendiolima, -triolima, itd. Benzentrioli, -tetrola, i -pentol i heksol obuhvaćaju se još skupnim nazivom polihidroksi-benzeni. Benzendioli i -triole također imaju trivijalne nazive koji se mnogo upotrebljavaju (v. dalje): pirokatehin (katehol), rezorcin(ol), pirogalol, floroglucin(ol).

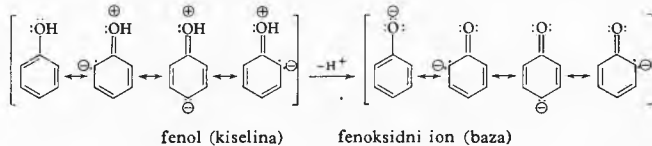
Starim trivijalnim imenima na -in dodati nastavak -ol u nastojanju da se u njih unese neki sistem, kao i u trivijalna imena alkohola (v. *Alkoholi*, TE 1, str. 213).

**Kemijska svojstva fenolâ.** Specifična kemijska svojstva fenolâ u prvom su redu posljedica uzajamnog djelovanja između aromatske jezgre i hidroksilnih skupina koje su na nju izravno vezane. Hidroksilna skupina predaje elektron jezgri i aktivira je u *o*- i *p*-položaju (v. malo niže mezomeriju). Zbog toga se fenoli svojim kemijskim svojstvima i razlikuju od alkohola.

Najznačajnija je od tih razlika što su fenoli izazivatelje kiseline. Fenol se može smatrati enolnim oblikom (tautomerom) 2,4-cikloheksadienona ili 2,5-cikloheksadienona:



Nema dokaza o postojanju tih dienona, jer je enolni oblik (zbog njegova aromatskog karaktera) kudikamo stabilniji od karbonylnog. Međutim, na stabilnost pojedinog oblika utječe i rezonancija (mezomerni efekt), tj. delokalizacija elektrona. Fenol je protonska kiselina kojoj je fenoksidni ion konjugirana baza (v. *Kiseline i baze*); i fenol i njegova konjugirana baza (anion) stabilizirani su u izvjesnoj mjeri delokalizacijom elektrona, ali anion više nego neutralna kiselina:



To objašnjava jaku kiselost fenolâ u usporedbi s alkoholima. Na kiselost fenolâ utječu i drugi supstituenti i njihov položaj na aromatskom prstenu. Tako je npr. monohidroksibenzen vrlo slaba kiselina (konstanta disocijacije na  $25^\circ\text{C}$  mu je  $K = 1,3 \cdot 10^{-10}$ ), tako da se može istjerati iz njegovih soli (fenoksidâ), već s pomoću ugljik-dioksida, a pikrinska kiselina (2,4,6-trinitrofenol) bliza je po jakosti mineralnoj kiselini ( $K = 4,2 \cdot 10^{-1}$ ).