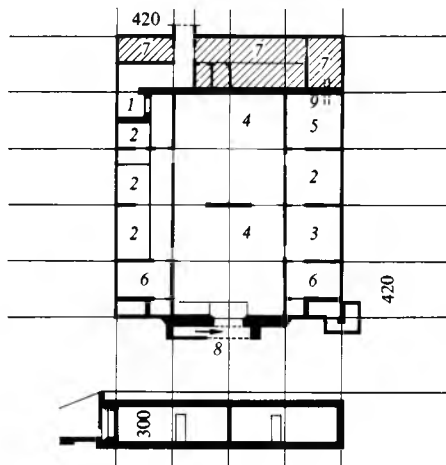


U standardnu opremu skloništa spada ventilacijski uređaj s filtrom i sustavom za provjetravanje, električna instalacija za rasvjetu s priključkom na električnu mrežu i samostalni uređaj za rasvjetu na ručni ili nožni pogon, antenski priključak s komunikacijskim uređajem, priključak na vanjski vodovod s tim da se posebnim ventilom može od njega odvojiti, oprema za prvu pomoć i samospasavanje, te sva oprema za boravak ljudi (kreveti, pokrivači i sl.).

Pretpostavlja se da će svi koji se sklanjaju u skloništa donijeti sa sobom hranu, vodu za piće i opremu za boravak u skloništu (7 do 14 dana). To se smatra najslabijom karikom u zaštitnom procesu kad se računa s duljim boravkom u skloništu, jer se pretpostavlja da je osigurana hrana za duži boravak.

Velika skloništa nisu pogodna, jer se u njima sklanjaju uglavnom ljudi koji se međusobno ne poznaju, različitog dobnog, zdravstvenog i psihičkog stanja, što duži boravak u skloništu može učiniti vrlo neugodnim. U manjim se skloništima duži boravak lakše podnosi, jer se u njima sklanjaju ljudi iz susjedstva koji se većinom međusobno poznaju. Na slici 3 prikazan je tlocrt skloništa osnovne zaštite za 300 osoba.

**Višenamjenska skloništa.** Da bi se u doba mira racionalno iskoristili prostori predviđeni za skloništa u doba rata, grade se višenamjenska skloništa. Ona u miru služe kao središta društvenog i kulturnog života ili kao trgovine, domovi zdravlja i sl. Nesumnjivo je da je gradnja višenamjenskog skloništa skuplja nego jednonamjenskoga, ali se najčešće može pokazati da je takva gradnja racionalnija, jer se mirnodopskom upotrebom građevina djelomično otplaćuju izdaci za gradnju skloništa. Pravilnim proračunom moguće ekonomski dobiti u vrijeme mirnodopske upotrebe dvonamjenskog skloništa može se postići znatna rentabilnost takve investicije s obzirom na jednonamjensko sklonište. Na slici 4 vidi se dvonamjenska građevina koja bi u miru služila kao trgovina sa samoposluživanjem, a u ratu kao sklonište za 200 osoba.



Sl. 4. Dvonamjensko sklonište (robna kuća sa samoposluživanjem) za 200 osoba (arh. I. Valek). 1 ulaz, 2 skladište, 3 poslovnica robne kuće, 4 prodajna prostorija, 5 skladište opreme skloništa, 6 pomoćni uređaji, 7 prostorije samo za mirnodopsku upotrebu, 8 armiranobetonska pregrada koja zatvara ulaze u sklonište i robnu kuću, 9 proboji kroz zid za prolaz instalacija potrebnih za mirnodopsku upotrebu

Gradnja višenamjenskih skloništa ima osnovni nedostatak da se manji izvedbeni rasteri (v. *Projektiranje, konstrukcijsko*, TE 11, str. 252) i gušći raspored stupova moraju odabrati prema zahtjevima zaštite, što najčešće nije prikladno za mirnodopsku namjenu građevine. Taj se nedostatak može eliminirati upotrebom pokretnih zidova i stupova pomoću kojih se veći rasteri, potrebni u mirnodopskoj upotrebi prostora, mogu pretvoriti u manje rastere sklonišnog prostora. Također se mogu izvesti pokretni sustavi ulaza i izlaza kao prostorne tvorevine. Te se promjene provode u razdoblju prijelaza iz mirnodopske u zaštitnu namjenu.

Za dvonamjenska je skloništa potrebna veća površina nego za jednonamjenska. To je povećanje po osobi to manje što je površina skloništa veća (tabl. 5).

Tablica 5  
POVEĆANJE POVRŠINE DVONAMJENSKIH SKLONIŠTA PO 1 m<sup>2</sup> POVRŠINE JEDNONAMJENSKOG SKLONIŠTA

Veličina građevine	Povećanje površine, m <sup>2</sup>
Male građevine	0,40...1,00
Srednje građevine	0,35...0,80
Velike građevine	0,30...0,60
Vrlo velike građevine	0,25...0,40

Danas se dvonamjenska skloništa grade uglavnom na principu nepromjenljive strukture, ali se proučavaju mogućnosti gradnje skloništa s translacijom stupova i stijena, te sa zakretanjem i pomicanjem cijelih građevinskih sklopova. To će omogućiti racionalnije oblikovanje višenamjenskih skloništa za mirnodopske potrebe. Početni rezultati već su postignuti u gradnji robnih kuća i manjih rekreacijskih prostora, te nekih utilitarnih sadržaja.

LIT.: Design of Structures to Resist the Effect of Nuclear Weapons, Manual No. 42. American Society of Civil Engineers, New York 1961. – Introduction to Structural Dynamics. McGraw-Hill Book Co., New York 1964. – Problematika izgradnje skloništa. RSNO SR Crne Gore, Titograd 1978. – Izgradnja i zaštita objekata. SGITS, Beograd 1978. – *N. Jovanović*, Priručnik za proračun konstrukcija skloništa. DGIT, Zagreb 1978. – Građevinsko-tehničke mjere zaštite i izgradnje skloništa. SGITH, Zagreb 1980. – Planiranje, projektiranje i građenje skloništa. SGITS, Beograd 1981. – Konstrukcije zaštitnih objekata – skloništa. SAJ, Beograd 1982. – *N. Zakić*, Mere zaštite u urbanoj i arhitektonskoj organizaciji, uređenju i korištenju prostora. Kulturni centar, R.J. Privredna knjiga, Gornji Milanovac i SAJ, Beograd 1982. – Domestic Nuclear Shelters. Advice on Domestic Shelters Providing Protection Against Nuclear Explosions. A Home Office Guide, HMSO, London 1982. – *R. Ormerod*, Nuclear Shelters, a Guide to Design. The Architectural Press, London 1983. – *Z. Žagar*, Javna skloništa kao višenamjenski objekti. Disertacija, Fakultet građevinskih znanosti, Zagreb 1984. – Izgradnja skloništa i drugih zaštitnih objekata. SITS, Beograd 1985. – Planiranje, finansiranje, izgradnja, upotreba i održavanje skloništa. SKITH i GSCZ, Novi Sad 1986.

Z. Žagar

**SMJESE**, homogene plinovite, kapljevite (tekuće) ili čvrste faze sastavljene od dviju ili više čistih tvari (zvani sastojski ili komponente), koje se sve fizikalno opisuju na jednak način, bez razlike među pretežitom sastojkom i sastojcima u manjini, kakva se čini među otapalom i solutima u definiciji otopine (v. *Otopine*, TE 10, str. 57). Prema tome, razlikovanje smjesa od otopina više je formalnoga nego temeljnoga karaktera.

U ovom se članku opisuju smjese kapljevina, dok su smjese plinova prikazane u članku *Plin*, TE 10, str. 381. Osim toga, smjese se opisuju sa stajališta kemijske termodinamike, dok su realne smjese, posebno heterogene, s aspekta tehničke prakse obuhvaćene nizom članaka koji opisuju njihovo stvaranje, npr. emulgiranjem, miješanjem i sl., ili razdvajanje, u što se ubrajaju mnoge poznate tehnološke operacije kao što su: centrifugiranje, destilacija, ekstrakcija, filtracija, flotacija, kristalizacija, luženje i mnoge druge.

#### TERMODINAMIČKA SVOJSTVA SMJESA

**Iskazivanje sastava smjese i standardnih stanja sastojaka.** Sastav smjese obično se iskazuje množinskim udjelom ( $x, y$ ) pojedinih sastojaka, ali se još uvijek upotrebljavaju i maseni ( $w$ ) i volumni ( $\varphi$ ) udjeli (te su veličine definirane u članku *Otopine*, TE 10, str. 57).

Da bi se definirale čvrste točke prema kojima se računaju iznosi onih termodinamičkih veličina koje se ne mogu mjeriti na apsolutnoj ljestvici (unutrašnja energija, entalpija, entropija, Helmholtzova i Gibbsova energija, kemijski potencijal),

dogovorno su utvrđena tzv. *standardna stanja*. Za sve sastojke smjesa standardno stanje jest stanje čistog sastojka pod tlakom od 0,1 MPa (donedavno je standardni tlak bio 0,101325 MPa, no ta je razlika gotovo uvijek zanemariva). Za plinovite sastojke dogovorena je dodatna odredba, tj. da je u standardnom stanju dotična tvar idealan plin; za čvrste, pak, sastojke standardnim se stanjem smatra ona kristalna modifikacija čistog sastojka koja je termodinamički najstabilnija.

**Ravnoteža kapljevite smjese i para njezinih sastojaka.** Ravnotežno stanje kapljevite smjese koja sadržava sastojke A, B, C, ... termodinamički je potpuno određeno kada su poznati njihovi množinski udjeli  $x_A, x_B, x_C, \dots$  i ravnotežne vrijednosti kemijskih potencijala  $\mu_A, \mu_B, \mu_C, \dots$  pri danom tlaku i temperaturi ili pak ravnotežne vrijednosti ekvivalentnih veličina:

apsolutne aktivnosti

$$\lambda_B = \exp \frac{\mu_B}{RT}, \quad (1)$$

ili fugaciteta

$$f_B = \lambda_B \lim_{P \rightarrow 0} \frac{x_B P}{\lambda_B}, \quad (2)$$

$$\frac{df_B}{f_B} = \frac{d\mu_B}{RT}, \quad (3)$$

gdje  $T$  i  $P$  označuju termodinamičku temperaturu i ukupni ravnotežni tlak; kemijski potencijal  $\mu$  definiran je u članku *Otopine*, TE 10, str. 58. Primjenjujući konvenciju o standardnim stanjima sastojaka kapljevite smjese, može se, za bilo koji sastojak, npr. B, pisati:

$$\mu_B - \mu_B^\ominus = \mu_B - \mu_B^* = RT \ln \frac{\lambda_B}{\lambda_B^*} = RT \ln a_B, \quad (4)$$

gdje simbol  $\ominus$  označuje standardno stanje, a zvjezdica svojstvo čistog sastojka. Tako je definirana nova veličina – relativna aktivnost  $a_B$ . Iz posljednjih dviju jednadžbi slijedi:

$$a_B = \frac{\lambda_B}{\lambda_B^*} = \frac{f_B}{f_B^*}. \quad (5)$$

Relativna aktivnost, dakle, jest omjer apsolutne aktivnosti sastojaka u promatranom i u standardnom stanju ili, alternativno, omjer odgovarajućih fugaciteta. Fizikalno značenje fugaciteta tvari koja se nalazi u kapljevitoj fazi nije očigledno, ali zato nije teško uočiti njegovo značenje kada se radi o plinovitoj fazi: u skladu s definicijskom jednadžbom (2) fugacitet sastojka postaje sve bliži njegovu parcijalnom tlaku kako tlak poprima sve niže i niže vrijednosti. Ako se promatra uravnoteženi dvofazni sustav: kapljevita smjesa + smjesa para istih sastojaka, može se pisati:

$$\begin{aligned} \mu_A(l) &= \mu_A(g), \\ \mu_B(l) &= \mu_B(g), \\ \dots \dots \dots \end{aligned} \quad (6)$$

tj. kemijski potencijali za svaki sastojak plinovite i kapljevite faze međusobno su jednaki. To znači da su jednake i odgovarajuće vrijednosti fugaciteta:

$$\begin{aligned} f_A(l) &= f_A(g), \\ f_B(l) &= f_B(g), \\ \text{itd.} \end{aligned} \quad (7)$$

Relacije (7) imaju vrlo važnu praktičnu posljednicu: izmjeri li se sastav i tlak plinovite faze, mogu se odrediti ravnotežne vrijednosti fugaciteta odgovarajućih sastojaka u kapljevitoj fazi. Često se može bez prevelike pogreške izjednačiti fugacitet sastojka s njegovim udjelnim (parcijalnim) tlakom:

$$f_B \approx P_B = y_B P, \quad (8)$$

gdje  $y_B$  označuje množinski udjel tvari B u plinovitoj fazi,  $P_B$  udjelni tlak u stanju ravnoteže, a  $P$  ukupni ravnotežni tlak. Kada plinovita faza nije posve idealna, može se fugacitet u

prvom približenju izračunati s pomoću virijalnih formula (v. *Plin*, TE 10, str. 384).

**Gibbs-Duhemova i Duhem-Margulesova jednadžba.** Ako su kapljevita i plinovita faza u ravnoteži, za svaku vrijedi  $dG=0$ . Taj se uvjet može prikladno izraziti s pomoću Gibbs-Duhemove jednadžbe proširene tako da se dopušta varijacija ukupnog tlaka i temperature:

$$S_m(l) dT - V_m(l) dP + x_A d\mu_A + x_B d\mu_B + \dots = 0, \quad (9)$$

$$S_m(g) dT - V_m(g) dP + y_A d\mu_A + y_B d\mu_B + \dots = 0. \quad (10)$$

Kako su dvije faze (l i g) uravnotežene, vrijednosti tlaka, temperature i kemijskog potencijala jednake su u obje faze za svaki sastojak. Simboli  $x_A, x_B, \dots$  označuju množinske udjele sastojaka u kapljevitoj fazi,  $y_A, y_B, \dots$  množinske udjele u plinovitoj fazi. Molarna entropija,  $S_m$ , i molarni volumen,  $V_m$ , dobivaju se ako se ukupni volumen ili ukupna entropija dotične faze podijeli zbrojem množina njezinih sastojaka,  $\sum_B n_B$ .

U skladu s Gibbsovom pravilom faza dvofazni sustav sa  $K$  sastojaka ima  $\Phi = K$  termodinamičkih stupnjeva slobode. Prema tome je u gornjim dvjema jednadžbama samo onoliko neovisnih veličina koliko je i sastojaka.

S pomoću jednadžbe (3) može se iz Gibbs-Duhemove jednadžbe za slučaj da su  $P$  i  $T$  const. izvesti druga važna jednadžba, Duhem-Margulesova jednadžba:

$$\sum_B x_B \frac{df_B}{f_B} = 0 \quad (11)$$

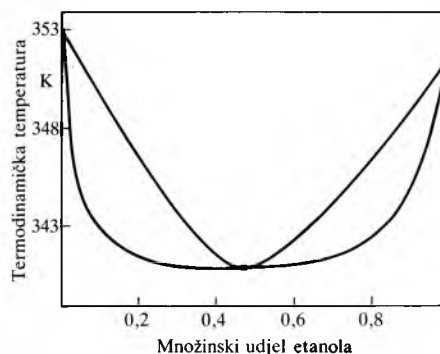
(izvorno, u radovima P. Duhema (1894) i M. Margulesa (1895) upotrebljava se udjelni tlak,  $P_B$ , a ne fugacitet; takva jednadžba vrijedi stoga samo za slučaj  $P \rightarrow 0$ , dok je jednadžba (11) sasvim općenita).

Za dvojnu (binarnu) smjesu Duhem-Margulesova jednadžba postaje

$$\frac{x_A df_A}{f_A dx_B} + \frac{x_B df_B}{f_B dx_B} = 0. \quad (12)$$

To znači da je tada dovoljno odrediti ovisnost fugaciteta o sastavu smjese samo za jedan sastojak, jer je za drugi sastojak takva funkcija jednakog iznosa i suprotnog predznaka.

**Vrelište dvojne smjese.** Iskustveno je dobro poznato da para nastala vrenjem binarne smjese sastava  $x_B$  neće imati jednak sastav kao kapljevita smjesa (sl. 1). Ta pojava omogućuje frakcijsku destilaciju, tj. odvajanje tvari iz smjese isparivanjem i potom ukapljivanjem nastale pare.



Sl. 1. Izobarni dijagram vrelišta (donja linija) i rosišta (gornja linija) za smjesu etanol + benzen

Fenomenolojskim metodama daje se izvesti da se, u načelu, krivulje vrelišta i krivulje rosišta ne podudaraju. Da se to smjesta uvidi, dovoljno je oduzeti jednadžbu (9) od (10):

$$\{S_m(g) - S_m(l)\} dT - \{V_m(g) - V_m(l)\} dP + (y_A - x_A) d\mu_A + (y_B - x_B) d\mu_B = 0. \quad (13)$$

Za izotermni slučaj,  $dT=0$ , ta se jednadžba svodi na

$$\{V_m(g) - V_m(l)\} \frac{dP}{dx_B} = (y_A - x_A) \frac{d\mu_A}{dx_B} + (y_B - x_B) \frac{d\mu_B}{dx_B}. \quad (14)$$

Kada bi se krivulje vrelišta i rosišta podudarale, vrijedilo bi:  $x_A = y_A$ ,  $x_B = y_B$ , pa bi slijedilo

$$\{V_m(g) - V_m(l)\} \frac{dP}{dx_B} = 0 \quad (15)$$

ili

$$\frac{dP}{dx_B} = 0, \quad (16)$$

jer  $V_m(g) \neq V_m(l)$ . Izobarna pak formula izvedena iz (13) glasi:

$$- \{S_m(g) - S_m(l)\} \frac{dT}{dx_B} = (y_A - x_A) \frac{d\mu_A}{dx_B} + (y_B - x_B) \frac{d\mu_B}{dx_B}, \quad (17)$$

a iz nje se za slučaj  $x = y$  dobiva:

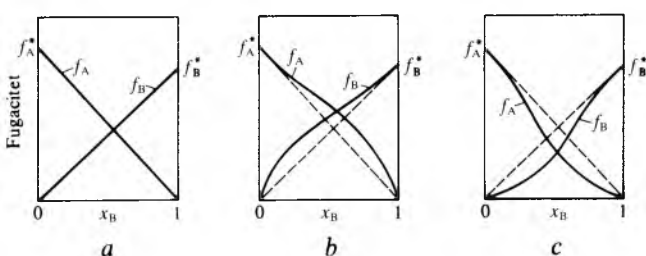
$$\{S_m(g) - S_m(l)\} \frac{dT}{dx_B} = 0, \quad (18)$$

$$\frac{dT}{dx_B} = 0, \quad (19)$$

jer  $S_m(g) \neq S_m(l)$ .

Dakle, kada je sastav para jednak sastavu kapljevitih smjese, a temperatura ostaje konstantna, ukupni tlak para pokazat će minimum ili maksimum (jedn. 16). Kada, pak, tlak ostaje konstantnim, vrelišta smjese imat će minimum ili maksimum (jedn. 19). Posljednji slučaj ( $P = \text{const.}$ ) praktički je važniji jer se destilacija najčešće provodi u otvorenom sustavu pod atmosferskim tlakom. Iz tih se razmatranja može zaključiti da krivulja vrelišta može (ali ne mora) imati ekstrem, a da do podudaranja krivulje rosišta (tzv. *vapor*-linije) i krivulje vrelišta (tzv. *liquidus*-linije) može doći samo u jednoj točki, tj. na minimumu ili na maksimumu krivulje. Smjesa u kojoj je  $x = y$  naziva se *azeotropom*, jer joj se vrenjem sastav ne mijenja.

**Ovisnost fugaciteta o sastavu smjese.** Fenomenologijskom metodom ne može se izvesti kakva bi trebala biti ovisnost fugaciteta bilo kojega sastojka smjese o njezinu sastavu. Jedino što proizlazi iz fenomenologijskih jednadžbi jesu stanovita ograničenja što ih nameću Gibbs-Duhemova i Duhem-Margulesova jednadžba. Stoga se o toj ovisnosti može nešto saznati ili iskustveno, eksperimentom, ili pak polazeći od statističko-termodinamičkih teorija. Iskustvo pokazuje da ovisnost fugaciteta sastojaka dvojne smjese pripada jednom od triju tipova (sl. 2).



Sl. 2. Tipovi ovisnosti fugaciteta pare (nad kapljevitom vrućom dvojnomo smjesom) o sastavu smjese: a idealna smjesa, b tzv. pozitivna smjesa ( $\eta > 1$ ), c tzv. negativna smjesa ( $\eta < 1$ )

Smjese za koje ta ovisnost dobiva linearan oblik

$$f_B = x_B f_B^* \quad (20)$$

nazivaju se *idealnima*. Jednadžbu (20) iskustveno je našao F. M. Raoult (1887, 1888), i to u približnom obliku

$$P_B \approx x_B P_B^* \quad (21)$$

Primjeri takvih smjesa jesu smjese vrlo sličnih molekula: benzen/deuterobenzen, a u dobrom približenju i benzen/brombenzen te brometan/brompropan.

Neidealne smjese mogu odstupati od idealnog ponašanja ili tako da bude

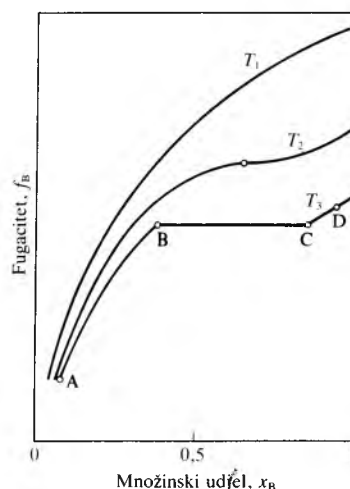
$$f_B > x_B f_B^*, \quad \text{tj. } a_B > x_B, \quad (22)$$

što se opaža u primjeru (b) na sl. 2, ili pak tako da bude

$$f_B < x_B f_B^*, \quad \text{tj. } a_B < x_B, \quad (23)$$

što prikazuje krivulja za primjer (c) na istoj slici. Ne upuštajući se ovdje u izvod, može se kazati da azeotropija nastaje kada se omjer  $a_B/x_B$  dovoljno razlikuje od idealne vrijednosti 1, a vrlo znatna odstupanja navise (tzv. pozitivna odstupanja) uvjetuju stanovita ograničenja u pogledu međusobne topljivosti sastojaka (ovo posljednje vrijedi za smjese sastavljene od kapljevitih tvari).

**Kritična točka miješanja.** Motri li se ovisnost  $f_B(x_B)$  u dovoljno širokom rasponu temperatura, i to za smjesu koja pokazuje izrazito pozitivno odstupanje od idealnosti, dobit će se određen broj izoterma poput onih na slici 3.



Sl. 3. Kritična točka miješanja (pregibna točka na izoterma T<sub>2</sub>)

Izoterma T<sub>1</sub> jedinstvena je analitička krivulja, što se ne može reći za izoterma T<sub>3</sub>, koja ima dva uzlazna dijela, AB i CD, rastavljena vodoravnim dijelom BC. Pri izvedbi eksperimenata opaža se da se u području  $x_B(B) < x_B < x_B(C)$  razdvajaju dvije faze, tj. da je tu međusobna topljivost dvaju sastojaka ograničena. Izoterma T<sub>2</sub> ima horizontalno područje stegnuto u jednu jedinu točku, točku infleksije, kojoj odgovara temperatura T<sub>c</sub>. Kako je ta pojava posve analogna kritičnom fenomenu u plinova, temperatura T<sub>c</sub> naziva se kritičnom temperaturom miješanja, a odgovarajući sastav,  $x_B(T_c)$ , kritičnim sastavom. U kritičnoj točki vrijedi očigledno

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_A}{\partial x_A} &= \frac{\partial^2 f_A}{\partial x_A^2} = 0, \\ \frac{\partial f_B}{\partial x_B} &= \frac{\partial^2 f_B}{\partial x_B^2} = 0, \end{aligned} \quad (24)$$

a to znači da također vrijedi

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_A}{\partial x_A} &= \frac{\partial^2 \mu_A}{\partial x_A^2}, \\ \frac{\partial \mu_B}{\partial x_B} &= \frac{\partial^2 \mu_B}{\partial x_B^2}. \end{aligned} \quad (25)$$

Najčešće se sastojci miješaju u svim omjerima pri temperaturama  $T > T_c$ , ali se nailazi i na obrnut slučaj – da se neograničena međusobna topljivost javlja tek pri temperaturama  $T < T_c$ . Izuzetno se opaža i treći slučaj: to su smjese u kojih postoji ograničena međusobna topljivost u području  $T_{c1} < T < T_{c2}$ , dakle između dviju kritičnih temperatura.

**Standardne termodinamičke funkcije smjesa i njihovih sastojaka.** Ovisnost termodinamičkih svojstava o sastavu može se jednostavno opisati ako se najprije definira veličina nazvana (racionalni) koeficijent aktivnosti:

$$\mu_B(T, P, x_A, x_B, \dots) = \mu_B^*(T, P) + RT \ln(x_B \eta_B). \quad (26)$$

Znak  $\eta$  za racionalni koeficijent aktivnosti nije uobičajen, ali je ovdje odabran, umjesto uobičajenoga  $f_{x,B}$ , da se izbjegne sličnost s fugacitetom,  $f_B$ .

Iz te definicije slijedi

$$\lim_{x_B \rightarrow 1} \eta_B = 1 \quad (\text{za sve tvari B}). \quad (27)$$

Kapljevita smjesa u kojoj je  $\eta_A = \eta_B = \eta_C = \dots = 1$  naziva se *idealnom*.

I druge parcijalne molarne veličine (za definiciju v. *Otopine*, TE 10, str. 57) mogu se izraziti s pomoću koeficijenta aktivnosti:

$$S_B(T, P, x_A, x_B, \dots) = S_B^*(T, P) - R \ln(x_B \eta_B) - RT \left( \frac{\partial \ln \eta_B}{\partial T} \right)_P, \quad (28)$$

$$H_B(T, P, x_A, x_B, \dots) = H_B^*(T, P) - RT^2 \left( \frac{\partial \ln \eta_B}{\partial T} \right)_P, \quad (29)$$

$$V_B(T, P, x_A, x_B, \dots) = V_B^*(T, P) + RT \left( \frac{\partial \ln \eta_B}{\partial P} \right)_T. \quad (30)$$

Svezu standardnoga kemijskog potencijala sastojka smjese i njegova koeficijenta aktivnosti opisuje jednačba

$$\mu_B^\ominus(T) = \mu_B(T, P) - RT \ln(x_B \eta_B) + \int_P^{P^\ominus} V_B^* dP. \quad (31)$$

Odatle se mogu izvesti i formule za druge standardne parcijalne molarne veličine:

$$S_B^\ominus(T) = S_B(T, P) + R \ln(x_B \eta_B) + RT \left( \frac{\partial \ln \eta_B}{\partial T} \right)_P - \int_P^{P^\ominus} \left( \frac{\partial V_B}{\partial T} \right)_P dP, \quad (32)$$

$$H_B^\ominus(T) = H_B(T, P) + RT^2 \left( \frac{\partial \ln \eta_B}{\partial T} \right)_P + \int_P^{P^\ominus} \left\{ V_B^* - T \left( \frac{\partial V_B}{\partial T} \right)_P \right\} dP. \quad (33)$$

Što smjesa više odstupa od idealnosti, to se koeficijent aktivnosti više razlikuje od jedinice. No, osim koeficijentom aktivnosti, odstupanja od idealnosti mogu se mjeriti i razlikom opaženoga termodinamičkog svojstva smjese i vrijednosti koju bi imala idealna smjesa jednakog sastava. Za odabrano molarno svojstvo  $X_m$  ta je razlika

$$X_m^E = X_m - X_m^{id}. \quad (34)$$

Oznaka E potječe od engl. excess (suvišak, prekomjernost).

Prekomjerni (ekscesivni) kemijski potencijal sastojka smjese izravno je povezan s koeficijentom aktivnosti:

$$\mu_B^E = RT \ln \eta_B, \quad (35)$$

$$\mu_B^E = \mu_B - \mu_B^* - RT \ln x_B, \quad (36)$$

pri čemu je  $P$  const.,  $x_A, x_C, \dots$  const.

Koeficijenti aktivnosti sastojaka kapljevite ili čvrste smjese (a odatle i prekomjerne Gibbsove energije) mogu se odrediti pri željenoj temperaturi mjerenjem ukupnog tlaka, sastava smjese i sastava eventualno nazočne plinovite faze. Prekomjerne entalpije mjere se kalorimetrijski, a prekomjerni volumeni dilatometrijski.

Izraz za standardnu konstantu ravnoteže za reakciju u kapljevitoj smjesi glasi:

$$K^\ominus = K_c \prod_B (\eta_B)^{\nu_B} \exp \left\{ \nu_B \int_{P^\ominus}^P \left( \frac{V_B^*}{RT} \right) dP \right\}. \quad (37)$$

$K_c$  je tu tzv. racionalna ravnotežna konstanta, tj. empirijska konstanta ravnoteže, izražena s pomoću ravnotežnih množinskih udjela reagirajućih tvari

$$K_x = \prod_B (x_B^\ominus)^{\nu_B}. \quad (38)$$

Najčešće je  $K_x$  jedina konstanta koja se realno može odrediti, iako postoje prilično brojni podaci o koeficijentima aktivnosti, no ti se, na žalost, odnose na čiste tvari, a tek izuzetno na ravnotežne smjese. Većinom nije moguće ni teorijski proračunati koeficijente aktivnosti,  $\eta_B$ . Stoga se u praksi najčešće poistovjećuje  $K^\ominus$  sa  $K_x$ , što uključuje dva približenja: a) eksponencijalni množitelj u jednačbi (37),  $\exp(\dots)$ , uzima se jednakim jedinici, što je najčešće i opravdano (jer je rijetko kada  $P^e \gg P^\ominus$ ), b) koeficijenti aktivnosti uzimaju se jednaka jedinici, a to je često vrlo daleko od istine i može dovesti do posve pogrešnih zaključaka.

U ovom je prikazu naglasak stavljen na *kapljevite* smjese. Iako sve što je tu rečeno vrijedi, barem u načelu, i za čvrste smjese, u praksi se te formule rjeđe upotrebljavaju. Tomu je glavni razlog to što su višekomponentni sustavi samo u ograničenom rasponu okolnosti ( $P, T, x_B$ ) homogeni, pa se radi općenitosti primjenjuju i odgovarajuće termodinamičke metode za višefazne sustave.

### STATISTIČKO-MEHANIČKI OPIS KAPLJEVITIH SMJESA

Potpuna statistička teorija kapljevite smjese treba da daje takve modelne predodžbe iz kojih bi slijedili pouzdani analitički izrazi za računanje termodinamičkih svojstava i same smjese i njezinih sastojaka, polazeći pri tome od molekulskih svojstava. Čini se da je još daleko vrijeme kada će takva teorija biti izgrađena, pa se valja zadovoljiti skromnijim pristupom koji se zasniva na grubim, kvalitativnim predodžbama. Jedan od uspješnijih jednostavnih statističko-mehaničkih modela smjesa, valjan za mnoge kapljevite i čvrste smjese, zasniva se na četiri pretpostavke:

- a) i smjesa i njezini sastojci jesu kristalne ili kvazikristalne kapljevite faze;
- b) particijska funkcija sustava daje se rastaviti u dva faktora: jedan od njih određen je potencijalnim energijama konfiguracija molekula (tzv. *konfiguracijska particijska funkcija*), dok drugi opisuje interna i eksterna molekulska gibanja, a da pri tom nimalo ne ovisi o molekulskim konfiguracijama. Da bi ta pretpostavka bila valjana, potrebno je samo da molekulske translacije budu klasične. Smjese koje se dadu opisati takvim modelom nazivaju se *regularnima*; izvorno je J. H. Hildebrand (1929) definirao regularne smjese malo drugačije, ali je opisani model pristupačniji statističkoj analizi. Taj je model uporabljen i u statističko-mehaničkim razmatranjima u članku *Otopine*, TE 10, str. 61.
- c) molekule sastojaka smjese podjednake su veličine i oblika, tako da vrijedi

$$V = n_A V_{m,A} + n_B V_{m,B}, \quad (39)$$

barem u zadovoljavajućem približenju ( $V$  tu označuje volumen smjese u kojoj su množine sastojaka  $n_A$  i  $n_B$ , a  $V_m$  je kao i obično molarni volumen);

- d) particijska funkcija sustava daje se rastaviti u dva faktora: jedan od njih određen je potencijalnim energijama konfiguracija molekula (tzv. *konfiguracijska particijska funkcija*), dok drugi opisuje interna i eksterna molekulska gibanja, a da pri tom nimalo ne ovisi o molekulskim konfiguracijama. Da bi ta pretpostavka bila valjana, potrebno je samo da molekulske translacije budu klasične. Smjese koje se dadu opisati takvim modelom nazivaju se *regularnima*; izvorno je J. H. Hildebrand (1929) definirao regularne smjese malo drugačije, ali je opisani model pristupačniji statističkoj analizi. Taj je model uporabljen i u statističko-mehaničkim razmatranjima u članku *Otopine*, TE 10, str. 61.

**Konfiguracijska particijska funkcija smjese.** Pomiješaju li se sastojci A i B pri konstantnoj temperaturi, prirast Helmholtzove energije  $A$ , bit će

$$\Delta_M A = A_{A+B} - (A_A + A_B). \quad (40)$$

Promatraju li se sastojci A i B te njihova smjesa kao zasebni kanonski sustavi (tj. primjerci odgovarajućih kanonskih ansambala), može se napisati:

$$\Delta_M A = -kT (\ln Z - \ln Z_A - \ln Z_B); \quad (41)$$

znakom  $Z$  označena je particijska funkcija sustava. Na osnovi pretpostavki a) do d) oni faktori u particijskim funkcijama koji opisuju interna i akustička gibanja približno su jednaki pa se ukidaju, tako da se  $\Delta_M A$  može izraziti samo s pomoću konfiguracijskih particijskih funkcija  $Z_q$ ,  $Z_{q,A}$  i  $Z_{q,B}$ :

$$\Delta_M A = -kT (\ln Z_q - \ln Z_{q,A} - \ln Z_{q,B}). \quad (42)$$

Konfiguracijska particijska funkcija može se formulirati kao zbroj:

$$Z_q = \sum_{\{q\}} \omega_q \exp\left(-\frac{W_q}{kT}\right), \quad (43)$$

gdje  $\{q\}$  označuje skup svih dostupnih konfiguracija, a  $W_q$  pripadne konfiguracijske energije. Množitelj  $\omega_q$  označuje tzv. kompleksijski broj konfiguracije, tj. broj fizikalno nerazlučivih načina kako se ta konfiguracija može ostvariti permutiranjem molekula.

Posljednji se izraz može pojednostavniti ako se pretpostavi da jedini primjetljiv doprinos particijskoj funkciji potječe od najvjerojatnije konfiguracije; ta pretpostavka ima stanovita opravdanja u rezultatima teorije fluktuacija, pa se jednadžba (43) svodi na

$$\ln Z_q = \ln \hat{\omega}_q - \frac{\hat{W}_q}{kT}. \quad (44)$$

Particijska funkcija sastojaka A i B, a i njihove smjese, može se dakle izračunati ako se pozna kompleksijski broj  $\omega_q$  i potencijalna energija najvjerojatnije konfiguracije  $W_q$ .

**Konfiguracijska potencijalna energija.** Zbog međumolekulskih interakcija svaka molekula u kapljevinu ima stanovitu potencijalnu energiju. Referentnom točkom prema kojoj će se određivati iznos te energije uzet će se potencijalna energija beskonačno udaljenih molekula. Za čistu kapljevinu A može se uzeti da će ukupna konfiguracijska energija  $N_A$  molekula biti  $N_A \chi_A$ , čime se  $\chi_A$  definira kao prosječna konfiguracijska potencijalna energija molekule. U skladu s predodžbama o građi normalnih kapljevine svaka je molekula okružena približno stalnim brojem susjednih molekula; neka taj koordinacijski broj bude  $t$ . Tada će prosječna energija interakcije jedne odabrane molekule sa svakim od njezinih  $t$  susjeda iznositi  $-\chi_A/t$ , a prosječna potencijalna energija interakcije para AA bit će dvostruka:  $-2\chi_A/t$ . Analogno tome za drugi se sastojak smjese B, može uzeti da interakcijska potencijalna energija para BB iznosi  $-2\chi_B/t$ , uz pretpostavku da je koordinacijski broj u obje kapljevine jednak. Energija interakcije molekula A i B može se u ovom modelu prikladno definirati kao promjena potencijalne energije kada se u unutrašnjosti čiste tvari A jedna molekula zamijeni molekulom sastojka B. Označi li se ta promjena potencijalne energije sa  $w'$ , mogu se uz primjenu jednadžbe (44) izvesti izrazi za konfiguracijske particijske funkcije smjese A i B te njezinih čistih sastojaka:

$$\ln Z_{q,A} = \ln \omega_A + \frac{N_A \chi_A}{kT}, \quad (45)$$

$$\ln Z_{q,B} = \ln \omega_B + \frac{N_B \chi_B}{kT}, \quad (46)$$

$$\ln Z_q = \ln \omega_{AB} + \frac{N_A \chi_A}{kT} + \frac{N_B \chi_B}{kT} - \frac{Xw'}{kT}. \quad (47)$$

Uvrštenjem tih triju izraza u jednadžbu (42) dobiva se prirast Helmholtzove energije pri miješanju:

$$\Delta_M A = -kT \ln \left( \frac{\omega_{AB}}{\omega_A \omega_B} \right) + Xw'; \quad (48)$$

tu  $X$  označuje broj molekula koje nisu okružene samo istovrsnim susjedima. Taj se izraz može još pojednostavniti ako se razmotre konfiguracijski kompleksijski brojevi za čiste kapljevine A i B: kako su molekule A međusobno posve jednake, one se samo na jedan način mogu razmjestiti na  $N_A$  mjesta što im stoje na raspolaganju. Isto vrijedi i za čistu kapljevinu B. Prema tome je

$$\omega_A = \omega_B = 1, \quad (49)$$

pa se jednadžba (48) svodi na

$$\Delta_M A = -kT \ln \omega_{AB} + Xw'. \quad (50)$$

Tu su preostale još tri nepoznate veličine:  $\omega_{AB}$ ,  $X$  i  $w'$ , od kojih se prve dvije mogu približno izračunati, a treća se

smatra prilagodljivim parametrom i određuje se usklađivanjem s eksperimentalnim termodinamičkim podacima.

**Idealne smjese.** Ako se funkcija  $w'$  može izjednačiti s nulom, smjesa će biti idealna, tj. za nju će vrijediti Raoultov zakon, a termodinamičke funkcije miješanja ovisit će o sastavu smjese na potpuno jednak način kao i u idealnih plinova. Dakle, relacija

$$w' = 0 \quad (51)$$

nuždan je i dovoljan uvjet da promatrani model predstavlja idealnu smjesu. Valja istaknuti da idealne smjese, unatoč formalnoj sličnosti sa smjesama idealnih plinova, mogu imati posve različitu strukturu. U idealnim plinovima svaka je međumolekulska interakcija zanemarljiva, što bi bilo besmisleno tvrditi za ikoju kapljevinu. Uvjet (51) treba protumačiti tako da su interakcije među istovrsnim molekulama (tj. A-A i B-B) toliko slične interakcijama raznovrsnih molekula (a to znači i međusobno vrlo slične) da se miješanje dvaju sastojaka zbiva bez ikakva utroška ili oslobađanja energije, što će biti i pokazano.

Kada je to tako, znači da se molekule A i B mogu sasvim slobodno rasporediti po cijelom volumenu smjese, jer je svako mjesto u kvazikristalnoj rešetki kapljevite smjese jednako dostupno molekulama A kao i molekulama B. Problem računanja konfiguracijskoga kompleksijskog broja  $\omega_{AB}$  svodi se, dakle, na posve kombinatorički problem. U kristalnoj rešetki ima ukupno  $N_A + N_B$  raspoloživih mjesta, na koja treba razmjestiti  $N_A$  (međusobno identičnih) molekula vrste A i  $N_B$  (također međusobno identičnih) molekula vrste B; kombinatorika uči da se to može načiniti na  $(N_A + N_B)! / (N_A! N_B!)$  načina. Kako je pak  $\omega_A = \omega_B = 1$  (jedn. 49), slijedi

$$\Delta_M A = N_A kT \ln x_A + N_B kT \ln x_B, \quad (52)$$

ili, iskazano s pomoću množinâ jedinki A i B

$$\Delta_M A = n_A R T \ln x_A + n_B R T \ln x_B. \quad (53)$$

Sada se može izračunati entropija miješanja

$$\Delta_M S = - \left( \frac{\partial \Delta_M A}{\partial T} \right)_V = -n_A R \ln x_A - n_B R \ln x_B, \quad (54)$$

kako je pak

$$\Delta_M A = \Delta_M U - T \Delta_M S, \quad (55)$$

iz (53) i (54) slijedi

$$\Delta_M U = 0. \quad (56)$$

Gibbsova energija kondenzirane faze može se bez veće pogreške izjednačiti s Helmholtzovom energijom (zbog male kompresibilnosti), pa se za čiste sastojke A i B može napisati

$$\begin{aligned} G_A &= n_A \mu_A^\ominus \approx A_A, \\ G_B &= n_B \mu_B^\ominus \approx A_B, \end{aligned} \quad (57)$$

prema tome za kapljevinu ili čvrstu smjesu vrijedi

$$A = A_A + A_B + \Delta_M A, \quad (58)$$

$$A = n_A \mu_A^\ominus + n_B \mu_B^\ominus + n_A R T \ln x_A + n_B R T \ln x_B.$$

Odatle se mogu lako izračunati vrijednosti kemijskih potencijala sastojaka A i B u smjesi:

$$\mu_A = \left( \frac{\partial A}{\partial n_A} \right)_{T,V,n_B} = \mu_A^\ominus + R T \ln x_A, \quad (59)$$

$$\mu_B = \left( \frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T,V,n_A} = \mu_B^\ominus + R T \ln x_B. \quad (60)$$

Budući da je kemijski potencijal sastojaka smjese dan općenitom jednadžbom

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + R T \ln a_A,$$

koja je posve analogna jednadžbi (59) (naravno, jednaka se analogija može naći i za sastojak B), za idealnu kapljevinu smjesu vrijedi:

$$a_A = x_A, \quad a_B = x_B, \quad (61)$$

što je prema jednadžbi (5) istovjetno sa

$$x_A = \frac{f_A}{f_A^*}, \quad x_B = \frac{f_B}{f_B^*} \quad (62)$$

a to nije ništa drugo nego Raoultov zakon koji je bio uzet kao iskustvena definicija idealnih smjesa (jedn. 20).

**Prvo približenje za regularne smjese.** Na žalost, do sada nema ni jedne egzaktne metode kojom bi se mogle izračunati vrijednosti  $\omega_{AB}$  i  $X$ . Pretpostavi li se da su sva raspoloživa mjesta na kojima se mogu nalaziti molekule A i B posve ekvivalentna, a kompleksijski se broj izračuna kao da je smjesa idealna, kombinatoričkim se razmatranjem mogu izvesti jednostavni izrazi za prekomjerni kemijski potencijal i koeficijent aktivnosti:

$$\mu_A^E = RT \ln \eta_A = w x_B^2, \quad (63)$$

$$\mu_B^E = RT \ln \eta_B = w x_A^2, \quad (64)$$

gdje je

$$w = L w' \quad (65)$$

( $L$  označuje Avogadrovu konstantu).

Odavde neposredno slijede izrazi za fugacitet sastojaka A i B:

$$f_A = f_A^* x_A \exp \frac{w x_B^2}{RT}, \quad (66)$$

$$f_B = f_B^* x_B \exp \frac{w x_A^2}{RT}, \quad (67)$$

Ako se fugaciteti zamijene tlakovima, dobivaju se približni izrazi za udjelne tlakove sastojaka smjese:

$$P_A = P_A^* x_A \exp \frac{w x_B^2}{RT}, \quad (68)$$

$$P_B = P_B^* x_B \exp \frac{w x_A^2}{RT}. \quad (69)$$

Opazeno je da se miješanje kapljevine složenih od molekula slične veličine i oblika ravna po izrazima što proizlaze iz opisanoga pojednostavnjenog modela regularnih smjesa (D. S. Adcock i M. L. McGlashan, 1954; G. Scatchard i sur., 1939). Kao primjer za to može poslužiti smjesa cikloheksana i tetraklormetana, kojima su molarni volumeni podjednaki ( $109 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , odnosno  $97 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ).

U takvim slučajevima mogu se na osnovi eksperimentalnih vrijednosti  $\mu^E$ , odnosno  $\eta$ , predvidjeti mnoga svojstva smjesa. Motrenjem posljednjih četiriju jednadžbi vidi se da pozitivna vrijednost  $w$  odgovara pozitivnom odstupanju smjese od svojstava idealne smjese. Drugim riječima, ako je miješanje kapljevine endotermno, relativne aktivnosti sastojaka smjese bit će veće od odgovarajućih množinskih udjela, a dijagram tlaka para izgledat će poput onoga na slici 2b.

Može se zaključiti da će teorijska krivulja  $a_B(x_B)$  imati točku infleksije ako je  $w = 2RT$ , tj. temperatura pri kojoj je  $T = w/(2R)$  jest kritična temperatura miješanja.

LIT.: G. N. Lewis, M. Randall, Thermodynamics. Revised by K. S. Pitzer and L. Brewer. McGraw-Hill, New York 1961. – E. A. Guggenheim, Thermodynamics. North-Holland, Amsterdam 1967. – M. L. McGlashan, Chemical Thermodynamics. Academic Press, London 1979. – IUPAC Manual of Symbols and Terminology of Physicochemical Quantities and Units. Pergamon Press, Oxford 1979. – Vl. Simeon, Termodinamika. Školska knjiga, Zagreb 1980. – J. N. Murrell, E. A. Boucher, Properties of Liquids and Solutions. John Wiley and Sons, New York 1982. – J. R. Waldram, The Theory of Thermodynamics. Cambridge University Press, Cambridge 1985.

#### Vl. Simeon

**SMOLE, PRIRODNE**, složene organske tvari koje se nalaze u mnogim vrstama drveća i izlučuju se iz njih. Smola postoji u živom i neozlijeđenom drvetu kao fiziološka smola, a intenzivno se stvara i izlučuje u obliku *balzama* (otopina

smole u eteričnim uljima) nakon ozljede nastale na drvetu prirodnim putem ili učinjene namjerno (patološka smola).

Za biljke su smole vrlo važne jer prilikom ozljede stvaraju na rani zaštitni površinski sloj koji ne dopušta ulazak štetnih organizama, a ujedno sprečava gubitak vode iz ozlijeđenog tkiva.

Iako su, s obzirom na tehničku važnost, prirodne smole danas znatno potisnute umjetnim smolama (v. *Polimerni materijali*, TE 10, str. 581), ipak se još mnogostruko upotrebljavaju u proizvodnji različitih prekrivnih ili izolacijskih lakova (v. *Elektrotehnički materijali*, TE 5, str. 86), ljepila, apretura, veziva, punila, nakita, zatim u medicini, parfimeriji, optici itd. Industrijski su i komercijalno zanimljive u prvom redu smole pojedinih vrsta četinjača, a zatim i nekih biljaka tropskoga i suptropskog pojasa. Iznimka je samo smola šelak, koju ne izlučuju biljke, nego jedna vrsta kukaca.

Prirodne smole ljudi poznaju i upotrebljavaju od davnih vremena. Mirisne su smole stoljećima služile u ceremonijske i ritualne svrhe, ali i prilikom pripreme različitih ljekovitih sredstava te za balzamiranje. U starom Egiptu, Kini i Japanu od smola su se izrađivali fini lakovi, a odavno je poznata i primjena smola u brtvljenju i konzerviranju drvenih čamaca i brodova.

Prema starosti razlikuju se *recentne* (suvremene), *recentno-fosilne* i *fosilne smole*. Recentna se smola izlučuje iz živog drveta kao gusta, ljepljiva masa. Hlapljivi dio te mase na zraku isparuje, a ostatak polaganom oksidira i polimerizira. Daljim se starenjem topljivost smole smanjuje, pa ona postaje vrlo postojana. Tako su vjerojatno nastale i sačuvale se i smole iz davno, a i nedavno izumrlih šuma, što se danas kao fosilne, odnosno kao recentno-fosilne smole pronalaze pod zemljom ili uz morsku obalu u mnogim dijelovima svijeta.

Tehnički se smole od živog drveta dobivaju smolarenjem, kojim se potiče stvaranje patološke smole. Ostali načini kojima se izravno iz drva dobiva fiziološka smola primjenjuju se samo u proizvodnji kolofonija od četinjača (v. o kolofoniju u ovom članku).

Prilikom *smolarenja* na drvetu se zarezivanjem kore pomoću specijalne sjekirice stvori umjetna ozljeda, kojoj oblik, dimenzije i položaj na drvetu ovisе o primijenjenoj metodi, odnosno tehnici smolarenja. Kroz ranu se polako cijedi balzam, koji limenim slivnikom otječe u pokriveni lončić. Iscrpak se smole može povećati upotrebom kemijskih sredstava, npr. nekih mineralnih kiselina. Smolarenjem se biljkama oduzimaju hranjive tvari, pa industrijsko smolarenje treba obavljati stručno i kontrolirano te ga usklađivati s racionalnim iskorištavanjem šuma.

Po svojim *fizikalnim svojstvima* smole su čvrste, amorfne i krhke tvari koje ostaju nakon što iz balzama ispare hlapljiva eterična ulja (v. *Eterična ulja*, TE 5, str. 360). One mogu biti staklastog, gumastog ili voštanog izgleda. U čistom su stanju bez mirisa i okusa, boja im je najčešće žuta ili smeđa, ponekad i crvena ili zelenkasta, pa i crna. Zagrijavanjem se mekšaju, tališta im mogu biti u velikom rasponu, od 40–360 °C, ali nisu oštro definirana.

Prirodne smole sadrže uglavnom ugljik i vodik uz relativno malo kisika. Makromolekulne su prirode s relativnom molekulnom masom do 2000. To su često i smjese mnogih organskih spojeva, među kojima se ističu smolne kiseline i različiti aromatski spojevi. Smole su netopljive u vodi, ali se otapaju u većini uobičajenih organskih otapala. Zapaljive su i gore čađavim plamenom.

*Klasifikacija prirodnih smola* otežana je zbog njihova različitoga geografskog i botaničkog porijekla i zbog razlika u kemijskoj strukturi. Ipak, s obzirom na svoju topljivost i starost, smole se mogu svrstati u dvije skupine. U jednoj se nalaze smole *topljive u alkoholu*, uglavnom recentne smole. To su u prvom redu borova smola i kolofonij, zatim mnogi balzami, benzojeva smola, damar, stiraks, sandarak, mastiks, recentni kopali, šelak itd. Smole druge skupine vrlo su slabo topljive ili su *netopljive u alkoholu*. Te su smole većinom fosilne ili recentno-fosilne, kao što su jantar, američka fosilna smola i fosilni kopali. Iznimku čine kineski i japanski lakovi, koji se po topljivosti također ubrajaju u drugu skupinu, iako su to recentne smole.