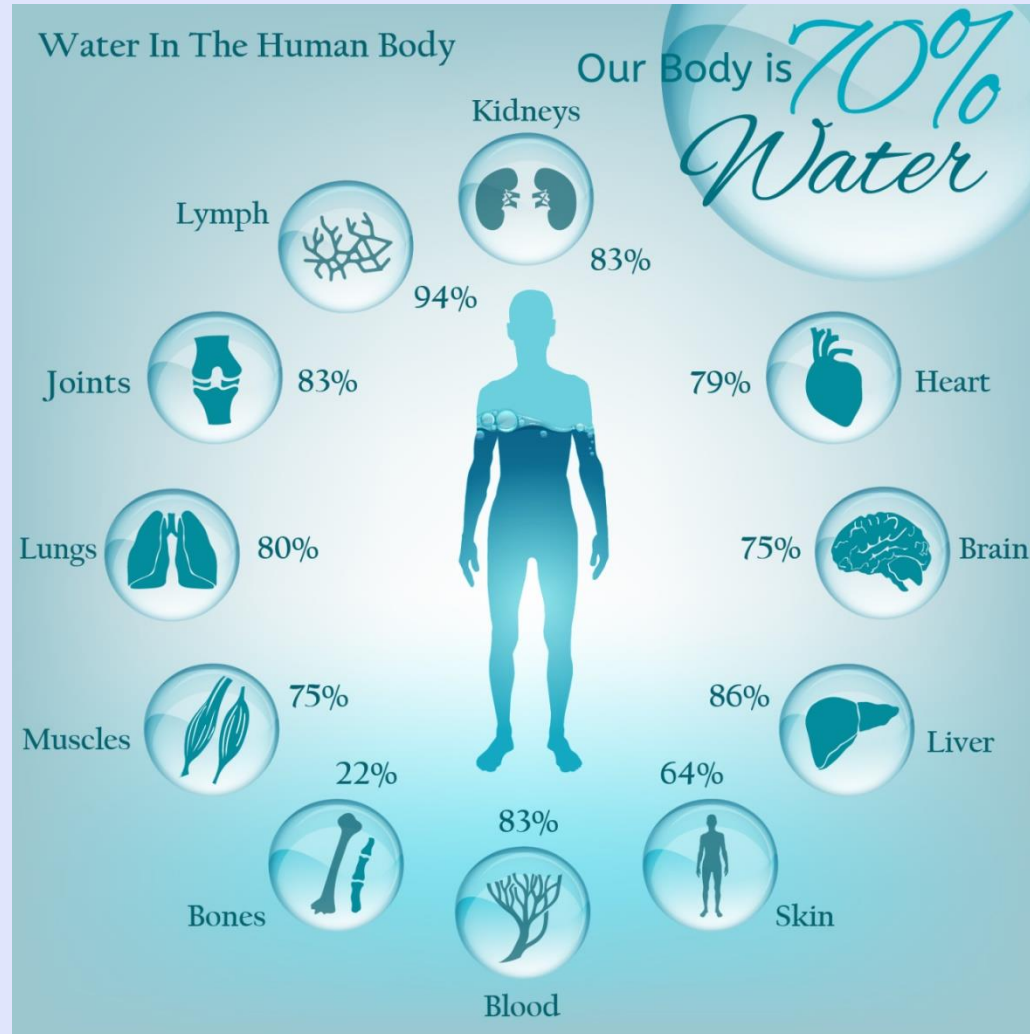


TEČNO STANJE

Značaj tečnog stanja



Značaj tečnog stanja



Značaj tečnog stanja



Atomi, molekuli, joni

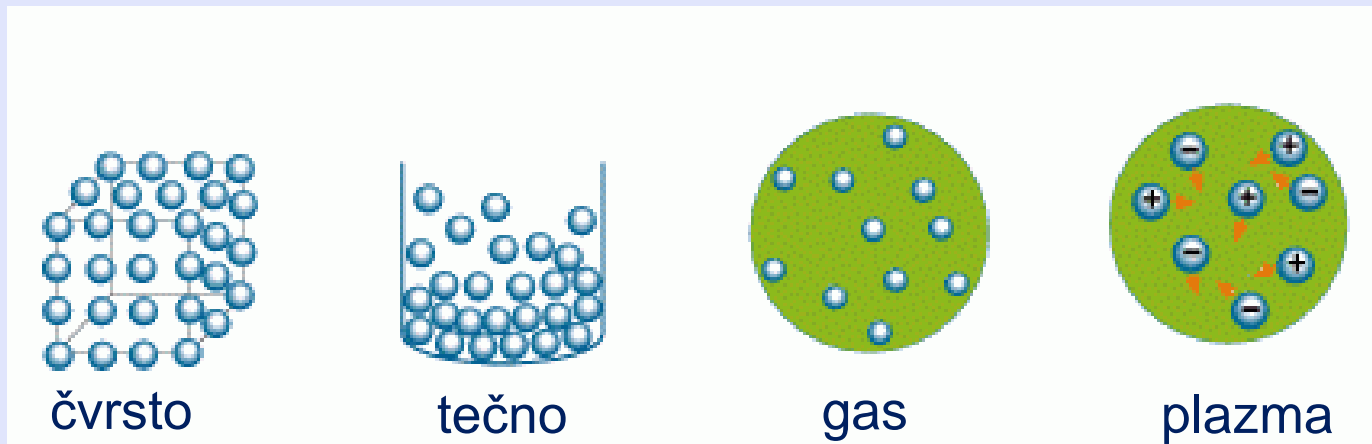
Strukturne jedinice tečnosti mogu biti:

- **atomi** - Hg
- **molekuli** - Br₂, H₂O
- **joni** - istopljeni NaCl

Na STP samo su dva elementa u tečnom stanju:



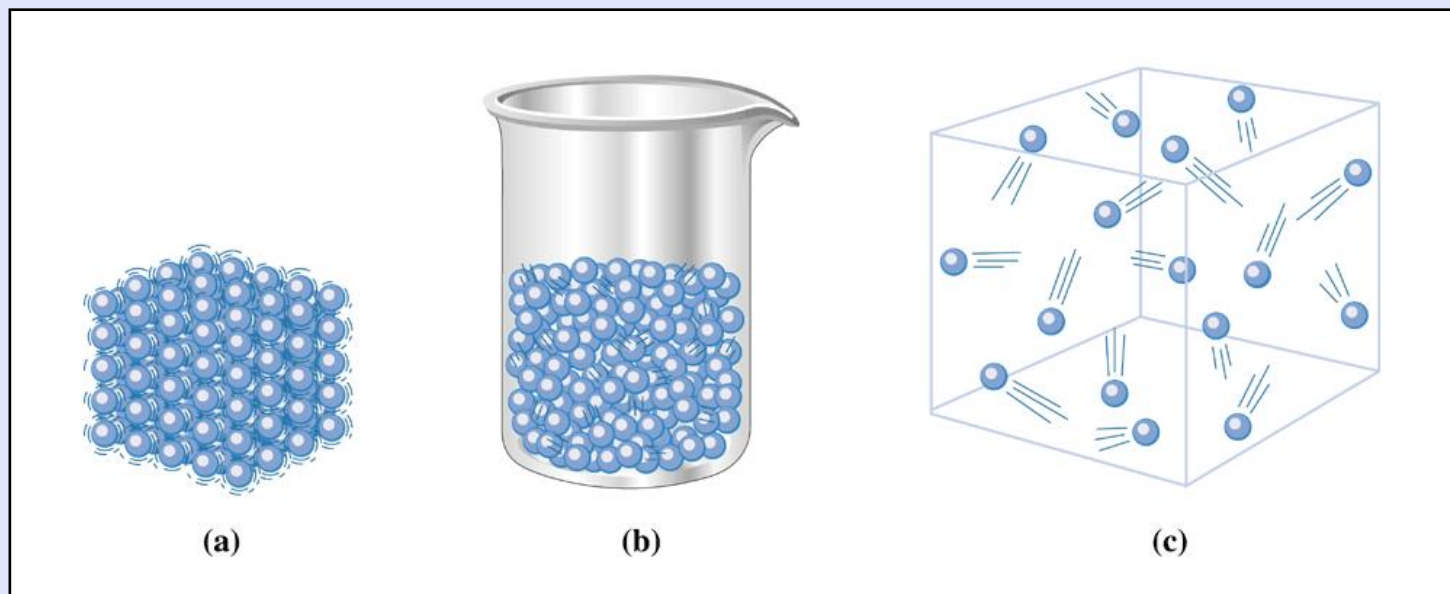
Agregatna stanja



Tečnosti po svojstvima između čvrstog i gasovitog stanja

kondenzovana stanja

fluidi



Tečno stanje

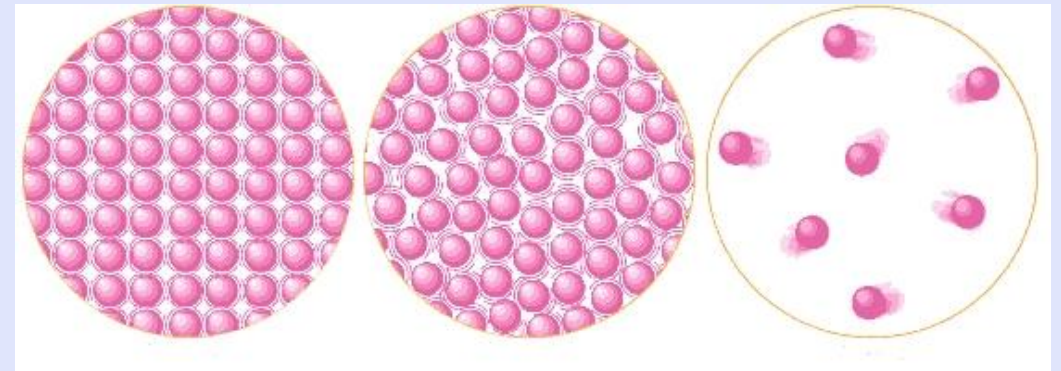
- Tečno i čvrsto stanje
- Tečno i gasovito stanje
- Modeli tečnosti
- Međumolekulske interakcije
- Unutrašnji pritisak
- Napon pare

Svojstva slična čvrstom stanju

- nema slobodne rotacije molekula
- mala molarna zapremina / velika gustina
- nestišljivost
- uticaj temperature na termodinamička svojstva je znatan, a uticaj pritiska je mali
- velika površinska slobodna energija
- razlika u toplotama faznih prelaza
- uređenost

Svojstva slična čvrstom stanju

- **nema slobodne rotacije molekula**
- mala molarna zapremina / velika gustina
- nestišljivost
- uticaj temperature na termodinamička svojstva je znatan, a uticaj pritiska je mali
- velika površinska slobodna energija
- razlika u toplotama faznih prelaza
- uređenost



čvrsto

tečno

gas

Svojstva slična čvrstom stanju

- nema slobodne rotacije molekula
- mala molarna zapremina / velika gustina
- nestišljivost
- uticaj temperature na termodinamička svojstva je znatan, a uticaj pritiska je mali
- velika površinska slobodna energija
- razlika u toplotama faznih prelaza
- uređenost

H₂O(g): $\rho = 3,26 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ (400°C)

H₂O(t): $\rho = 0,9971 \text{ g/cm}^3$ (25°C)

H₂O(č): $\rho = 0,9168 \text{ g/cm}^3$ (0°C)

Sličnost u gustinama tečnog i čvrstog stanja ukazuje na sličnost u njihovoj strukturi.

Svojstva slična čvrstom stanju

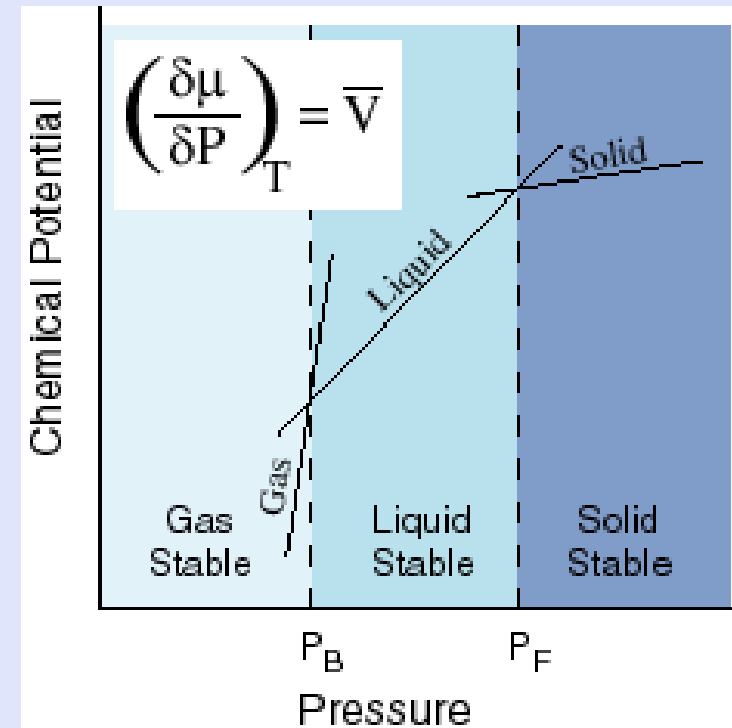
- nema slobodne rotacije molekula
- mala molarna zapremina / velika gustina
- **nestišljivost**
- uticaj temperature na termodinamička svojstva je znatan, a uticaj pritiska je mali
- velika površinska slobodna energija
- razlika u toplotama faznih prelaza
- uređenost

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

	čvrsto	tečno	gas
koef. izotermske kompresibilnosti (bar ⁻¹)	10 ⁻⁶ –10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	1-10 ⁻²

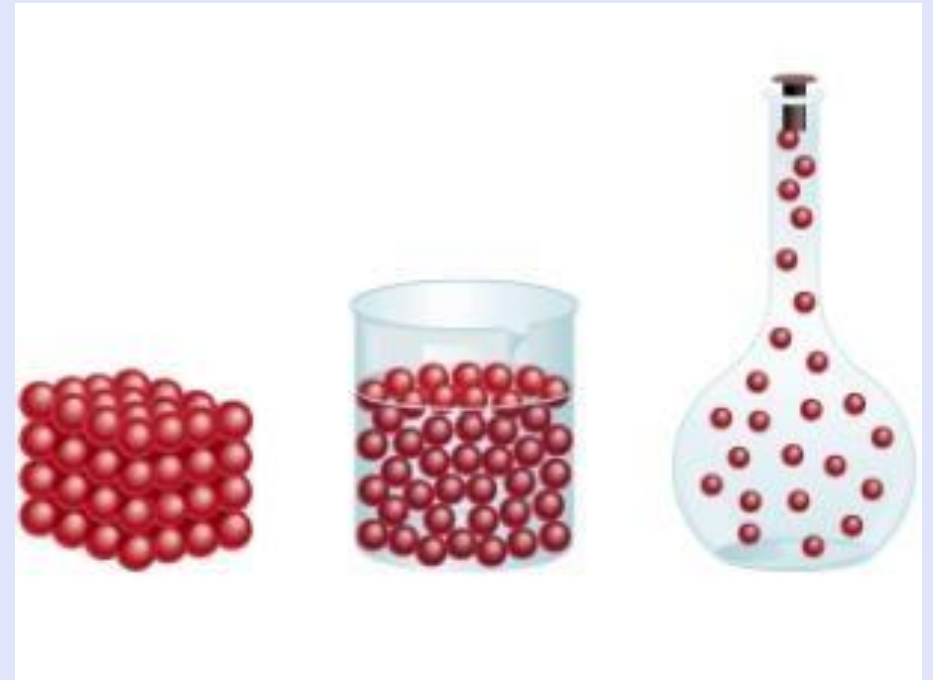
Svojstva slična čvrstom stanju

- nema slobodne rotacije molekula
- mala molarna zapremina / velika gustina
- nestišljivost
- **uticaj temperature na termodinamička svojstva je znatan, a uticaj pritiska je mali**
- velika površinska slobodna energija
- razlika u toplotama faznih prelaza
- uređenost



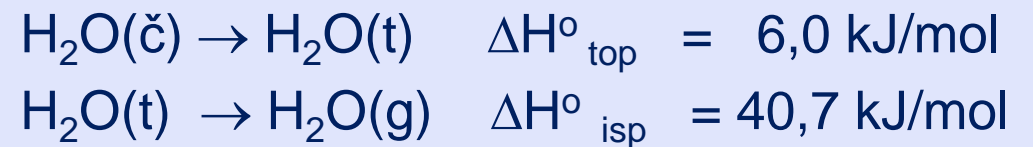
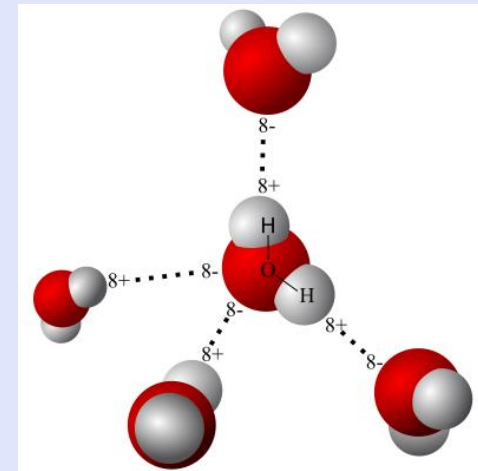
Svojstva slična čvrstom stanju

- nema slobodne rotacije molekula
- mala molarna zapremina / velika gustina
- nestišljivost
- uticaj temperature na termodinamička svojstva je znatan, a uticaj pritiska je mali
- **velika površinska slobodna energija**
- razlika u toplotama faznih prelaza
- uređenost



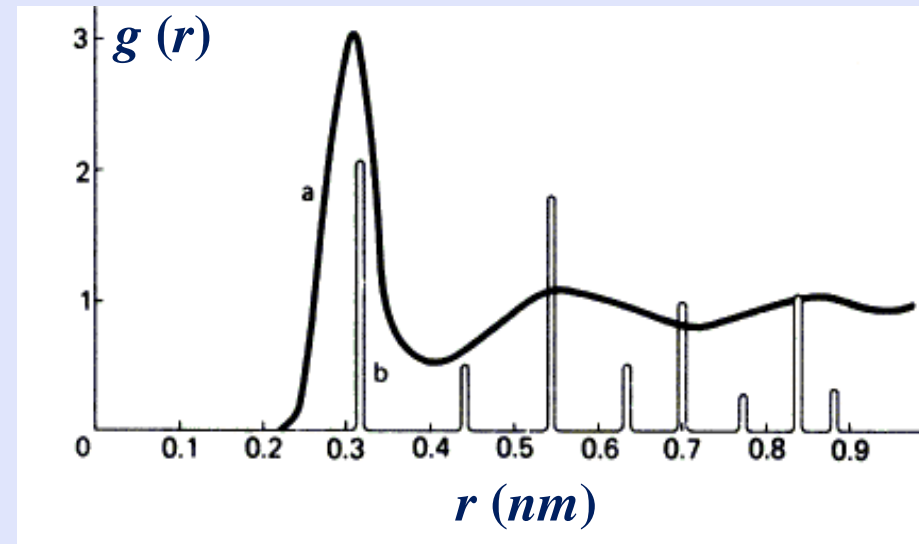
Svojstva slična čvrstom stanju

- nema slobodne rotacije molekula
- mala molarna zapremina / velika gustina
- nestišljivost
- uticaj temperature na termodinamička svojstva je znatan, a uticaj pritiska je mali
- velika površinska slobodna energija
- **razlika u toplotama faznih prelaza**
- uređenost



Svojstva slična čvrstom stanju

- nema slobodne rotacije molekula
- mala molarna zapremina / velika gustina
- nestišljivost
- uticaj temperature na termodinamička svojstva je znatan, a uticaj pritiska je mali
- velika površinska slobodna energija
- razlika u toplotama faznih prelaza
- **uređenost**



U tečnostima postoji uređenost kratkog dometa, ali ne postoji uređenost dugog dometa.

Tečno stanje

- Tečno i čvrsto stanje
- Tečno i gasovito stanje
- Modeli tečnosti
- Međumolekulske interakcije
- Unutrašnji pritisak
- Napon pare

Svojstva slična gasovitom stanju

- fluidnost
- zauzimaju oblik suda u kome se nalaze
- kontinualnost u faznom dijagramu

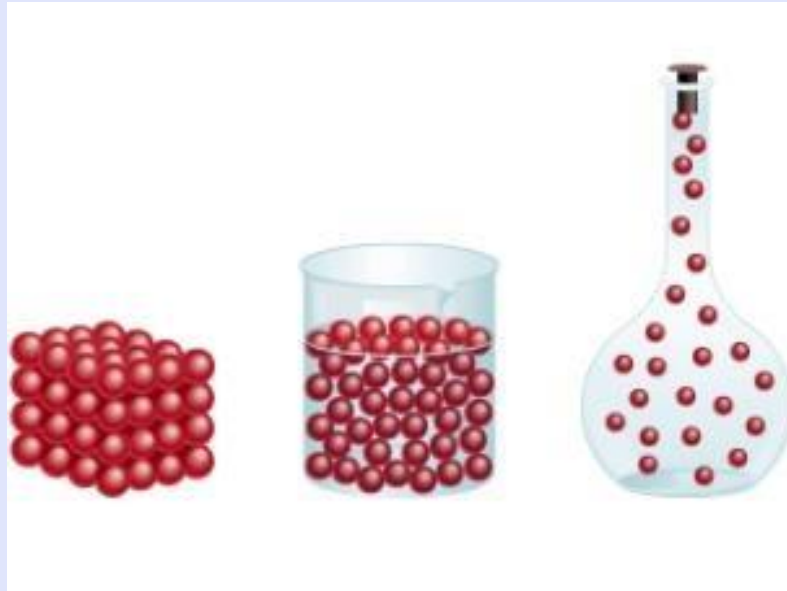
Svojstva slična gasovitom stanju

- **fluidnost**
- zauzimaju oblik suda u kome se nalaze
- kontinualnost u faznom dijagramu



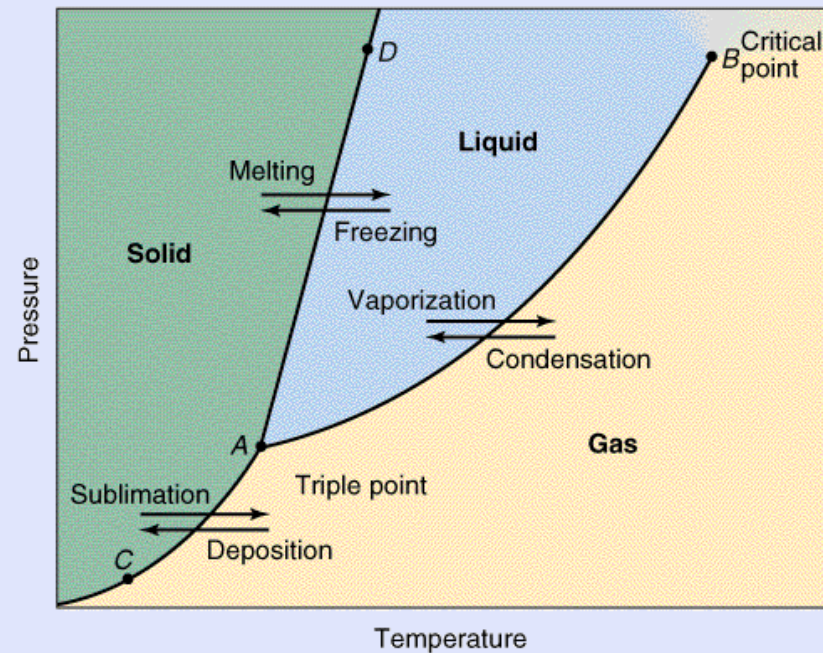
Svojstva slična gasovitom stanju

- fluidnost
- zauzimaju oblik suda u kome se nalaze
- kontinualnost u faznom dijagramu



Svojstva slična gasovitom stanju

- fluidnost
- zauzimaju oblik suda u kome se nalaze
- **kontinualnost u faznom dijagramu**



Tečno stanje

- Tečno i čvrsto stanje
- Tečno i gasovito stanje
- **Modeli tečnosti**
- Međumolekulske interakcije
- Unutrašnji pritisak
- Napon pare

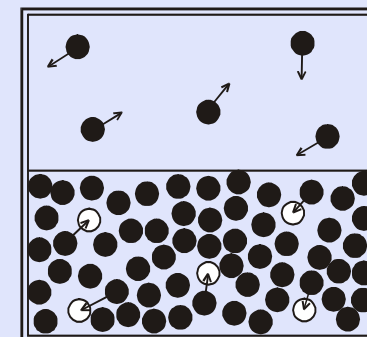
Modeli tečnosti

Tečnost:

- kao **neidealni gas** (problem: slobodna rotacija)
- kao **neidealno čvrsto stanje** (problem: prehladene tečnosti)

Ajringov model značajnih struktura:

- deo tečnosti se ponaša po zakonima idealnog gasnog stanja
- deo tečnosti se ponaša kao kristal



Modeliranje strukture i svojstva tečnosti

Kompjuterske simulacije

- molekulske dinamičke metode
- Monte Karlo metode



Termodinamička svojstva tečnosti.

Tečno stanje

- Tečno i čvrsto stanje
- Tečno i gasovito stanje
- Modeli tečnosti
- **Međumolekulske interakcije**
- Unutrašnji pritisak
- Napon pare

Međumolekulske interakcije

Intramolekulske interakcije - unutar molekula

Intermolekulske interakcije - između molekula

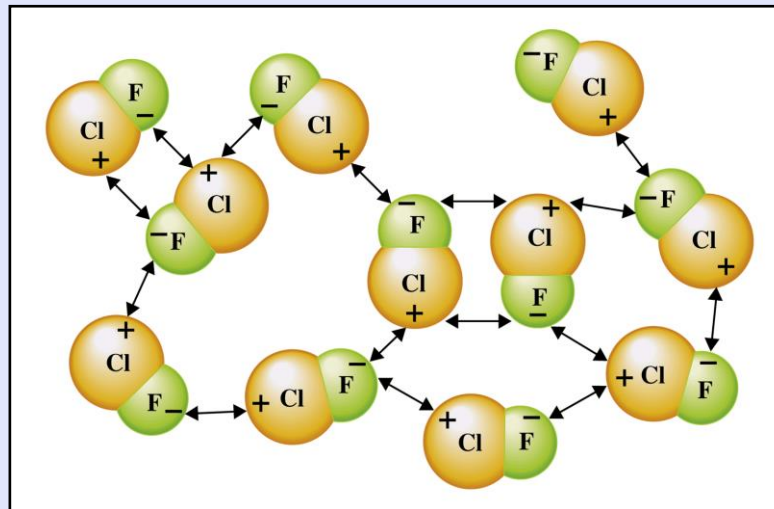
Međumolekulske (van der Valsove) interakcije:

- dipol – dipol
- dipol – indukovani dipol
- indukovani dipol - indukovani dipol

- vodonične veze
- steking interakcije

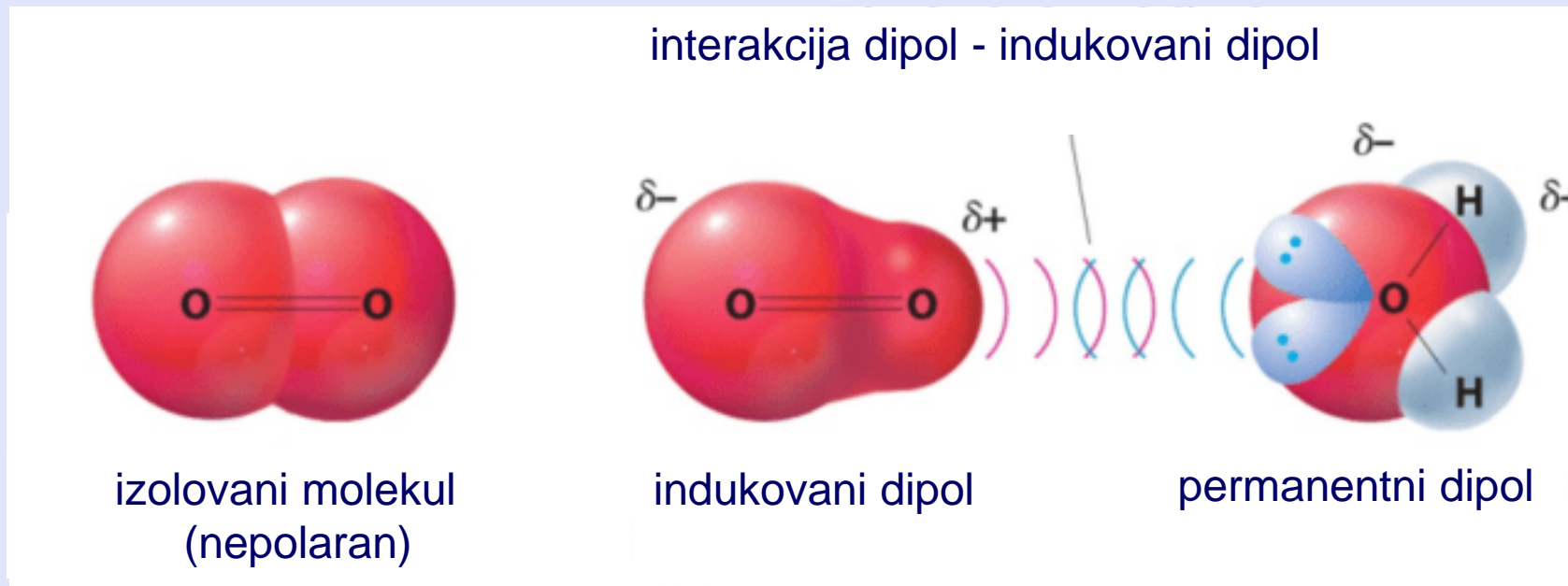
Međumolekulske interakcije

- dipol – dipol
- dipol – indukovani dipol
- indukovani dipol - indukovani dipol



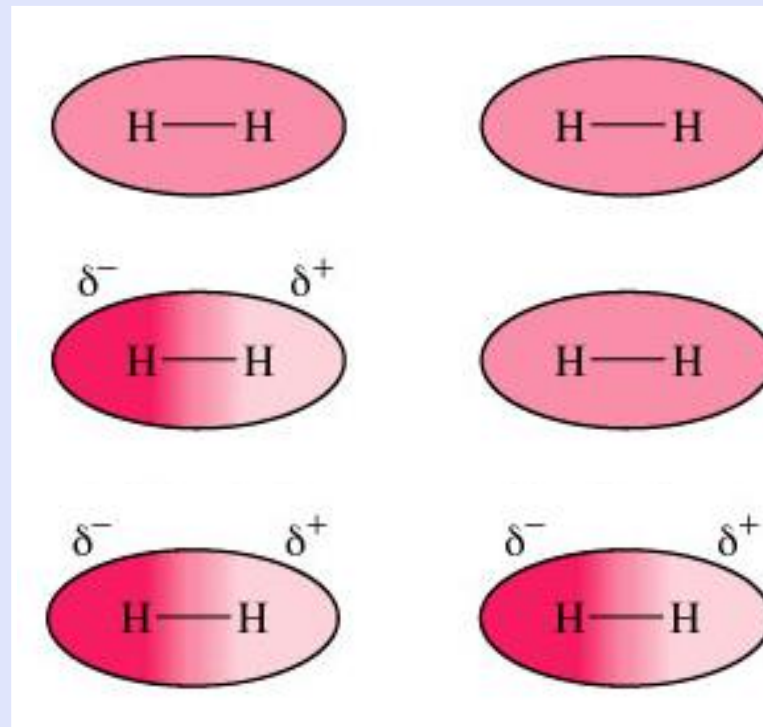
Međumolekulske interakcije

- dipol – dipol
- **dipol – indukovani dipol**
- indukovani dipol - indukovani dipol



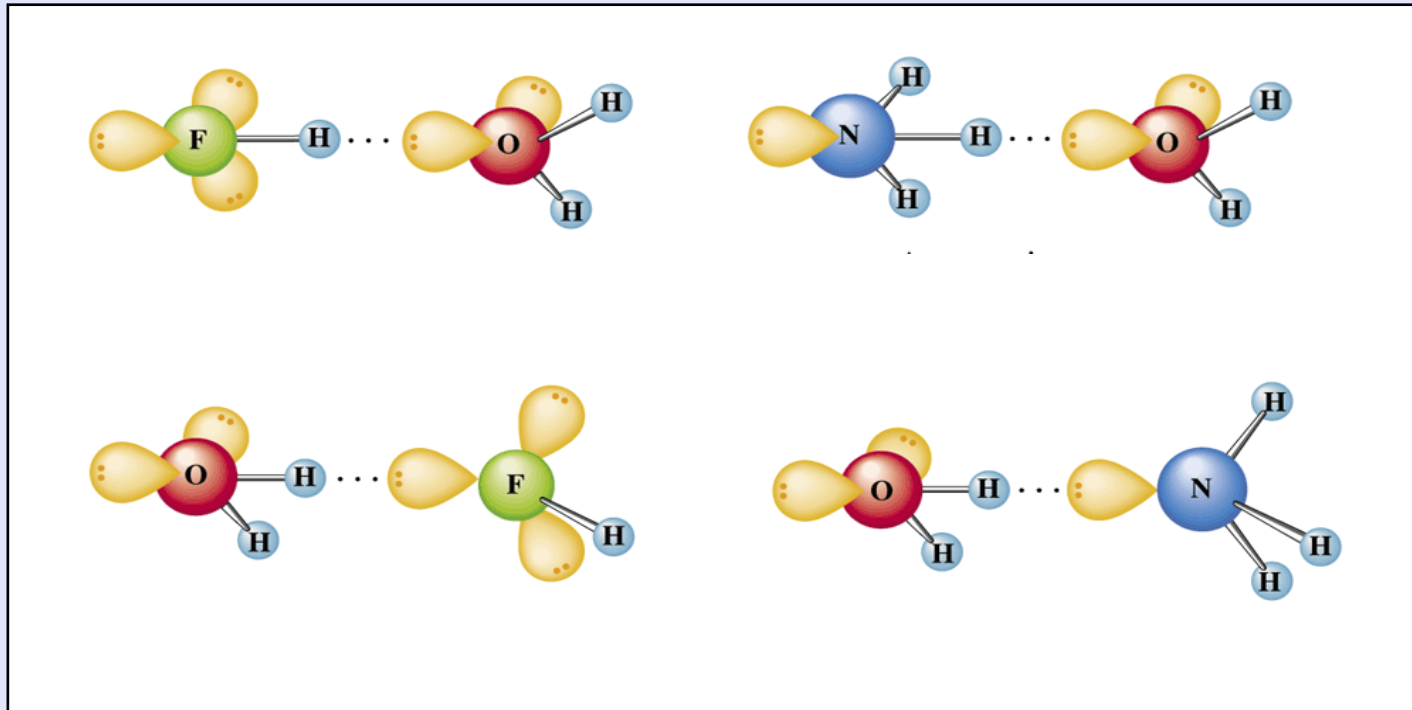
Međumolekulske interakcije

- dipol – dipol
- dipol – indukovani dipol
- **indukovani dipol - indukovani dipol**



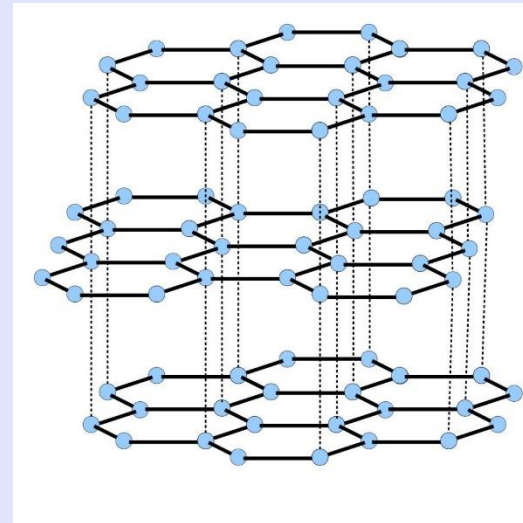
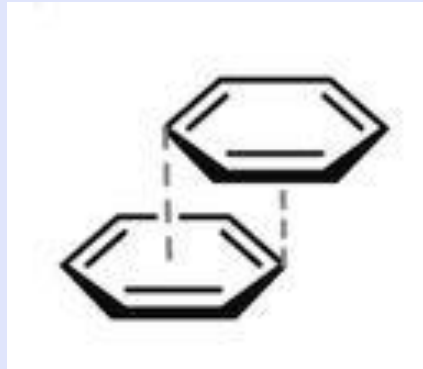
Međumolekulske interakcije

- vodonične veze
- steking interakcije

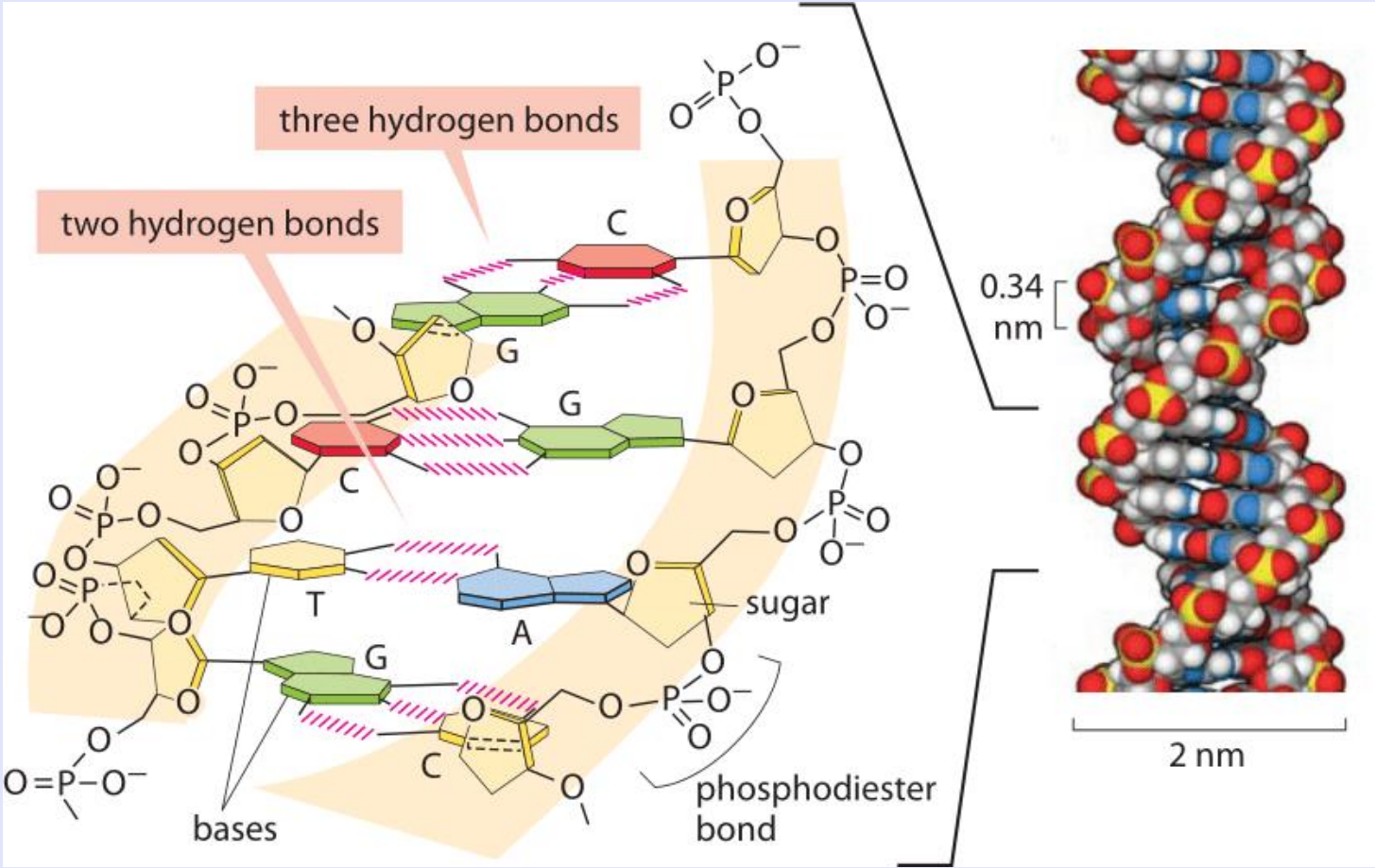


Međumolekulske interakcije

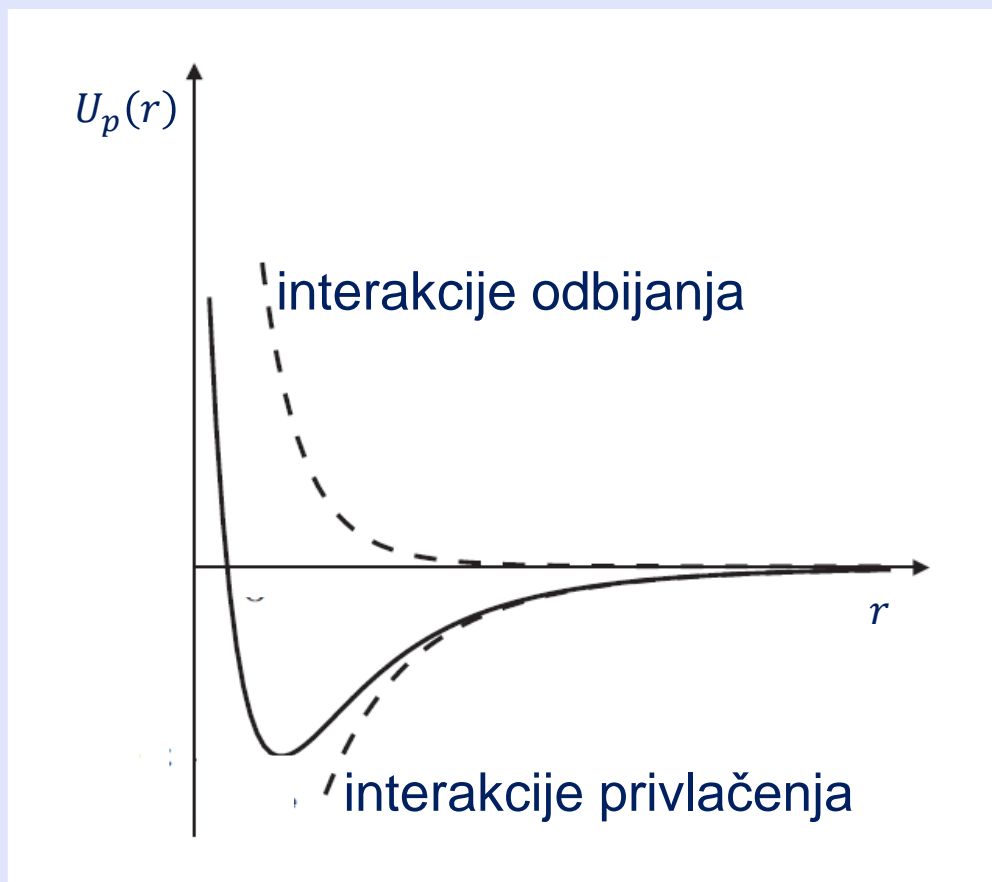
- vodonične veze
- **steking interakcije**



DNK: vodonične veze i steking interakcije



Međumolekulske interakcije



$$U_p(r) = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m}$$

interakcije odbijanja
(kratkog dometa)

interakcije privlačenja
(dugog dometa)

Tečno stanje

- Tečno i čvrsto stanje
- Tečno i gasovito stanje
- Modeli tečnosti
- Međumolekulske interakcije
- **Unutrašnji pritisak**
- Napon pare

Unutrašnji pritisak

Gustina kohezione energije $p_u = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$

Merilo opiranja sistema promeni zapremine.

- veoma izražen u tečnostima
- slabije izražen u realnom gasnom stanju
- ne postoji u idealnom gasnom stanju

Procena vrednosti unutrašnjeg pritiska

- temperaturna zavisnost spoljašnjeg pritiska
- van der Valsov koeficijent a
- mehanički koeficijenti
- entalpija isparavanja i molarna zapremina

Procena vrednosti unutrašnjeg pritiska

- **temperaturna zavisnost spoljašnjeg pritiska**
- van der Valsov koeficijent a
- mehanički koeficijenti
- entalpija isparavanja i molarna zapremina

I zakon termodinamike: $dU = dw + dq$

Helmholcova funkcija rada: $A = U - TS$

$$p_u = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$$

Zavisnost unutrašnjeg pritiska dietil-etra od spoljašnjeg pritiska

$p/(\text{bar})$	200	810	2030	5370	7360	9320	11250
$p_u/(\text{bar})$	2830	2880	2560	2050	40	-1610	-4440

Procena vrednosti unutrašnjeg pritiska

- temperaturna zavisnost spoljašnjeg pritiska
- van der Valsov koeficijent a
- mehanički koeficijenti
- entalpija isparavanja i molarna zapremina

Van der Valsova jednačina:
$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

$$p_u = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$$

$$p_u = \frac{a}{V_m^2}$$

Procena vrednosti unutrašnjeg pritiska

- temperaturna zavisnost spoljašnjeg pritiska
- van der Valsov koeficijent α
- **mehanički koeficijenti**
- entalpija isparavanja i molarna zapremina

$$p_u = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$$

Kubni koeficijent širenja: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

Koeficijent izotermske kompresibilnosti: $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

$$p_u = T \frac{\alpha}{\kappa} - P$$

Procena vrednosti unutrašnjeg pritiska

- temperaturna zavisnost spoljašnjeg pritiska
- van der Valsov koeficijent a
- mehanički koeficijenti
- entalpija isparavanja i molarna zapremina

Molarna latentna toplota isparavanja $L_{m,i}$: $L_{m,i} \approx p_u V_m$

$$p_u \approx \frac{L_{m,i}}{V_m}$$

Primeri

Unutrašnji pritisci različitih tečnih supstancija

Jedinjenje	Unutrašnji pritisak / (bar)
Dietil-etar	2400
n-heptan	2540
n-oktan	3010
Ugljentetrahlid	3350
Benzen	3690
Ugljendisulfid	3720
Živa	13200
Voda	20000

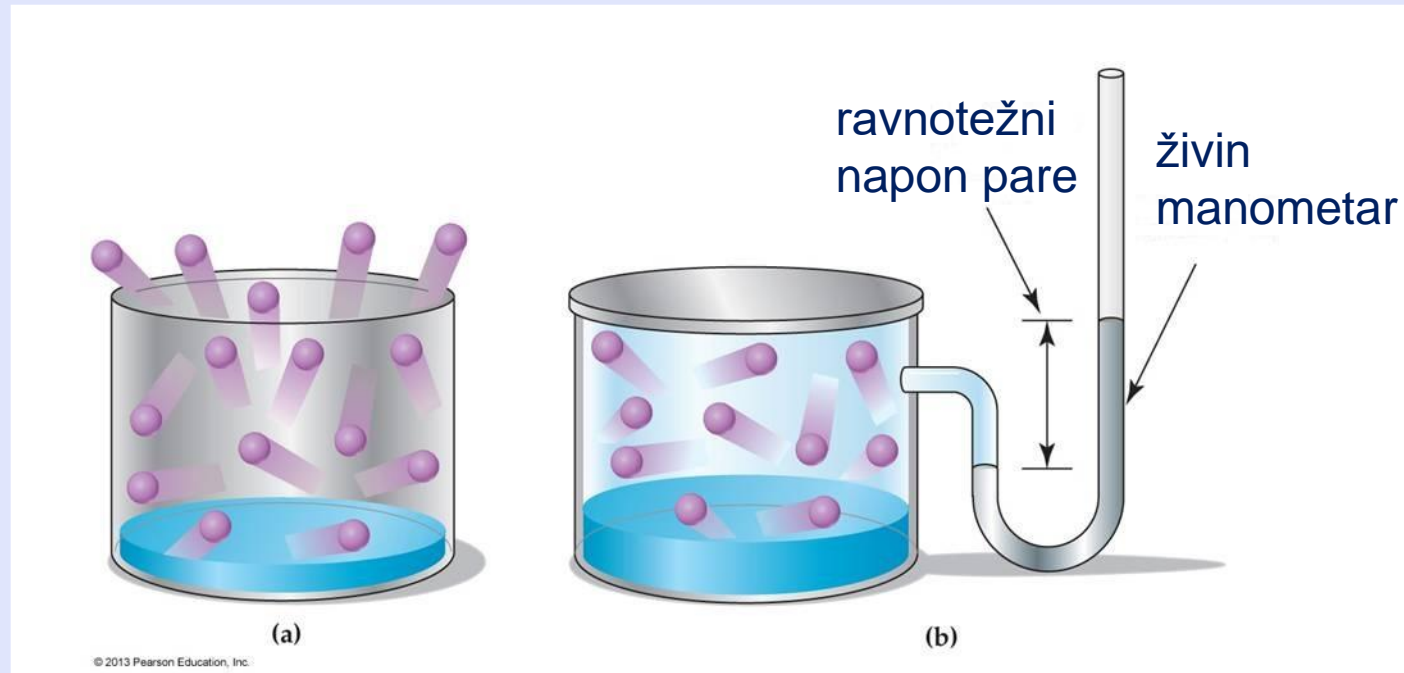
Tečno stanje

- Tečno i čvrsto stanje
- Tečno i gasovito stanje
- Modeli tečnosti
- Međumolekulske interakcije
- Unutrašnji pritisak
- **Napon pare**

Para i napon pare

Para: supstancija u gasovitom stanju nastala isparavanjem; gasovita faza supstancije koja je na posmatranoj temperaturi u tečnom stanju.

Napon pare: parcijalni pritisak pare iznad tečnosti sa kojom je para u ravnoteži.



Napon pare

Zavisi od:

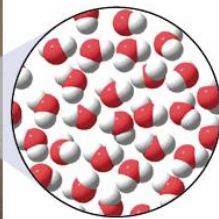
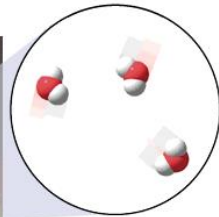
- prirode tečne faze
(jačine međumolekulskih sila)
- temperature
- pritiska

Ne zavisi od:

- količine supstancije

Ključanje tečnosti

Boiling liquid



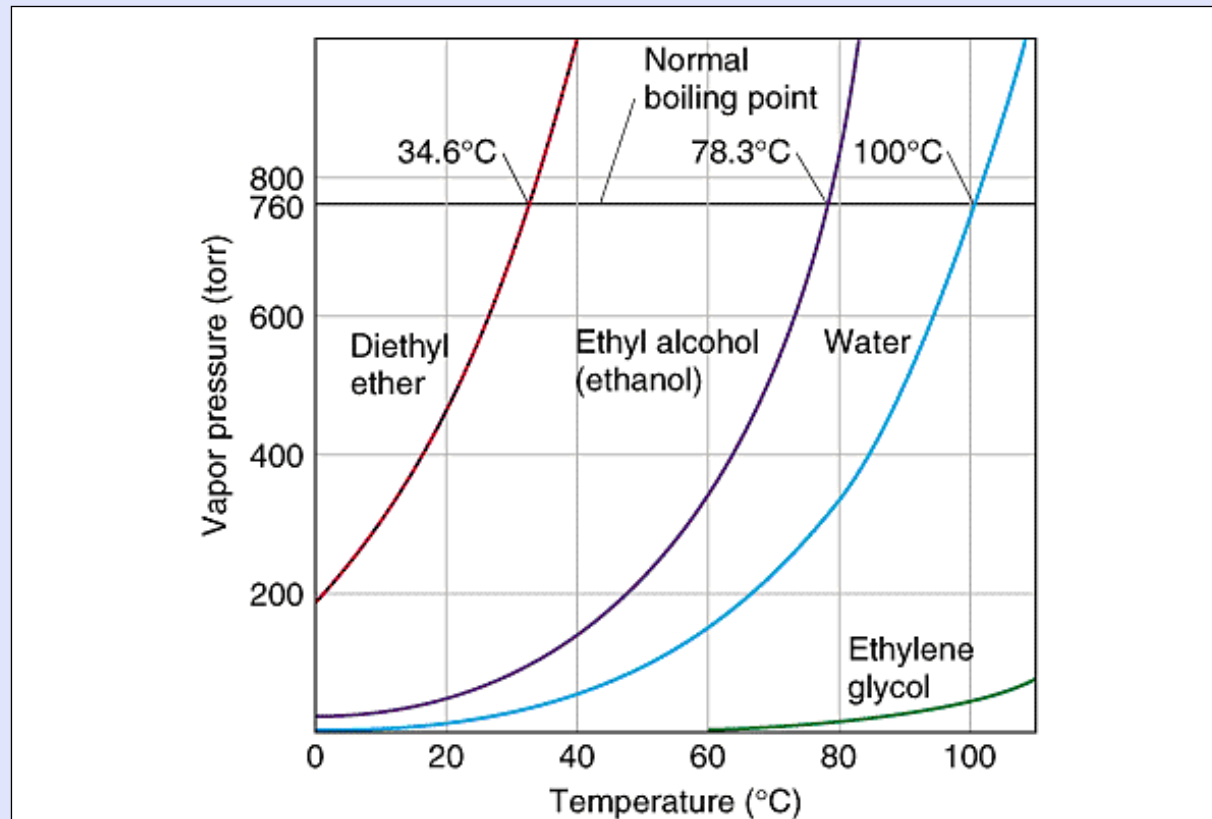
Harcourt Brace & Company Items and derived items copyright ©1998 by Harcourt Brace & Company
MR15_04.PIC

Temperatura na kojoj je napon pare tečnosti jednak spoljašnjem pritisku (koji može biti veći ili manji od atmosferskog).

Normalna tačka ključanja (NTK) – temperatura pri kojoj je napon pare tečnosti jednak pritisku od 1 atm.

Standardna tačka ključanja (STK) – temperatura pri kojoj je napon pare tečnosti jednak pritisku od 1 bar.

Napon pare i temperatura ključanja



Što je veći spoljašnji pritisak, viša je tačka ključanja.

Empirijska pravila

Trutonovo pravilo daje vezu između molarne entalpije i entropije isparavanja na temperaturi ključanja:

$$\Delta S_{m,isp,nTk} = \frac{\Delta H_{m,isp,nTk}}{T_{nTk}} \approx 10,5R = 87 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Guldbergovo pravilo: odnos temperature ključanja neke tečnosti i njene kritične temperature je konstantan i iznosi oko 2/3:

$$\frac{T_k}{T_c} \approx \frac{2}{3}$$

Molarne entalpije isparavanja i temperature ključanja

jedinjenje	T _{klj} / °C	$\Delta H_{m,isp}$ / kJ/mol
H ₂ O	100,0	30,7
CCl ₄	76,8	30,0
C ₆ H ₁₄	69,0	28,8
CS ₂	46,2	26,7
CO ₂	-78,6	25,2
C ₂ H ₆	-88,6	14,7
CH ₄	-161,4	8,2

Latentna toplota isparavanja

$V = \text{const} \rightarrow$ **unutrašnja** latentna toplota isparavanja
(odgovara energiji potrebnoj za savlađivanje kohezionih sila; ona određuje napon pare)

$$\frac{n_p}{n_t} = \exp\left(-\frac{L_{m,u}}{RT}\right)$$

$p = \text{const} \rightarrow$ **ukupna** latentna toplota isparavanja, $L_{m,i}$.

$$L_{m,i} = L_{m,u} + p(V_m^p - V_m^t) \approx L_{m,u} + RT$$

Na kritičnoj temperaturi: $L_{m,i} \approx L_{m,u} \approx 0$

$L_{m,i}$ zavisi od temperature: $\frac{dL_{m,i}}{dT} \approx \Delta c_{m,p}$

$$L_{m,i}^T = L_{m,i}^{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta c_{m,p} dT$$

Klapejronova jednačina

$$\mu_p = \mu_t = G_m^p = G_m^t$$

$$dG_m^p = -S_m^p dT + V_m^p dp \qquad dG_m^t = -S_m^t dT + V_m^t dp$$

$$-S_m^p dT + V_m^p dp = -S_m^t dT + V_m^t dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^p - S_m^t}{V_m^p - V_m^t} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m}}$$

Klauzijus-Klapejronova jednačina

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m} = \frac{L_{m,i}}{T(V_m^p - V_m^t)}$$

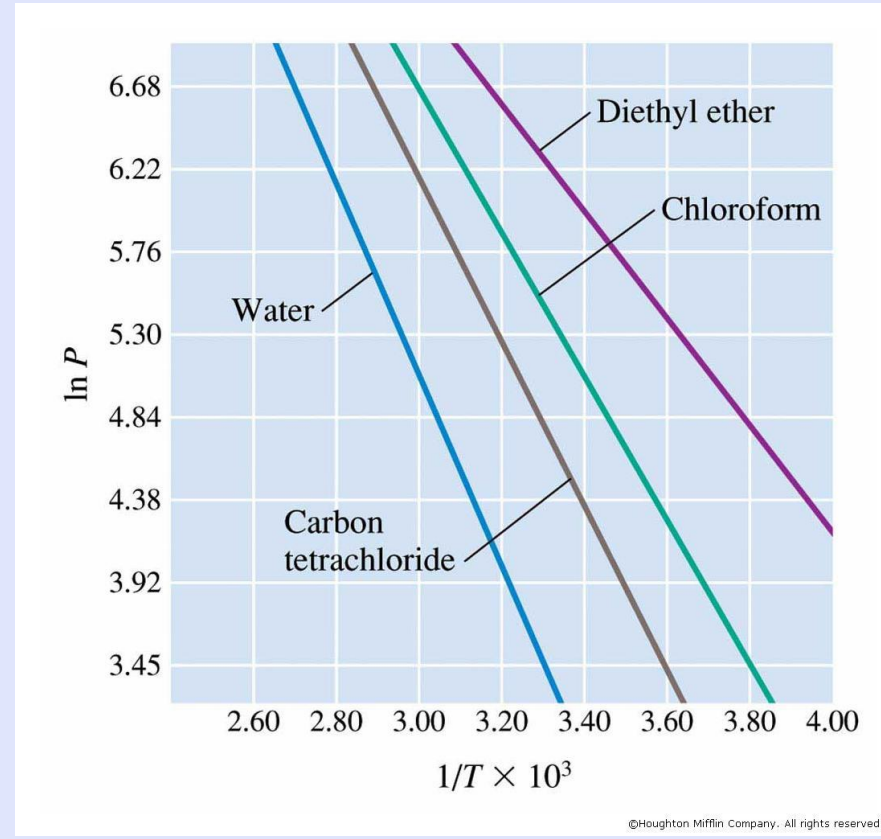
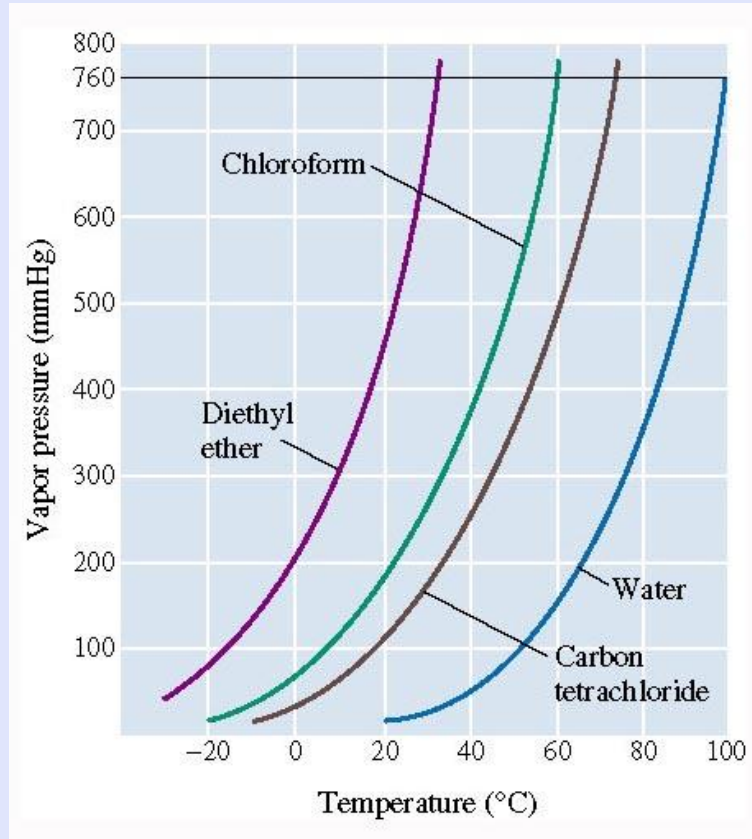
$$V_m^t \ll V_m^p \quad V_m^p = \frac{RT}{p}$$

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{L_{m,i}}{TV_m^p} = \frac{L_{m,i} \cdot p}{T \cdot RT}$$

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

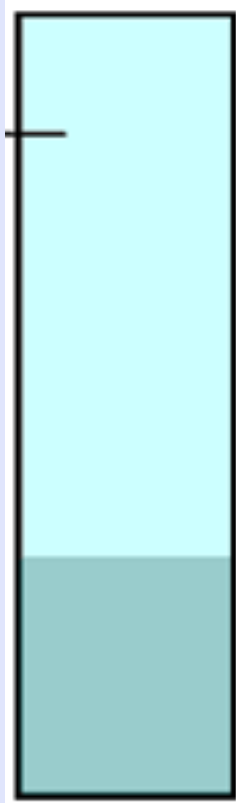
$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -L_{m,i} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Primeri



Uticaj pritiska na napon pare

para + inertni gas



$$dG_m^p = V_m^p dp$$

$$dG_m^t = V_m^t dP$$

$$\frac{dp}{dP} = \frac{V_m^t}{V_m^p} = \frac{V_m^t}{RT/p}$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{V_m^t}{RT} dP$$

$$p_2 = p_1 \exp \left[\frac{V_m^t (P_2 - P_1)}{RT} \right]$$

Rezime

- Tečno i čvrsto stanje
- Tečno i gasovito stanje
- Modeli tečnosti
- Međumolekulske interakcije
- Unutrašnji pritisak
- Napon pare