

FIZIKALNA KEMIJA

**Nastavni tekstovi za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i
tehnologije**

Priredio: Prof. dr. sc. Krešimir Košutić

UVOD

Fizikalna kemija je egzaktna znanost koja teoretski objašnjava eksperimentalne nalaze i formulira opće zakonitosti. Kao znanstvena disciplina fizikalna kemija proučava pretvorbu tvari i energetske pojave vezane uz te pojave, te na egzaktnoj izvodi osnovi najopćenitije relacije. Na taj način zajedno s ostalim znanostima pridonosi boljem razumijevanju svijeta koji nas okružuje.

Danas se fizikalna kemija snažno razvija kao i ostale prirodne znanosti zahvaljujući razvoju eksperimentalnih tehnika te zahtjevu moderne industrije. Fizikalna kemija svojom logičkom matematičkom nadgradnjom pridonosi spoznaji prirodnih zakona i čovjekovoj svjesnoj primjeni tih zakona u ovladavanju prirodom. Najvrjedniji fizikalno kemijski zakoni su oni koji se mogu primijeniti na sva tri agregatna stanja.

Fizikalna kemija je esencijalna znanost za kemijske inženjere, pa i ekoinženjere. Razumijevanje i primjena temeljnih principa, teorije i zakona iz fizikalne kemije ključno je snalaženje u inženjerskoj praksi. Cilj kolegija je isto tako razvijanje sposobnosti logičkog rješavanja problema i izvođenja jednadžbi usko povezanih s praksom u zaštiti okoliša, a posebno odabiru održivih tehnologija.

Ova zbirka nastavnih tekstova donosi odabrana poglavlja iz Fizikalne kemije kao što su agregatna stanja materije, s posebnim naglaskom na plinovito agregatno stanje materije, osnove termodinamike, ravnotežna stanja fizikalno kemijskih sustava (fazna ravnoteža, kemijska ravnoteža), ravnoteže na

granici faza (površinski fenomeni), osnovne elektrokemijske ravnoteže te osnove kemijske kinetike.

AGREGATNA STANJA MATERIJE

Agregatna stanja za fizikalne kemičare su donekle drugačije promišljena pa razlikujemo plinovito, kapljevito i čvrsto agregatno stanje materije.

Plinovito agregatno stanje karakteristično je po tome što su čestice (atomi, molekule) razrijeđeni u prostoru te jednoliko raspodjeljeni u njemu pri čemu se kaotično (nasumično, bez reda) gibaju i stalno sudaraju. Zbog gibanja se ne mogu vezati u agregate već egzistiraju kao samostalne jedinice. Plinovi su potpuno promjenljivi, što znači da im se s promjenom tlaka i temperature može mijenjati oblik i volumen. Njihovo gibanje se mijenja s temperaturom.

Kapljevito agregatno stanje predstavlja skup molekula koje se nalaze u bližem stalnom kontaktu zbog privlačnih sila. Jedinčne čestice još uvijek imaju izvjesnu slobodu gibanja pri čemu se ne mijenjaju srednje molekularne udaljenosti. Kapljevine lako mijenjaju oblik, ali su volumne promjene ograničene te vrijedi svojstvo nestlačivosti, tj. nekompresibilnosti.

Čvrsto agregatno stanje karakteristično je po značajnim međumolekularnim silama. Za razliku od kapljevina, osnovne su jedinice pravilno poredane: kristali, neidealni kristali, amorfni kristali. Jedino gibanje koje je moguće jest oscilacija oko nekog srednjeg položaja pa se stoga materija u čvrstom agregatnom stanju suprotstavlja promjeni oblika i volumena. Pojam ''kruto'' ne definira dobro čvrsto agregatno stanje, kruto je nešto nefleksibilno, oblik koji se može promijeniti lomom.

Pojam kapljevito (karakterizirano oblikom kapi koja čini tu kapljevinu) rabi se umjesto pojma tekuće pa tako čvrsto stanje može biti i čvrsta tekućina. Npr. staklo je amorfno čvrsto stanje poznate, ali ne i točno definirane strukture, dakle stvrđnuta tekućina, ali nije kapljevina jer ne kapa.

Promjenom vanjskih varijabli tlaka i temperature mogući prijelazi iz jednog u drugo agregatno stanje. Tako se povećanjem tlaka plin komprimira, dok kapljevina zagrijavanjem prelazi u plin ili hlađenjem u čvrsto agregatno stanje.

1. PLINOVI (plinovito agregatno stanje materije)

Zakoni koji opisuju ponašanje plinova mogu biti vrlo kompleksni pri čemu se povezuju veličine koje definiraju ponašanje plinova, odnosno volumen plina, V povezuje se s tlakom, p i temperaturom, T .

Volumen plina može se mijenjati s promjenom tlaka po nekoj funkciji $V = f_1(p)$, s promjenom temperature po nekoj drugoj funkciji $V = f_2(T)$, kao i s istodobnom promjenom tlaka i temperature: $V = f_3(p, T)$.

Dakle, mjeri se promjena V s promjenama p i T i ta je ovisnost različita za različite plinove. Takva se mjerenja vrše u sustavu, tj. fizikalno kemijskom uređaju. Da bi se vidjelo kako se mijenja V s promjenom p i T potrebno je matematički naći totalni diferencijal:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$$

Do jednadžbi (zakona) stanja plinova došlo se pronalaženjem parcijalnih diferencijalnih kvocijenata za svaki pojedini plin, odnosno mjerenjem!

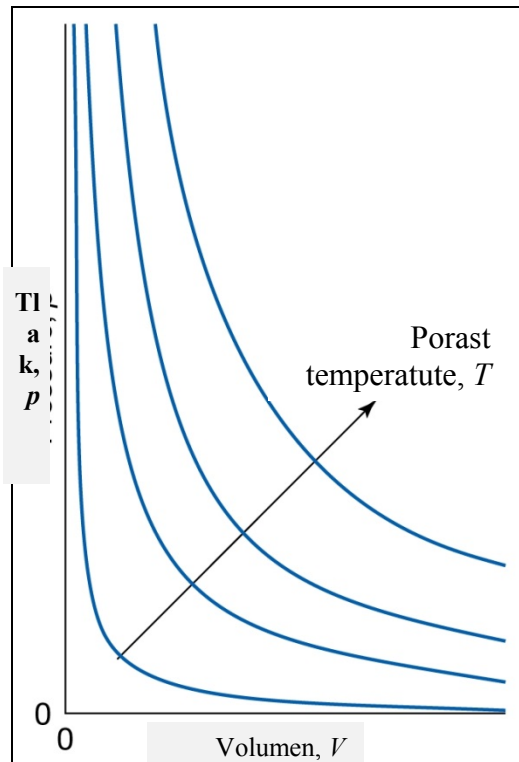
Plinski zakoni (funkcionalna zavisnost volumena)

1. **Boyle-Mariotteov** (R. BOYLE, E. MARIOTTE) zakon iz 17. st. kaže da je produkt tlaka i volumena konstantan pri konstantnoj temperaturi!

$$V = f(p), \quad T = \text{konst!}$$

$$p_1V_1 = p_2V_2 = p_3V_3 = \text{konst.}$$

Boylov zakon je valjan tek pri niskim tlakovima, a realni se plinovi pokoravaju tom zakonu kada $p \rightarrow 0$!



Sl. 1. Grafički prikaz B-M zakona: niz istostranih hiperbola, odnosno izoterma!

2. **Charlesov ili Gay-Lussacov zakon** daje ovisnost volumena plina o temperaturi pri uvjetima konstantnog tlaka:

$$V = f(T); \quad p = \text{konst.}$$

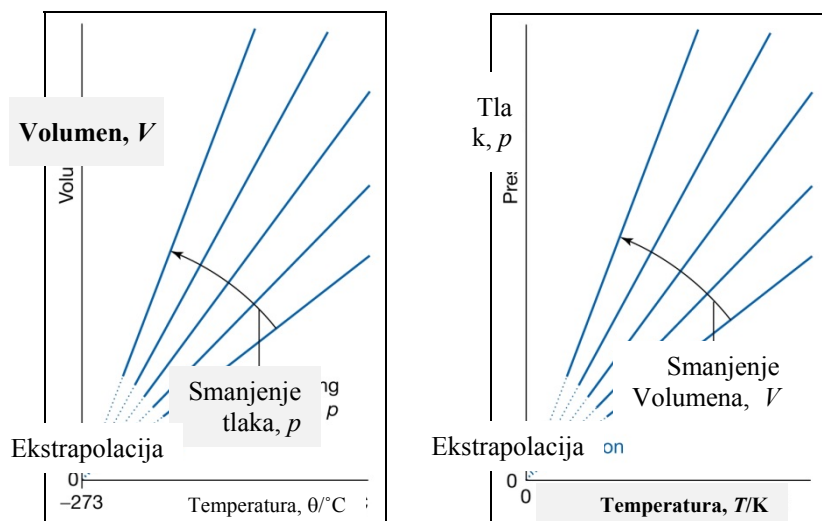
Povećanjem temperature volumen plina se linearno povećava - izobare!

$$V = V_0 \left(1 + \frac{\theta}{273,15} \right)$$

gdje je θ -temperatura izražena u °C!

$$V = konst \cdot (\theta + 273,15^\circ \text{C}) \quad \text{ili} \quad V = konst \cdot T$$

Jednadžba sugerira da volumen bilo kojeg plina treba ekstrapolirati na 0 pri temperaturi od -273 °C. W. Thomson (lord Kelvin) ekstrapolacijom došao do termodinamičke temperature skale koja počinje s 0 K (kojoj odgovara temperatura od -273,15° C).



Sl. 2. Charlesov ili Gay-Lussacov zakon

Alternativna verzija Gay-Lussacovog ili Charlesovog zakona glasi:

$$p = konst \cdot T$$

pri uvjetima $V = konst.$, što indicira da tlak plina pada na nulu kada se temperatura smanji na nulu!

I konačno, dio eksperimentalne informacije koji je potreban, pri danom tlaku i temperaturi je molarni volumen:

$$V_m = V / n$$

Molarni volumen je aproksimativno isti za sve plinove što znači da je volumen uzorka plina proporcionalan količini plina, a konstanta proporcionalnosti je neovisna o vrsti plina:

$$V = \text{konst} \times n$$

Ovaj zaključak je moderan oblik Avogadrovog principa koji kaže da jednaki volumeni plinova pri istom tlaku i temperaturi sadrže isti broj molekula!

Istovremenom promjenom p i T plin se može prevesti iz početnog stanja V_1, p_1, T_1 u konačno stanje V_2, p_2, T_2 , te se kombinacijom plinskih zakona dolazi do jednadžbe stanja idealnog plina.

Izvod:

B. M. zakon: $T = \text{konst.} \rightarrow p \cdot v = \text{konst.}$

G-L(C) zakon: $p = \text{konst} \rightarrow V = V_0(273,15 + \theta)/273,15 \rightarrow V = V_0 (T/T_0)$

Neka plin u posudi bude istovremno podvrgnut promjeni p i T , odnosno iz početnog stanja: V_1, p_1, T_1 dolazi u konačno stanje: V_2, p_2, T_2

1. korak (mijenja se temperatura, $p = \text{konst}$):

$$V_x, p_1, T_2 \rightarrow V_x = V_1 \frac{T_2}{T_1} \quad (*)$$

2. korak mijenja se tlak, a T_2 ostaje isti:

$$V_2, p_2, T_2 \rightarrow V_x p_1 = V_2 p_2 \quad (**)$$

$$\text{Izjednačimo } V_x \text{ iz } (*) = V_x \text{ (**)} \rightarrow V_1 \frac{T_2}{T_1} = V_2 \frac{p_2}{p_1} \rightarrow p_1 \frac{V_1}{T_1} = p_2 \frac{V_2}{T_2} = \text{konst}$$

$$pV_m = RT \quad \text{ili} \quad pV = nRT \quad \text{Jednadžba stanja idealnog plina}$$

R je opća plinska konstanta koju je izmjerio 1811. Amedeo Avogadro: kod svih plinova pri tlaku od 101325 Pa i temperaturi od 273,15 K (0°C) molarni volumen iznosi 22,414 dm³ mol⁻¹ pa slijedi da je :

Jednadžba stanja idealnog plina izvedena je termodinamički, odnosno makroskopskim pristupom promatranja veze između stanja p, T i V pri čemu strukturna građa nema nikakve veze s ponašanjem plina.

Jednadžba je dugo vremena smatrana je presudnom jednadžbom za sve plinove, s time da se mislilo da je idealni plin onaj koji se ponaša u skladu s tom jednadžbom. Svaki plin može biti idealan, odnosno ponašati se u skladu s tom jednadžbom samo pod određenim uvjetima i to kada:

$$p \rightarrow 0$$

$$T \rightarrow \text{visoke vrijednosti, } T \gg 0!$$

Jednadžba stanja idealnog plina može poslužiti za mjerenje molarne mase plina:

$$pV = nRT \quad (n = m/M \text{ i } \rho = m/V)$$

Molarna masa proporcionalna je gustoći uz fiksne vanjske varijable p i T:

$$M = \rho \frac{RT}{p}$$

Ukoliko se radi o više plinova kojima je pri konst. p i T izmjeren volumen, odnosno gustoća, onda vrijedi odnos:

$$M_1 : M_2 : M_3 = \rho_1 : \rho_2 : \rho_3$$

Na temelju poznate gustoće i molarne mase te izmjerene gustoće nepoznatog plina dobije se njegova molarna masa.

Za određivanje molarne mase plinova koriste se različite metode mjerenja:

Dumasova metoda kojom se određuje masa pare, m u nekom uzorku pri poznatim p i T , Gay Lussacova metoda uz određivanje p i V za točno određenu odvagu pri poznatoj T , te Victor Mayerova metoda kojom se mjeri se volumen zraka koji kapljevina istisne pri konstantnim T i p !

Anomalna gustoća tvari događa se pri asocijaciji molekula ili atoma u veće jedinice (npr. S u S₈) ili pak pri termičkoj razgradnji molekula, ili pak čvrste ili kapljevite tvari koje sublimiraju

Primjer: zagrijavanje amonijevog klorida:



$$1 - \alpha \qquad \alpha \qquad \alpha \quad \Sigma 1 - \alpha + \alpha + \alpha = (1 + \alpha) \text{ mol}$$

U ovoj reakciji primijećujemo da se povećava broj molova, tj. broj molekula što znači da se povećao volumen, a time smanjila gustoća! To povećanje nije dvostruko, jer se ne raspadne sav amonijev klorid već samo djelomično, dakle radi se o anomalnoj gustoći! Iz izmjerene gustoće može se odrediti stupanj termičkog raspada ili disocijacije.

Kod sumpora riječ je o asocijaciji, veća gustoća rezultira manjim volumenom.

Smjese idealnih plinova

U smjesi idealnih plinova ukupnom volumenu doprinosi volumen svakog pojedinog plina u toj smjesi:

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_n = \Sigma V_i$$

Parcijalni volumen: $V_i = n_i \frac{RT}{p}$

$$V = n_1 \frac{RT}{p} + n_2 \frac{RT}{p} + n_3 \frac{RT}{p} = \sum n_i \frac{RT}{p}$$

S obzirom da svaki plin u potpunosti ispunjava prostor, smjesu plina bolje je definirati preko parcijalnih tlakova!

$$p_i = n_i \frac{RT}{V}$$

Ukupni tlak iznosi: $p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n = \sum p_i$

$$p = n_1 \frac{RT}{V} + n_2 \frac{RT}{V} + n_3 \frac{RT}{V} = \sum n_i \frac{RT}{V} \quad \text{Daltonov zakon}$$

Množinski udio, x_i

Koncentracijska veličina koja govori koji dio u ukupnom volumenu, u ukupnom tlaku ili u ukupnoj količini tvari pripada nekoj komponenti te se definira

izrazom: $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{V_i}{\sum V_i} = \frac{p_i}{\sum p_i}$

Suma množinskih udjela jednaka je jedinici: $x_1 + x_2 + \dots = 1$

Kinetičko molekularna teorija plinova

Proučavanje ponašanja plinova Rudolf Clausius (1857) temeljio je na pretpostavkama da se:

- plinovi sastoje od veoma velikog broja molekula (ili atoma u slučaju plemenitih plinova) koji se neprestano i nasumično gibaju (plin je izotropan),
- da je volumen svih molekula plina zanemarljiv u usporedbi s ukupnim volumenom spremnika u kojem se plin nalazi,
- da su privlačne i odbojne sile između molekula plina su zanemarljive, i da se prosječna kinetička energija molekula ne mijenja s vremenom pri konstantnoj temperaturi pri čemu se energija izmjenjuje između molekula tijekom sudara, sudari su u potpunosti elastični.

Dakle idealan je plin skup velikog broja molekula jednake mase koje se gibaju i međusobno ne reagiraju, te jednoliko ispunjavaju prostor.

Tlak plina posljedica sudara molekula plina sa stijenkom spremnika, iznos tlaka ovisi o tome kako «jako» i kako često molekule udaraju u stijenku, a «jakost sudara» se može izraziti umnoškom brzine molekula i njihove mase.

Porast volumena pri konstantnoj temperaturi ($p \cdot v = konst$)

Ako je temperatura plina konstantna prosječna kinetička energija molekula plina ostaje konstantna i prosječna brzina, \bar{u} se ne mijenja. Ako se \bar{u} ne mijenja, a

volumen se poveća manje je sudara u jedinici vremena sa stijenkom spremnika, dolazi do pada tlaka te se plin ponaša u skladu s Boyle- Mariotteov zakonom.

Porast temperature pri konstantnom volumenu ima za posljedicu porast $\overline{E_k}$ molekula plina, odnosno porast \overline{u} . To se manifestira kroz više sudara u jedinici vremena, veći je impuls čime raste tlak !

I na kraju, podsjetimo se da jednadžba stanja idealnog ponašanja plinova s makroskopskog gledišta glasi: $pV_m = RT$ ili $pv = nRT$

Promatrajmo sada plin iznutra, u tzv. crnoj kutiji ("black box") i pretpostavimo osnovna svojstva jedinki plinova koje mogu biti atomi ili pak molekule, npr. plin He ili pak O₂ ili NO₂! **Ideja** je bila da se sa što manje veličina definira stanje plina, npr. masa čestica, m , određeni broj atoma ili molekula, N , pri čemu se te molekule gibaju i međusobno se sudaraju, ali se sudaraju i sa stijenkom spremnika u kojem se nalaze, dakle imamo još jednu veličinu, ato je brzinu gibanja, u :

Ponovimo:

2. Newtonov aksiom kaže da je promjena gibanja proporcionalna sili koja djeluje i odvija se u smjeru pravca u kojem djeluje sila. Gibanje označava fizičku veličinu pod nazivom količina gibanja = $m \cdot v$!

$$F = \frac{d(m \cdot v)}{dt} \quad \rightarrow \quad F = m \cdot \frac{dv}{dt}$$

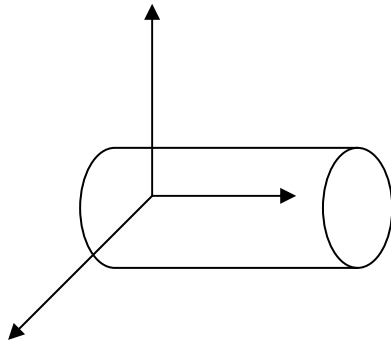
Integral sile po vremenu u kojem ta sila djeluje zove se impuls sile:

$$\text{IMPULS} \cdot \text{SILE} = \int_{t_1}^{t_2} F \cdot dt!$$

U diferencijalnom obliku ta se relacija može napisati:

$$F \cdot dt = m \cdot dv!$$

Čestice se gibaju u 3-dimenzionalnom prostoru. Brzine se neprestano mijenjaju zbog sudara, pa se postavlja pitanje kako definirati tu brzinu u ! Najjednostavnije je definirati prosječnu srednju brzinu gibanja. Ako postoji velik broj čestica, onda se u jednom trenutku jedne čestice gibaju u smjeru osi x , druge uzduž osi y , a treće smjeru osi z !



Sl. 3. Gibanje čestica plina u trodimenzionalnom prostoru

Rezultantna vrijednost brzine gibanja sljedećeg je oblika:

$$\bar{u}^2 = \bar{u}_x^2 + \bar{u}_y^2 + \bar{u}_z^2$$

Sljedeće pitanje: Što je s tlakom?

Koji broj čestica u kratkom vremenskom intervalu udara u plohu A, a znamo da imamo vrlo velik broj čestica (u 1 molu ima $6,022 \cdot 10^{23}$ čestica!)?

Velika je vjerojatnost da se od $6,022 \cdot 10^{23}$ čestica $1/3$ njih giba uzduž osi x, a to je opet veoma velik broj!

Možemo stoga pisati:

$$\frac{1}{3} \cdot \frac{N}{V} \cdot \frac{1}{2} \cdot A \cdot dx \cdot 2m\bar{u}_x = dI$$

gdje je N/V – brojčana gustoća.

U kratkom vremenskom intervalu u plohu će udariti čestice bliže plohi A, a ne one daleko od plohe, $1/2$ iza N/V označava drugu stranu plohe, odnosno od $1/3$ N čestica pola ih se giba udesno, a pola u lijevo pa se $N/6$ čestica giba udesno, $2m\bar{u}_x$ prema zakonu elastičnih sudara molekula mase m koja se giba brzinom u_x okomito na površinu plohe, recimo klipa, daje klipu impuls $2mu_x$ (pri sudaru predaje mu impuls mu_x , a pri odbijanju daje jednako veliki impuls reakcije), i $A dx$ mali volumen.

$$\bar{u} = \frac{dx}{dt}, \quad dx = \bar{u} \cdot dt$$

Promjena impulsa:

$$dI = \frac{1}{3} \cdot \frac{N}{V} \cdot \frac{1}{2} \cdot A \cdot \bar{u}_x \cdot dt \cdot 2m\bar{u}_x = \frac{1}{3} \frac{N}{V} A \cdot \bar{u}_x^2 \cdot m \cdot dt$$

$$\frac{dI}{dt} = F = \frac{1}{3} \frac{N}{V} A \cdot m \cdot \bar{u}_x^2$$

($\bar{u}_x = \bar{u}$ -prema prethodnoj predodžbi komponente brzine $\bar{u}_y = 0$ i $\bar{u}_z = 0$)

$$\frac{F}{A} = p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \cdot m \cdot \bar{u}^2$$

Kako drukčije napisati broj molekula?

$$N = n \cdot N_A \quad [\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1} = 1]$$

$$p = \frac{1}{3} \frac{n}{V} \cdot N_A \cdot m \cdot \bar{u}^2$$

Masa 1 čestice x Avogardov broj je molarna masa čestice, $M = m \cdot N_A$

$$p = \frac{1}{3} \frac{n}{V} \cdot M \cdot \bar{u}^2, \quad V_m = V / n, \quad 1/V_m = n / V$$

$$p = \frac{1}{3} \frac{M}{V_m} \cdot \bar{u}^2$$

$$p \cdot V_m = \frac{1}{3} M \cdot \bar{u}^2$$

Kinetičko molekularna jednadžba stanja

idealnog plina

Dakle, ovo je jednadžba koja povezuje veličine p i V_m s kinetičko molekularnim veličinama, molarnom masom, M i srednjom brzinom gibanja \bar{u} !

Možemo primijetiti da je ta molekularno kinetička jednadžba vrlo slična općoj plinskoj jednadžbi do koje smo došli makroskopsim pristupom: $pV_m = RT$

Možemo reći da obje jednadžbe opisuju isto stanje idealnog plina!

U molekularno kinetičkoj jednadžbi smo rekli kakvim idealni plin zamišljamo!

Dakle radi se o jednakovrijednim jednadžbama pa možemo pisati:

$$\frac{1}{3} M \cdot \bar{u}^2 = R \cdot T$$

iz čega možemo izračunati srednju brzinu gibanja

$$\bar{u}^2 = \frac{3 \cdot R \cdot T}{M} \quad \bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Srednja brzina je funkcija temperature i molarne mase!

Početakom 19. st. su izračunali tu srednju brzinu gibanja, a izmjerili su je tek 1920. g.

Primjer: $M(\text{N}_2) = 0.028 \text{ kg mol}^{-1}$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,314 \cdot 298}{0,028}} = \sqrt{265454} = 515 \frac{m}{s} \cdot \frac{3600s}{1h} \cdot \frac{1km}{1000m} = 1854 \frac{km}{h}$$

Dakle molekula dušika se giba vrlo velikom brzinom, ali joj je masa na sreću veoma mala pa nema posljedica sudara.

Ta brzina je naravno srednja brzina, što znači da ima i molekula koje se znatno brže gibaju, ali i onih sporijih! Iako se brzina čestica s vremenom mijenja, budući da ih ima puno, onda govorimo o toj «prosječnoj» brzini.

Prosječna se brzina mijenja s temperaturom, prvi koji je to dokazao bio je Brown (botaničar).

Osim srednje brzine $\bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$ moguće je iz kinetičko molekularne teorije

izračunati srednju kinetičku energiju \bar{E}_k !

Iz mehanike znamo da je kinetička energija, E_k proporcionalna masi i kvadratu

$$\text{brzine: } E_k = \frac{1}{2} m \cdot u^2$$

$$\text{Iz } \begin{matrix} pV_m = RT \\ pV_m = \frac{1}{3} M\bar{u}^2 \end{matrix} \Rightarrow \frac{1}{3} M\bar{u}^2 = RT \Rightarrow$$

$$M \cdot \bar{u}^2 = 3 \cdot R \cdot T / :2$$

$$\frac{1}{2} M \bar{u}^2 = \frac{3}{2} RT$$

Dakle **srednja kinetička energija 1 mola čestica** plina proporcionalna je umnošku opće plinske konstante R i apsolutne temperature:

$$\bar{E}_k = \frac{1}{2} M \bar{u}^2 = \frac{3}{2} RT \quad (*)$$

Srednja kinetička energija jest važna veličina jer su kemijske reakcije rezultat sudara čestica. Što je E_k u trenutku sudara veća, to je onda veća i vjerojatnost da će doći do kemijske reakcije. Ta je relacija (*) izvedena statističkim razmišljanjem! Sudar 1/3 velikog broja čestica u jednu plohu.

Ako je \bar{u} rezultanta gibanja uzduž tri osi:

$$\bar{u}^2 = \bar{u}_x^2 + \bar{u}_y^2 + \bar{u}_z^2 \quad /: \quad \frac{1}{2} M$$

$$\frac{1}{2} M \bar{u}^2 = \frac{1}{2} M \bar{u}_x^2 + \frac{1}{2} M \bar{u}_y^2 + \frac{1}{2} M \bar{u}_z^2$$

onda je to zapravo jednako:

$$\frac{1}{2} M \bar{u}^2 = \frac{1}{2} M \bar{u}_x^2 + \frac{1}{2} M \bar{u}_y^2 + \frac{1}{2} M \bar{u}_z^2 = \frac{3}{2} RT$$

Taj nam izraz govori da je doprinos kinetičke energije čestice uzduž osi x jednak onome uzduž osi y , i konačno jednak doprinosu kinetičke energije uzduž osi z .

To je slučaj kada imamo vrlo velik broj čestica.

Dakle:
$$\frac{1}{2} M \bar{u}_x^2 = \frac{1}{2} M \bar{u}_y^2 = \frac{1}{2} M \bar{u}_z^2 = \frac{1}{2} RT$$

svaki član ima iznos $\frac{1}{2} RT$. To je **princip ekviparticije** (jednako udjela) translacijske energije čestica !

Svaki od tih iznosa translacijske energije iznosi $\frac{1}{2} RT$ i predstavlja jedan stupanj slobode, pa za tri stupnja slobode iznosi $3 \cdot \frac{1}{2} RT$! Dakle, toliki je iznos translacijske energija u smjeru osi x , y i z .

Međutim čestice se ne gibaju samo translacijski, ne mijenjaju samo svoj položaj, one mogu i rotirati jedna oko druge ili pak oscilirati (vibrirati), što znači da moramo uzeti u obzir i te vrste energije. Stoga nemamo samo tri stupnja slobode translacijskog gibanja, već i doprinose uslijed:

rotacijske energije, koja ne mora imati tri stupnja slobode, ali može

oscilacijske energija koja ima ograničenja, i ima manje od 3 stupnja slobode.

\bar{u} i \bar{E}_k moglo se izračunati prije više od 200 godina, ali ne i izmjeriti jer nisu postojale eksperimentalne mogućnosti mjerenja, bilo je potrebno 100 godina za

tako nešto! Prva gibanja čestica bila su provedena na velikim, mnogo puta većim molekulama od atoma, ili običnih dvo-tro- ili četveroatmih molekula.

Brown je još davne 1825. proučavao pelud, agregat koji je zapravo nakupina malih čestica, a koji se stalno gibao ovisno o temperaturi. Gibanje peluda proporcionalno je temperaturi, a obrnuto proporcionalno veličini agregata. To je tzv. TERMIČKO gibanje čestica ili Brownovo gibanje.

Otto Stern (Nijemac) je 1920. uspio izmjeriti brzinu čestice atoma idealnog plina, njegovi rezultati potvrdili su prijašnji račun i još nešto, čitava je aparatura izvedena u visokom vakuumu, dakle prevladane su mnoge tehničke poteškoće.

Njegova se aparatura sastojala od cilindra unutar kojeg je bio fiksni zaslon s pukotinama (prorezima), a u sredini učvršćena Ag žica, tj. Pt žica na kojoj je bilo istaloženo srebro. Žica se mogla zagrijavati preko varijalnog pretvornika. Atomi su se srebra isparavali i sa žice putovali na sve strane te prolazili kroz pukotine te taložili se na stijenkama cilindra. Ovisno o brzini rotacije talog se srebra može uhvatiti gdje hoće. Iz dimenzija aparature i brzine rotacije mogla se izračunati srednja brzina gibanja, \bar{u}

Na $T=1473$ K za Ag izmjerena je $\bar{c}_{eksp.} = 5,6 \cdot 10^2 \frac{m}{s}$

$$\text{Računski: } \bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,314 \cdot 1473}{0,109}} = 5,86 \cdot 10^2 m \cdot s^{-1}$$

Dakle slaganje teorijske i eksperimentalne brzine je bilo više nego zadovoljavajuće.

Naravno da je aparatura dalje usavršavana i pojednostavljena tako da su sve do 60-tih godina 20. st. postignuta sve bolja slaganja.

Ta je aparatura dala još nešto!

Talog je rezultat sporog, srednjeg i brzog gibanja, neka prosječna vrijednost pa se dobila krivulja raspodjela brzina gibanja čestica! Te različite brzine su vremenski stacionarne (čestice stalno mijenjaju brzinu i smjer). Kad sustav stoji npr. na 1473 K onda se unutra uspostavi stacionarno stanje čestica. Stacionarna je raspodjela ovisna o temperaturi i o vrsti čestica.

Raspodjela čestica po brzini (James Clark Maxwell (1860) i Ludwig Boltzmann 1868)

Maxwell-Boltzmanov zakon temelji se na nekoliko stvari:

ideji o energiji molekula koje zapošjedaju određene energetske razine – što je ta energetska razina viša manja je vjerojatnost da je broj takvih molekula velik – eksponencijalni pad vjerojatnosti,

molekule se gibaju određenim brzinom – statističko načelo

O brzini i raspodjeli brzina gibanja čestica mora se govoriti jer o tome ovisi brzina kemijske reakcije, a poznavajući brzinu zapravo imamo kontrolu nad

kemijskom reakcijom. Difuzija plina, viskoznost plina, toplinska vodljivost plina, sve te pojave i veličine ovise o brzini putovanja, gibanja čestica.

James Clark Maxwell i Ludwig Boltzmann postavljaju relaciju (M-B):

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{-\left(\frac{E_i - E_j}{kT}\right)} \quad \text{L. Boltzmann}$$

M-B relacija predstavlja odnos zaposjednutosti broja čestica na dvije energetske razine se smanjuje što je veća energija čestica

$$k = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \quad (k = R/N_A) \quad \text{Boltzmanova konstanta}$$

kT (RT)- intenzitet (energija) termičkog gibanja

U slučaju translacijskog gibanja mogu se izračunati brzine. Trebalo je odrediti koliko molekula u nekom plinu ima određenu brzinu!

Predodžba dolazi od Maxwella koji je zamislio da sve čestice u vremenu $t=0$ kreću iz nekog ishodišta i ovisno o njihovoj energiji, tj. brzini gibanja dospjet će do određenih udaljenosti od ishodišta. Dakle čestice se translacijski gibaju u svim pravcima pri čemu su zastupljene sve brzineu od 0 do ∞ . Pojedine komponente brzine u_x, u_y, u_z u smjeru koordinatnih osi uzimaju u tom slučaju vrijednosti od $-\infty$ do $+\infty$! Zamislimo zatim da je kretanje (translacijsko) samo uzduž osi x.

Koja je vjerojatnost da se komponenta brzine nađe u intervalu između (u_x , u_x+du_x) lijevo ili desno ? To ovisi o energiji?

Ta je vjerojatnost jednaka :

$$dW_x = \frac{dN_x}{N} = A \cdot e^{-\frac{1}{2} m u_x^2 / kT} du_x$$

gdje je $\frac{1}{2} m u_x^2$ - kinetička energija, kT toplinska energija, A konstanta do koje se dolazi integracijom desne strane jednadžbe

Zamislimo da plohu premještamo od $-\infty$ do $+\infty$!

$$\int_{-\infty}^{+\infty} A \cdot e^{-\frac{1}{2} \frac{m u_x^2}{kT}} du_x = 1$$

$$A = \frac{1}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2} \frac{m u_x^2}{kT}} du_x}$$

$$A = \sqrt{\frac{m}{2kT\pi}}$$

$$dW_x = \frac{dN_x}{N} = \sqrt{\frac{m}{2kT\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2} m u_x^2 / kT} du_x$$

Dakle udio čestica od ukupnog broja čestica da će se naći na jednoj plohi jednaka je upravo tom izrazu!

Podijelimo li gornju jednadžbu sa du_x dobit ćemo raspodjelu komponenti brzina koje su paralelne s nekom osi, u ovom slučaju s osi x!

$$\frac{dW_x}{du_x} = \frac{dN_x / N}{du_x} = \sqrt{\frac{m}{2kT\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2}mu_x^2 / kT} \quad \text{Jednodimenzijska}$$

raspodjela čestica

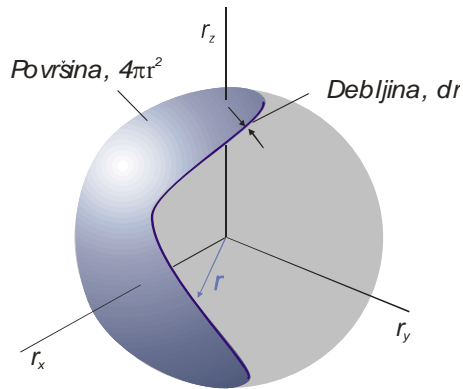
To moramo primijeniti na trodimenzionalni sustav!

$$dW = dW_x \cdot dW_y \cdot dW_z = \left(\frac{m}{2kT\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{1}{2}m(u_x^2 + u_y^2 + u_z^2) / kT} du_x du_y du_z$$

Vjerojatnost da će se jedna čestica naći unutar male kocke!

$$\frac{dN}{N} = dW$$

Čestice se kreću u raznim smjerovima i trebamo izračunati vjerojatnost da će se čestice jednakih brzina gibanja naći u ljusci (koja ima svoju debljinu) (slika) jednako udaljenoj od ishodišta pa uvodimo polarne koordinate.



Sl. Prikaz ljuske radijusa r ($r = (rx^2 + ry^2 + rz^2)^{1/2}$) i debljine dr u kojoj će se naći čestice jednakih brzina gibanja

$$\text{Volumen ljuske} = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr,$$

$$\text{rezultantna brzina: } u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$$

$$dW = \frac{dN}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2kT\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{1}{2}mu^2/kT} u^2 du$$

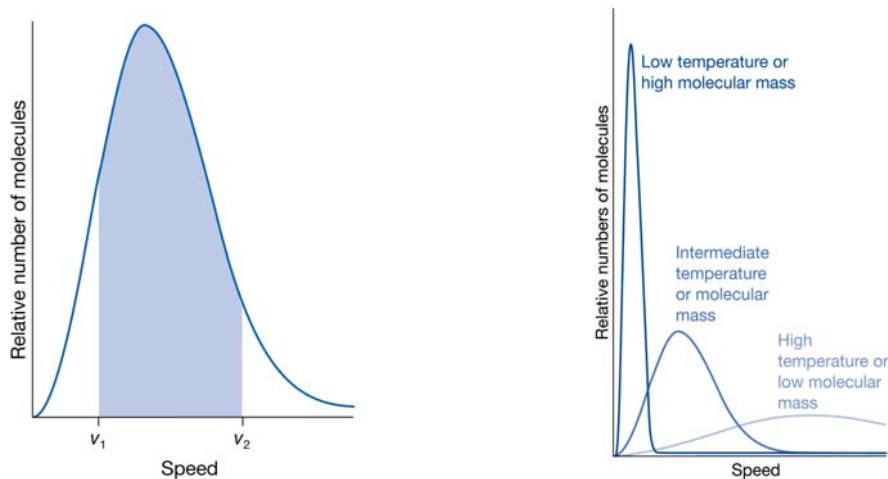
$$\frac{dN/N}{du} = 4\pi \left(\frac{m}{2kT\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{1}{2}mu^2/kT} u^2 du$$

Maxwell-Boltzmannov

zakon raspodjele

Vjerojatnost da će molekula imati brzinu u u području između brzina v_1 i v_2 izračuna se integracijom raspodjele između tih granica, integral je jednak površini ispod krivulje između granica v_1 i v_2 (osjenčano područje).

Zanimljivo je samo izvođenje jednadžbe i zanimljiva je naravno sama konačna jednadžba!



Sl. 4. M-B zakon: raspodjela brzina gibanja molekula s obzirom na temperaturu i molarnu masu. Najvjerojatnija prosječna brzina α , koja odgovara piku, tj. max krivulje povećava se s porastom temperature i smanjenjem molarne mase pri čemu istovremeno raspodjele postaju šire!

Asimetrična krivulja- strmiji porast nego pad funkcije, krivulja s maksimumom koja prikazuje udio čestica svake pojedine brzine, tj. koliko ima čestica u plinu s nekom određenom brzinom! Krivulja prikazuje da bržih čestica ima nešto više!

Ova krivulja, odnosno funkcija, odnosno Maxwell-Boltzmannov zakon ovisan je o temperaturi! Pomak prema višim brzinama pri višim temperaturama, opet ima maksimum i opet je asimetrična. Brzine čestica definirane su točnim udjelima za svaku pojedinu brzinu!

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \equiv \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad \text{jer je } k = R / N_A \quad \text{i} \quad N_A m = M$$

Budući da je ova krivulja asimetrična možemo izračunati nekoliko različitih prosječnih brzina!

1. Statistička prosječna brzina: $\bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \equiv \sqrt{\frac{3kT}{m}}$

Brzine kemijskih reakcija ovise upravo o toj statistički prosječnoj brzini

2. Najvjerojatnija prosječna brzina, α (ili u_1): $\alpha = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$

Tražimo maksimum krivulje, prvo jednadžbu deriviramo, a onda izjednačimo s 0.

3. Aritmetički prosječna brzina (ili aritmetički prosjek), v :

$$v = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} u dN = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

Ova je brzina odgovorna za sve površinske pojave (na dvodimenzionalnoj plohi), kao što je npr. adsorpcija.

Odnos tih brzina:

$$\bar{u} : v : \alpha = 1,00 : 0,92 : 0,82$$

Ostale veličine koje nam daje M-B. zakon:

1. Broj molekula koje se sudaraju sa stijenkom (ideja tlaka)

$$N_S = N \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}$$

2. Broj sudara jedne čestice (jedinke) u jedinici vremena

$$z_1 = \sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma^2 \cdot N \cdot v$$

gdje je v , aritmetička prosječna brzina, σ - efektivni promjer molekule, što je veći, molekula će se češće sudarati, N - broj svih molekula s kojima se ta molekula sudara (kao da se giba samo jedna molekula, a ostale, njih N miruje).

$$Z_1(300 \text{ K}, 1 \text{ bar}) = 10^{10} \text{ sudara/s} \quad \text{ako je } \sigma = 2r = 5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

3. Ukupni broj sudara svih molekula (jako velik broj zbog N^2)

$$z = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi \cdot \sigma^2 \cdot N^2 \cdot v$$

4. Srednji slobodni put molekule, dužina pravocrtnog gibanja molekule između dva sudara, vrlo male dužine, $\approx 10^{-7}$ m, a nakon toga molekula ponovno doživi sudar.

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \sigma^2 N}$$

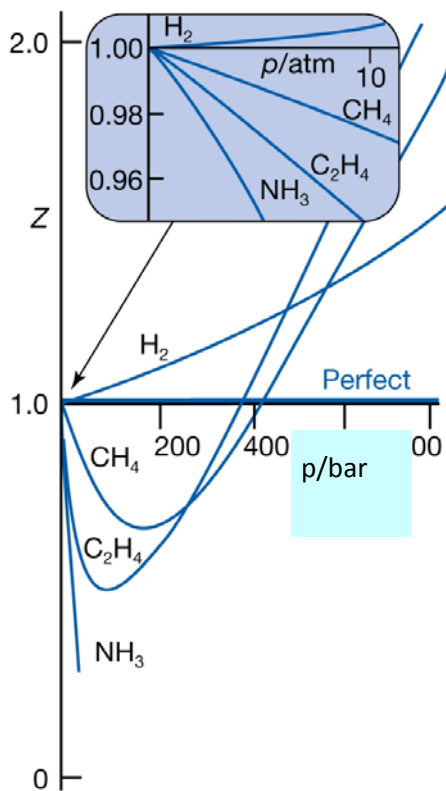
Budući da su dužine staza između pojedinih sudara različite, uzimamo srednji slobodni put. U vakuumu, $p = 10^{-6}$ bar $\bar{l} = 10$ cm, relativno velik put, gustoća je

vrlo mala! $z_1 = \sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma^2 \cdot N \cdot v$

Realni plinovi

Pitanje: Koja jednađba opisuje realne plinove?

Plin se ponaša idealno ako se može opisati jednađbom $pV = nRT$. Plinovi se ponašaju idealno uvjetima niskih tlakova i visokih temperatura. Ako napravimo kvocijent jednađbe stanja idealnog plina na način pV/nRT , pitanje je kako se taj kvocijent mijenja i što on znači? Plin se ponaša idealno kada je taj kvocijent jednak jedinici, kada je to pravac na osi x!



$$Z = \frac{V_m}{V_m^0} = \frac{V_m}{RT/p} = \frac{pV_m}{RT}$$

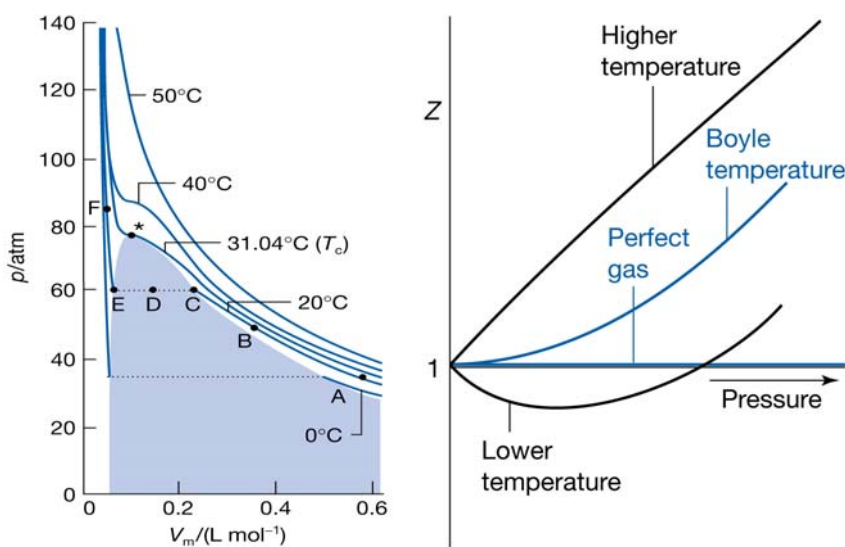
Sl.5. $Z=f(p)$

Iz slike 5 je vidljivo da NH_3 , C_2H_4 , CH_4 jako odstupaju od pravca. Taj kvocijent se zove faktor kompresije, Z plina koji predstavlja odnos njegovog molarnog volumena prema molarnom volumenu idealnog plina!

Iz prethodnog prikaza eksperimentalne ovisnosti faktora kompresije o tlaku za neke plinove zapaža se sljedeće:

- pri vrlo niskim tlakovima svi plinovi imaju $Z \approx 1$ i ponašaju se gotovo idealno!
- pri vrlo visokim tlakovima ($p > 400$ bar) svi plinovi imaju $Z > 1$, što znači da imaju veći molarni volumen od molarnog volumena idealnog plina, a to znači da dominiraju odbojne sile među česticama plina!
- pri srednjim tlakovima (do 400 bara), većina plinova ima $Z < 1$, što znači da privlačne sile smanjuju molarni volumen u odnosu na molarni volumen idealnog plina!

Virijalna jednadžba



Sl. 6. a) p - V_m dijagram za CO_2 , eksperimentalne izoterme, b) Boylova temperatura

(Boyle temperature Boylova temperatura, perfect gas- idealni plin, lower temperature- niske temperature, higher temperature- visoke temperature)

Pri visokim V_m i visokim temperaturama izoterme realnog plina CO_2 ne razlikuju se puno od izoterme idealnog plina. Male razlike sugeriraju da je jednačba stanja idealnog plina u stvari

1. član izraza:
$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots)$$

ili
$$pV_m = RT\left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots\right)$$

Virijalna jednačba stanja predstavlja red potencija recipročnog volumena odnosno red potencija tlaka! Pojam virijalni dolazi od lat. riječi *vir*, *viris* što znači sila, dakle virijalni koeficijenti B , C , D govore o silama međudjelovanja između čestica plina. Budući da virijalni koeficijenti ovise o temperaturi, postoji temperatura pri kojoj $Z \rightarrow 1$ s nagibom 0 pri niskim tlakovima ili pri visokim molarnim volumenima. Pri toj temperaturi, koja je nazvana Boylova temperatura, T_B , svojstva realnog plina koincidiraju sa svojstvima idealnog plina kada $p \rightarrow 0$! Boylova temperatura je najniža temperatura iznad koje se ne pojavljuje minimum krivulje na pV - p dijagramu!

Realni plinovi su u području manjih tlakova ispod Boylove temperature kompresibilniji od idealnog plina, a u području viših tlakova manje kompresibilni!

Za CO₂: $T_B=714,8$ K, He: $T_B=22,4$ K

Modifikacija jednadžbe stanja idealnog plina

Do danas nije pronađena univerzalna jednadžba koja bi vrijedila za sve plinove pri svim p, T i V_m ! Postoji 100-tinjak modifikacija za različite plinove pri različitim tlakovima i čak pri različitim temperaturama. Empirijski pristupom na bazi eksperimentalnih podataka modificirana je jednadžba stanja idealnog plina. Najjednostavnija modifikacija je napravljena preko spomenutog koeficijenta (faktora) kompresije koji govori o tome da su plinovi do nekog tlaka lakše, a nakon nekog tlaka teže kompresibilni!

Postoje literaturni, tablični podaci za faktor kompresije za svaki plin $Z= PV_m/RT$, a mogu se dobiti i grafički kao funkcija reduciranog tlaka i temperature $Z=f(p_r, T_r)$!

Drugu modifikaciju je postavio Clausius preko spomenute virijalne jednadžbe!

Van der Waalsova jednadžba stanja (1873.)

Van der Waals je pokušao definirati privlačenja između molekula plina i definirati jednadžbu! Polazeći od ideje da je masa i volumen čestica idealnog plina zanemarljiva u odnosu na volumen u kojem se idealni plin nalazi, van der Waals ukazuje da **odstupanje od idealnosti započinje s kompresijom!**

Pri kompresiji ukupni volumen postaje manji pa se ukupni volumen čestica više ne može zanemariti - **ideja nezanemarljivosti volumena čestica!**

S druge strane, kod približavanja čestica sve su jače međumolekulske sile pri čemu prilikom približavanja prvo djeluju privlačne sile, a kada se čestice jako približe odbojne sile nadvladaju privlačne sile- ideja privlačenja i odbijanja!

1. Korekcija volumena

Od volumena odbija se vlastiti volumen molekula plina $V_m - b$.

Konstanta b govori da se molarni volumen čestica plina zajedno s brojem čestica, N množi s 4 zato što pri kompresiji čestice dolaze blizu jedna drugoj pa u ukupni volumen čestica ulazi i volumen između stisnutih čestica: $b = 4 V_m N$

Slijedi da je nakon korekcije volumena tlak realnog plina jednak:

$$p = \frac{RT}{V_m - b}$$

2. Korekcija tlaka

Van der Waals je korigirao i tlak koji je odraz sudara čestica plina o stijenku, odnosno razmjena energije. Kada čestice međusobno nisu jako blizu već samo približene, između njih vladaju privlačne sile pa su sudari na stijenkama slabiji, odnosno sudari su manjeg intenziteta i manje frekvencije- realni tlak je zapravo niži nego u idealnom plinu!

Tlak ovisi o gustoći pa je v.d.Waals tlak smanjio za umnožak $a \cdot \rho^2$!

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - a\rho^2 \quad \rho = 1/V_m$$

$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$ 1. član na desnoj strani govori da odbijanje (odbojne v.d. Waalsove sile) povećava tlak, dok se s druge strane tlak smanjuje zbog privlačnih sila (2. član)!

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad \text{Van der Waalsova jednadžba stanja}$$

a , b –konstante karakteristične za svaki pojedini plin (tablice) i po tim je empirijskim konstantama ta jednadžba empirijska!

Konstante se mogu izračunati iz kritičnih parametara prema:

$$a = \frac{27R^2T_k^2}{64p_k}; \quad b = \frac{RT_k}{8p_k}; \quad b = \frac{V_{m,k}}{3}$$

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

$$pV_m + \frac{a}{V_m} - pb - \frac{ab}{V_m^2} = RT \quad / \cdot \frac{V_m^2}{p}$$

$$V_m^3 + \frac{aV_m}{p} - V_m^2b - \frac{ab}{p} - RTV_m^2 = 0$$

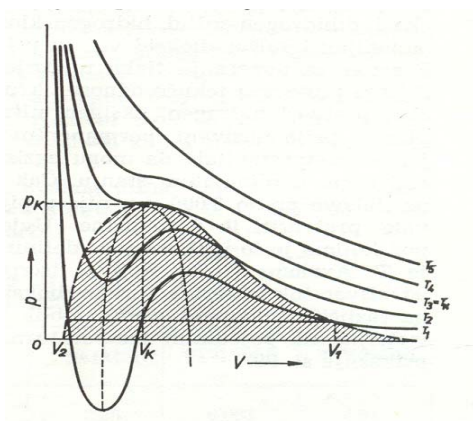
$$V_m^3 - V_m^2\left(b + \frac{RT}{p}\right) + V_m \frac{a}{p} - \frac{ab}{p} = 0$$

Van der Waalsova jednadžba je jednadžba 3. reda, ima 3 rješenja, tj, volumena, a grafički je dana slikom 7.

Ovisno o temperaturi dobiju se 2 različita tipa krivulja. Pri visokim temperaturama krivulje su oblika koji je približan idealnom ponašanju. Snižanjem temperature, ispod neke T , krivulje poprimaju oblik koji više nema fizikalne logike, pri istom tlaku moguća su prema v.d. Waalsu 3 različita volumena! Posebno je čudno područje gdje porastom volumena raste tlak! V.d. Waalsova jednadžba je zakazala.

Temperatura gdje počinje prijelaz jednog oblika v.d.Waalsovih krivulja u drugi nazvana je *kritičnom temperaturom*, T_k , ispod nje v.d. Waalsova jednadžba ne pokazuje dobro ponašanje realnih plinova, tj. ne vrijedi, dok iznad nje relativno dobro opisuje realni plin!

14 g. prije v. d. Waalsa, tj. 1859. Andrews je proučavao ukapljivanje (likvefakciju) plinova, a još prije njega je Farraday ukapljio mnoge plinove: CO_2 , NH_3 ; SO_2 , ali ne i npr. CO kompresijom pri visokim tlakovima.



Sl. 7. Grafički prikaz Van der Waalsove jednadžbe- izoterme pri različitim temperaturama: $T_5 > T_4 > T_3 = T_k > T_2 > T_1$

Andrews je pokazao da se svaki plin može ukapljiti, a to je moguće postići promjenom ne samo tlaka već i promjenom temperature! On je uspio ukapljiti CO₂ tek ispod 304 K (ispod 31,04° C)!

V.d.Waalsova krivulja ne vrijedi ispod T_k u području ukapljivanja, kojeg on nije pretpostavio, ali vrijedi iznad T_k te lijevo i desno od područja ukapljivanja!

Andrewsove krivulje likvefakcije za CO₂ prikazane slikom na slajdu 32 nalaze se ispod 304 K.

Iznad T_k nikakvim povećanjem tlaka nije moguće ukapljiti plin iako se plin ukapljuje kompresijom! Dakle za ukapljivanje plina je bitnija temperatura od tlaka!

T_k je za svaki plin drugačija, npr. za N₂ je $T_k=126$ K!

Kritične veličine

Osim kritičnom temperaturom, T_k , svaki je plin karakteriziran i kritičnim tlakom, p_k i kritičnim molarnim volumenom, $V_{m,k}$ - kritična točka!

Svaki plin karakterističan je po svojim kritičnim konstantama kao i konstantama a i b , a sve su one i teorijski važne!

Reducirana jednadžba stanja

Povezuje sve te veličine povežu. Konstante a i b iz v.d. Waalsove jednadžbe zamijenjene su kritičnim veličinama, što je matematički moguće!

Reducirana jednadžba stanja je jednostavnija jednadžba u kojoj nema specifičnih konstanti a i b za pojedine plinove, iako su tu kritične konstante T_k , p_k i $V_{m,k}$!

$$\left(p_r + \frac{3}{V_{m,r}^2}\right)(3V_{m,r} - 1) = 8T_r$$

$$p_r = \frac{p}{p_k}; \quad T_r = \frac{T}{T_k}; \quad V_{m,r} = \frac{V_m}{V_{m,k}}$$

Najjednostavnija jednadžba koja se mogla dobiti za realne plinove uz dva temeljna nedostatka: svi su nedostaci v. d. Waalsove jednadžbe ugrađeni u nju i ne vrijedi u području ukapljivanja (ne može se za neki plin, npr. metan računati u tom području).

Realne plinove najbolje je opisati empirijskim jednadžbama!

Korespodentno stanje plinova

Pri istom reduciranom tlaku i reduciranoj temperaturi plinovi će imati isti reducirani volumen! Dva se plina mogu dovesti u korespodentno stanje pomoću reducirane jednadžbe!

Redlich-Kwongova jednadžba stanja

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0,5}V(V+b)}$$

$$a = \frac{0,4278R^2T_k^{2,5}}{p_k}$$

$$b = \frac{0,0867RT_k}{p_k}$$

Postoji stotinjak modificiranih jednadžbi stanja u koje su uvršteni pronađeni empirijski koeficijenti i kojima se opisuje realno stanje plinova! Neke od njih su po broju parametara gotovo apsurdne!

Realnim plinovima je zajedničko da njihovo ponašanje odstupa od idealnog ponašanja!

2. TERMODINAMIKA

Termodinamika zapravo znači tok topline. To je znanost o toplini i energiji, odnosno znanost koja se bavi pretvorbama energije. Termodinamika nije sasvim ni prirodna ni tehnička znanost. Dobar dio fizikalne kemije baziran je na temeljima termodinamike koja općenito zadire u sve prirodne i tehničke znanosti pa termodinamički pristup omogućava da se vidi što se događa sa sustavom i promjenama, pri čemu ne treba isključiti zanimanje za onim što se događa u sustavu između čestica, npr. prilikom kemijske reakcije.

Matematičkim jednadžbama opisuju se termodinamičke promjene, ali kvalitativno (ono što se događa) na mikroskopskoj razini se ne opisuju jednadžbama.

Otkrićem parnog stroja u 2. pol. 19. st. James Watt je pokazao pretvorbu i iskorištenje toplinske energije u mehanički rad! Polovicom 19. st. termodinamika postaje temeljna znanost o svim pretvorbama energije pa i kemijske te se postavljaju tri temeljna aksiomatska (prihvaćena) zakona.

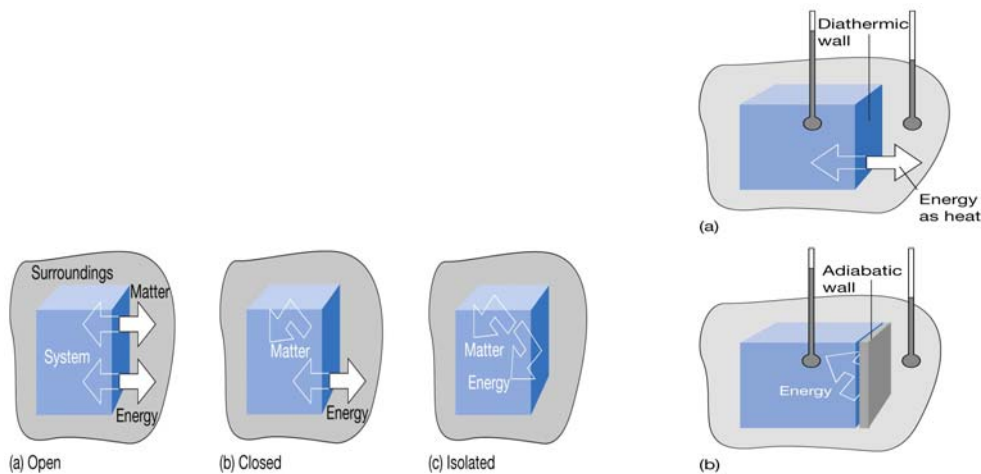
Za potrebe fizikalne kemije svemir ili svijet se dijeli na dva dijela - sustav i okolinu koja okružuje sustav!

Sustav je dio svijeta od posebnog interesa, npr. reakcijska posuda, motor, elektrokemijska ćelija, ili pak biološka stanica!

Okolina obuhvaća područje izvan sustava u kojem se može vršiti mjerenje.

Vrsta sustava ovisi o karakteristikama granice koja dijeli sustav od okoline:

otvoreni, zatvoreni i izolirani sustavi!



Sl. 8. A) Vrste sustava: a) otvoreni, b) zatvoreni, c) izolirani; B) dijatermički i adijabatski sustav

Kao što slika pokazuje otvoreni sustav omogućuje izmjenu energije i tvari između okoline i sustava, zatvoreni samo izmjenu energije, ali ne i tvari, dok izolirani sustavi ne dozvoljavaju izmjenu ni energije ni tvari.

Dijatermički sustav - granica sustava (npr. staklo ili čelik) dozvoljava prijenos energije u obliku topline, dok adijabatski sustavi ne dozvoljavaju prijenos energije u obliku topline!

Što se tiče energetske efekte između fizikalno kemijskog sustava i okoline, razlikujemo:

Egzotermne procese – procese koji oslobađaju energiju u obliku topline!

Endotermne procese - procese koji apsorbiraju energiju u obliku topline!

Rad, toplina, energija

Temeljno fizikalno svojstvo u termodinamici je **rad**. Rad je izvršen kada se neki objekt pokrenuo prema suprotstavljajućoj sili, npr. dizanje tereta ili ekspanzija plina koji gura klip prema van.

Energija sustava je njegova sposobnost ili kapacitet da vrši rad. Kada sustav vrši rad, energija mu se smanjuje i on može izvršiti manji rad nego na početku.

Eksperimenti su pokazali da se energija sustava ne mijenja samo s radom! Kada se energija sustava mijenja kao rezultat temperaturne razlike između sustava i njegove okoline, kaže se da je energija prenijeta kao **toplina!**

I zakon termodinamike

Nužan zakon, ali bez poznavanja II i III zakona nije moguće potpuno razumijevanje termodinamike! Sva tri zakona su temeljni zakoni koji definiraju veličine sustava. Rad i toplina su 2 temeljna oblika energije, ali sve što vrijedi za njihovu pretvorbu vrijedi i za sve druge pretvorbe energija. Pretvorbe energije događaju se u uređajima, aparatima, strojevima. Najjednostavniji mogući sustav je cilindar s klipom u kojem se nalazi materija, npr. idealni plin kojem se stanje definira jednadžbom $pV = nRT$ i koji može toplinu pretvoriti u mehanički rad!

Produkt $p \cdot V$ je dimenzijski zanimljiv jer ima **dimenziju energije!**

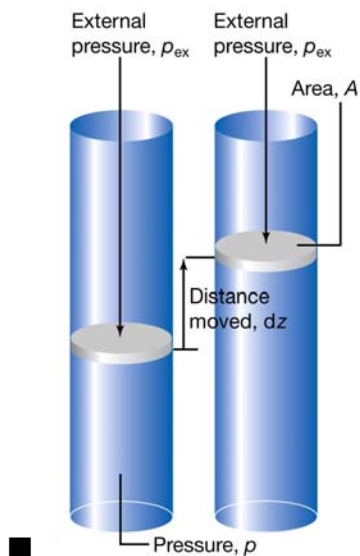
$$\text{Pa m}^3 = \text{N m}^{-2} \text{ m}^3 = \text{N m} = \text{kg m s}^{-2} \text{ m} = \text{kg m}^2 \text{ s}^{-2} = \text{J}!$$

Količinski je 1 J malo energije, npr. za 1 otkucaj ljudskog srca potreban je 1 J energije!

Prema tome produkt $pV = \text{energija}$!

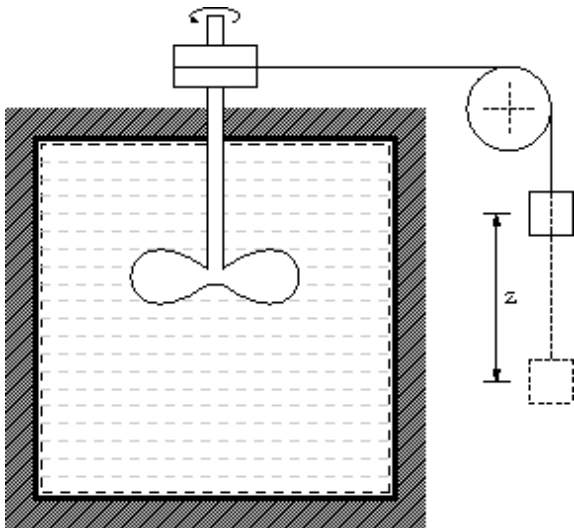
Moguće pretvorbe energije: električna energija \rightleftharpoons toplina \rightleftharpoons volumna energija
 \rightleftharpoons mehanički rad!

Kvaliteta pretvorbe ovisi o čitavu nizu karakteristika sustava, o oblicima energije, pri čemu su neki prijelazi lakši, a neki teži! Učin je uvijek bolji zdesna nalijevo, nego li obrnuto! Mnogo je teže toplinu pretvoriti u mehanički rad jer je toplina neusmjereno, a mehanički rad usmjereno gibanje



Sl. 9. Cilindar s klipom- pretvorba volumne energije u mehanički rad (p_{ex} -vanjski tlak, A -površina, dz - pomak klipa)

1842. Julius Robert MAYER, njemački fizičar formulirao princip očuvanja energije: energija se može pretvoriti iz jednog u drugi oblik energije - I zakon termodinamike. Engleski fizičar James Prescott **Joule**-1847/48. eksperimentalno dokazao 1. zakon termodinamike - vrtnjom je mješala je dobio toplinu.



Sl.10. Jouleov pokus

Neka su U_1 i U_2 – veličine stanja sustava koje govore o energetsom stanju sustava na njegovom početku i na kraju, a toplina, Q i rad, W veličine koje govore o energetsom putu, kako se došlo iz stanja 1 u stanje 2!

Unutarnja energija, U je ukupna energija sustava koja se sastoji od kinetičke i potencijalne energije molekula u sustavu! Oznakom ΔU se označava promjena unutarnje energije sustava kada se sustav mijenja iz početnog stanja 1 s unutarnjom energijom U_1 u konačno stanje 2 s unutarnjom energijom U_2 .

Prema tome: $\Delta U = U_2 - U_1$

$\Delta U = Q + W$ matematički izraz I zakona termodinamike!

Unutarnja energija je funkcija stanja u smislu da njezina vrijednost ovisi samo o trenutnom stanju sustava i neovisna je o tome na koji način je to stanje postignuto! Drugim riječima, unutarnja energija je funkcija svojstava koja određuju trenutno stanje sustava, promjena bilo koje varijable stanja, kao što je npr. tlak, rezultira promjenom unutarnje energije! Unutarnja energija je ekstenzivno svojstvo ili veličina, što znači da ovisi o količini tvari!

Dogovor predznaka: kemičari i kemijski termodinamičari promatraju razmjenu energije sa stanovišta sustava, sve što sustav dobije je pozitivno, a sve što sustav gubi, npr. rad, je negativno.

Rad - mehanički rad

Zamislimo cilindar s klipom u kojem se nalazi idealni plin! Dovođenjem topline Q čestice plina gibaju se brže, povećava im se kinetička energija, a sudari čestica plina s klipom površine A postaju intenzivniji te se klip pomakne za Δl !

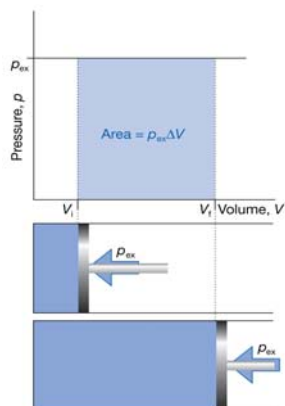
Rad je pri tom jednak: $W = -F \cdot \Delta l$

Da bi se klip pomaknuo on mora savladati vanjski tlak, p_{ext} .

Budući da je $F = p_{\text{ext}} \cdot A$

Slijedi: $W = -p_{\text{ext}} \cdot A \cdot \Delta l = -p_{\text{ext}} \cdot \Delta V$

$$W = -p_{\text{ext}} \cdot \Delta V$$



Sl.11. Mehanički rad

Koliki je iznos toga rada?

Do tog se podatka može doći mjerenjem vanjskih uvjeta, odnosno mjerenjem vanjskog tlaka!

1. pokus: cilindar s klipom smješten u okolinu koju možemo vakuumirati pa je p_{ext} varijabilan

$$p_{\text{ext.}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ N m}^{-2} \quad (p < 1 \text{ bar}); \quad T = 300 \text{ K}; \quad V_{\text{m},1} = 0,0246 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}, \quad V_{\text{m},2} = 0,0360 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}, \quad \Delta V_{\text{m}} = 0,0114 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$W = - 3 \cdot 10^{-4} \cdot 0,0114 = - 342 \text{ J mol}^{-1}.$$

2. pokus: vanjski tlak kojeg klip mora savladati prilikom pomicanja je nešto veći: $p_{\text{ext.}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ N m}^{-2}$

$$W = - 5 \cdot 10^{-4} \cdot 0,0114 = -570 \text{ J mol}^{-1}$$

Dobije se veći iznos rada, tj. plin je izgubio više energije!

3. pokus: $p_{\text{ext}} \cong p_{\text{int}}$. odnosno da je p_{int} samo malo veći, klip bi se beskonačno

sporo pomicao: $p_{\text{ext}} \cong p_{\text{int}} = p$

Zbog beskonačno male promjene tlaka klip će se pomicati beskonačno sporo,
povrativo, reverzibilno.

Diferencijalni oblik definicijske jednadžbe rada $W = -p\Delta V$ glasi.

$$\delta W = -p \cdot dV$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV$$

Za idealni plin: $p = \frac{RT}{V_m}$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V_m} \cdot dV = -RT \int_{V_1}^{V_2} d \ln V = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Rad pri izotermnoj ekspanziji

$$W = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} = 8,314 \cdot 300 \ln \frac{0,0360}{0,0246} = -950 \frac{J}{mol}$$

Dakle, što se plin pomiče sporije to je količina rada koji sustav predaje okolini
veća! **Reverzibilne ili povratne promjene daju najbolju pretvorbu energije
odnosno rezultiraju maksimalnim radom!**

Kada se neka kemijska reakcija događa beskonačno sporo, iskorištenje će biti maksimalno! Često se pojam "reverzibilnost" ili "povrativost" miješa s pojmom "povratno". Reverzibilnost ukazuje na beskonačno spori proces kod kojeg je moguć povratak natrag bez energetskih gubitaka ili posljedica! Reverzibilnost je termodinamička idealizacija, ali je veoma bitna sama ideja najbolje mogućnosti pretvorbe topline u rad!

Diferencijal dU

Uz veličinu stanja piše se pravi diferencijal, a delta δ pišemo uz veličine koje nisu veličine stanja: $dU = \delta Q + \delta W$

Unutarnja energija idealnog plina funkcija je volumena i temperature, a kako je to veličina stanja, njezina se promjena izražava totalnim diferencijalom:

$$U = f(V, T)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

Totalni diferencijal unutarnje energije se mijenja s diferencijalnom promjenom volumena i temperature!

2. Jouleov pokus: Izmjerio je $(\partial U/\partial V)_T dV$!

Joule je uronio dvije tikvice, međusobno spojene pipcem, u termostat, jedna je bila napunjena plinom pod relativno visokim tlakom od 25 bar, a drugu je vakuumirao te pustio da se sustav stabilizira!

Nakon toga je otvorio pipac, plin je ekspandirao u vakuum pri čemu se volumen značajno promijenio.

Temperatura se nije promijenila, što znači da se nije promijenila unutarnja energija, $dU=0$!

$$dU = 0$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = -\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad / \div dV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \frac{dT}{dV}$$

Joule je zapravo mjerio $(\partial U/\partial V)_T$!

Dakle, 1. parcijalni diferencijalni kvocijent $(\partial U/\partial V)_T = 0$!

To vrijedi samo za idealne plinove, dok je za realne plinove $(\partial U/\partial V)_T > 0$ ili $(\partial U/\partial V)_T < 0$.

$\Delta U = Q$ Dovedena toplina povećava unutarnju energiju, a odvedena smanjuje!

Količina topline koju treba dovesti sustavu da mu se poveća temperatura za 1 K naziva se **toplinski kapacitet!**

$$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V \equiv \left(\frac{dU}{dT}\right)_V = C_V \quad \text{Toplinski kapacitet pri konstantnom volumenu!}$$

$$dU = C_V dT \quad / \int$$

$$U_2 - U_1 = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

$$\Delta U_m = \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT \quad \text{Molarni toplinski kapacitet}$$

Poznavanjem $C_{V,m}$ (bilo čiste tvari ili svih tvari u sustavu), može se izračunati promjena unutarnje energije uz promjenu temperature! $C_{V,m}$ može biti fiksna veličina, ali može ovisiti i o temperaturi pa se onda opisuje jednadžbom temperature ovisnosti.

Osim izohornog sustava ($V = \text{konst.}$ i $C_{V,m}$) postoji i 2. vrsta sustava u kojem se može mijenjati volumen, a tlak je konstantan. Takav sustav također može razmjenjivati rad!

Termodinamičari uvode drugu veličinu stanja koja je nazvana **entalpija=sadržaj** energije i označava se s H .

Entalpija je veličina analogna unutarnjoj energiji, ali u uvjetima stalnog tlaka!

$$H = U + pV \quad \text{definicijska jednadžba entalpije.}$$

Ne govori se o entalpiji samoj za sebe, već o njezinoj promjeni!

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$$dH = \delta Q - pdV + pdV + Vdp$$

$$p = \text{konst.} \rightarrow Vdp = 0$$

$$dH = (\delta Q)_p$$

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$\text{ekspanzija : } dU = \delta Q - pdV$$

Entalpijska je promjena dana razmjenjenom toplinom pri konstantnom tlaku!

Ako se razmjenjuje toplina s okolinom doći će do promjene entalpije sustava!

$$\left(\frac{dH}{dT}\right)_p \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = C_p \quad \text{Toplinski kapacitet pri stalnom tlaku!}$$

$(\partial Q/\partial T)$ - kvocijent razmjenjene topline s promjenjenom temperaturom!

$$dH = C_p dT / \int$$
$$H_2 - H_1 = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

Entalpijska promjena pri razmjeni topline ili rada s okolinom!

Često se u sustavu nalazi 1 mol tvari pa se govori o promjeni molarne entalpije.

$$\Delta H_m = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT$$

Prema tome postoje dvije analogne vrste zatvorenih sustava:

Izohorni sustavi koji se opisuju veličinom stanja unutrašnje energije, U .

Izobarni sustavi koje definiramo s veličinom stanja entalpije, H .

Veza C_V i C_p

Iz prethodnih relacija slijedi da je $C_p > C_V$, ali pitanje je koliko veći?

To ovisi o agregatnom stanju tvari koja se nalazi u sustavu ali i o drugim karakteristikama!

Idealni plin. $C_{p,m} = C_{V,m} + R$

Za realni plin: $C_{p,m} - C_{V,m} \cong R!$

Tablica 1: Vrijednosti toplinskih kapaciteta

Tvar	$C_{V,m}/ J K^{-1} mol^{-1}$		$C_{p,m}/ J K^{-1} mol^{-1}$	
	<u>300 K</u>	<u>1500 K</u>	<u>300 K</u>	<u>1500 K</u>
Ar	12,47	12,47	20,78	20,78
<u>He</u>	<u>12,47</u>	<u>12,47</u>	<u>20,78</u>	<u>20,78</u>
H ₂	20,54	23,96	28,85	32,19
N ₂	20,79	26,54	29,10	32,19
O ₂	21,05	28,25	29,36	34,20
HCl	21,00	25,65	29,58	34,39
<u>Cl₂</u>	<u>25,44</u>	<u>29,71</u>	<u>34,07</u>	<u>34,91</u>
CO ₂	28,87	40,05	37,28	57,02
H ₂ O	25,15	38,67	33,63	45,98
NH ₃	27,20		35,56	67,33
CH ₄	27,24		35,87	
SO ₂	31,46		39,87	
<u>C₂H₂</u>	<u>35,98</u>		<u>43,93</u>	

Tablica 1(nastavak): Vrijednosti toplinskih kapaciteta

<u>Tvar</u>	<u>$C_{V,m}/\text{J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$</u>	<u>$C_{p,m}/\text{J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$</u>
Cdijamant	5,90	
B	13,97	
Si	20,71	
Al	23,85	
Cu	23,43	
<u>Bi</u>	<u>25,94</u>	
H ₂ O	75,31	
CH ₃ OH	77,82	
NaCl	49,92	
SiO ₂	44,43	
CaO	43,10	
<u>Al₂O₃</u>	<u>79,10</u>	

Najniže vrijednosti toplinskih kapaciteta imaju plinovi, a najviše kapljevine što ovisi o strukturi i agregatnom stanju!

Za kapljevine i čvrste tvari praktički je $C_{p,m} = C_{v,m}$ jer se C_p izvodi iz H , a C_v iz U , dok se R izvodi iz volumnog rada pV ; budući da su čvrste i kapljevite tvari nestlačive, za njih je umnožak $pV=0$!

Vrijednosti toplinskih kapaciteta nalaze se u termodinamičkim tablicama, a pomoću njih računaju se promjene unutarnje energije i entalpije sustava.

Jednoatomni plinovi:

Toplinski kapacitet ne ovisi o temperaturi, a $C_{p,m} > C_{v,m}$ za točno 8,314!

Ponašaju se kao idealni u skladu s onim što je rečeno za odnos $C_{p,m}$ i $C_{v,m}$ za idealne plinove.

Dvoatomni plinovi: svi imaju veći toplinski kapacitet kod obje temperature, a i između se međusobno malo razlikuju. Razlika $C_{p,m} - C_{v,m} \approx 8$, a kod viših temperatura i više od 8!

Višeatomni plinovi: (H_2O , NH_3 ,...), još veće razlike u brojčanim vrijednostima $C_{p,m}$ i $C_{v,m}$!

Kristali:

Fiksna struktura s točnim poretком atoma s mogućom oscilacijom u 3 smjera, ako temperature nisu prevelike.

$$C_{p,m} \cong C_{v,m} = 3R \cong 25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$C_{p,m}$ se s višom temperaturom približava vrijednosti od $26 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$: **Dulong-Petitovo** pravilo-atomski toplinski kapaciteti elemenata iznose $26 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pri višim temperaturama.

2.2. TERMOKEMIJA

Vrijednosti toplinskih kapaciteta gotovo svih tvari su tabelirane; $C_p=f(T)$ izuzev kod jednoatomnih plinova. Termokemija je dio fizikalne kemije gdje se računa promjena U ili H služeći se I. zakonom termodinamike. Cilj je termokemije izračunavanje topline tj. energetske promjene kemijske reakcije! Svaka tvar pri nekoj temperaturi i tlaku ima neku unutarnju energiju.

Ako vrijedi sasvim općenito da je $\Delta U = U_{\text{kon}} - U_{\text{poč}}$, onda za kemijsku reakciju gdje su na početku reaktanti, a na kraju produkti vrijedi:

$$\Delta U = \sum U_{\text{prod}} - \sum U_{\text{reakt}} \quad (V = \text{konst, izohorni sustav})$$

Za reakciju koja se provodi pri stalnom tlaku, $p=\text{konst}$ vrijedi:

$$\Delta H = \sum H_{\text{prod}} - \sum H_{\text{reakt}}$$

Razmjenjena energija sa okolinom u obliku topline!

Ta razlika može biti ≥ 0 !

$$\Delta U \geq 0 \text{ i } \Delta H \geq 0 !$$

$\Delta U < 0$, analogno $\Delta H < 0$ – **egzotermne reakcije**: sustav daje toplinu okolini i time gubi energiju

$\Delta U > 0$, analogno $\Delta H > 0$ – **endotermne reakcije**: sustav uzima, dobiva energiju iz okoline!

Mjerenje i izračunavanje egzotermnih i endotermnih promjena

Promjena unutarnje energije i entalpijska promjena međusobno su povezane

definicijska jednadžba: $H = U + pV$

Stvarna jednadžba kojom se računa promjena:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

Volumni rad se uzima u obzir samo kod plinova, a kod kapljevina i za čvrsto stanje $\Delta V \cong 0$ pa je $\Delta H \cong \Delta U$.

Mjerenje toplinskih efekata pri kemijskim reakcijama izvode se u **kalorimetrima** koji mogu biti različite konstrukcijske izvedbe:

Izohorni kalorimetri-mjere promjenu ΔU i

Izobarni kalorimetri- mjere promjenu ΔH .

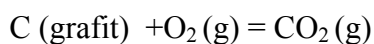
Zahtjevi koji se postavljaju kod kalorimetrijskih mjerenja:

1. Specijalizirani laboratoriji s dobro kalibriranim uređajima i prostorijama
2. Termodinamičari postavljaju stroge zahtjeve pri čemu reakcija mora zadovoljiti tri uvjeta, odnosno mora biti:
 - a) brza kako ne bi došlo do gubitka topline iz sustava u okolinu što se događa kod sporih reakcija,
 - b) potpuna što znači da reaktanti moraju izreagirati do kraja,

c) jednoznačna, tj. mora se znati što se točno događa, tj. mora se opisati jednom jednadžbom!

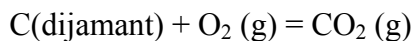
Kod mnogih reakcija ti uvjeti nisu zadovoljeni, a nekim reakcijama uopće se ne može izmjeriti toplinski učinak. Stoga je daleko važnije da se može izračunati toplinska promjena tijekom kemijske reakcije! Pri pisanju termokemijskih jednadžbi treba voditi računa da se uz svaku tvar napiše u kojem se agregatnom stanju nalazi pa termokemijske jednadžbe zapravo energetski kompletiraju stehiometrijske jednažbe!

Primjer: ugljik je čvrsta tvar koja se javlja u 2 modifikacije: grafit i dijamant, a to je važno za krajnji toplinski efekt!



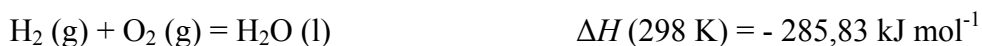
$$p = \text{konst} \quad \Delta H (298 \text{ K}) = - 393,51 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Egzotermna reakcija koja pri npr. 1000 K ima drugačiju vrijednost !



$$p = \text{konst} \quad \Delta H (298 \text{ K}) = - 395,40 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Malo egzotermniji proces, malo veća količina topline se razvije i odlazi u okolinu!



Prilikom nastajanja tekuće vode postoji i toplina kondenzacije vodene pare u kapljevitu vodu!

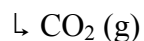
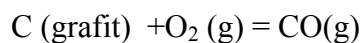
Ako se ΔH ili ΔU ne mjeri ili se ne može izmjeriti onda se te promjene računaju preko Hessovog stavka (I. termokemijski zakon) ili preko Kirchoffovog stavka (II. termokemijski zakon)

I. Hessov stavak

Izravna implikacija I. zakona termodinamike, toplinski učinak neke kemijske reakcije ovisi samo o početnom i konačnom stanju sustava, a ne i o putu kojim se iz početnog stanja dolazi u konačno stanje! Služi nam za neizravno dobivanje ΔH ! Svaka reakcija može se realizirati nizom reakcija kojima se dolazi iz željenih reaktanata u željene produkte!

Primjer:

$C(\text{grafit}) + 1/2 O_2(g) = CO(g)$ To se čak ne može ni izmjeriti jer prilikom izgaranja grafita s kisikom uvijek nastaje nešto i $CO_2(g)$



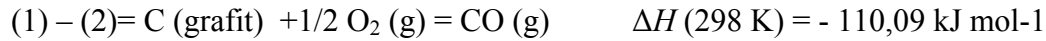
Dakle ova reakcija nije jednoznačna!!!

Mora se računati!





↳ jednoznačna reakcija



Na taj se način došlo do egzaktnog podatka koliko je ta reakcija konkretno egzotermna!

Reakcije kod kojih produkti nastaju iz čistih elemenata su reakcije nastajanja, a pripadajuće topline nastajanja su tabelirane i služe za računanje toplina svih ostalih reakcija - to su molarne topline nastajanja 1 mola spoja!

Apsolutne vrijednosti entalpija nisu poznate, tek približno!

Entalpije svih elemenata pri 298 K i 101 325 Pa jednake su nuli u onom agregatnom stanju u kojem se pri tim uvjetima pojavljuju!

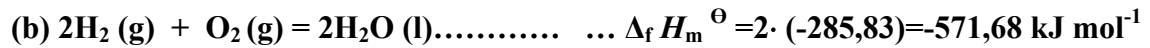
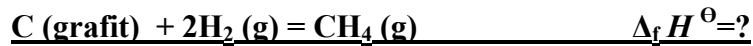
$\Delta_f H^\ominus$ odnosi se na standardni tlak od 101325 Pa

↳ (''formation'' - odnosi se i na T=298 K i na p pri formiranju iz elemenata)

Dogovoreno je da je i $\Delta H (\text{H}_3\text{O}^+) = 0!$

Primjer primjene Hessovog stavka: izračunavanje topline reakcije dobivanja metana koja se ne može realizirati.

Primjer:



Reakcija (b) nije molarna jer nastaju 2 mola spoja, a reakcija (c) nije entalpija stvaranja jer postoji više spojeva!

(a) + (b) – (c) daje traženu reakciju:



$$\Delta_f H_m^\Theta = -74,84 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Molarna (jer nastaje 1 mol) entalpija nastajanja pri standardnim uvjetima!

2. Termokemijski zakon- Kirchoffov stavak

Ovaj zakon govori o temperaturnoj promjeni entalpije, budući da su uvjeti pri kojima se mjere ili izračunavaju toplinski efekti vrlo važni.

Toplinski efekti jako ovise o temperaturi!

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \sum \left(\frac{\partial H_{prod}}{\partial T}\right)_p - \sum \left(\frac{\partial H_{reakt}}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \sum (C_p)_{prod} - \sum (C_p)_{reakt} = \Delta C_p$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$$

Temperaturni koeficijent entalpijske promjene jednak je ΔC_p i to je Kirchoffov stavak.

Za izohorne sustave vrijedi analogija: $(\partial \Delta U / \partial T)_V = \Delta C_V$

Ako sustav promatramo pri uvjetima $p = \text{konst}$, totalni diferencijal

$$d(\Delta H) = \Delta C_p dT$$

$$\int_{\Delta H_{T_1}}^{\Delta H_{T_2}} d(\Delta H) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{T_2} \Delta C_p dT$$

Integralni oblik Kirchoffovog zakona

Prvi član desne strane su standardne entalpije, ΔH_m^\ominus koje su tabelirane vrijednosti, a integral se rješava s obzirom na promatrani temperaturni interval, dakle postoje dva rješenja ovog integrala.

1. slučaj

Kada su toplinski kapaciteti pa onda i njihova razlika konstantni, a to je u slučaju kad temperaturni intervali nisu veliki, tj. kada je $T_2 - T_1 \cong 50$ K. U tom slučaju su toplinski kapaciteti konstantni, odnosno ne mijenjaju se s temperaturom ($C_{p,1}, C_{p,2}, C_{p,3} \cong \text{konst.}$). Početna temperatura je obično standardna temperatura, tj. 298 K. Slijedi da je rješenje integrala pri ovim uvjetima:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{298} + \Delta C_p \int_{298}^{T_2} dT$$
$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{298} + \Delta C_p (T_2 - 298)$$

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

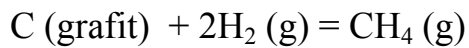
2. slučaj

Za slučajeve širokih temperaturnih intervala, što je češće, tj. kada je: $T_2 - 298 \geq 50$ K, toplinski sudionici kemijske reakcije ovise o temperaturi pa je i ΔC_p funkcija temperature ($C_{p,1}, C_{p,2}, C_{p,3} = f(T)$). Ta je funkcijska ovisnost toplinskih kapaciteta o temperaturi dana polinomom:

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

pri čemu su a, b i c numeričke vrijednosti, tj. konstante za pojedinu tvar te su dane tablično!

Primjer izračunavanja razlike toplinskih kapaciteta za reakciju stvaranja metana:



$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}$$

$$\Delta a = a(\text{CH}_4, \text{g}) - (a(\text{C}_{\text{graf}}) + 2a(\text{H}_2, \text{g}))$$

$$\Delta b = b(\text{CH}_4, \text{g}) - (b(\text{C}_{\text{graf}}) + 2b(\text{H}_2, \text{g}))$$

$$\Delta c = c(\text{CH}_4, \text{g}) - (c(\text{C}_{\text{graf}}) + 2c(\text{H}_2, \text{g}))$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H(298) + \int_{298}^{T_2} \Delta C_p dT$$

Određeni integral u koji se uvrštava promjena standardne molarne entalpije reakcije (pri 298 K!) te ΔC_p reakcije iz prethodnog izraza.

Međutim, ako nam početna temperatura nije standardna, onda treba riješiti integral neodređenom integracijom!

$$d(\Delta H) = \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_{T_2} = \int \Delta C_p dT + I$$

$$\Delta H_{T_2} = \int (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}) dT + I$$

$$\Delta H_{T_2} = \int \Delta a dT + \int \Delta bT dT + \int \Delta cT^{-2} dT + I$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 - \Delta cT^{-1} + I$$

Ovdje se ne zna integralna konstanta, a do nje se može doći tako da se u integralni izraz uvrsti temperatura od 298 K.

$$\Delta H(298) = \Delta a \cdot 298 + \frac{1}{2} \Delta b \cdot (298)^2 - \Delta c \cdot (298)^{-1} + I$$

Pri čemu su a , b i c tabelirane vrijednosti kao i $\Delta H(298)$.

Primjer:

$$\text{CH}_4 : C_p = 23,64 + 47,86 \cdot 10^{-3} T - 1,92 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$C_{\text{graf.}} : C_p = 16,86 + 4,77 \cdot 10^{-3} T - 8,54 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$\underline{\text{H}_2 : C_p = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T - 5,00 \cdot 10^4 T^{-2}}$$

$$\Delta a = a_{\text{CH}_4} - (a_{\text{Cgraf}} + 2a_{\text{H}_2}) = -47,48 ; \quad \Delta b = 36,57 \cdot 10^{-3} ; \quad \Delta c = 7,62 \cdot 10^5 ;$$

$$\Delta_f H_m^\ominus = -74,85 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Uvrštenjem ovih vrijednosti i izraza za entalpiju dobivamo vrijednost integralne konstante i konačni izraz za izračunavanje entalpijske promjene za reakciju dobivanja metana iz grafita i vodika pri nekoj određenoj temperaturi T_2 .

$$-74850 = -47,48 \cdot 298 + \frac{36,57}{2} 10^{-3} \cdot 298^2 - 7,62 \cdot 10^5 \cdot 298^{-1} + I$$

$$I = -59767 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_{T_2} = -47,48 \cdot T + \frac{36,57}{2} 10^{-3} \cdot T^2 - 7,62 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 59767$$

Adijabatski procesi

Adijabatski sustavi imaju praktičnu i teorijsku važnost. Radi se o zatvorenim sustavima u kojima nije dozvoljena razmjena materije s okolinom, a dozvoljena je razmjena energije, pri čemu se jedino toplina kao oblik energije ne može izmjenjivati! To su posebno izolirani sustavi u kojima je spriječena izmjena topline s okolinom, odnosno nastoji se da toplina ne izlazi iz sustava nekontrolirano!

Vrijede posebni zakoni za adijabatske sustave s obzirom na E , p , T , V !

$$\Delta U = Q + W$$

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$Q = 0 \rightarrow \delta Q = 0$$

$$dU = \delta W$$

Infinitezimalna promjena, tj. razmijenjena toplina jednaka je nuli, a promjena unutarnje energije jednaka je promjeni rada!

Za idealne plinove vrijedi:

$$dU = C_V dT$$

$$\delta W = -pdV \dots\dots\dots (-) \quad \textit{negativan rad - ekspanzija}$$

$$C_V dT = -pdV \dots\dots\dots p = \frac{nRT}{V} = \frac{RT}{V_m}$$

Uvrštenjem izraza za tlak idealnog plina:

$$C_{V,m} \cdot dT = -RT \frac{dV}{V_m} / : C_{V,m} \cdot T$$

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_{V,m}} \frac{dV}{V_m}$$

Razlika toplinskih kapaciteta pri konstantnom tlaku i konstantnom volumenu za idealne plinove jednaka je općoj plinskoj konstanti: $C_{p,m} - C_{V,m} = R$

$$\frac{dT}{T} = -\frac{C_{p,m} - C_{V,m}}{C_{V,m}} \frac{dV}{V_m}$$

$$\frac{dT}{T} = -(\kappa - 1) \frac{dV}{V_m} / \int$$

U izrazu se pojavljuje koeficijent koji je nazvan po Poissonu i koji je po definiciji

jednak: $\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \kappa$

Slijedi: $\int_{T_1}^{T_2} d \ln T = -(\kappa - 1) \int_{V_{m,1}}^{V_{m,2}} d \ln V_m$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = -(\kappa - 1) \ln \frac{V_{m,2}}{V_{m,1}}$$

Kako nije zgodno imati negativni predznak jednadžbu ćemo preurediti u oblik:

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = (\kappa - 1) \ln \frac{V_{m,1}}{V_{m,2}} / \text{anti ln}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_{m,1}}{V_{m,2}} \right)^{\kappa - 1}$$

$$T_2 \cdot V_{m,2}^{\kappa - 1} = T_1 \cdot V_{m,1}^{\kappa - 1}$$

Dolazimo do jednostavnog odnosa između T i V u slučaju adijabatskog procesa koji ovisi i o Poissonovom koeficijentu.

$$T \cdot V_m^{\kappa - 1} = \textit{konst.}$$

Odnos p i T

Prema Boylovom zakonu vrijedi: $\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2 V_{m,2}}{p_1 V_{m,1}}$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_{m,2}}{p_1 \cdot V_{m,1}} = \left(\frac{V_{m,1}}{V_{m,2}} \right)^{\kappa-1}$$

$$\left(\frac{V_{m,1}}{V_{m,2}} \right)^{\kappa-1} \cdot \frac{V_{m,1}}{V_{m,2}} = \left(\frac{V_{m,1}}{V_{m,2}} \right)^{\kappa-1+1} = \left(\frac{V_{m,1}}{V_{m,2}} \right)^{\kappa}$$

Slijedi: $\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_{m,1}}{V_{m,2}} \right)^{\kappa} \rightarrow p_1 \cdot V_{m,1}^{\kappa} = p_2 \cdot V_{m,2}^{\kappa}$

$$p \cdot V_m^{\kappa} = konst.$$

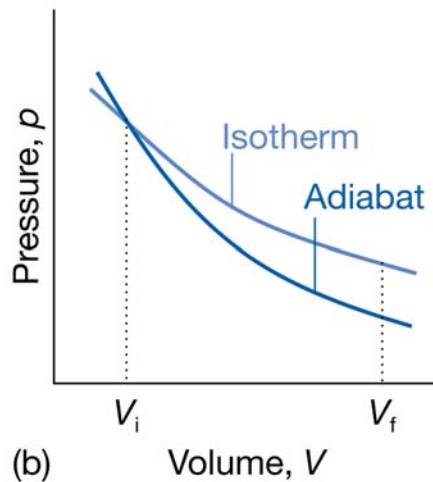
Uspoređujući ovisnost tlaka i volumena za adijabatsku promjenu s istom tom ovisnošću za izotermnu promjenu opisanu Boyle-Mariotteovim zakonom $pV=konst$, proizlazi da je razlika samo u Poissenovom koeficijentu!

$$\kappa = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} > 1! \dots \dots \dots (C_{p,m} = C_{V,m} + R)$$

Za jednoatomne plinove vrijedi: $\kappa = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{5/2R}{3/2R} \cong 1,67$

a za dvoatomne plinove Poissonov koeficijent glasi: $\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \kappa$

Grafički prikaz adijabate i izoterme



Sl. 12. Izotermni i adijabatski rad

Izoterma: $p \sim 1/V \rightarrow pV = \text{konst.}$, adijabata: $p \sim 1/V^\kappa \rightarrow pV^\kappa = \text{konst.}$

Budući je kod adijabatskih procesa $\kappa > 1$ adijabatska krivulja je strmija! Pri adijabatskoj ekspanziji plin se hladi, a vrijedi $dU = \delta W$! Površina ispod krivulje govori o radu!

Adijabatski rad je manji od izoternog rada što je u skladu s izvodom maksimalnog izoternog reverzibilnog rada:

$$\delta W = -pdV, \quad p = RT/V_m$$

$\delta W = -RTdV/V_m \rightarrow$ promjena rada, a iznos rada dobit će se integriranjem

Temperatura se pri adijabatskoj promjeni mijenja, plin se hladi pa T ide u integral!

$$W = -R \int_{T_1}^{T_2} T \frac{dV}{V_m}$$

T se mora izraziti preko volumena ili kvocijent volumena preko T :

$$W = -R \int_{T_1}^{T_2} T \left[-\frac{1}{\kappa - 1} \right] \frac{dT}{T}$$

$$W = \frac{R}{\kappa - 1} \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$T \cdot V_m^{\kappa - 1} = konst. / \ln$$

$$\ln T + (\kappa - 1) \ln V_m = \ln konst / d$$

$$\frac{dT}{T} + (\kappa - 1) \frac{dV}{V_m} = 0$$

$$\frac{dV}{V_m} = -\frac{1}{(\kappa - 1)} \frac{dT}{T}$$

$$W_{ad} = \frac{R}{\kappa - 1} (T_2 - T_1)$$

Iznos adijabatskog rada računa se iz razlika T , izgleda čudno zbog pozitivnog predznaka, a radi se o ekspanziji! No riječ je o prividu jer se iz grafa vidi da je $T_2 < T_1$ (tj. konačna temperatura T_2 pri adijabatskom radu je na drugoj izotermini niže temperature) pa je adijabatski rad pri ekspanziji negativan, kao što je i $W_{ad,komp} > 0$.

II ZAKON TERMODINAMIKE

Pretvorba mehaničkog rada u toplinu je relativno laka, dok je puno teža pretvorba topline u rad, tj. puno je manje iskorištenje - do ove spoznaje je došao J. Watt. Ako se plinu u cilindru s klipom dovodi toplina, plin se širi i vrši mehanički rad - to je najjednostavniji pretvornik energije! Dobiveni rad ovisi o

razlici tlaka idealnog plina u cilindru klipom p_{int} i vanjskog tlaka, p_{ekst} , koji treba savladati uslijed ekspanzije pri čemu se izvrši rad. Ako su vanjski i unutarnji tlakovi gotovo jednaki, klip se beskonačno sporo pomiče, "nema" trenja i sva se toplina pretvori u rad - dobije se maksimalni mogući rad pa govorimo o **povrativoj** ili **reverzibilnoj promjeni**! Međutim, tehnički nema smisla da se klip beskonačno sporo pomiče i da se na taj način dolazi do maksimalnog mogućeg rada, odnosno da se sva toplina pretvori u rad. Kada je vanjski tlak puno manji od unutarnjeg tlaka ($p_{\text{ekst}} \ll p_{\text{int}}$) klip se brzo pomiče te kažemo da dolazi do **ireverzibilne ili nepovrative promjene**, klip se **spontano** pomakne uslijed velike razlike tlakova! Obratno se događa kompresija! Ako je ekspanzija nepovrativa, onda kod kompresije nema dovoljno rada da se on pretvori u toplinu jer se uslijed trenja to izgubilo!

Čitav je niz primjera koje možemo naći promatranjem, npr. difuzija plina kod koje imamo spontano širenje plina, H_2S npr. brzo difundira u prostoru. Da bi se H_2S vratio u Kippov aparat u kojem se dobiva, mora se potrošiti energija ili rad. Dakle difuzija je spontani proces, a obratni proces vraćanja plina u aparat je nespontani proces! Nadalje, grijanje prostorija ($18\text{ }^\circ\text{C}$) s radijatorom ($60\text{ }^\circ\text{C}$), toplina prelazi s toplijeg tijela na hladniji sustav, no hladnije molekule se neće spontano približiti radijatoru. Korozija (hrđanje), koja je vrlo nezgodna pojava u kojoj stradaju metalne površine uslijed reakcije s kisikom ($2\text{Fe(s)} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow$

Fe_2O_3 (Fe_3O_4). Nije se primijetilo da hrđa sama od sebe otpusti kisik i da se tako dobije čisto željezo! Hrđa se mora ukloniti, a to nije jeftino!

Spontani procesi su oni koji nalikuju brzom putovanju klipa, nepovrativom gibanju klipa! Primjerice lopta koja pada, pri svakom sljedećem padu dio energije trenjem odlazi u tlo pa se lopta nakon nekog vremena više neće odbijati! Potencijalna energija je usmjerena prema dolje, a toplinska energija je kaotično gibanje energije, dispergirani oblik energije! Spontanost- energija se iz nekakvog usmjerenog gibanja pretvara u kaotičnu, u svim smjerovima usmjerenu energiju (lopta se neće dignuti sama od sebe). Karakteristika spontanih ili nepovrativih procesa je da se prisutna energija sustava pretvara u kaotičnu, a to je toplinska energija!

Prema tome, svu toplinu nije moguće kontrolirano usmjeriti i svu ju pretvoriti u rad!

Kako dugo ide spontani proces? Tako dugo dok se primjerice svuda ne uspostavi ista temperatura, dok se koncentracija plina ne izjednači u prostoru, dok se ne uspostavi ravnoteža, ono konačno stanje u kojem se zaustavlja spontani proces.

Pogledajmo što se događa s cilindrom s klipom koji je uronjen u termostat. U cilindru je kapljevina iznad koje se nalaze molekule plina, molekule kapljevine se gibaju različitim brzinama, brze molekule prelaze u paru, iznad kapljevine se uspostavi neki tlak para (manometar), spore molekule na faznoj granici će ući u kapljevinu - kondenzacija. Događaju se dva procesa suprotna po smjeru, a

jednaka po iznosu - broj molekula koje prelaze iz kapljevine u paru jednak je broju molekula koje iz pare prelaze u kapljevinu - ravnoteža! Ravnoteža je dinamička, to nije neko "mrtvo stanje", jedino pri O K nema gibanja! Tlak i temperatura (p, T) su varijable kojima se može utjecati na kvantitativni iznos procesa u jednom i u drugom smjeru, ali su ti procesi po iznosu međusobno jednaki!

Primjer: žarenje CaCO_3 pri 900 K : $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$

Na dnu peći je smjesa karbonata i vapna u ravnoteži, a iznad je plin CO_2 ! Na tu ravnotežu može se djelovati tlakom i temperaturom, ali to će uvijek ostati dinamička ravnoteža s dva procesa suprotna po smjeru, a jednaka po iznosu!

Vektori gibanja \rightleftharpoons , \updownarrow mogu biti veličinski promijenljivi, ali u stanju ravnoteže njihov iznos je relativno vrlo mali!

Kako jednadžbama razlikovati spontane od reverzibilnih procesa?

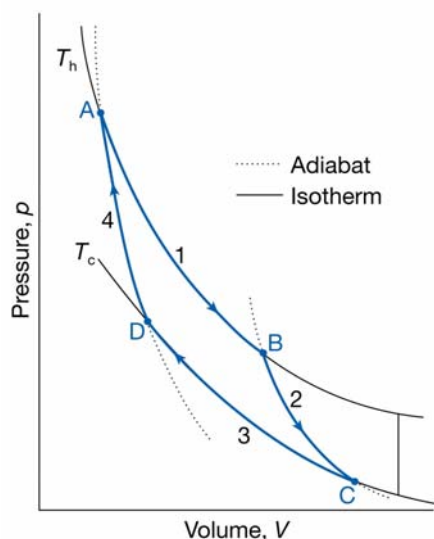
Ako promatramo mehaničku ravnotežu gibanja kuglice u zdjelastoj posudi, kuglica ima potencijalnu energiju (treća os) te se neće odmah zaustaviti već tek nakon određenog vremena kada će joj $E_p = 0$! Mikroskopski gledano, ona bi na dnu posude išla malo lijevo, malo desno (pri beskonačno maloj vrijednosti x i y) i bila bi u mehaničkoj ravnoteži.

Analogno se u termodinamičkoj ravnoteži traži neka energetska funkcija koja će biti funkcija tlaka, p i temperature, T i koja će definirati ravnotežno stanje i smjer procesa!

$$? = f(p, T)$$

Entalpija, H i unutarnja energija, U iz I. zakona termodinamike nisu dale odgovor na postavljeno pitanje! Trebala je neka druga funkcija stanja! 1824. CARNOT (napoleonski oficir) nakon što je poslije rata ostao bez posla, naišao je na Wattovu ideju kako što više topline pretvoriti u rad pa je zamislio toplinski stroj kojim bi objasnio maksimalnu moguću pretvorbu topline u rad. To je bila preteča II zakona termodinamike! Toplinski stroj je zamišljeni cilindar s klipom koji se može u određenim situacijama približiti toplinskim spremnicima različite temperature, a može se i odvojiti tako da nema kontakt sa spremnicima.

Dvije su Carnotove pretpostavke: u cilindru s klipom je **idealni plin**, i svi pomaci klipa dešavaju se na **povrativi (reverzibilni)** način što omogućava potpunu pretvorbu topline u rad, dakle nema trenja!



Sl. 13. Carnotov toplinski stroj (proces), $T_h \equiv T_t$ - temperatura toplijeg spremnika, $T_c \equiv T_h$ - temperatura hladnijeg spremnika

Carnotov toplinski stroj ima **4 faze** u odnosu na toplinske spremnike!

1. U početku je cilindar s klipom uz topliji spremnik, Q prelazi iz toplinskog spremnika u cilindar, plin ekspandira s volumena V_A na volumen V_B

Izotermni rad i toplina jednaki su:

$$W_t = -RT_t \ln \frac{V_B}{V_A} \qquad Q_t = RT_t \ln \frac{V_B}{V_A}$$

2. faza

Cilindar s klipom se odvoji od gornjeg (toplijeg) spremnika, ali se ne pridružuje još donjem ili hladnijem spremniku! Plin i dalje ekspandira, ali nema razmjene

topline, već samo rad. Događa se adijabatska ekspanzija karakteristična po negativom radu!

$$W_{ad,1} = \frac{R}{\kappa - 1} (T_h - T_t)$$

3. faza

Cilindar s klipom približi se hladnijem spremniku, kompresija zdesna na lijevo-izotermna kompresija! Plin se kompresijom grije i predaje toplinu spremniku!

$$W_h = RT_h \ln \frac{V_C}{V_D} \qquad Q_h = -RT_h \ln \frac{V_C}{V_D}$$

4. faza

Adijabatskom kompresijom cilindar s plinom odvoji se od spremnika, ovaj rad je pozitivan jer je konačno stanje $T_t > T_h$.

$$W_{ad,2} = \frac{R}{\kappa - 1} (T_t - T_h)$$

Dakle, najprije se dobije neki rad izotermnom i adijabatskom kompresijom, a nakon toga u suprotnom smjeru prvo se rad troši izotermno, a onda još malo i adijabatski.

Rezultat je neto dobivena energija!

$$\begin{aligned}
W_{tot} &= W_t + W_{ad,1} + W_h + W_{ad,2} = \\
&= -RT_t \ln \frac{V_B}{V_A} + \frac{R}{\kappa-1} (T_h - T_t) + RT_h \ln \frac{V_C}{V_D} + \frac{R}{\kappa-1} (T_t - T_h) = \\
&= -R \left(T_t \ln \frac{V_B}{V_A} + T_h \ln \frac{V_D}{V_C} \right)
\end{aligned}$$

Koliko se rada dobilo toliko se topline potrošilo!

$$\begin{aligned}
Q_{tot} &= Q_t + Q_h = \\
&= RT_t \ln \frac{V_B}{V_A} + RT_h \ln \frac{V_D}{V_C} = \\
&= R \left(T_t \ln \frac{V_B}{V_A} + T_h \ln \frac{V_D}{V_C} \right)
\end{aligned}$$

Koliki je bio korisni efekt - dobiveni rad u odnosu na utrošenu energiju (toplinu)?

$$\eta = \frac{|W_{uk}|}{|Q_t|} = \frac{R \left(T_t \ln \frac{V_B}{V_A} + T_h \ln \frac{V_D}{V_C} \right)}{R \left(T_t \ln \frac{V_B}{V_A} \right)}$$

Za adijabatske promjene u 2. i 4. fazi vrijedi:

$$T_t V_B^{\kappa-1} = T_h V_C^{\kappa-1} \dots\dots(1)$$

$$T_t V_A^{\kappa-1} = T_h V_D^{\kappa-1} \dots\dots(2)$$

$$(1) : (2) \Rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

Korisni efekt idealiziranog Carnotovog stroja ovisi samo o temperaturi toplinskih spremnika!

$$\eta = \frac{R \left(T_t \ln \frac{V_B}{V_A} + T_h \ln \frac{V_B}{V_A} \right)}{R \left(T_t \ln \frac{V_B}{V_A} \right)} = \frac{T_t - T_h}{T_t}$$

4 su ključna Carnotova zaključka:

1. Da bi ovakav idealni stroj trajno pretvarao toplinu u rad na reverzibilan način, ciklusi se moraju periodički ponavljati,
2. Bilanca pretvorne topline u rad bit će pozitivna samo ako se ide iz toplijeg u hladniji spremnik. Ako je razlika topline toplinskih spremnika mala, dobije se mali iznos neto rada, a ako je $T_t = T_h$ rada uopće neće biti,
3. Ako se hladniji spremnik nalazi pri apsolutnoj nuli, $T_h = 0$ K, tada će iskorištenje biti maksimalno, $\eta = 1$! To nije moguće jer se apsolutna temperatura od 0 K ne može postići pri čemu se čestice uopće ne bi mogle gibati,
4. Carnotov princip - u svakom slučaju tek se dio topline koji je doveden u stroj može pretvoriti u rad, a drugi dio topline izlazi iz stroja!

Čak se ni u idealnim uvjetima, reverzibilnim, beskonačno sporim gibanjem s idealnim plinom ne može sva toplina pretvoriti u rad jer je apsolutna temperatura neostvariva, a trenje neizbježno! Thompson (lord Kelvin) prepoznaje u tome II zakon termodinamike i 33 godine kasnije Carnotov aksiom postaje zakon.

Korisni učinak stroja:

$$\eta = \frac{|W_{uk}|}{|Q_t|} = \frac{T_t - T_h}{T_t} = \frac{Q_t + Q_h}{Q_t}$$

Q_t je dovedena toplina. Tek dio topline se može pretvoriti u rad, a drugi dio je izveden iz stroja u hladniji toplinski spremnik. Pretvorba jednog dijela topline u rad uvijek je vezana s istodobnim prelaskom drugog dijela topline s više na nižu temperaturu. Iz toga izravno proizlazi II zakon termodinamike koji se prema Thompsonu (Kelvinu) definira na sljedeći način: **nemoguće je izmisliti stroj koji će konačnim procesom svu toplinu preuzetu iz toplinskog spremnika pretvoriti u rad, a da pri tom ne dođe do drugih efekata!**

Interesantnije su realne (a ne idealne) situacije, odnosno spontani procesi koji se ne događaju na beskonačno spor način- plin koji će brzo ekspanzirati, što znači da će doći i do trenja, pri čemu će jedan dio topline nekontrolirano izaći iz stroja- ireverzibilna brza promjena. Kada se tako provede jedan ciklus Carnotova procesa, dobije se manji iznos rada; ako se želi ići obratnim smjerom (iz stanja D u stanje A, vidi graf), bit će premalo rada da se vrati u početno stanje zbog nekontroliranog gubitka topline trenjem! Dakle kod ireverzibilnih promjena iskorištenje η je još manje nego kod Carnotovog procesa jer se ni tamo ne može postići max η !

II. zakon termodinamike je temeljni zakon prirode koji kaže da nije sva energija iskoristiva iako je u principu pretvorljiva! Postoje i druge definicije ovog zakona:

Robert Clausius kaže da je nemoguće napraviti stroj koji će kružnim procesom bez ikakvih drugih efekata prevesti toplinu iz hladnijeg u topliji spremnik!
 Ludwig Boltzmann smatra da svaki proces u prirodi teži iz stanja manje vjerojatnosti u stanje veće vjerojatnosti!

Beskonačno spor procesi u prirodi praktički ne postoje, u strojevima, procesima, reakcijama postoji konačnost događanja! Veličina stanja koja govori o tome da li se neka pretvorba dogodila na spontani (ireverzibilni) način ili na reverzibilni (nespontani) način proizlazi iz sljedećeg izvoda!

Dio topline izveden iz stroja: $1 - \eta$

$$\frac{T_t - T_t + T_h}{T_t} = \frac{Q_t - Q_t - Q_h}{Q_t}$$

$$\frac{T_h}{T_t} = -\frac{Q_h}{Q_t}$$

$$\frac{Q_t}{T_t} = -\frac{Q_h}{T_h}$$

$$\frac{Q_t}{T_t} + \frac{Q_h}{T_h} = 0$$

Vrlo važna relacija koja dakako vrijedi za Carnotov proces s 4 faze gdje se u samo dvije razmjenjuje toplina

Za reverzibilne faze u Carnotovu stroju vrijedi:

$$\sum \frac{Q}{T} = 0$$

Ako se zamisli stroj s n faza od kojih su sve reverzibilne, onda se prethodna

jednadžba može napisati kao: $\sum \frac{Q_{rev}}{T} = 0$

Razmjena topline za kružni proces: $\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$

Kvocijent topline i pripadne temperature prvo se zvao reducirana toplina! Taj je kvocijent bio toliko važan da je zaslužio i dobio posebno ime **entropija**, a znači mijenjati se, smjerati i govori na koji se način mijenja, razmjenjuje toplina, da li reverzibilno (povrativo) ili ireverzibilno (nepovrativo, spontano)!

$$\sum dS = 0 \quad \text{ili} \quad \sum \oint dS = 0$$

Ukupna suma diferencijalne promjene topline jednaka je nuli za reverzibilno izvršene promjene!

Entropija registrira način promjene, odnosno govori da li se radi o: a) reverzibilnoj (povrativoj) promjeni, ili b) ireverzibilnoj=spontanoj (nepovrativoj) promjeni, tj. definira konačno stanje, odnosno ravnotežno stanje!

Budući da su reverzibilni procesi idealizacija i apstrakcija, kod kojih se zaustavlja prirodnost procesa, gotovo svi realni procesi su zapravo ireverzibilni, spontani i teže nekom konačnom stanju pri kojima entropijske promjene nisu jednake nuli!

Zamislamo da se u Carnotovom procesu jedna faza događa ireverzibilno, a ne beskonačno sporo, npr. ekspanzija plina je brza pri čemu nastaje trenje, (neka mala količina topline, q), a proces se želi voditi izotermno, mora se dovesti nešto manje topline da bi bilo izotermno!

$$Q_t' + q = Q_t, \quad Q_t' < Q_t$$

Prema tome:

$$\frac{Q_t'}{T_t} < -\frac{Q_h}{T_h}$$

$$\left(\frac{Q_t'}{T_t}\right)_{irev} + \left(\frac{Q_h}{T_h}\right)_{rev} < 0$$

Kada je u kružnom procesu barem jedna faza nepovrativa, tj. spontana (brza, ireverzibilna), suma entropija je tada manja od 0!

$$\text{Za bilo koji kružni proces: } \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{irev} + \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} < 0$$

Reverzibilni dio se može lako izračunati:

$$\int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} = \int_B^A dS_{rev} = S_A - S_B$$

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{irev} + S_A - S_B < 0$$

$$S_B - S_A > \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{irev}$$

Jednadžba koja omogućava definiranje ireverzibilnog

procesa, tj. razmjene topline na spontani način.

U **izoliranim sustavima** nema razmjene energije (ni materije) s okolinom pa je $\delta Q = 0$!

$$S_B - S_A > 0 \rightarrow S_B > S_A$$

Za izolirani sustav entropija u konačnom stanju bit će veća od entropije u početnom stanju!

Kada se u izoliranom sustavima događaju spontani procesi, onda entropija raste i to tako dugo dok proces ide i ne uspostavi se ravnoteža. U ravnoteži entropija u izoliranom sustavu postiže svoju maksimalnu vrijednost, S pokazuje gdje se proces nalazi s obzirom na ravnotežu!

U spontanom procesu S uvijek raste, osim u maksimumu kada je izolirani sustav u ravnoteži! Jedini je problem što izoliranih sustava u prirodi ima vrlo malo!

Primjer reaktora s pregradom u kojem su plinovi H_2 i Br_2 i gdje je lako izračunati entropiju, ako se pregrada makne, doći će do reakcije plinova: $H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2HBr$, a smjesa tih plinova imat će veću entropiju nego što su je imali reaktanti!

Reakcije se obično provode u **zatvorenim sustavima** u kojima je moguća izmjena topline s okolinom, pa dolazi do toplinske promjene! Za zatvorene sustave entropija ne može izravno poslužiti za definiranje ravnotežnog stanja u kojem nema više promjena u sastavu neke reakcijske smjese, budući su reakcije s lijeva na desno i s desna na lijevo iste, količinski vrlo male! Entropija, S kao

termodinamička veličina, tj. veličina stanja definira vjerojatnost nekog stanja, ravnotežno stanje je najvjerojatnije stanje!

U zatvorenom sustavu postoje dvije težnje:

1. da se dođe u stanje minimalne energije (ΔU_{\min} ili ΔH_{\min})
2. istovremeno se nastoji postići maksimalna vrijednost entropije, tj. da se dođe u stanje ravnoteže!

Stoga je potrebna kompromisna veličina kako bi se mogla opisati spontanost ireverzibilnih promjena!

Zamislimo zatvoreni sustav (1) koji se nalazi većem izoliranom sustavu (2) te analizirajmo što će se dogoditi ako sustav 2 preda količinu topline malom zatvorenom sustavu, odnosno kada se razmijeni toplina.

Ukupna energija izoliranog sustava je konstantna pa je ukupna entropijska promjena jednaka 0!

$$dS_{\text{uk}} = 0!$$

Entropijska promjena razdjeljuje se na dva dijela. dS_0 i dS !

$$dS_{\text{uk}} = dS + dS_0 = 0$$

Ekspanzija plina opisuje se kao:

$$\begin{aligned}dU &= \delta Q - pdV \\ \delta Q &= dU + pdV\end{aligned}$$

Energija se može opisati unutarnjom energijom ili pak entalpijom pri čemu se češće rabi entalpija!

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$$dU = dH - pdV - Vdp$$

Izobarni sustav

$$\delta Q = dH - pdV - Vdp + pdV$$

$$\delta Q = dH - Vdp$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dH - Vdp}{T}$$

Ako sustav 2 preda količinu topline malom zatvorenom sustavu, entropija će mu se smanjiti, a malom će se povećati, dok će ukupna entropija izoliranog sustava ostati stalna!

$$dS_0 = -\frac{dH - Vdp}{T}$$

Ako je $p = \text{konst.}$, a već prije je rečeno da se radi o izotermnom procesu, slijedi:

$$TdS - dH = 0$$

Ova relacija vrijedi za zatvoreni sustav (2) koji se nalazi u jednom velikom izoliranom sustavu (1)!

$$d(TS) - dH = 0$$

$$d(TS - H) = 0$$

Razlika diferencijala jednaka je diferencijalu razlike! U zagradi se nalazi i promjena entropije i entalpije, dakle energetska i entropijska funkcija.

Zbog analogije s mehaničkom energijom uvodi se inverzna funkcija funkcije $(TS-H)$, a to je **funkcija $H - T \cdot S$** !

Ta funkcija $H - TS$ dobila je svoje ime prema Josiah Willard **Gibbs**-u (1839.-1903. New Haven, Connecticut, USA) **Gibbsova energija!**

$$G = H - TS$$

Gibbs je kemijsku termodinamiku znatno pojednostavio. Gibbsova energija sadrži energiju i entropiju (jednadžba sadrži u sebi temelje termodinamike I. i II. zakona), definira smjer procesa (spontanost) i konačno stanje (ravnotežno) **zatvorenih** sustava!

$T, p = konst.$

Definicijska jednadžba Gibbsove energije u diferencijalnom obliku glasi:

$$dG = dH - TdS - SdT$$

Pri uvjetima konstantne temperature izraz poprima oblik:

$$dG = dH - TdS$$

Konačne vrijednosti dobivaju se integriranjem gornjeg izraza i glase:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

U drugom članu je ugrađen II. zakon termodinamike.

Za neku kemijsku reakciju pišemo:

$$\Delta G = G_{kon} - G_{poč} \equiv$$
$$kem.reakcija \equiv \sum G_{prod} - \sum G_{reakt}$$

Gibbsova funkcija stanja ima 4 moguća imena:

1. Najčešće govorimo o *promjeni Gibbsove energije*,
2. *Termodinamički potencijal* pri izobarno izotermnim uvjetima,
3. *Slobodna entalpija* \equiv *promjena slobodne entalpije*,

(od entalpije H oduzimamo neki iznos TS , dakle to je iskoristivi dio energije nekog sustava,

Možemo pisati

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

↓ ↳ taj dio ne možemo iskoristiti (asocijacija

↓ Carnotov proces, $Q_t = W + Q_h$)

iskoristivi dio energije

(Svu energiju možemo iskoristiti kad je drugi član jednak 0, tj. pri apsolutnoj nuli, pri 0 K!)

4. Iskoristivi dio energije, ΔG se često zove *maksimalan rad*, *maksimalna moguća energija* koja se može dobiti nekim kemijskim procesom, pa i kemijskom reakcijom.

Za neko konačno stanje vrijedi:

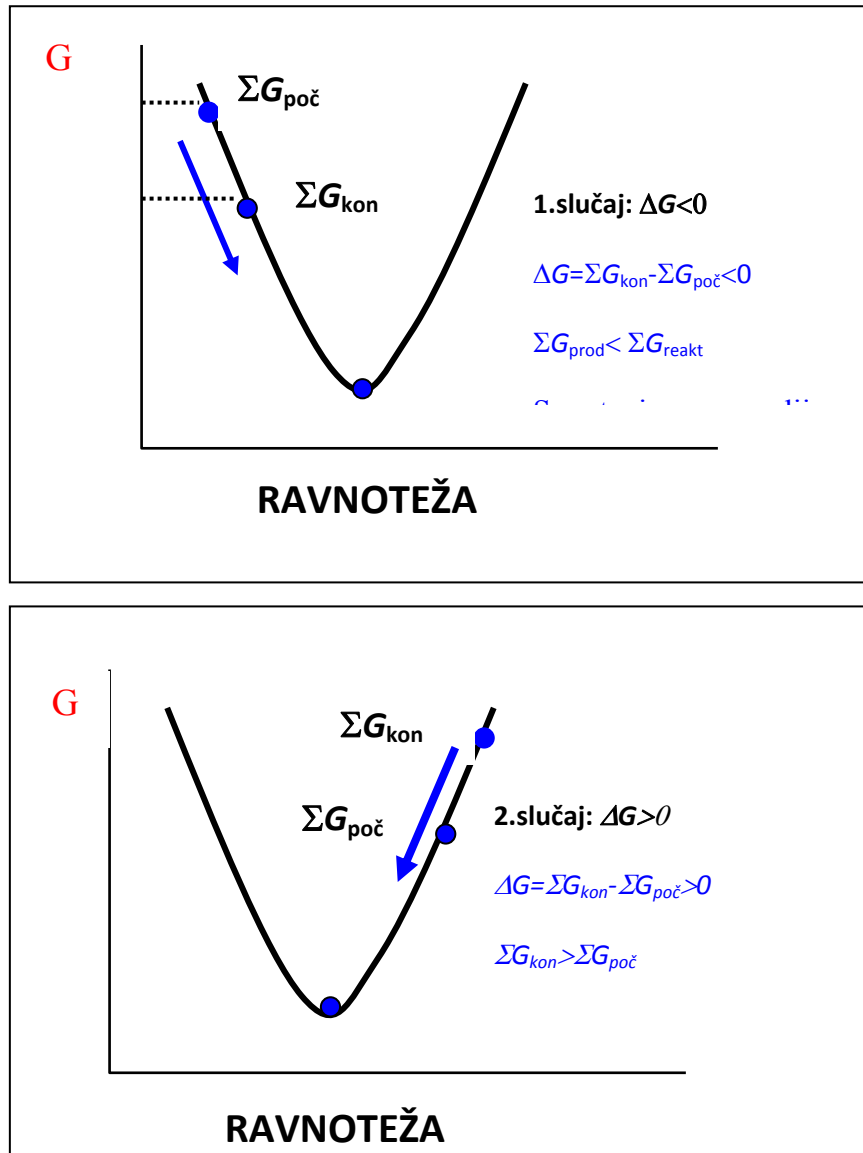
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G \equiv \sum G_{kon} - \sum G_{poč} \text{ ili } \Delta G \equiv \sum G_{prod} - \sum G_{reakt}$$

Uvjet ravnoteže zatvorenog sustava: $dG = 0$ ili $\Delta G = 0$!

Gibbsova energija tada ima minimalnu vrijednost!

Definiranje stanja ravnoteže i spontanosti procesa u zatvorenim sustavima



Sl. 14. Ravnoteža u zatvorenim sustavima definirana preko Gibbsove energije

3. slučaj: $\Delta G = 0$ tj. stanje ravnoteže

$$\Delta G = \Sigma G_{\text{kon}} - \Sigma G_{\text{poč}} = 0 \text{ ili } \Sigma G_{\text{kon}} = \Sigma G_{\text{poč}}$$

$$(\text{za reakciju } \Delta G = \Sigma G_{\text{prod}} - \Sigma G_{\text{reakt}} = 0)$$

Računanje entropije

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔH se računa prema Hess-u ili preko Kirchoffovog zakona.

Po definiciji je entropija je reducirana toplina:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dH - Vdp}{T}$$

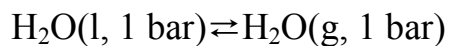
Na 3 načina se može riješiti ova diferencijalna jednačba, a konačni iznos entropije dobiti integriranjem:

1. p i $T = konst.$: najjednostavnije izračunavanje i vrijedi za fazne promjene- isparavanje, kondenzaciju, sublimaciju, taljenje

$$dS = \frac{dH}{T} / \int$$

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Primjer: fazni prijelaz vode iz kapljevitog u plinovito agregatno stanje



$$\Delta H (373,15 \text{ K}) = 40\,670 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta S = (40\,670/373,15) \approx 109 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

2. $p = konst$

$$dS = \frac{dH}{T} / \int$$

T je varijabilna veličina pa se prije integriranja mora dovesti u vezu promjena entalpije ΔH s promjenom temperature!

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p \rightarrow dH = C_p dT$$

$$dS = \frac{C_p dT}{T} = C_p d \ln T / \int$$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Izraz za izračunavanje promjene entropije pri konačne uvjete temperature T_1 i T_2

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p d \ln T \rightarrow C_p = a + bT - cT^{-2}$$

Za kemijsku reakciju: $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p d \ln T \rightarrow \Delta C_p = \Sigma(C_p)_{prod} - \Sigma(C_p)_{reakt.}$

3. slučaj, $T = konst.$

$$dS = \frac{dH - Vdp}{T} = \frac{dH}{T} - \frac{Vdp}{T} / \int$$

$$\int dS = \int \frac{dH}{T} - \int \frac{Vdp}{T}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} - \int \frac{Vdp}{T}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} - \int R \frac{dp}{p}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} - R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Potrebno je poznavati ovisnost volumena realnih plinova o tlaku, dok je za idealni plin: $V/T=R/p$

Volumen kapljevine i krutine ne ovisi značajno o tlaku, nestlačivi su!

3. zakon termodinamike

Što se događa s toplinskim kapacitetom, C_p kada se temperatura tvari snižava (sve do apsolutne nule)?

M. Planck, W. Nernst 1900.

Entropija svih savršenih (perfektnih) kristala pri 0 K jednaka je za sve tvari i iznosi 0!

$S_{1, T1} = 0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ **3. zakon termodinamike**

Riječ je o aksiomatskom zakonu, zakonu koji se ne može dokazati, ali nitko nije dokazao suprotno!

Do sada su se uvijek računale razlike termodinamičkih veličina, ΔU , ΔH , ΔG ! 3. zakon termodinamike daje jedinstvenu mogućnost da se ne računa razlika entropija već apsolutna vrijednost entropije kod bilo koje temperature uz uvjet

da se zna ovisnost C_p o T ! Apsolutne vrijednosti entropije za referentnu temperaturu (298 K) izračunate su na temelju danog izraza i tabelirane!

Vrijede za tvari koje ostaju čvrste pri 298 K (Fe, C, S, Al, Ca,...), ali ne i za Hg, O₂ itd. Iako je Hg pri 298 kapljevina, tu je još uključena promjena entropije pri taljenju! Za kisik treba uzeti u obzir taljenje i isparavanje, što povećava iznos entropije!

Općenito: za kapljevine:
$$S_{298} = \int_0^{T_t} C_{p,s} d \ln T + \frac{\Delta H_t}{T_t} + \int_{T_t}^{298} C_{p,l} d \ln T$$

Općenito za plinove: npr. za kisik:

$$S_{298} = \int_0^{T_t} C_{p,s} d \ln T + \frac{\Delta H_t}{T_t} + \int_{T_t}^{T_v} C_{p,l} d \ln T + \frac{\Delta H_i}{T_v} + \int_{T_v}^{298} C_{p,v} d \ln T$$

Primjer 1. Izračun apsolutne vrijednosti entropije klor metana, CH₃Cl:

Podaci: $p=1$ bar; 0-175,44 čvrsto agregatno stanje, $T_t=175,44$ K; 10-175,44 K; $\Delta H_t=6430,81$ J mol⁻¹; 175,44-248,94 K kapljevina, $T_v=248,94$ K, $\Delta H_i=21530,05$ J mol⁻¹

$C_{p,s}, C_{p,l}, C_{p,v}$	$\Delta S / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
1) 0-10 K; $C_p = a T^3$	0,314
2) zagrijavanje: 10-175,44K	76,94 (da bi se kristali raspali treba puno oscilacijske energije)
3. Taljenje: 6430,8/175,44	36,665
4. Grijanje: 175,44-248,94 K	26,104

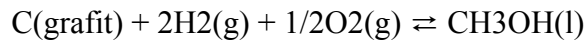
5. Isparavanje: 21530,05/248,94 86,507

6. Grijanje: 248,94-298 K 6,987

7. na 298 K CH₃Cl nije idealan plin 0,498

pa se uzima korekcija **$S(298\text{K}, \text{CH}_3\text{Cl})=234,069 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$**

Primjer 2. Kolika je promjena entropije pri nastajanju metanola iz elemenata (iako se ta reakcija praktički ne koristi za dobivanje metanola)?



$$\Delta S = \sum S(298, \text{prod}) - \sum S(298, \text{reakt})$$

$$= S(298, \text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) - [S(298, \text{C}, \text{grafit}) + 2S(298, \text{H}_2, \text{g}) + 1/2S(298, \text{O}_2, \text{g})]$$

$$= 126,775 - [5,690 + 2 \cdot 130,583 + 1/2 \cdot 205,016]$$

$$= - 242,589 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Predznak 'minus' proizlazi iz činjenice da reakcija polazi od plinova (od stanja većeg nereda) u kapljevito (uređenije) stanje!

Tablica 2: Vrijednosti entropije za neke tvari u čvrstom, kapljevom i plinovitom stanju pri 298 K

	$S/ \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
C(dijamant)	2,377
C(grafit)	5,690
S(rompski)	31,90
Fe(s)	27,20
Ag(s)	42,73
<u>NaCl(s)</u>	<u>72,40</u>
Hg(l)	76,08
H ₂ O(l)	69,92
CH ₃ OH(l)	126,78
C ₂ H ₅ OH(l)	160,68
<u>C₆H₆(l)</u>	<u>173,30</u>
CH ₃ Cl(g)	234,07
O ₂ (g)	205,02
H ₂ (g)	130,58-iznimka zbog jednostavne strukture!

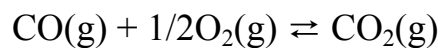
CO₂(g) 213,65

NH₃(g) 192,35

Gibbsova energija

Neke vrijednosti ΔG ne moraju se računati, za reakcije nastajanja dogovoreno je da je Gibbsova energija čistih elemenata jednaka nuli! Podaci za ΔG za reakcije nastajanja su tabelirane i označavaju se $\Delta_f G^\ominus$ i odnose se na temperaturu od 298 K i tlak od 101325 Pa! Prema tome termodinamičke tablice sadrže sljedeće veličine $\Delta_f H^\ominus$, S^\ominus , C_p , C_v ; $\Delta_f G^\ominus$ koje su nam potrebne za izračunanje toplinskih promjena kemijskih reakcija.

Primjer:



$$\Delta_f G^\ominus = \sum \Delta_f G^\ominus (\text{prod}) - \sum \Delta_f G^\ominus (\text{reakt})$$

$$= \Delta_f G^\ominus (\text{CO}_2, \text{g}) - [\Delta_f G^\ominus (\text{CO}, \text{g}) + 1/2 \Delta_f G^\ominus (\text{O}_2, \text{g})]$$

$$= -394\,360 - [-137\,170 + 1/2 \cdot 0]$$

$$\Delta_f G^\ominus = -257\,190 \text{ J mol}^{-1} \quad (\Delta_f H^\ominus = -282\,980 \text{ J mol}^{-1})$$

Kad se ne radi o standardnim uvjetima tada treba poznavati ovisnost Gibbsove energije o temperaturi i tlaku: $G = f(p, T)$

Totalni diferencijal gornje funkcije glasi:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT$$

Totalni diferencijal Gibbsove energije sastoji se od parcijalnih diferencijalnih kvocijentata - veličina koje se određuju empirijski, eksperimentalno! Međutim, ti parcijalni diferencijalni kvocijenti mogu se izvesti na temelju dosadašnjih znanja o veličinama stanja!

Na temelju definicija veličina stanja i njihovih diferencijalnih promjena:

$$G = H - TS \rightarrow dG = dH - TdS - SdT$$

$$H = U + pV \rightarrow dH = dU + pdV + Vdp$$

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \rightarrow \delta Q = TdS$$

$$\delta W = -pdV \rightarrow (\text{volumni rad pri ekspanziji})$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$dG = TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

dolazimo do definicijske jednadžbe:

$$dG = Vdp - SdT$$

koju treba prevesti u "korisni" oblik iz kojeg se može nešto izračunati!

$$1) T = \text{konst.} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

Ova ovisnost ovisi o agregatnom stanju materije

$$2) p = \text{konst.} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

Bez obzira na agregatno stanje jednako se računa za plinove, kapljevine i krutine!

Gibbs-Helmholtz-ova jednačba

$$G = H - TS$$

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

Ako se promatra promjena ΔG od konačnog do početnog stanja:

$$G_2 - G_1 = \Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad \text{i ovo je Gibbs-Helmholtzova jednačba!}$$

Ako se kvocijent $\Delta G/T$ derivira po temperaturi:

$$\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \equiv \frac{\partial(\Delta G \cdot T^{-1})}{\partial T} = \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_p T^{-1} + \Delta G \left(\frac{\partial T^{-1}}{\partial T} \right)_p = -\Delta S T^{-1} + \frac{\Delta G}{-T^2} =$$

$$= \frac{\Delta G - \Delta H}{T} T^{-1} - \frac{\Delta G}{T^2} = \frac{\Delta G - \Delta H}{T^2} - \frac{\Delta G}{T^2} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

$$\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \rightarrow \partial(\Delta G/T) = -\frac{\Delta H}{T^2} \partial T$$

Ako je $p=\text{konst.}$, mogu se pisati obični diferencijali:

$$d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{T^2} dT / \int$$

$$\Delta H(T) = \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 - \Delta cT^{-1} + I - \text{Kirchoffov zakon}$$

$$\frac{\Delta G}{T} = \int_{T_1}^{T_2} -\frac{\Delta H}{T^2} + I = -\frac{1}{T^2} \int (\Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 - \Delta cT^{-1} + I_1) dT + I_2$$

Dobila se jednostavna relacija za kvocijent $\Delta G/T$ za različite temperature u kojoj se pojavljuje I_1 -integracijska konstanta iz Kirchoffovog zakona te I_2 -još jedna integracijska konstanta jer se radi o neodređenom integralu! Ova se konstanta može lako izračunati pri $T=298 \text{ K}$, jer su vrijednosti ΔG poznate (tablice)!

Za čitavo temperaturno područje gdje vrijede konstante a, b, c za toplinske kapacitete može se izračunati kvocijent $\Delta G/T$!

Slučaj: $T=\text{konst.}$, p varijabilan

Promjenom tlaka mijenja se i volumen pa je drukčija ovisnost naročito za plinove!

$$dG = Vdp - SdT \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad dG = Vdp$$

1. kondenzirane faze (kapljevine i krutine), vrlo jednostavno integriranje

$$\int dG = \int Vdp$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = V(p_2 - p_1) = V \cdot \Delta p$$

Promjena Gibbsove energije proporcionalna je promjeni tlaka!

2. plinovi

Kompliciranije budući da se negdje zna ovisnost volumena o tlaku, a negdje baš i ne!

2a) idealni plinovi: najjednostavniji slučaj $V = \frac{RT}{p}$

$$dG = RT \frac{dp}{p} = RT d \ln p$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Promjena Gibbsove energije s promjenom tlaka kod idealnih plinova!

2b) Realni plinovi

Nema jedinstvene jednadžbe (preko 100)

Dakle, $V = f(p)$ za sve realne plinove, a u kemijskim reakcijama najčešće je riječ o realnim plinovima! Teško je stoga dobiti jednostavnu ovisnost ΔG o tlaku!

Gilbert N. Lewis lukavo je smislio da u jednadžbu za idealni plin umjesto tlaka uvede fugacitivnost plina!

$$dG = RT d \ln f$$

Fugacitivnost je veličina koju je on nazvao korigiranim tlakom! Kod idealnih plinova nema privlačenja, nema međudjelovanja, dok se kod realnih plinova čestice plina privlače ili odbijaju (ovisno o udaljenosti). U realnim plinovima tlak je korigiran zbog interakcija između čestica plina! Kakve su to interakcije koje se nalaze u fugacitivnosti?

$$dG = RTd \ln f \quad / \int \rightarrow \quad \Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{f_2}{f_1}$$

Ako se zna G_1 , onda se mora definirati i početna ili referentna fugacitivnost, f_1 .

Za definiciju referentne fugacitivnosti: što se više smanjuje tlak, plin će više ekspandirati pa se realni plin počinje ponašati idealno, fugacitivnost više nije korigirani tlak već tlak!

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1$$

Fugacitivnost postaje jednaka tlaku kod beskonačno malih tlakova!

Ako je $f/p \neq 1$! onda se radi o realnom plinu i uvodi se koeficijent fugacitivnosti, γ_f , koji je veza između fugacitivnosti i tlaka: $f = \gamma_f \cdot p$

SMJESE

Promjena Gibbsove energije za čiste tvari kada se istodobno mijenja p i T jednaka je: $dG = Vdp - SdT$

U kemijskim reakcijama najčešće imamo smjese reaktanata i produkata pa se postavlja pitanje da li su p i T jedine varijable o kojima ovisi G ?

$$G = f(p, T, \dots?)$$

Kod smjesa postoje još barem tri parametra ili varijable o kojima ovisi G , iako nisu uvijek prisutne:

1. Sastav sustava
2. Površinska energija
3. Električni naboj (u obliku iona), električne interakcije, sile!

Ovisnost Gibbsove energije o sastavu

Sustav koji ima nekoliko komponenata naziva se smjesa ili mješavina tvari! Smjesa je dakle sustav koji se sastoji od najmanje dvije različite molekularne vrste koji je s obzirom na kemijska i fizikalna svojstva homogen i čiji se sastav može mijenjati unutar nekih granica! Mješljivost kapljevitih smjesa može biti potpuna (neograničena), ograničena (npr. benzen- voda) i ona ovisi o prirodi komponenti, kao i o tlaku, p i temperaturi, T !

Otopina se definira kada je jedna komponenta u vrlo velikom suvišku (otapalo), dok je druga zastupljena u malim količinama (otopljena tvar!). Sastav otopina se može izraziti na različite načine: masenom koncentracijom, množinskom (molarnom) koncentracijom, molalitetom (broj molova otopljene tvari po masi otapala), i konačno i najčešće molarnim udjelom.

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + \dots} = \frac{n_A}{\sum n_i}$$
 Množinski udio komponente "A" u smjesi od i komponenata

Ipak kada je jedna komponenta zastupljena u vrlo malim količinama, to su onda vrlo mali brojevi pa se radije rabi molalitet!

$$m_B = \frac{n_B}{n_A \cdot M_A}$$
 gdje je A-otapalo, B-otopljena tvar.

To je potrebno da bi se izrazilo na koji način ovisi G o sastavu! Sve termodinamičke veličine: H , U , S , G , V ovise o sastavu smjese.

Razrjeđivanjem sulfatne kiseline s vodom nastaje smjesa s dvije molekulske vrste, ona se zagrijava pri razrjeđenju, egzotermni proces koji se opisuje promjenom entalpije s negativnim predznakom; to je neidealna smjesa jer dolazi do promjene termodinamičke veličine (ovdje H)! Pri razrjeđenju koncentrirane H_2SO_4 mijenja se i volumen; npr. $1 \text{ dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ (konc.) + $1 \text{ dm}^3 \text{ H}_2\text{O} = 1,892 \text{ dm}^3$ otopine- smanjio se volumen smjese i to je dokaz da se radi o neidealnoj

smjesi. Naime došlo je do stezanja molekula u smjesi pa one sada trebaju manje prostora nego kad su odvojene!

Idealne smjese

Primjer idealne smjese je otopina metanola i etanola ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) ili benzena i diklor metana ($\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$) kod kojih se miješanjem ne mijenja niti V niti dolazi do promjene topline. Na temelju kinetičko molekularne teorije može se reći: ako pri miješanju dviju komponenti privlačne sile između molekula u nastaloj smjesi ostaju približno iste onima kada su te komponente odvojene, onda nastaje idealna otopina!

Ako se mijenja V , H , U i S onda se mijenja i G pa je G funkcija sastava, tj. ovisi o koncentraciji komponenata. Kada se pomiješa 1 mol H_2SO_4 i 1 mol H_2O ili 1 mol H_2SO_4 i 10 mol H_2O rezultat miješanja neće biti isti, odnosno promjena Gibbsove energije će biti različita! Potrebna je jednadžba koja će pokazati promjenu Gibbsove energije s promjenom sastava!

Sva svojstva smjesa podijeljena su na 2 grupe:

1. **Ekstenzivna svojstva:** proporcionalna količini tvari, pri nastanku smjese treba zbrajati doprinose pojedinih komponenata: m , V , H , S , G

2. **Intenzivna svojstva** ne ovise o količini tvari, to su specifična svojstva, npr. $\rho = m/V$; $M = m/n$, i sve molarne veličine V_m , H_m , S_m ; U_m ; G_m . A ako se poveća

masa, povećat će se i V i gustoća ostaje ista; slično razmišljanje za ostale molarne veličine!

Svako ekstenzivno svojstvo idealne smjese dobije se doslovno zbrajanjem.

Pri p , $T = \text{konst.}$ za idealne smjese vrijedi:

$$V = V_A + V_B + V_C + \dots$$

$$V = n_A V_{m,A} + n_B V_{m,B} + n_C V_{m,C} + \dots$$

$$H = H_A + H_B + H_C + \dots = n_A H_{m,A} + n_B H_{m,B} + n_C H_{m,C} + \dots$$

$$U = U_A + U_B + U_C + \dots$$

$$S = S_A + S_B + S_C + \dots$$

$$G = G_A + G_B + G_C + \dots$$

Dakle privlačne sile u idealnoj smjesi ostale su iste pa se molarne veličine nisu ni mijenjale, i zato se sve skupa može jednostavno zbrajati!

Neidealne smjese

Miješanjem H_2SO_4 s H_2O privlačne sile drugačije su od sila u pojedinačnim komponentama, promijenjen je ukupni volumen, mijenja se energija sustava, pri čemu se promijenjeni volumen, a ne molarni volumen, V_m .

Stoga je $V_{p,T} = f(n_A, n_B, n_C, \dots)$.

Što vrijedi za V , vrijedi općenito i za H , U , S , G !

Totalni diferencijal:

$$(dV)_{p,T} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B,n_C} \cdot dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{p,T,n_A,n_C} \cdot dn_B + \left(\frac{\partial V}{\partial n_C} \right)_{p,T,n_A,n_B} \cdot dn_C$$

Parcijalni diferencijalni kvocijenti karakteristični za pojedine komponente zovu se **parcijalne molarne veličine!**

$\left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B,n_C} \equiv \bar{V}_{m,A}$ Volumen komponente A u smjesi, a crta iznad V označava parcijalni volumen komponente A u smjesi!

Prema tome promjena volumena pri miješanju može se pisati:

$$(dV)_{p,T} = \bar{V}_{m,A} \cdot dn_A + \bar{V}_{m,B} \cdot dn_B + \bar{V}_{m,C} \cdot dn_C$$

Konačni volumeni u smjesi dobije se prema jednadžbi:

$$V = \bar{V}_{m,A} \cdot n_A + \bar{V}_{m,B} \cdot n_B + \bar{V}_{m,C} \cdot n_C.$$

To vrijedi za sve ekstenzivne veličine stanja!

$$\bar{H}_{m,A} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B,n_C}, \quad \bar{U}_{m,A} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B,n_C}, \quad \bar{S}_{m,A} = \left(\frac{\partial S}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B,n_C}, \quad \text{ili} \quad \bar{G}_{m,A} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B,n_C}$$

Kako je za kemijsku ravnotežu cilj izračunati parcijalne Gibbsove energije, onda je parcijalna molarna Gibbsova energija dobila posebno ime **kemijski potencijal!**

$$\bar{G}_{m,i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_j} \equiv \mu_i$$

Taj kemijski potencijal nema veze s kemijskom reakcijom već ima veze s nastajanjem smjese! Gdje god postoji smjesa, postoji parcijalna molarna Gibbsova energija, tj. kemijski potencijal!

Analogno, ukupni iznosi veličina stanja neidealne smjese:

$$H_{p,T} = n_A \bar{H}_{m,A} + n_B \bar{H}_{m,B} + n_C \bar{H}_{m,C}$$

$$S_{p,T} = n_A \bar{S}_{m,A} + n_B \bar{S}_{m,B} + n_C \bar{S}_{m,C}$$

$$G_{p,T} = n_A \bar{G}_{m,A} + n_B \bar{G}_{m,B} + n_C \bar{G}_{m,C} \quad \text{Gibbsova energija neidealne smjese}$$

$$G_{p,T} = n_A \mu_A + n_B \mu_B + n_C \mu_C = \sum n_i \mu_i$$

Promjena Gibbsove energije pri konst. p i T pri stvaranju neidealne smjese

$$\text{jednaka je : } dG_{p,T} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C = \sum \mu_i dn_i \quad (*)$$

Kada se mijenjaju još i tlak i temperatura, onda je promjena Gibbsove energije

$$\text{za neidealnu smjesu jednaka: } dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i .$$

Kod kemijske reakcije u početku postoje samo reaktanti, a kad nastanu produkti sastav smjese se mijenja pa se time mijenjaju termodinamičke veličine odnosno krajnje se mijenja Gibbsova energija!

Praktički aspekt jednažbe (*): vrlo često se računa samo parcijalna promjena Gibbsove energije jedne komponente, npr. otopljene tvari, a ne čitave smjese!

$d\bar{G}_{m,A} = \bar{V}_{m,A} dp - \bar{S}_{m,A} dT + \mu_A dn_A$ Promjena parcijalne Gibbsove energije komponente A!

Zadnji član se pojednostavljuje:

plinovi: $dG = RTd \ln p$

realni plin: $dG = RTd \ln f \dots (f = \gamma_f \cdot p)$

idealne smjese: $dG = RTd \ln x_i$

realne smjese: $d\bar{G}_{m,i} = RTd \ln a_i = RTd \ln x_i \gamma_i$

x u izrazu za idealnu smjesu je aktivitet a u izrazu za realnu smjesu: $a = x_i \gamma_i$ – aktivitet u sebi obuhvaća privlačne sile kroz aktivitetni koeficijent, aktivitet je korigirana koncentracija!

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B,n_C} \equiv \bar{G}_{m,i} \equiv \mu_i$$

$$\mu_A dn_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B,n_C} \cdot dn_A$$

$$d\bar{G}_{m,A} = \bar{V}_{m,A} dp - \bar{S}_{m,A} dT + RTd \ln a_A$$

Matične termodinamičke, fizikalno-kemijske jednadžbe u sebi sadrže svo znanje potrebno za izračunavanje promjene Gibbsove energije.

Izračunavanje promjene Gibbsove energije izravno se primjenjuje na: opisivanje faznih promjena (ravnoteža), kemijskih promjena (ravnoteža), površinskih promjena (ravnoteža) i elektrokemijskih promjena (ravnoteža) pri čemu je konačni cilj postaviti fizikalno kemijski zakon!

FAZNE RAVNOTEŽE

Postižu se pri faznim prijelazima neke tvari ili komponente. Najjednostavniji slučaj je jednokomponentni sustav u kojem je čista tvar u nekom sustavu, npr. voda koja se zagrijava i pritom isparava. Promjena u sustavu opisuje se pomoću diferencijalne promjene dG' . Međutim voda koje je isparila, a blizu je granične površine, može i kondenzirati pa postoji i suprotni smjer (prema dolje) dG'' , dakle postoji ravnoteža! Kako izračunati promjenu Gibbsove energije?

Gibbsova energija pare (dG'') je različita od Gibbsove energije kapljevine (dG')!

Promjena Gibbsove energije pri ovakvom procesu bit će jednaka:

$$dG = dG' - dG'' \quad \text{Isparavanje -kondenzacija}$$

U ravnoteži promjena Gibbsove energije jednaka je nuli!

Ravnoteža: $dG=0$!

Slijedi: $dG' = dG''$

Koliko je energije potrebno pri isparavanju toliko se dobije pri kondenzaciji!

$$V'dp - S'dT = V''dp - S''dT$$

$$(V'' - V')dp = (S'' - S')dT$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(S'' - S')}{(V'' - V')} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

gdje S' -početno stanje, a S'' -konačno stanje, odnosno kapljevina i para

Ako je $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, ravnoteža: $\Delta G = 0 \rightarrow \Delta S = \Delta H / T$.

Uvrštenjem izraza entropije u gornju jednadžbu, slijedi:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad \text{Clapeyronova jednadžba}$$

Clapeyronova jednadžba govori o faznoj ravnoteži, npr. pare i kapljevine u jednokomponentnom sustavu. Promjena tlaka s promjenom temperature ovisi o promjeni entalpije i volumena i o temperaturi! Jednadžba se može primijeniti i na taljenje i na sublimaciju, a ne samo na isparavanje! Dakle, Clapeyronova jednadžba nema ograničenja za jednokomponentni sustav, vrijedi za sve fazne promjene, tj. ravnoteže!

Međutim, taljenje i isparavanje ipak se razlikuju! 1860. g. (30 godina kasnije) Clausius se posebno pozabavio isparavanjem pa je Clapeyronovu jednadžbu ograničio pri čemu je 2 činjenice (pretpostavke) uzeo u obzir:

a) promjenu volumena, ΔV : para ima mnogo veći volumen od kapljevine, npr. 1 mol vode sadrži 18 g: $V' = 18 \text{ cm}^3$, 1 mol vodene pare: $V'' = 22414 \text{ cm}^3$. To približno vrijedi i za sve ostale kapljevine, $V' < V''$!

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V'' - V')} \quad \text{Volumen kapljevine, } V' \text{ može se zanemariti!}$$

b) para se ponaša poput idealnog plina (što baš nije sasvim točno): $V'' \cong \frac{RT}{p}$.

Uz ove pretpostavke Clapeyronova jednažba se preuredi na način:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \frac{RT}{p}}$$

$$\frac{dp}{pdT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Clausius-Clapeyronova (C-C) jednažba

ΔH je uvijek pozitivna vrijednost, mora se dovoditi toplina da bi se nešto isparilo! Jednažba govori o utjecaju tlaka na promjenu vrelišta.

$$T^2 \frac{d \ln p}{dT} = \frac{d \ln p}{\frac{dT}{T^2}} = \frac{\Delta H}{R} \quad d\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{dT}{T^2}$$

$$\frac{d \ln p}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H}{R}$$

C-C jednažba je specifična za isparavanje i sublimaciju, ali ne i za taljenje pa više nije generalna jer ne vrijedi za sve ravnoteže, dok Clapeyronova jednažba vrijedi za taljenje i za fazne ravnoteže između dvije čvrste faze (rompski i monoklinski sumpor, dijamant i grafit, heksagonska i monoklinska voda,...).

Porastom temperature raste tlak para iznad kapljevine!

Vrelište kapljevine je temperatura koju tekućina ima pri tlaku od 101325 Pa!
Kapljovina vrije pri različitim temperaturama što ovisi o tlaku! Pri svakom tlaku može se naći vrelište kapljevine!

Integracijom Clausius-Clapeyronove jednačbe može se izračunati vrelište!

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}$$

Primjer voda: $p_1=101325$ Pa, $T_v=373,15$ K, može se izračunati vrelište pri bilo kojem tlaku ako se zna entalpija isparavanja!

Dosta dugo je trebalo da se izmjere ΔH_{isp} svih kapljevine! Za kapljevine za koje se nije znala ΔH_{isp} primjenjivalo se Troutonovo empirijsko pravilo:

$$\frac{\Delta H_{isp}}{T_v} = konst \cong 88 \text{ J / mol} \cdot \text{K}$$

Troutonovo pravilo vrijedi za veliku većinu kapljevine jer se T_v može relativno lako izmjeriti! Ne vrijedi za one kapljevine u kojima postoje jake privlačne sile, npr. H-veze u mnogim anorganskim pa i organskim kiselinama!

Jedinica $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ukazuje na dimenziju entropije, taj je kvocijent promjena entropije pri isparavanju! Dakle, promjena entropije pri isparavanju za veliku većinu kapljevine iznosi približno $88 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$!

Za taljenje vrijedi Clapeyronova jednačba ($dp/dT=\Delta H/T\Delta V$) čiji se diferencijalni oblik treba integrirati! No mora se nešto reći prvo o promjeni

entalpije taljenja i promjeni volumena! ΔH_{talj} i $\Delta H_{\text{smrzavanja}}$ veličine koja ne ovisi puno o tlaku (nekompresibilna krutina) pa čak ni ΔV ne ovisi puno o tlaku, stoga se ΔH i ΔV mogu smatrati konstantama!

Ako se unese u dijagram ovisnosti p o T za sva tri fazna prijelaza dobiju se 3 krivulje i 3 područja agregatnih stanja - svaka čista tvar ima takav dijagram stanja, koji se zove fazni dijagrami koji su karakteristični po:.

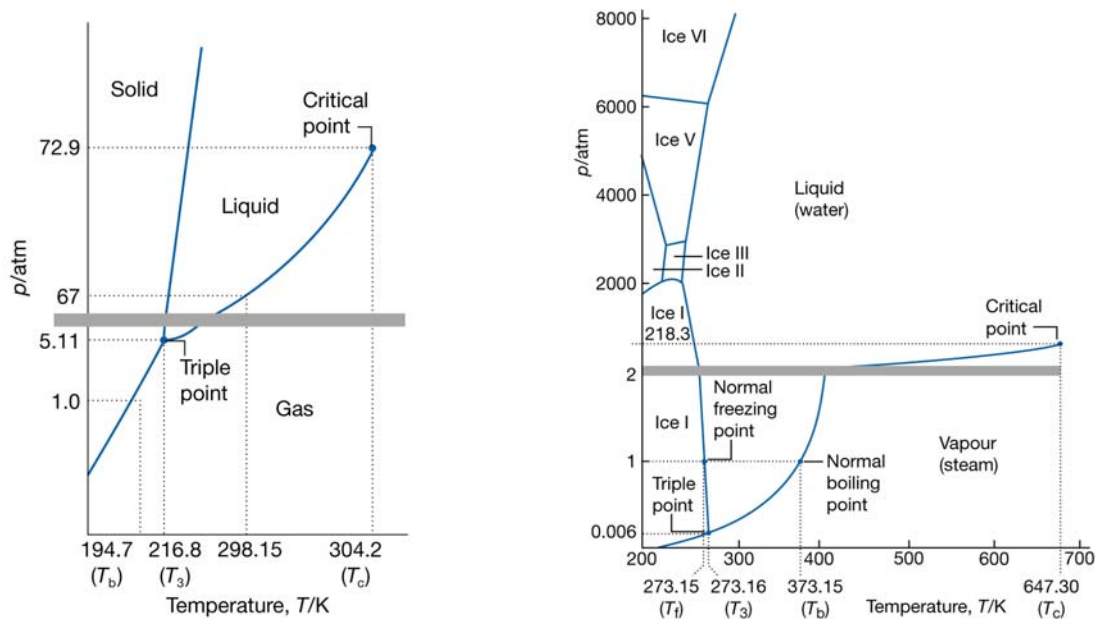
Krivulji isparavanja: predstavlja ravnotežno između kapljevine i plina,

Krivulji taljenja: predstavlja ravnotežno između čvrste tvari i tekućine,

Krivulji sublimacije: predstavlja ravnotežno između čvrste tvari i plina, i

trojnoj točki u kojoj koegzistiraju istovremeno sve tri faze, dok na krivuljama taljenja, sublimacije i isparavanja istovremeno koegzistiraju tekuće i kruto, kruto i parno, i tekuće i parno.

Ti su dijagrami za svaku tvar karakteristični. Velika većina tvari ima dijagram sličan CO_2 gdje je krivulja taljenja okrenuta na desno, CO_2 je pri sobnoj temperaturi plin, a trojna točka mu se nalazi pri tlaku od 5,11 bara i temperaturi od 216,8 K.



Sl. 15. Dijagram stanja za CO₂ (lijevo) i H₂O (desno)

Fazni dijagram vode je drugačiji od velike većine tvari jer joj krivulja taljenja ide na lijevo zato što je gustoća leda manja od gustoće tekućine. Radi se o anomaliji jer u velikoj većini čistih tvari upravo je obrnuto: $\rho_{\text{čvrsto}} > \rho_{\text{kaplj}}$! Trojna točka za vodu se nalazi pri vrlo niskim tlakovima (600 Pa=0,006 bar) i temperaturi od 273,16 K=0,01 °C!

Iz faznog dijagrama vidi se da voda ima nekoliko trojnih točaka; krivulja taljenja pokazuje kako se temperatura taljenja mijenja s tlakom, a njezin vrlo strmi nagib govori o tome da su potrebni vrlo visoki tlakovi da bi došlo do značajne promjene, negativan nagib krivulje taljenja prisutan je do otprilike 2000 bara, a sve zbog smanjenja volumena pri taljenju leda, led pri višim tlakovima lakše prelazi u tekuću fazu! Smanjenje volumena rezultat je vrlo otvorene molekularne strukture leda, H₂O molekule povezane su H-vezama, međutim

struktura djelomice doživljava slom pri taljenju i otuda je gustoća tekuće vode veća od leda! Pri višim tlakovima različiti strukturni oblici leda stabiliziraju se budući su H-veze između molekula modificirane napetošću! Neke od tih faza (led II, III, V, VI i VII) tale se pri visokim temperaturama, led VII tali se pri temperaturi od 100 °C, ali egzistira samo iznad 25000, bara tako da je to sve skupa manje bitno za običan život!

W.J. Gibbs uводи tzv. **pravilo faza**, pomoćno pravilo koje se koristi za definiranje stanja sustava. Naime, za višekomponentne sustave p i T nisu dovoljni da se sustav odredi, treba više parametara! Gibbsovo pravilo faza povezuje broj komponenata u sustavu, broj faza u sustavu i broj parametara koje treba specificirati da bi sustav bio definiran.

$$S=K+2-F$$

S je broj stupnjeva slobode, broj varijabli, parametara koje treba navesti da bi sustav bio definiran, F je broj faza, a K broj komponenata.

5.2. Fazne ravnoteže dvokomponentnih sustava

Primjer fazne ravnoteže je ravnoteža isparavanja, isparavanje otopine, npr. otopine šećera, soli, pri čemu isparava samo voda, dok šećer ili NaCl neće isparavati jer im je vrelište vrlo visoko! Dakle isparava samo jedna komponenta-voda!

Iz otopine (smjesa) isparava voda, pa se radi o promjeni parcijalne Gibbsove energije komponente A, otapala $d\bar{G}'_{m,A}$, dok iz parne faze kondenzira samo voda čija se promjena označava $dG''_{m,A}$

Definirajmo stanje ravnoteže za koje vrijedi: $dG = 0!$

Slijedi: $d\bar{G}'_{m,A} = dG''_{m,A}$

$$\bar{V}'_{m,A} dp - \bar{S}'_{m,A} dT + RT d \ln a_A = V''_{m,A} dp - S''_{m,A} dT + 0$$

Na desnoj strani jednadžbe nema trećeg člana jer nema interakcija, postoji samo voda!

Uzmimo da se sustav nalazi u izotermnim uvjetima, $T = \text{konst.}$, $dT = 0!$

Slijedi:

$$\bar{V}'_{m,A} dp + RT d \ln a_A = V''_{m,A} dp$$

$$V''_{m,A} dp - \bar{V}'_{m,A} dp = RT d \ln a_A$$

$$dp(V''_{m,A} - \bar{V}'_{m,A}) = RT d \ln a_A$$

Primjenom Clausiusovih pretpostavki da je volumen pare puno veći od

volumena tekućine $V''_{m,A} \gg \bar{V}'_{m,A}$ i da je $V''_{m,A} \cong \frac{RT}{p}$ slijedi da je:

$$RT \frac{dp}{p} = RT d \ln a_A \rightarrow d \ln p = d \ln a_A \quad / \int$$

$$\int_{p^*}^p d \ln p = \int_{a_A=1}^a d \ln a_A \rightarrow \ln \frac{p}{p^*} = \ln a_A \quad / \text{anti ln} \rightarrow \frac{p}{p^*} = a_A$$

Granice integriranja su važne: $a_A=1$, čista tvar koja ima tlak para p^* !

Budući je $a_A = x_A \cdot \gamma_A$ i $x_A = n_A / (n_A + n_B)$ te $x_A = 1 - x_B$, kao i pretpostavka da se radi o vrlo razrijeđenoj otopini, što znači da nema interakcija između različitih molekula, slijedi da je $\gamma_A=1$ i $a_A = x_A$!

$$\frac{p}{p^*} = x_A = 1 - x_B \rightarrow x_B = 1 - \frac{p}{p^*}$$

$$x_B = \frac{p^* - p}{p^*}$$

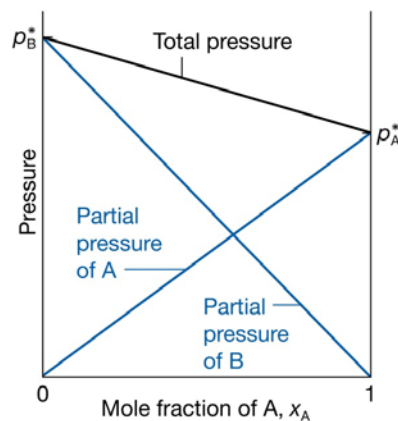
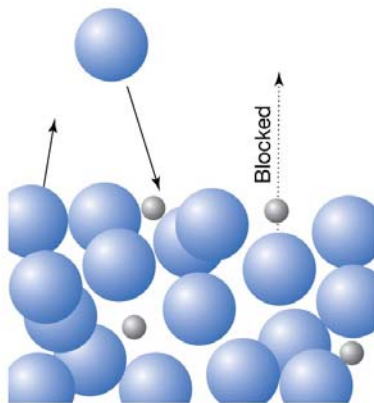
Dakle, pri izotermnim uvjetima ($T=\text{konst}$), primjenom Clausiusovih pretpostavki da je volumen pare puno veći od volumena tekućine, i da se on može izraziti jednadžbom stanja idealnog plina, kao i pretpostavkom da se radi o razrijeđenim otopinama jednadžba ravnoteže prelazi u oblik:

$$x_B = \frac{p^* - p}{p^*} \quad \textbf{Raoultov zakon!}$$

Raoultov zakon kaže da je relativno sniženje tlaka ($p^* - p$) iznad otopine u odnosu na tlak čistog otapala p^* jednako je molarnom razlomku otopljene tvari, x_B ! Raoultov zakon je jedan od tipičnih koligativnih svojstava sustava! Koligativna svojstva su sumarna i ovise o broju čestica, o množini čestica! Što je veći broj npr. NaCl bit će veće sniženje tlaka para otopine! Raoultov zakon je

fizikalno kemijski zakon koji govori o ravnotežnom isparavanju dvokomponentnog sustava pri čemu isparava samo jedna komponenta

S kinetičkog gledišta, otopljena tvar, npr. NaCl smanjuje brzinu isparavanja otapala (vode) s površine kapljevine (blokira isparavanje H₂O), ali istovremeno ne sprječava kondenzaciju molekula vode iz parne faze u kapljevitu fazu) i bit će niži tlak-slika!



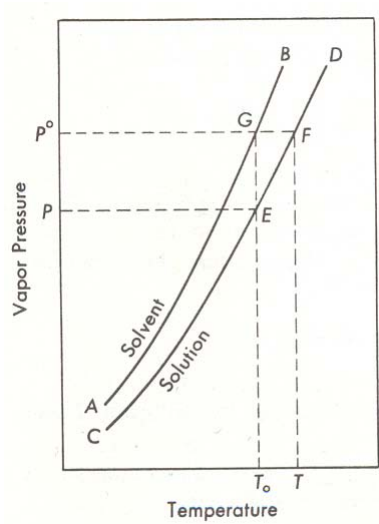
Sl. 16. Grafički prikaz Raoultovog zakona, $p_A = x_A p_A^*$

Potpuno isto se događa pri smrzavanju, ne postoji slani led- u krutoj fazi postoji samo voda, a sol ostaje u kapljevitoj fazi! Pojava smrzavanja opet ovisi o množini čestica!

Ista ravnoteža može se razmatrati pri uvjetima konstantnog tlaka, $p = \text{konst}$! Tlak para iznad otopine uvijek je niži od tlaka para čistog otapala!

Primjer: Isparavanje otopine soli (sl. 16.): čista voda (otapalo) vrije pri $p^* \equiv p_0 = 101325 \text{ Pa}$ i $T^* \equiv T_0 = 100^\circ\text{C}$ (točka G): pri toj temperaturi otopina soli ima

niži tlak para p (točka E). Da bi došlo do vrenja pri tlaku od 101325 Pa, otopini soli mora se još malo povisiti temperatura na vrijednost T (točka F)! Povišenje vrelišta: $\Delta TV = T - T_0$



Slika 17. Povišenje vrelišta

Matematički opis situacije isparavanja dvokomponentne otopine kada je $p=\text{konst}$ i kada imamo razrijeđenu otopinu!

Neka je sustav u stanju ravnoteže: $dG=0!$

Događaju se dva suprotna procesa jednaka po iznosu: $d\bar{G}'_{m,A} = dG''_{m,A}$

$$\bar{V}'_{m,A} dp - \bar{S}'_{m,A} dT + RT d \ln a_A = V''_{m,A} dp - S''_{m,A} dT$$

$p=\text{konst}; dp=0,$

$$\frac{\Delta H_{isp}}{T_v} dT = -RT d \ln(1 - x_B)$$

$$\Delta T_V = \frac{RT_V^2}{\Delta H_{isp}} x_B \quad \text{Povišenje vrelišta}$$

$$\frac{RT_V^2 M_A}{\Delta H_{isp}} = K' \quad \text{Ebulioskopska konstanta - konstanta povišenja vrelišta}$$

Povišenje vrelišta ovisi samo o koncentraciji otopljene tvari.

$$\Delta T_V = K' \cdot c_{m,B}$$

Tablica 3: Ebulioskopske i krioskopske konstante nekih otapala

<u>Tvar</u>	<u>K'/kg K mol⁻¹</u>	<u>K''/kg K mol⁻¹</u>
H ₂ O	0,513	1,86
Etanol	1,20	
Aceton	1,72	
Benzen	2,63	5,12
Cikloheksan		20,00

Mjerenje povišenja vrelišta je vrlo važno, npr. u parnim kotlovima vladaju visoki tlakovi i temperature- treba koristiti demineraliziranu vodu, a osim toga mora se spriječiti i pojava taloženja kamenca koji energetski povećava troškove!

Obična tvrda voda: iznad 30 stupnjeva njemačke tvrdoće (1 njemački stupanj tvrdoće=10 mg CaO/L) vrelište takve vode je veće tek za 0,4° C!

Smrzavanje - ledi se samo voda iz otopine, a ne i sol, a tali se samo led-princip izvoda isti, ravnoteža smrzavanja i taljenja!

$$d\bar{G}'_{m,A} = dG''_{m,A}$$

$$\Delta T_t = \frac{RT_t^2 M_A}{\Delta H_{talj}} c_{m,B} = K'' \cdot c_{m,B},$$

gje je K'' - krioskopska konstanta, konstanta sniženja ledišta!

Sniženje ledišta također je koligativno svojstvo koje ovisi o množini tvari!

Praktična primjena: posipanje ulica zimi sa soli, međutim ako su temperature niže od -15 °C, led se neće otopiti bez obzira na dodanu količinu soli!

Topljivost plinova

Riječ je o ravnoteži kontakta plina s kapljevitom fazom. Kod topljivosti plinova kapljevina je pri takvoj temperaturi koja je daleko ispod temperature vrelišta kapljevine. Topljivost plinova ovisi o vrsti, prirodi plina i kapljevine, te o p i T pa je ona različita za različite plinove. N_2 , O_2 , H_2 , He slabije topljivi od NH_3 ili HCl jer potonji reagiraju s vodom pa tu postoji i ravnoteža kemijske reakcije!

Neuobičajena je dobra topljivost N_2 i O_2 u etanolu nego u H_2O zbog kemijske sličnosti molekula. Metan je npr. dobro topljiv u alifatskom ugljikovodicima! Acetilen je bolje topljiv u vodi nego kisik, a da uopće nije kemijski sličan s vodom, dakle kemijska sličnost može, ali ne mora biti presudna za topljivost plinova u kapljevina!

Promatrajmo samo plin (B) iznad nekog otapala, ne i pare otapala, što znači da smo što se tiče temperature daleko T_v kapljevine! Plin se, dakle otapa u kapljevini!

$$d\bar{G}'_{m,B} = dG''_{m,B}$$

$$\bar{V}'_{m,B} dp - \bar{S}'_{m,B} dT + RT d \ln a_B = V''_{m,B} dp - S''_{m,B} dT$$

Neka je 1. $T = \text{konst.}$ te neka količina plina nije velika, $a_B \cong x_B$!

$$(V''_{m,B} - \bar{V}'_{m,B}) dp = RT d \ln x_B$$

Molarni volumen plina u plinskoj fazi puno je veći od molarnog volumena plina

u kapljevitoj fazi: $V''_{m,B} \gg \bar{V}'_{m,B}$ i $V''_{m,B} \cong \frac{RT}{p}$

$$RT d \ln p = RT d \ln x_B$$

$$d \ln p - d \ln x_B = 0$$

$$d \ln \frac{p}{x_B} = 0 / \int$$

Diferencijal neke veličine 0, onda je ta veličina konstanta!

$$\ln \frac{P}{x_B} = k' , \frac{P}{x_B} = k''$$

$$p_B = k \cdot x_B$$

Henryev zakon

Utjecaj temperature na topljivost plinova je znatan!

Tablica 4: Henryeve konstante topljivosti plinova pri različitim temperaturama

T/ K	273	293	313
	$k \cdot 10^5 / \text{bar}$		
H ₂	1,72	1,46	1,31
O ₂	3,98	2,58	1,84
C ₂ H ₄	20,05	10,1	6,18

Vidi se znatan pad konstante s povećanjem temperature, što se može dobro iskoristiti u kemijskoj tehnologiji! Ako se plin želi istjerati iz kapljevine treba se povisiti temperatura! Otplinjavanje pri obradbi voda, npr. ako je riječ o otpadnoj vodi, povišenjem temperature smanjit će se količina plina u toj vodi!

Ravnoteža dvokomponentne otopine u kojoj obje komponente isparavaju

Niz interesantnih razlika između različitih sustava. Na toj ravnoteži temelji se destilacija, frakcijska destilacija! Pravilo faza: govori o broju varijabli da bi se sustav mogao termodinamički odrediti: $S=K+2-F$ (2 komponente i 2 faze).

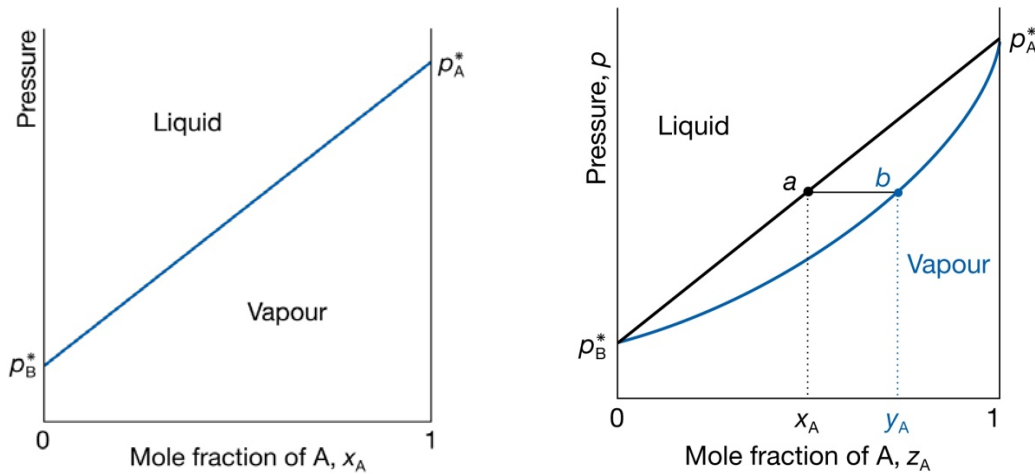
Ako je dvokomponentni sustav: $S=2+2-F=4-F$, $S=4-1=3$ daleko smo od vrelišta pa je potrebno sustav definirati preko 3 varijable: p , T i sastava smjese. Ako smo blizu vrelišta, tj. pri T_v , onda je broj stupnjeva slobode $S=4-2=2$. Dakle, sustav u kojem se nalazi dvokomponentna otopina, pri čemu obje komponente isparavaju, možemo definirati na dva načina:

a) $T = \text{konst}$, varijable p i sastav

b) $p = \text{konst}$, varijable T i sastav

Katkada se sustav definira na prvi, a katkada na drugi način. Kada je $T = \text{konst}$ **fazni dijagram izražavamo tlakom para**, a kada je $p = \text{konst}$. **dijagramom vrenja.**

a) Fazni dijagram izražen tlakom para, $T = \text{konst!}$



Sl. 18. Dijagram tlaka para pri konst. T

Objе komponente isparavaju i kondenziraju! Apscisa daje množinski udio pojedine komponente, tlak na ordinati, $T = \text{konst.}$ Dovoljno je da se prikaže samo udio jedne komponente, x_A (na slici je označena kao z_A), a ne obje komponente jer se zna da je $x_B = 1 - x_A$. Plava spojna linija između tlakova čistih komponenata je ukupni tlak smjese, a parcijalni tlakovi komponenata A i B povlače se iz ishodišta apscise, ili kraja apscise prema vrijednostima tlaka para čiste komponente!

Pitanje: kako se mijenja tlak para smjese ovisno o sastavu ako postoje različite komponente s različitim tlakom para (različito hlapive komponente)? Različite su mogućnosti smjesa!

Uzmimo za primjer (idealne otopine) čije se komponente idealno miješaju, primjerice smjesu: toluen ($C_6H_5CH_3$) i aceton ($(CH_3)_2CO$) (ili ili klor-benzen

(C₆H₅Cl) i brom benzen (C₆H₅Br)), molarne udjele kapljevite faze označit ćemo

s x'_A , x'_B .

Možemo napisati:

$$p_{uk} = p_{tol} + p_{acet}$$

$$p_A = x'_A \cdot p_A^*$$

$$p_B = x'_B \cdot p_B^*$$

$$p_{uk} = p_A + p_B = x'_A \cdot p_A^* + x'_B \cdot p_B^*$$

$$x'_B = 1 - x'_A$$

$$x'_A = 1 - x'_B$$

$$p_{uk} = (1 - x'_B) \cdot p_A^* + x'_B \cdot p_B^*$$

$$p_{uk} = p_A^* - x'_B \cdot p_A^* + x'_B \cdot p_B^*$$

Dolazimo do izraza za ukupni tlak para dvokomponentnog susutava:

$$p_{uk} = p_A^* + x'_B (p_B^* - p_A^*)$$

$$\text{ili } p_{uk} = p_B^* + x'_A (p_A^* - p_B^*)$$

Grafički je to vrlo rijetko pravac, često odstupa pa ima oblik blage krivulje!

Neka je: A-jako hlapiva komponenta (acetone)-niže vrelište

 B-slabo hlapiva komponenta (toluen)-više vrelište

$$p_B^* < p_A^*$$

Pri nekom tlaku će više ispariti jedne komponente od druge!

$$x_A'' = \frac{p_A}{p_A + p_B} = \frac{x_A' p_A^*}{p_A + p_B}$$

$$x_B'' = \frac{p_B}{p_A + p_B} = \frac{x_B' p_B^*}{p_A + p_B}$$

Zanimljiv je kvocijent tih veličina!

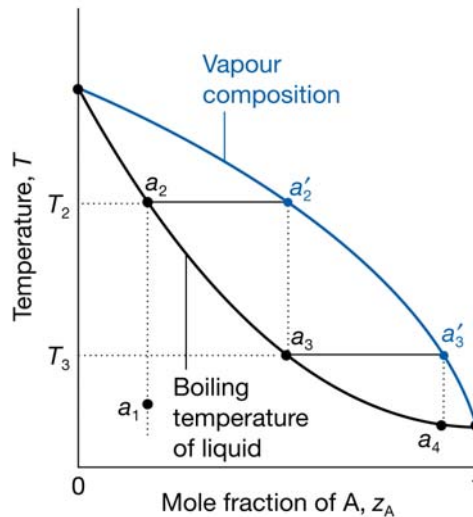
$$\frac{x_A''}{x_B''} = \frac{\frac{x_A' p_A^*}{p_A + p_B}}{\frac{x_B' p_B^*}{p_A + p_B}} \qquad \frac{x_A''}{x_B''} = \frac{x_A'}{x_B'} \frac{p_A^*}{p_B^*}$$

Molarni udio komponente A u pari doveden je u odnos s molarnim udjelom komponente A u kapljevine pomnoženim s omjerom tlakova para.

Da su A i B jednako hlapive komponente, odnos molarnog udjela u pari i u kapljevine bio bi isti! Obično je jedna komponenta hlapljivija, npr. A pa će para biti bogatija hlapljivijom komponentom A nego kapljevima! Sastav parne faze drugačiji je od kapljevite faze i to je osnova postupka frakcijske destilacije gdje se izdvaja hlapljivija od manje hlapljivije komponente!

B) Dijagram vrenja, $p = \text{konst}$

U realnosti destilacija se provodi u izobarnim uvjetima!

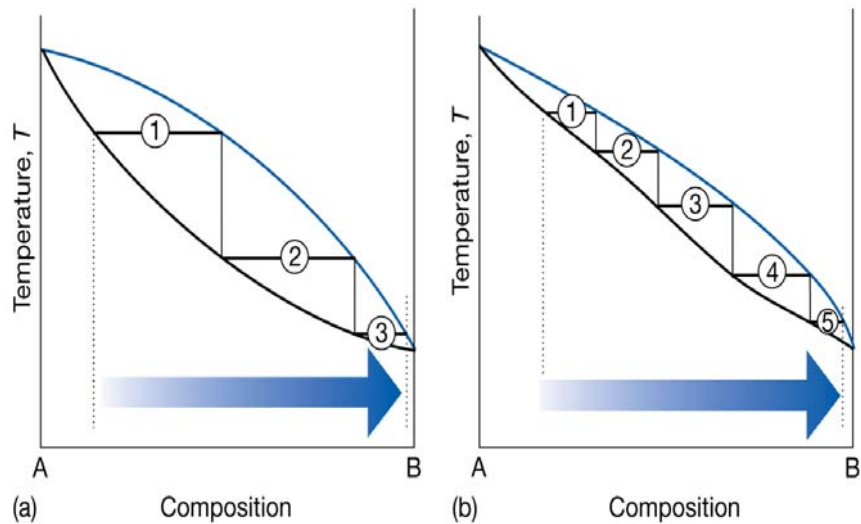


Slika 19. Dijagram vrenja idealne smjese s komponentom A koja je hlapljivija od komponente B, $T_{v,A}^* < T_{v,B}^*$, prikaz separacijske tehnike nazvane frakcijska destilacija

Neka se smjesa (tekućina) sastava a_1 , zagrije do temperature vrelišta smjese T_2 ona će isparavati i uspostaviti će se ravnoteža između tekuće i parne faze! Na toj temperaturi vrelišta smjese tekućina ima sastav a_2 koji je isti kao i a_1 , a para ima sastav a'_2 . Iz dijagrama se vidi da je para bogatija hlapljivijom komponentom A koja ima niže vrelište! Sa položaja a_2 može se postaviti sastav pare u točki vrelišta, a sa položaja linije a_2 - a'_2 očita se temperatura vrelišta tekuće smjese. Dobiveni destilat sastava a'_2 bogatiji hlapljivijom komponentom, kondenzira se i zatim zagrijava! Dobije se još više hlapljivije komponente u novom destilatu sastava a'_3 (druga destilacijska smjesa), itd. sve dok se u destilatu ne pojavi čista

komponenta A! Dakle mora se provesti više stupnjeva da bi se dobila čista hlapljivija komponenta!

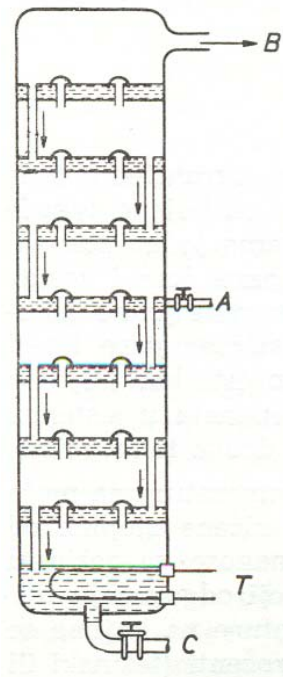
Dijagram vrenja pokazuje koliko se mora imati posebnih, odvojenih destilacija: 3, 5, 10 15 ili više da bi se dobila čista komponenta



Sl. 20. Broj teoretskih platoa ili tavana potrebnih da se dođe do određenog stupnja separacije dvokomponentne smjese

Destilacijske kolone

Proces destilacije se laboratorijski, odnosno industrijski provodi u destilacijskim kolonama-rektifikacija.



Sl. 21. Destilacijska kolona

Visina im je oko 30 m, promjer 2 i više metara.

Početna smjesa temperature vrelišta T_v i sastava npr. $x_A=0,23$ uvodi se negdje ispod sredine destilacijskog stupa, zagrije do T_v , vrije i razdjeljuje se na kapljevina i paru. Para teži prema gore, a kapljevina se skuplja dolje, u dnu tavana su preljevi tako da kapljevina ide dolje, a pomoću zvona para ide gore!

Tavan je mjesto uspostavljanja **fizikalno-kemijske ravnoteže kapljevina-para**, dakle to je spojna linija na dijagramu vrenja a-a'! Para prelazi gore, ide

kroz neku drugu kapljevinu, hladi se predajući svoju toplinu toj kapljevinu koja onda opet isparava na svojoj određenoj temperaturi. Na vrhu kolone dobije se kapljevinu iz koje isparava čista para hlapljive komponente A. Na dnu kolone vlada temperatura teže hlapljive čiste komponente B. Dakle prema gore je sve niža temperatura tavana, što se vidi iz prethodnog dijagrama vrenja gdje je ravnoteža kapljevinu –para na nižim T_v i bliže T_v lakše hlapljive komponente A!

Na dnu vlada temperatura čiste komponente B. Imamo niz ravnoteža u destilacijskoj koloni - svaki tavan je mjesto postignute ravnoteže između neke kapljevine i njene pripadajuće pare! Za svaki tavan vrijedi dakle:

$$\bar{V}_{m,A}'' dp - \bar{S}_{m,A}'' dT + RT d \ln a_A'' = \bar{V}_{m,A}' dp - \bar{S}_{m,A}' dT + RT d \ln a_A'$$

Relacija vrijedi za sve međutavane osim za gornji i najdoljnji gdje su čiste komponente!

Ova se jednačba za ravnotežu može analizirati ili za $T=\text{konst}$ ili za $p=\text{konst}$!

Npr. Nek je $T=\text{konst.}$, ovisnost o p !

$$\frac{a_A''}{a_A'} \cong \frac{x_A''}{x_A'}$$

$$(\bar{V}_{m,A}'' - \bar{V}_{m,A}') dp = RT d \ln \frac{a_A'}{a_A''} \quad \text{Iz čega se može dobiti gornja ovisnost!}$$

Destilacija je niz ravnotežnih separacija, svaka spojnica (svaki tavan) je mjesto ravnoteže. Predavanje topline pare kapljevine na višem tavanu treba biti što bolje. Kolone moraju biti dobro termički izolirane da ne dođe do gubitka topline! Rektifikacija nafte- na različitim tavanima dobiju se različiti produkti-derivati nafte!

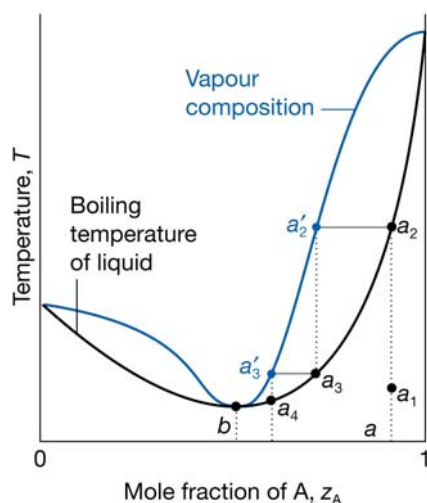
Dijagrami vrenja neidealnih smjesa - azeotropne smjese!

Daleko je veći broj slučajeva kada smjese nisu idealne pa su dijagrami tlaka para i dijagrami vrenja puno kompleksniji!

Slučaj a) pojava ‘pozitivnog’ odstupanja od idealnog ponašanja, pojava minimalnog vrelišta

U praksi to nije pozitivno jer radi probleme. Primjeri azeotropnih smjesa s minimalnim vrelištem su smjese s jako polarnim i jako nepolarnim otapalima u kojima su privlačne sile između istovrsnih molekula jače nego između raznovrsnih molekula: etanol-voda, piridin-voda. Točka u kojoj je najniže vrelište i u kojem je sastav pare jednak sastavu kapljevine naziva se **azeotropna točka**.

Kako frakcijski destilirati takvu smjesu da ih se razdvoji na čiste komponente?



Sl. 22. Dijagram vrenja, azeotropne smjese s minimalnim vrelištem,

”pozitivna” devijacija, $p=\text{konst}$

Neka je početni sastav smjese koju treba razdvojiti $x_A=0,9$, dakle polazi se s desne strane u odnosu na azeotropnu točku! Zagrijavanjem kapljevine sastava a_1 , smjesa vrije kad dostigne temperaturu vrelišta koja odgovara spojnici a_2 - a'_2 . Tu je sastav kapljevine a_2 u ravnoteži sa sastavom pare a'_2 . Dobiveni destilat sastava a'_2 bogatiji lakše hlapljivom komponentom s nižim T_v kondenzira, pada na krivulju tekuće faze u točku a_3 . Tekuća faza sastava a_3 sada je u ravnoteži s parom sastava a'_3 još bogatijom hlapljivijom komponentom i približavajući se azeotropnoj smjesi određenog sastava. Na vrhu kolone, gdje vlada niža temperatura dobit će se dakle azeotropna smjesa određenog sastava i temperature, dok će se na dnu kolone s obzirom na početni sastav smjese ($x_A=0,9$) dobiti čista komponenta A.

Ako pak polazna smjesa ima sastav npr. $x_A=0,20$, na isti će se način na vrhu kolone (u destilatu) opet dobiti azeotropna smjesa određenog sastava i temperature, ali na dnu kolone (ili u tikvici za destilaciju) sada će se dobiti čista komponenta B!

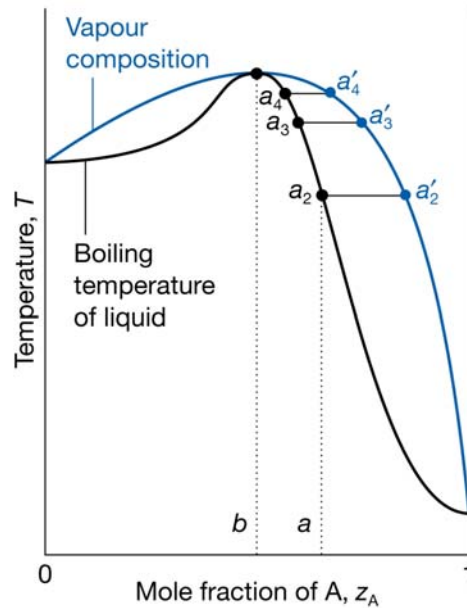
Prema tome običnom destilacijom azeotropna smjesa s minimalnim vrelištem ne može se razdvojiti na 2 čiste komponente, već samo na jednu, a na vrhu kolone dobije se azeotropna smjesa!

Destilacijom smjese vode i etanola (potpuno mješljiva smjesa) dobije se 96% alkohol-dakle azeotropna smjesa čiji je sastav u azeotropnoj točki s minimalnim vrelištem jednak $x_{Az}=0,96$ EtOH. Alkohol te čistoće je relativno jeftin. Dobivanje čistog 100 % alkohola je moguće ali je barem četiri puta skuplje jer zahtijeva kompleksniju obradbu!

B) slučaj: pojava negativne devijacije, azeotropne smjese s maksimalnim vrelištem

Kapljevite smjese u kojima su privlačne sile između različitih molekula veće od privlačnih sila između istovrsnih molekula karakteristične su po negativnom odstupanju, odnosno radi se o azeotropnim smjesama s maksimalnim vrelištem

Primjer takve smjese je $H_2SO_4 + H_2O$.



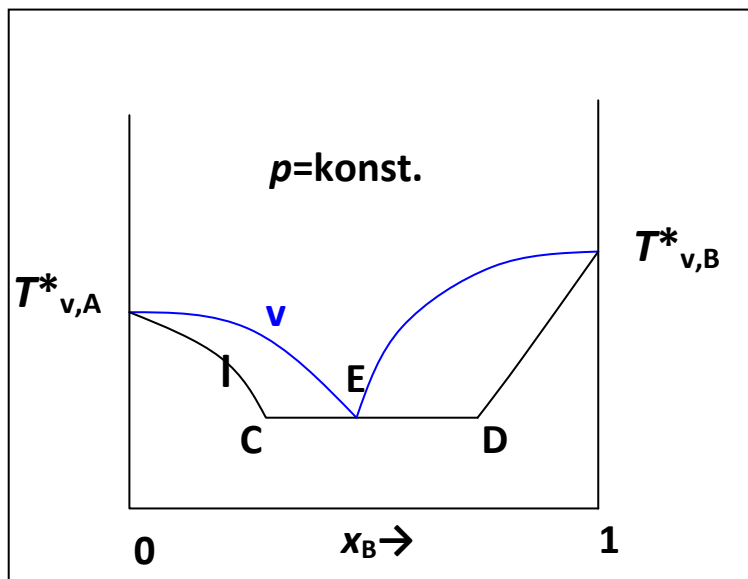
Slika 23. Dijagram vrenja azeotropne smjese s maksimalnim vrelištem, negativno odstupanje

I ovdje se smjesa ne može razdvojiti destilacijom na dvije čiste komponente već na azeotropnu smjesu i jednu čistu komponentu, ovisno o početnom sastavu smjese. Na vrhu kolone dobije se čista komponenta A, ako je početni sastav prikazan kao na prikazanom dijagramu vrenja, ili B ako je početni sastav smjese na lijevoj strani dijagrama vrenja, a na dnu kolone (ili u tikvici za destilaciju) se dobije azeotropna smjesa s maksimalnim vrelištem. Katkad je dovoljno dobiti samo jednu čistu komponentu! No može se i azeotropna smjesa razdvojiti na čiste komponente, ali to onda znatno poskupljuje postupak destilacije!

Djelomično mješljive kapljevine

Dijagram vrenja djelomično mješljivih kapljevina

Riječ je o slučajevima konjugiranih otopina (faza), tj. zasićenih otopina jedne kapljevine u drugoj. Dijagram vrenja takve kao da je odrezan!

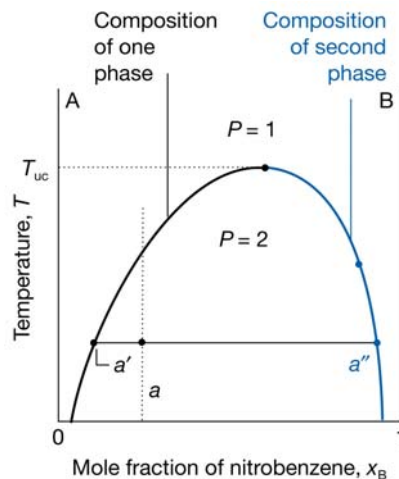


Sl. 24. Dijagram vrenja djelomično mješljivih kapljevina

Poznati primjeri djelomično mješljivih kapljevina jesu voda–fenol i voda–kloroform. Na lijevo od C i na desno od D se potpuno miješaju. Unutar tog područja 2 sloja, sloj vode i npr. sloj fenola. Sve smjese između sastava C i D imaju isto vrelište bez obzira na različiti sastav. Destilacijom u tom području uvijek će izlaziti para istog sastava, označena s E!

Fazna separacija djelomično mješljivih kapljevine s gornjom kritičnom temperaturom

Ove su smjese karakteristične po gornjoj kritičnoj temperaturi, T_{gk} (na slici T_{uc}) iznad koje su komponente u potpunosti mješljive i egzistiraju u jednoj fazi, $F=1$ ($P=1$). Nađe li se sustav ispod T_{gk} odmah će se razdvojiti na dvije faze $F=2$ ($P=2$) odgovarajućeg sastava. Primjer takve smjese je heksan (A) –nitrobenzen (B)



Sl. 25. Dijagram T - sastav za heksan i nitrobenzen pri 1 baru. Područje ispod **binodalne krivulje** odgovara sastavima i temperaturama kod kojih su kapljevine djelomično mješljive. Gornja kritična temperatura, T_{uc} je temperatura iznad koje se kapljevine miješaju u svim omjerima.

Binodalna krivulja dakle odjeljuje područje potpune topljivosti iznad gornje kritične temperature T_{uc} od područja djelomične topljivosti. Hlađenje kapljevine iz $F_1 \equiv P_1$ u $F_2 \equiv P_2$ (iz područja jedne faze u područje dviju faza) sustav se

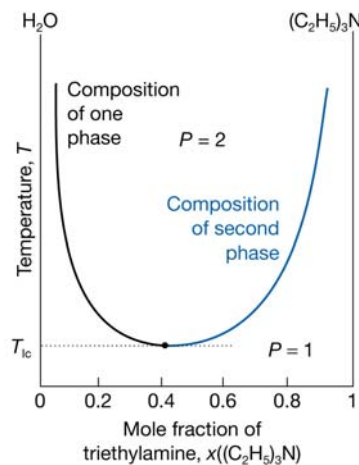
razdvaja na 2 faze, pri čemu relativno malo sniženje temperature može izazvati razdvajanje! Binodalna krivulja ima maksimalnu temperaturu iznad koje se kod svih sastava miješaju obje komponente - to je kritična temperatura miješanja.

Primjeri: fenol-voda: $T_{gk} = T_{uc} = 339 \text{ K}$ pri $x_B = 0,34$

Anilin-voda: $T_{gk} \equiv T_{uc} = 440 \text{ K}$ pri $x_B = 0,49$

Cikloheksanol-metanol: $T_{gk} \equiv T_{uc} = 319 \text{ K}$ pri $x_B = 0,72$

B) Za neke slučajeve binodalna krivulja može imati oblik s **donjom kritičnom temperaturom** (sl. 48) što znači da se 2 komponente lakše miješaju u svim omjerima pri nižim temperaturama, dok se pri višim temperaturama takva kapljevita smjesa razdjeljuje na dvije faze



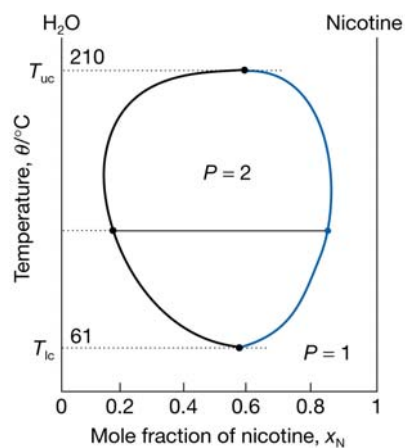
Sl. 26. Primjer djelomično mješljive tekućine s donjom kritičnom temperaturom, voda-trietilamin, $T_{lc} = 292 \text{ K}$ i $x((C_2H_5)_3N)$

C) Fazna separacija djelomično mješljivih kapljevina s donjom i gornjom kritičnom temperaturom (sl. 49.)

Primjer: voda – nikotin

Ovakvi se sustavi javljaju jer, nakon što se slabi kompleksi razaraju vodeći u djelomičnu mješljivost, termičko gibanje pri višim temperaturama ponovno homogenizira smjesu!

Nikotin i voda su djelomično mješljivi u području temperatura od 61° C do 210° C!

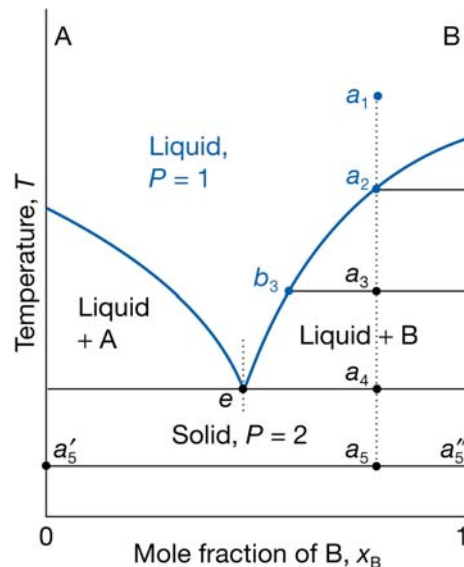


Sl. 27. Djelomično mješljive tekućine s donjom i gornjom kritičnom temperaturom

Mješljivost kapljevina ovisi najviše o temperaturi, a manje o tlaku jer su kapljevine nekompresibilne!

Fazni dijagrami sustava dvokomponentnih sustava kapljevine-krutina

Poznavanje faznih dijagrama ovisnosti sastava o temperaturi za krute smjese smjernica je dizajniranja važnih industrijskih procesa u proizvodnji poluvodiča i displeja tekućih kristala (LCD)



Sl. 28. Fazni dijagram dvokomponentnog sustava kapljevine -krutina

Neka je dvokomponentna kapljevine sastava a_1 , kao na slici desno. Promjene se mogu opisati na sljedeći način:

1. $a_1 \rightarrow a_2$, sustav ulazi u dvofazno područje obilježeno s 'kapljevine + B'. Iz otopine se počinje izlučivati čista krutina B, a preostala kapljevine postaje bogatija na komponenti A,
2. $a_2 \rightarrow a_3$, daljnjim hlađenjem stvara se sve više krutine, a relativni iznosi krutine i kapljevine (koje su u ravnoteži) dani su pravilom poluge. U tom

položaju ti su odnosi otprilike jednaki. Tekuća faza je bogatija na A nego prije i dana je sastavom b_3 jer se nešto B istaložilo.

3. $a_3 \rightarrow a_4$, na kraju ovog koraka manje je tekuće faze nego u a_3 , i njezin sastav je dan točkom e. Tekućina, tj. kapljevina prelazi u krutu fazu (smrzava se) dajući dvofazni sustav od čiste B i čiste A komponente!

5.3. Fazne ravnoteže trokomponentnih sustava

Osnove faznih ravnoteža trokomponentnih sustava važni su za:

1. ekstrakciju
2. kristalizaciju

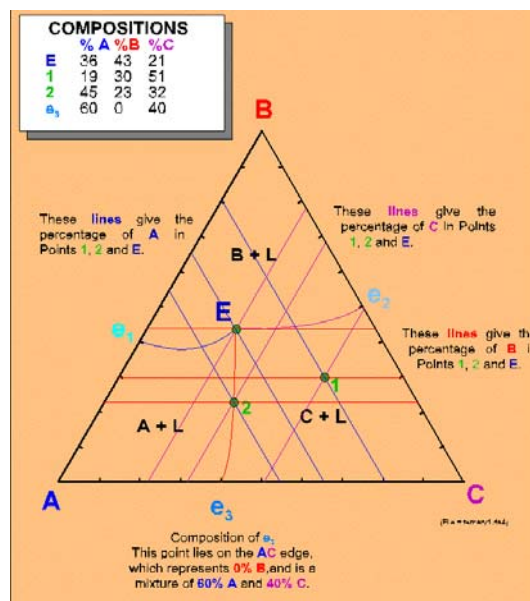
Ekstrakcija se temelji na činjenici da se jedna tvar (krutina) lakše otapa u jednom nego u drugom otapalu (kapljevini). Postupak se svodi na to da se ta tvar prevede iz lošijeg u bolje otapalo, odnosno u ono u kojem se bolje otapa.

Prikaz trokomponentnih sustava

Gibbsovo pravilo faza za opisivanje trokomponentnih sustava kaže da imamo 3 komponente + p + T , što sve zajedno čini 5 varijabli! Ako je zadana jedna komponenta, ostaju nam 4 varijable koje je potrebno definirati! To se ne može prikazati u trodimenzionalnom dijagramu, a pogotovo ne u dvodimenzionalnom!

Stoga se mora ograničiti broj varijabli koje treba specificirati pa se trokomponentni sustavi prikazuju pri izotermno-izobarnim uvjetima te tako ostaju dvije varijable uz treću koja je poznata.

Sastavi trokomponentnih sustava određuju se iz trokutastih dijagrama - to je istostraničan trokut pri čemu je u svakom vrhu 100 % jedne od tri komponente!

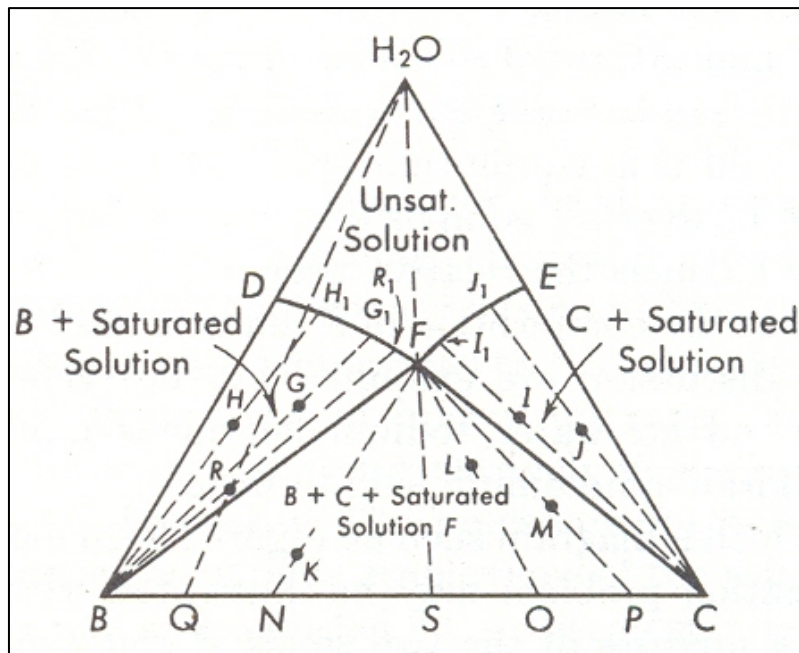


Sl. 29. Trokutasti dijagram

U trokutastom dijagramu (sl. 29) plava linija daje postotak komponente A u točkama 1, 2 i E, ljubičasta linija daje postotak komponente C u točkama 1, 2 i E, a crvene linije daju postotak komponente B u točkama 1, 2 i E.

Separacijski postupak kristalizacije

Trokomponentni sustav koji se sastoji od dvije čvrste komponente i otapala (jedne kapljevine)



Sl.31. Separacijski postupak kristalizacije

Kada se sustav sastoji od vode i dvije soli npr. H₂O-Na₂SO₄-NaCl; NH₄Cl-NH₄NO₃-H₂O; NaCl-NaNO₃-H₂O; NH₄Cl-(NH₄)₂SO₄-H₂O tada će kristalizirati samo dvije čiste krutine.

Točke D i E na prethodnoj slici prikazuju topljivost u vodi čiste komponente B i C pri danoj temperaturi. Kad se C doda u otopinu zasićenu s B, koncentracija zasićene otopine B se mijenja duž linije DF koja predstavlja faznu granicu između razrijeđene otopine i dvofaznog sustava. Linija EF odgovara faznoj granici nezasićene otopine i dvofaznog sustava: C+ zasićena otopina.

U točki F, u kojoj se sijeku krivulje topljivosti, otopina postaje zasićena s obje komponente B i C. Budući da sustav sada sadrži tri faze u ravnoteži: B, C i zasićenu otopinu sastava F, ne preostaje ni jedan stupanj slobode te je sastav u toj točki konstantan. Ta se točka zove *izotermna invarijantna točka*.

Područje između linija DF i FE sadrži samo nezasićenu (razrijeđenu) otopinu soli B i C u vodi.

Područje DFB je dvofazno područje u kojem je sol B u ravnoteži sa zasićenim otopinama sastava koje leže duž linije DF. Pojedina koncentracija zasićene otopine koja rezultira iz cjelokupnog sastava npr. G, može se jednostavno determinirati iz dijagrama. Bilo koja smjesa od soli B, C i vode sastava u točki G unutar područja DFB dat će u ravnoteži čistu sol B i zasićenu otopinu na liniji DF označenu točkom G_1 ! Na isti način polazeći od smjese sastava H, zasićena otopina će biti sastav H_1 . Linije G_1B i H_1B koje spajaju koncentracije zasićenih otopina s krutom fazom B u ravnoteži, zovu se spojne linije.

Područje *EFC* je također dvofazno područje u kojem je sol C u ravnoteži sa zasićenim otopinama sastava koji leže duž linije *EF*. Bilo koja smjesa koja pada unutar tog područja, npr. I ili J dat će u ravnoteži sol C i zasićenu otopinu duž *EF*.

Područje BFC je trofazno područje! Bilo gdje u tom području naći će se čvrsta faza B i čvrsta faza C u ravnoteži sa zasićenom otopinom sastava F. Pomakakom

od točke K prema L ili M mijenjat će se relativni odnosi od B i C prikazano točkama od N prema O ili P pri čemu se sastav F ne mijenja!

Iz prikazanog dijagrama postupak kristalizacije može se opisati na sljedeći način:

Neka je smjesa soli B i C sastava prikazanim točkom G iz koje se separacijskim postupkom kristalizacije želi dobiti čista sol B! Da bi se to postiglo mora se doći u područje DFB, odnosno mora se dodati voda čime se mijenja sastav duž linije Q-H₂O!

Dodatkom prve količine vode ulazi se u BFC trofazno područje u kojem su soli B i C u ravnoteži sa otopinom sastava F. No kada se prijeđe linija ili granica BF do točke npr. R, sva sol C se otopi te se na binodalnoj krivulji DF dobije otopina R1 zasićena sa soli B (tzv. matični lug) koja se filtrira, kristali ostanu na filtru, isperu se i osuše te se dobije čista sol B! U matičnom lugu uvijek nešto zaostane B (ili C)

Količina vode potrebna za potpuno otapanje soli C kako bi se dobila čista sol B može se izračunati pomoću trokutastog dijagrama!

Iz udaljenosti QR i $R-H_2O$ slijedi da je odnos mase Q prema masi potrebne vode da se dođe do R jednak: $m_Q : m_{H_2O} = R-H_2O : RQ!$

Mora se odrediti masa vode koja se doda i ukupna masa smjese u točki R poznavajući početnu masu Q.

Kako se R sastoji od B i R₁, na sličan će se način dobiti

$$m_B : m_{R_1} = RR_1 : BR$$

Pomoću ovog odnosa i ukupne mase smjese u R, može se predvidjeti masa B koja se može dobiti!

Maksimalna količina B dobije se kad je R vrlo blizu liniji BF.

Dalje duž linije R-H₂O udio zasićene otopine prema B je veći te se tako dobije manje B!

Također je važna činjenica da se B dobije dodavanjem čiste vode samo kada smjesa B i C ne prelaze sastav S. Jednom kad se prijede taj sastav prema C, ulazi se u područje zasićenja soli C te se samo sol C može dobiti iz smjese!

Primjer: Razdjeljenje octena kiselina-voda-kloroform

Razdjeljenje je termodinamički uvjetovano, $G=f(p, T \text{ i } x_B)$ i podliježe Nernstovom zakonu.

Neka su $p, T = \text{konst.}$, uz uvjet ravnoteže: $d\bar{G}_{m,B}^I = d\bar{G}_{m,B}^{II}$

$$d\mu_B^I = d\mu_B^{II}$$

$$RTd \ln a_B^I = RTd \ln a_B^{II}$$

$$d \ln a_B^I - d \ln a_B^{II} = 0$$

$$\ln \frac{a_B^I}{a_B^{II}} = k' / \text{anti ln}$$

$\frac{a_B^I}{a_B^{II}} = k^n$ Kvocijent aktiviteta u jednoj i drugoj fazi konstantan!

$\frac{c_B^I}{c_B^{II}} = k$ Walter **Nernst-ova** **jednadžba**

Krajem 19. st. W. Nernst je postavio zakon razdjeljena za razrijeđene otopine

Za svaku temperaturu poseban dijagram. Ekstrakcija se sastoji u tome da se kloroformnoj otopini octene kiseline dodaje voda i tako se izvlači van octene kiselina!

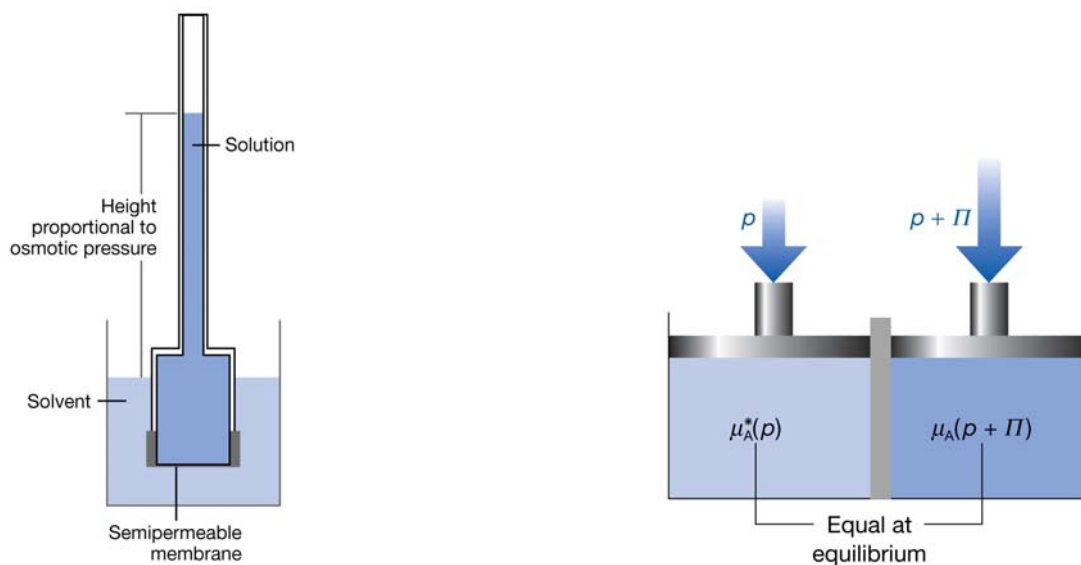
5.4. Osmotska ravnoteža

Vrlo važna za sve žive organizme. Osmoza dolazi od grčke riječi, a tim se pojmom opisuje spontani prolaz čistog otapala u otopinu koji su međusobno odijeljeni polupropusnom membranom. Membrana je propusna samo za molekule otapala, a ne i za otoplenu tvar. Kontakt dvaju sustava odijeljena membranom kojim se regulira pojava osmoze.

Van't Hoff-ov zakon za osmotski tlak

Osmotski tlak Π je tlak koji se mora primijeniti na otopinu da bi se zaustavio ulaz otapala u otopinu! Osmotski tlak je proporcionalan visini stupca otopine kao posljedica osmoze, prodiranja molekula čistog otapala u otopinu kako bi se

izjednačio kemijski potencijal u prostoru ispunjenom čistim otapalom i u prostoru ispunjenom otopinom.



Sl. 31. Shematski prikaz osmoze

Ravnoteža je dakle uspostavljena kad se hidrostatski tlak kolone s otopinom izjednači s osmotskim tlakom pri čemu dolazi do razrjeđenja otopine! Može se reći da je osmotski tlak težnja za izjednačenjem tlaka na jednoj i na drugoj strani membrane!

Ravnotežu definira promjena Gibbsove energije:

Za vodu:

$$dG_{m,A}^L = V_{m,A}^L dp - S_{m,A}^L dT$$

$$d\bar{G}_{m,A}^D = \bar{V}_{m,A}^D dp - \bar{S}_{m,A}^D dT + RT d \ln a_A$$

Trećeg člana nema u 1. jednadžbi jer se radi o čistom otapalu na lijevoj strani!

$$\text{Ravnoteža: } dG_{m,A}^L = d\bar{G}_{m,A}^D$$

Neka je $T = \text{konst.} \rightarrow dT = 0$

Budući se radi o kapljevinama, p na lijevoj strani nema bitnog utjecaja. Prema tome ako je koncentracija otopljene tvari x_B mala:

$$0 = \bar{V}_{m,A}^D dp + RT d \ln a_A$$

$$\bar{V}_{m,A}^D dp = -RT d \ln a_A$$

$$\text{Razrijeđ. otopina: } a_A = x_A \gamma_A \Rightarrow a_A = x_A = 1 - x_B$$

$$\text{Uvrštenjem uvjeta razrjeđenja u } \ln a_A: \ln(1 - x_B) = -x_B - \frac{x_B^2}{2} - \frac{x_B^3}{3} = -x_B$$

$$d \ln(1 - x_B) \cong -dx_B$$

dobije se

$$\frac{\bar{V}_{m,A}^D}{RT} dp = dx_B / \int$$

$$\int_{p^*}^p \frac{\bar{V}_{m,A}^D}{RT} dp = \int_{x_B=0}^{x_B} dx_B$$

$$\frac{\bar{V}_{m,A}^D}{RT} (p - p^*) = x_B$$

Pri čemu je $(p - p^*) = \Pi$

$$\text{Slijedi da je } \Pi = \frac{RT}{\bar{V}_{m,A}} x_B, \quad \text{tj.} \quad \Pi = c_B RT \quad \text{van't Hoffov zakon}$$

Johannes van't Hoff definira osmotski tlak koji predstavlja težnju da molekule otapala prijeđu u otopinu kako bi se izjednačio kemijski potencijal. Osmotski tlak je tipično koligativno svojstvo, ovisi o količini tvari, odnosno što je veća

koncentracija soli u vodi to je veći osmotski tlak! Život stanica regulira se pomoću osmotske ravnoteže! Voda se tako diže iz tla do najgornjeg lista zbog osmotskog tlaka!

Tehnička primjena- **reverzna osmoza**

Reverzna osmoza je postupak suprotan osmozi, što znači da primjenom tlaka većeg od osmotskog na otopinu dolazi do protiskivanja molekula otapala iz otopine u čisto otapalo, ili iz otopine veće koncentracije u otopinu niže koncentracije, kroz semipermeabilnu membrana. Na taj se način iz otopina dobiva čisto otapalo, odnosno voda. Loeb i Sourirajan 60-tih g. 20.st. pripravili su prve komercijalne asimetrične polupropusne membrane na bazi celuloznih acetata i utrli put primjene reverzne osmoze u industrijskom mjerilu za desalinaciju morske u pitku vodu.

Desalinacijom morske vode čija je koncentracija oko 30 000-35 000 mg /L soli, a osmotski tlak oko 25 bara, potrebno je primijeniti tlakove veće od 25 bara da se svlada osmotski tlak i da se molekule otapala mogu protisnuti iz otopine kroz membranu i na taj način dobiti čista voda! Tehnologija reverzne osmoze, i uopće membranske tehnologije, danas su ključne tehnologije za obradu pitkih i otpadnih voda. Neke zemlje, poput Izraela, opskrbu pitkom vodom temelje upravo na reverznoj osmozi desalinacije mora.

Današnje umjetno pripravljene polupropusne membrane za pripravu pitke vode nisu apsolutno nepropusne za otopljene tvari, dakle nisu idealne, jer to i nije potrebno.