

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 stvrdnuta 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 kapljevinu 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!

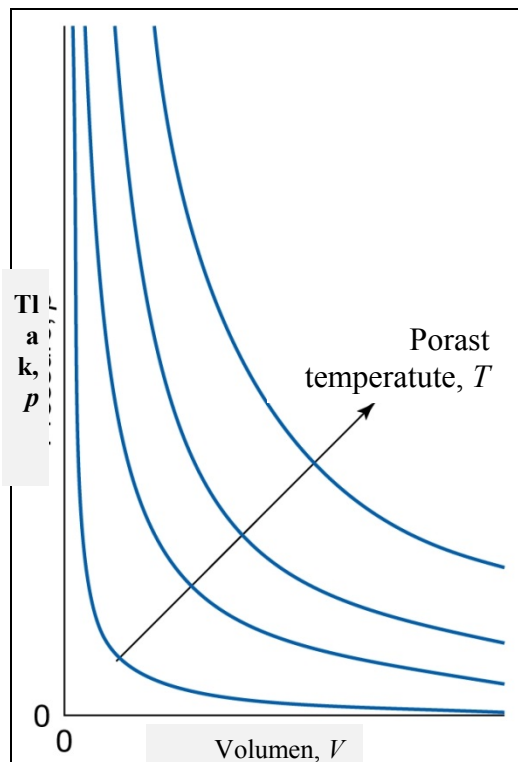
Plinski zakoni (funktionalna zavisnost volumena)

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 izotermi!

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

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

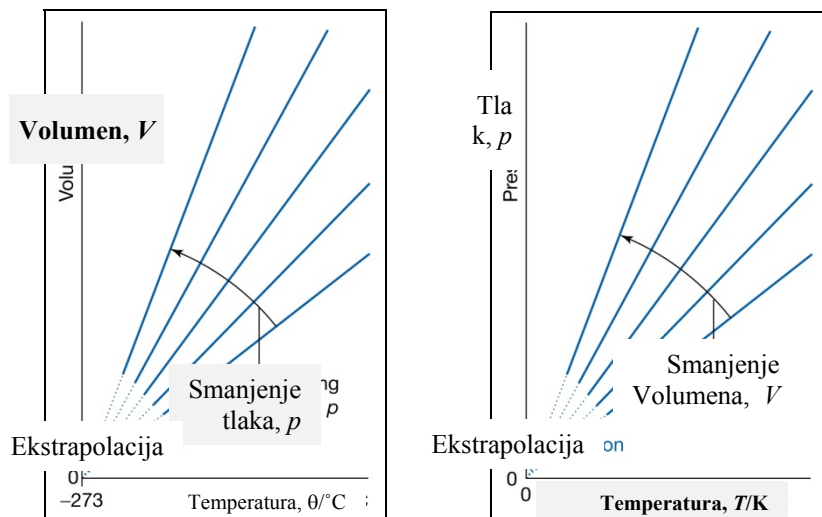
Povećanjem temperature volumen plina se linearno povećava - izobare!

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

gdje je θ -temperatura izražena u °C!

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

Jednadžba sugerira da volumen bilo kojeg plina treba ekstrapolirati na 0 pri temperaturi od -273 °C. W. Thomson (lord Kelvin) ekstrapolacijom došao do termodinamičke temperaturne 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 jednažba 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 = $m \cdot v$!

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

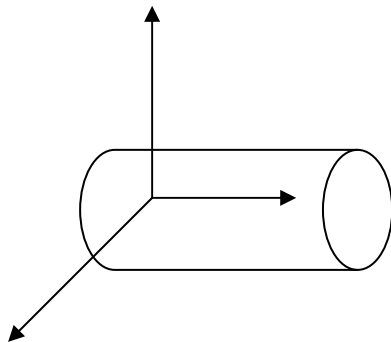
Integral sile po vremenu u kojem ta sila djeluje zove se impuls sile:

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

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, $M = m \cdot N_A$

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

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

$$p \cdot V_m = \frac{1}{3} M \cdot \bar{u}^2 \quad \text{Kinetičko molekularna jednadžba stanja}$$

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

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

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

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

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

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** (jednakog 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!

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

raspodjela čestica

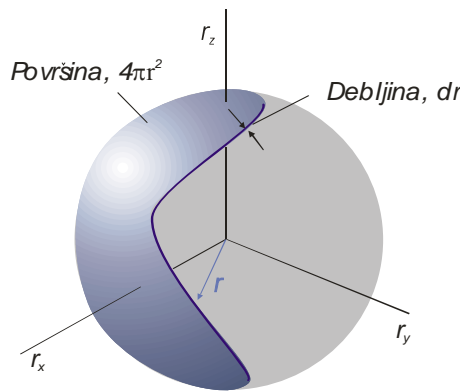
To moramo primijeniti na trodimenzionalni sustav!

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

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 ($r = (r_x^2 + r_y^2 + r_z^2)^{1/2}$) i debljine dr u kojoj će se naći čestice jednakih brzina gibanja

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

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

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

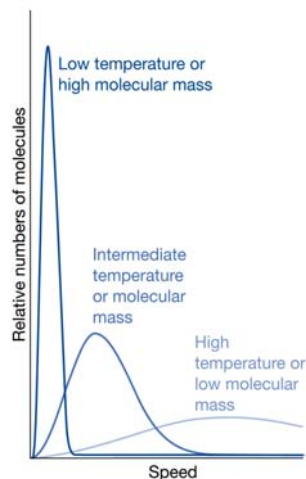
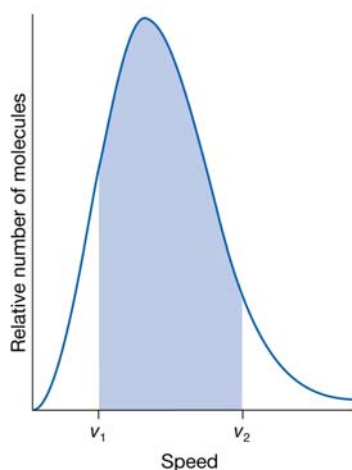
$$\frac{dN/N}{du} = 4\pi \left(\frac{m}{2kT\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{1}{2}mu^2/kT} u^2 du$$

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 brzih 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!

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \equiv \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

$$\text{jer je } k = R / N_A \quad \text{i} \quad N_A m = M$$

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.

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

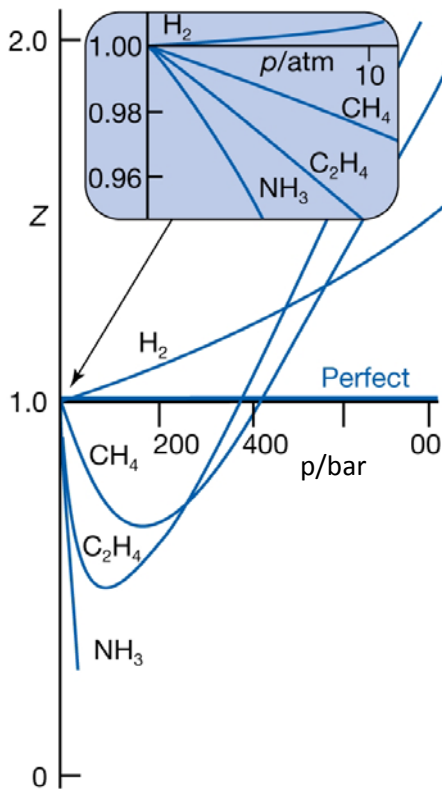
Budući da su dužine staza između pojedinih sudara različite, uzimamo srednji slobodni put. U vakuumu, $p = 10^{-6}$ bar $\bar{l} = 10$ cm, relativno velik put, gustoća je

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!



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

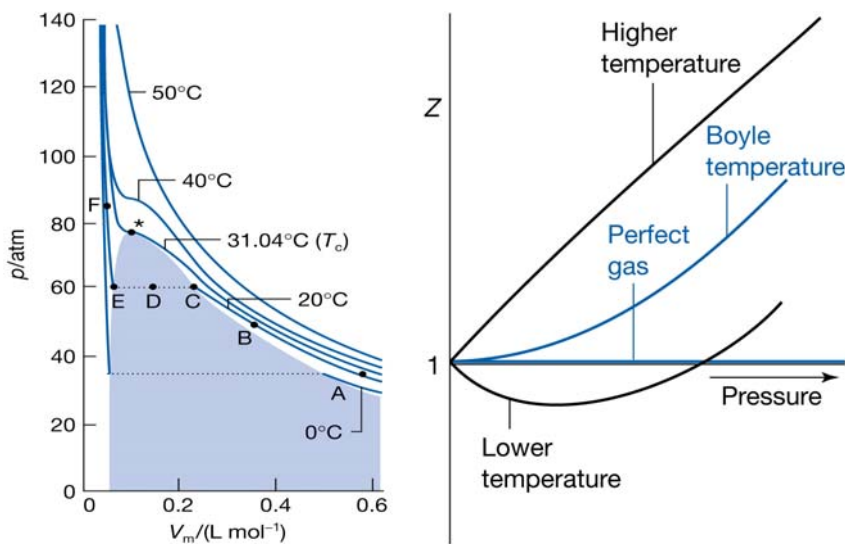
Sl.5. $Z=f(p)$

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 volumen molekula množi se s 4 jer pri kompresiji čestice dolaze blizu jedna drugoj pa u ukupni volumen čestica ulazi i volumen između stisnutih čestica! $b = 4 \cdot V_{mol} N_A$

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 $a \cdot \rho^2$!

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

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

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

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:

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

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

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

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

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

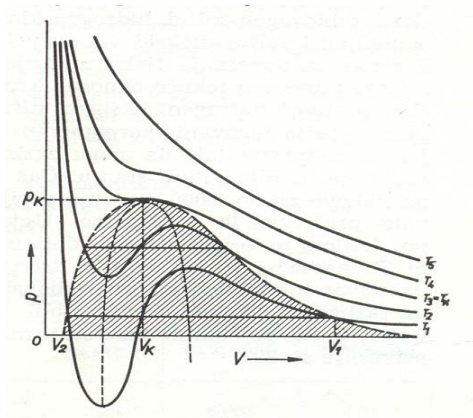
Van der Waalsova jednadžba je jednadžba 3. reda, ima 3 rješenja, tj, volumena, a grafički je dana slikom 7.

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 jednađba stanja

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

Reducirana jednađba stanja je jednostavnija jednađba 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 jednađba koja se mogla dobiti za realne plinove uz dva temeljna nedostatka: svi su nedostaci v. d. Waalsove jednađbe 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 jednađbama!

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 jednađbe!

Redlich-Kwongova jednađba 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 jednađbi 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 opisuje 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.

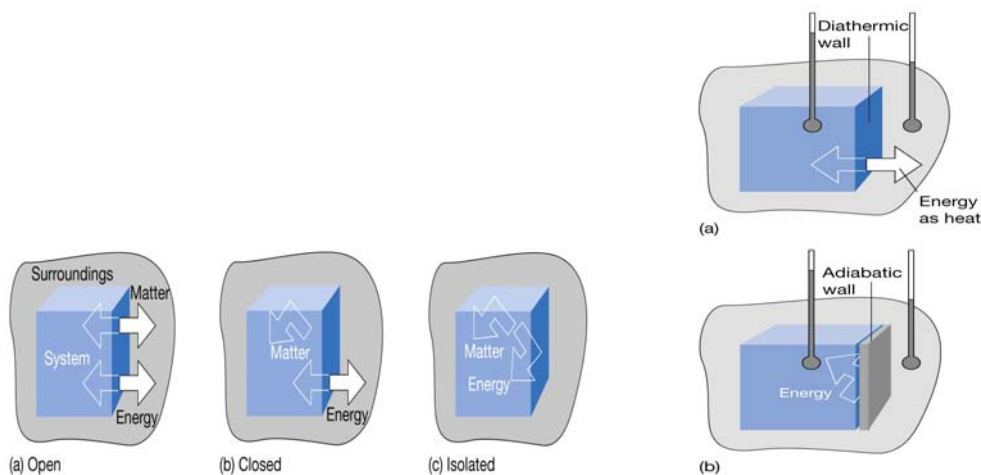
Za potrebe fizikalne kemije svemir ili svijet se dijeli na dva dijela - sustav i okolinu koja okružuje sustav!

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 jednačbom $pV = nRT$ i koji može toplinu pretvoriti u mehanički rad!

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

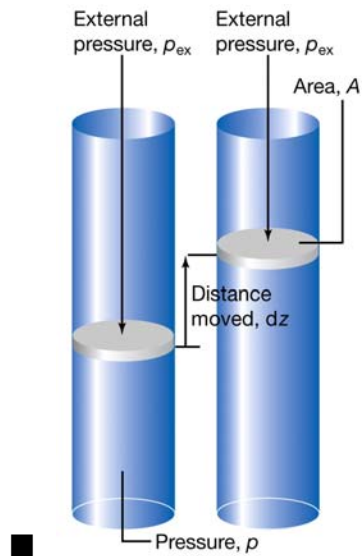
$$\text{Pa m}^3 = \text{N m}^{-2} \text{ m}^3 = \text{N m} = \text{kg m s}^{-2} \text{ m} = \text{kg m}^2 \text{ s}^{-2} = \text{J!}$$

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

Prema tome produkt $pV =$ energija !

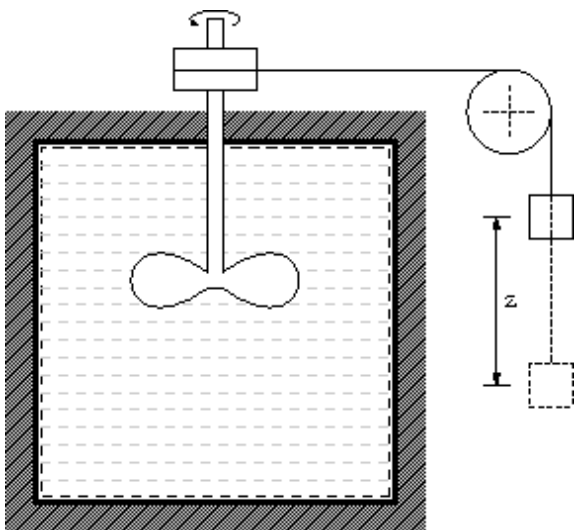
Moguće pretvorbe energije: električna energija \rightleftharpoons toplina \rightleftharpoons volumna energija
 \rightleftharpoons mehanički rad!

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 trenutačnom stanju sustava i neovisna je o tome na koji način je to stanje postignuto! Drugim riječima, unutarnja energija je funkcija svojstava koja određuju trenutačno 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

Zamislamo 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 !

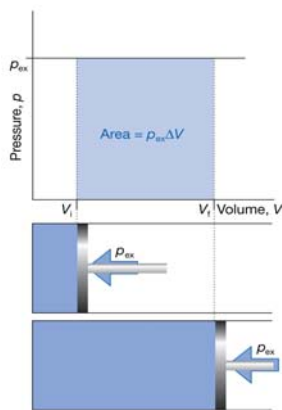
Rad je pri tom jednak: $W = -F \cdot \Delta l$

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 energetske 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 $(\partial T/\partial V)$!

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!**

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

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

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

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 temperaturene 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!

$H = U + pV$ 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: $C_{p,m} - C_{V,m} \cong R$!

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.

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
He	12,47	12,47	20,78	20,78
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
Cl ₂	25,44	29,71	34,07	34,91
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	
C ₂ H ₂	35,98		43,93	

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>	

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 poretkom 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 .

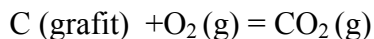
Zahtjevi koji se postavljaju kod kalorimetrijskih mjerenja:

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!

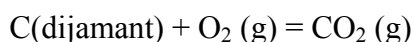
Kod mnogih reakcija ti uvjeti nisu zadovoljeni, a nekim reakcijama uopće se ne može izmjeriti toplinski učinak. Stoga je daleko važnije da se može izračunati toplinska promjena tijekom kemijske reakcije! Pri pisanju termokemijskih jednadžbi treba voditi računa da se uz svaku tvar napiše u kojem se agregatnom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

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

$C(\text{grafit}) + O_2(\text{g}) = CO(\text{g})$

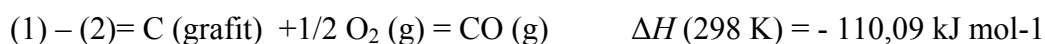
↳ $CO_2(\text{g})$

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!

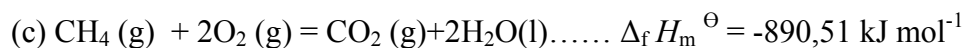
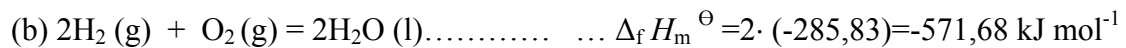
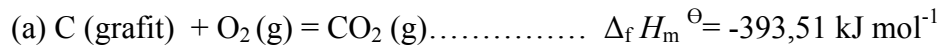
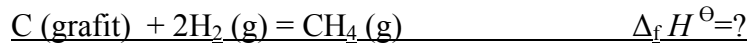
$\Delta_f H^\ominus$ odnosi se na standardni tlak od 101325 Pa

↳ (''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:

C (grafit) + 2H₂ (g) = CH₄ (g) s pripadajućom entalpijskom promjenom:

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

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:

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

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

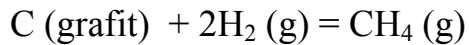
2. slučaj

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

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

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

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

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.

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

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

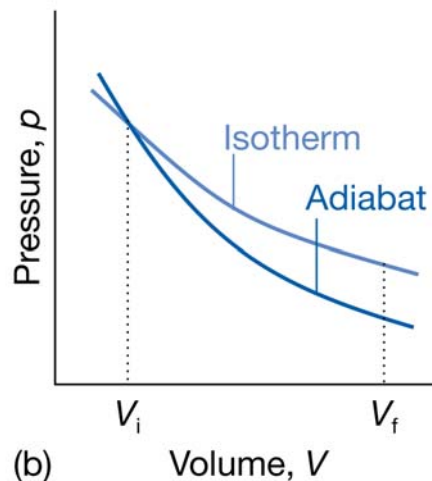
$$p \cdot V_m^{\kappa} = konst.$$

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



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 :

$$\begin{aligned} W &= -R \int_{T_1}^{T_2} T \left[-\frac{1}{\kappa-1} \right] \frac{dT}{T} & T \cdot V_m^{\kappa-1} &= \text{konst.} / \ln \\ & & \ln T + (\kappa-1) \ln V_m &= \ln \text{konst} / d \\ W &= \frac{R}{\kappa-1} \int_{T_1}^{T_2} dT & \frac{dT}{T} + (\kappa-1) \frac{dV}{dV_m} &= 0 \\ & & \frac{dV}{V_m} &= -\frac{1}{(\kappa-1)} \frac{dT}{T} \end{aligned}$$

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

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 izotermi 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 nepovratne 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 ($2\text{Fe(s)} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ (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

kapljevina - 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 kapljevina - 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?

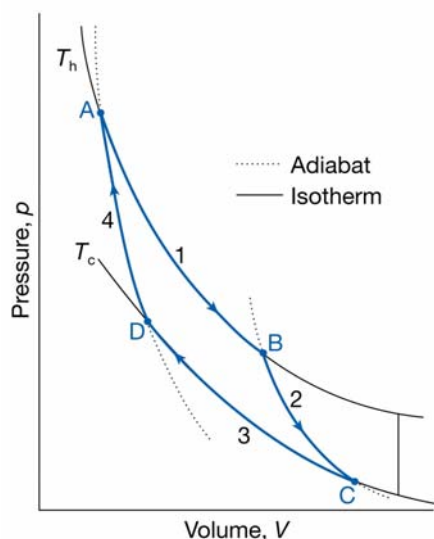
Ako promatramo mehaničku ravnotežu gibanja kuglice u zdjelastoj posudi, kuglica ima potencijalnu energiju (treća os) te se neće odmah zaustaviti već tek nakon određenog vremena kada će joj $E_p = 0$! Mikroskopski gledano, ona bi na dnu posude išla malo lijevo, malo desno (pri beskonačno maloj vrijednosti 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 ekspanirati, 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: $dU = \delta Q - pdV$
 $\delta Q = dU + pdV$

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:

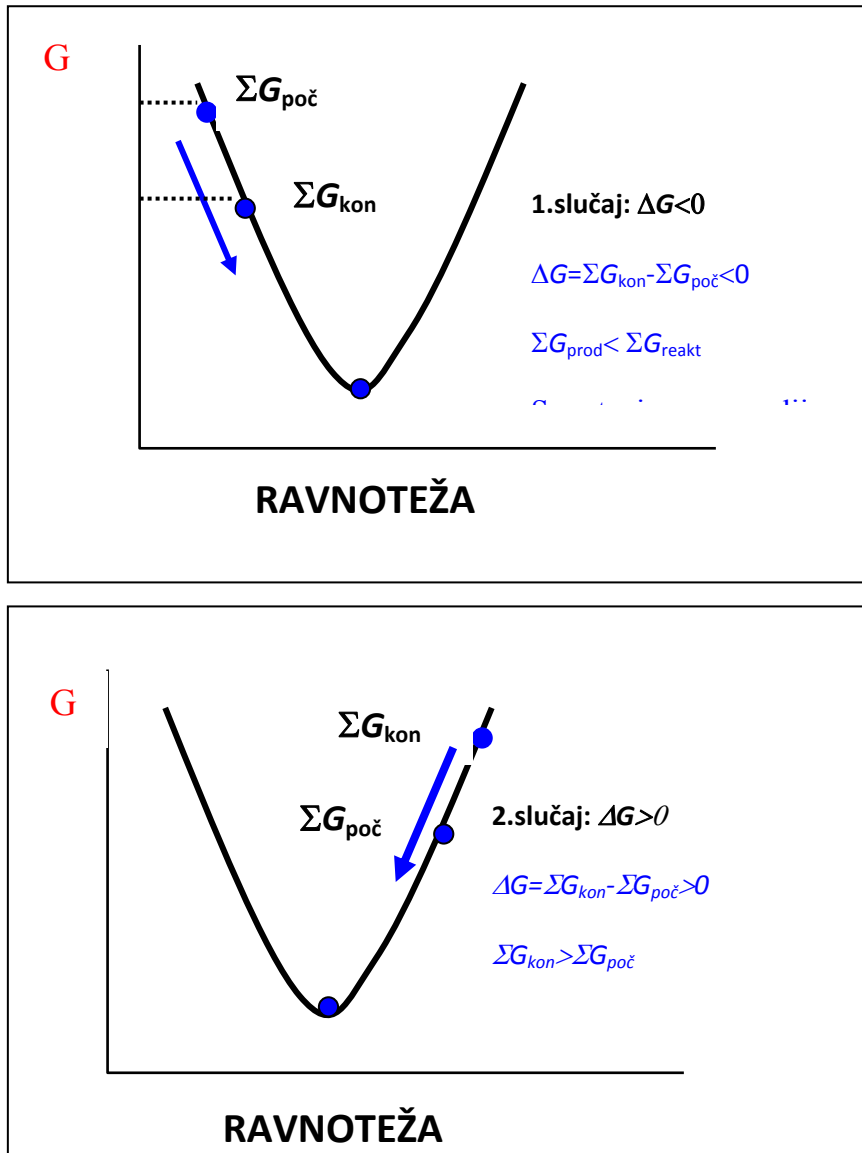
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

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

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

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

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

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:

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

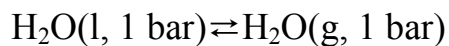
Na 3 načina se može riješiti ova diferencijalna jednačba, a konačni iznos entropije dobiti integriranjem:

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

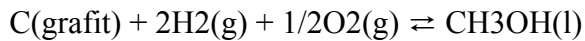
5. Isparavanje: 21530,05/248,94 86,507

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)?



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

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

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

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

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

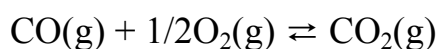
Tablica 2: Vrijednosti entropije za neke tvari u čvrstom, kapljevitom i plinovitom stanju pri 298 K

	$S / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
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!
CO ₂ (g)	213,65
NH ₃ (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:

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

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

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

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 $T=298$ 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 jednačbe (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 jednačbu 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 . 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: $dG = RTd \ln p$

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

idea ln e smjese: $dG = RTd \ln x_i$

rea ln e 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 jednačba 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 jednačba

ΔH je uvijek pozitivna vrijednost, mora se dovoditi toplina da bi se nešto isparilo! Jednačba 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 jednačba je specifična za isparavanje i sublimaciju, ali ne i za taljenje pa više nije generalna jer ne vrijedi za sve ravnoteže, dok Clapeyronova jednačba 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!
Kapljevine 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:.

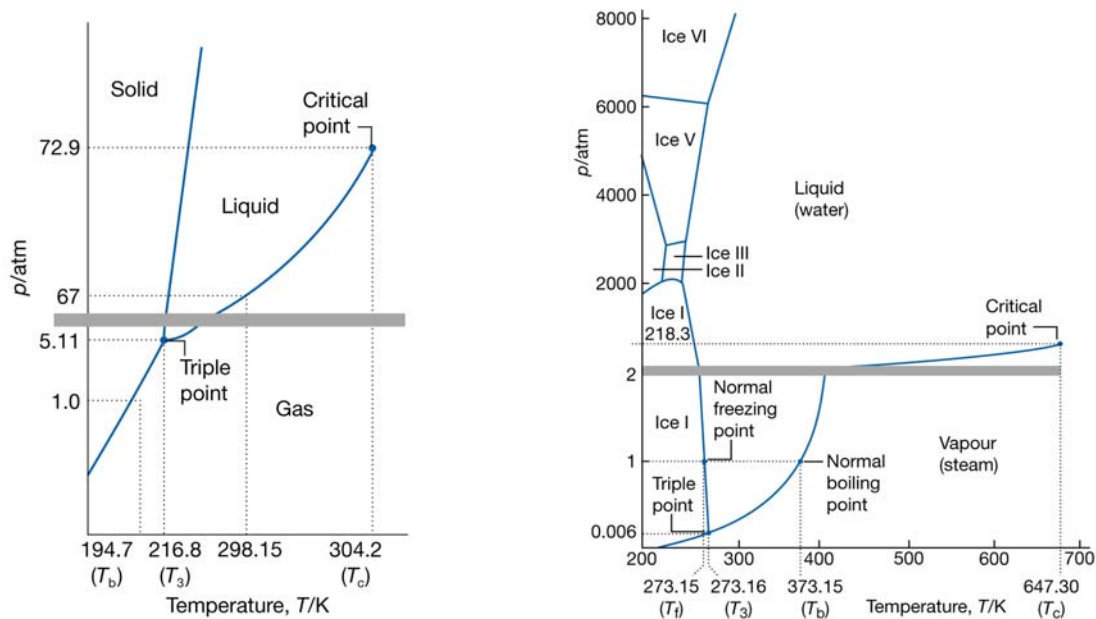
Krivulji isparavanja: predstavlja ravnotežno između kapljevine i plina,

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 $a_A = x_A$!

$$\frac{p}{p^*} = x_A = 1 - x_B \rightarrow x_B = 1 - \frac{p}{p^*}$$

$$x_B = \frac{p^* - p}{p^*}$$

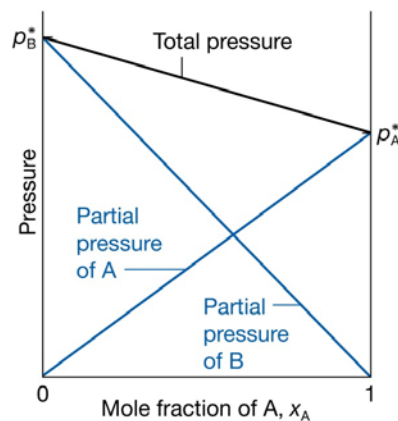
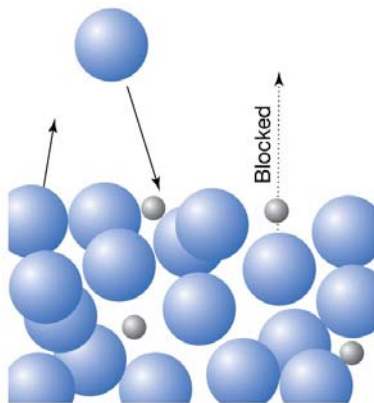
Dakle, pri izotermnim uvjetima ($T=\text{konst}$), primjenom Clausiusovih pretpostavki da je volumen pare puno veći od volumena tekućine, i da se on može izraziti jednadžbom stanja idealnog plina, kao i pretpostavkom da se radi o razrijeđenim otopinama jednadžba ravnoteže prelazi u oblik:

$$x_B = \frac{p^* - p}{p^*} \quad \text{Raoultov zakon!}$$

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, otopljeni 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!



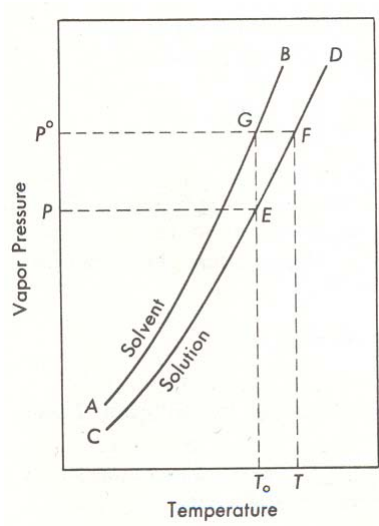
Sl. 16. Grafički prikaz Raoultovog zakona, $p_A = x_A p_A^*$

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

<u>T/ K</u>	<u>273</u>	<u>293</u>	<u>313</u>
	$k \cdot 10^5 / \text{bar}$		
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 iskoristi 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).

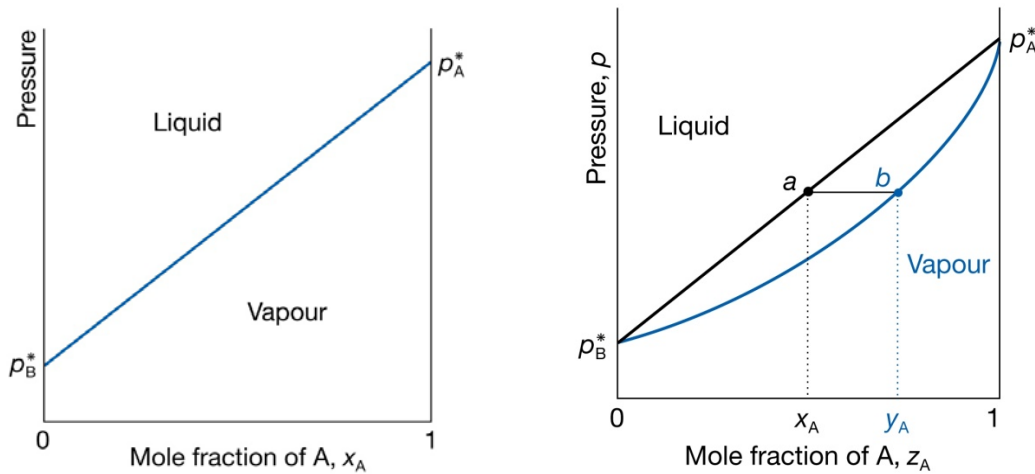
Ako je dvokomponentni sustav: $S=2+2-F=4-F$, $S=4-1=3$ daleko smo od vrelišta pa je potrebno sustav definirati preko 3 varijable: p , T i sastava smjese. Ako smo blizu vrelišta, tj. pri T_v , onda je broj stupnjeva slobode $S=4-2=2$. Dakle, sustav u kojem se nalazi dvokomponentna otopina, pri čemu obje komponente isparavaju, možemo definirati na dva načina:

a) $T=$ konst, varijable p i sastav

b) $p=$ konst, varijable T i sastav

Katkada se sustav definira na prvi, a katkada na drugi način. Kada je $T=$ konst **fazni dijagram izražavamo tlakom para**, a kada je $p=$ 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, $T = \text{kost}$. 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!

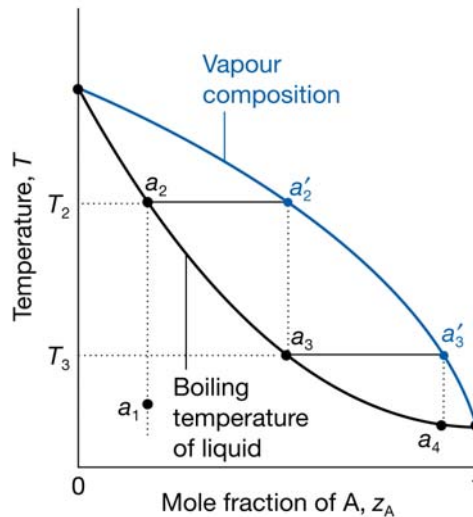
$$\frac{x_A''}{x_B''} = \frac{\frac{x_A' p_A^*}{p_A + p_B}}{\frac{x_B' p_B^*}{p_A + p_B}} \qquad \frac{x_A''}{x_B''} = \frac{x_A'}{x_B'} \frac{p_A^*}{p_B^*}$$

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, $p = \text{konst}$

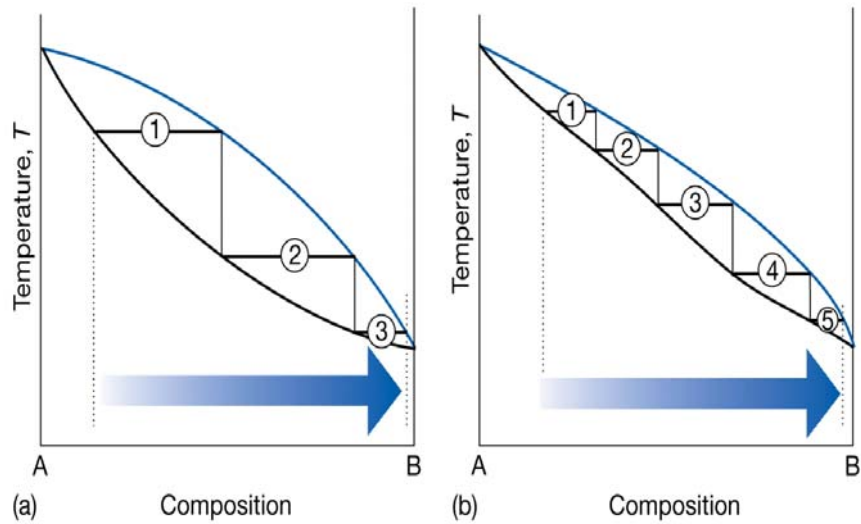
U realnosti destilacija se provodi u izobarnim uvjetima!



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!

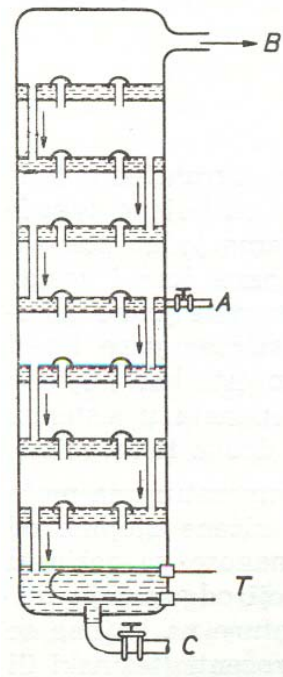
Dijagram vrenja pokazuje koliko se mora imati posebnih, odvojenih destilacija:
3, 5, 10 15 ili više da bi se dobila čista komponenta



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 kapljevina, hladi se predajući svoju toplinu toj kapljevini koja onda opet isparava na svojoj određenoj temperaturi. Na vrhu kolone dobije se kapljevina 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 kapljevine –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!

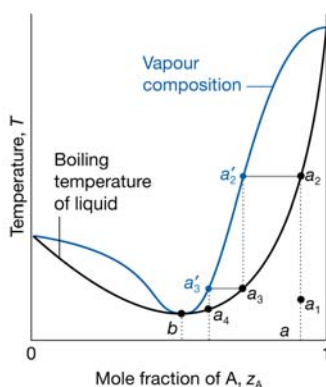
Dijagrami vrenja neidealnih smjesa - azeotropne smjese!

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!

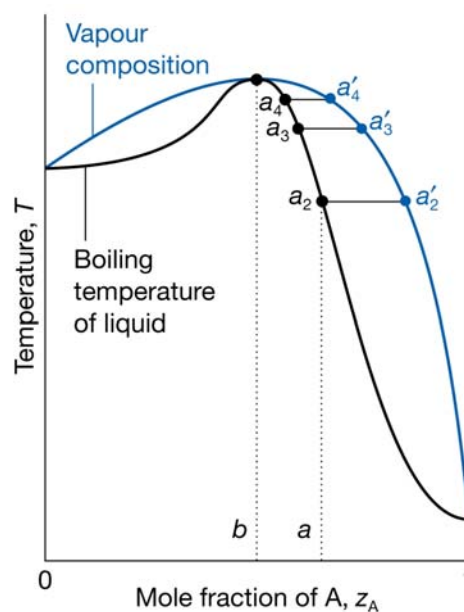
Destilacijom smjese vode i etanola (potpuno mješljiva smjesa) dobije se 96% alkohol-dakle azeotropna smjesa čiji je sastav u azeotropnoj točki s minimalnim vrelištem jednak $x_{AZ}=0,96$ EtOH. Alkohol te čistoće je relativno jeftin.

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 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.



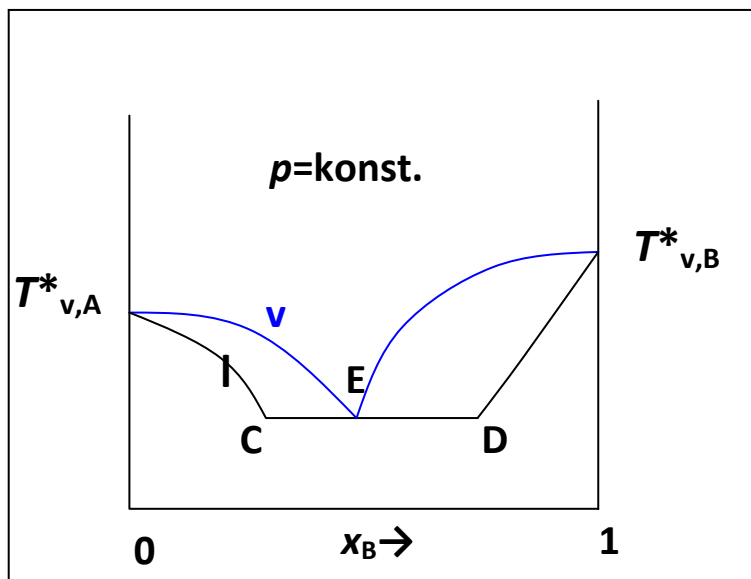
Slika 23. Dijagram vrenja azeotropne smjese s maksimalnim vrelištem, negativno odstupanje

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!



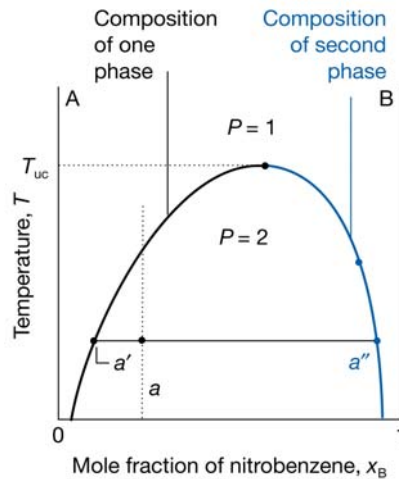
Sl. 24. Dijagram vrenja djelomično mješljivih kapljevina

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 kapljevina 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.

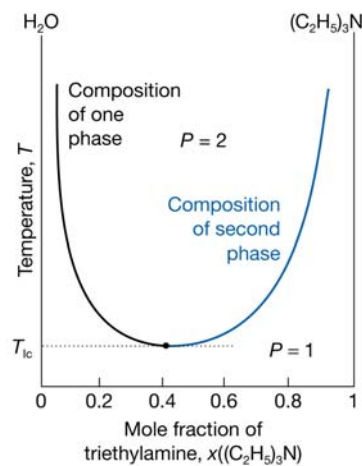
Binodalna krivulja dakle odjeljuje područje potpune topljivosti iznad gornje kritične temperature T_{uc} od područja djelomične topljivosti. Hlađenje kapljevine iz $F_1 \equiv P_1$ u $F_2 \equiv P_2$ (iz područja jedne faze u područje dviju faza) sustav se razdvaja na 2 faze, pri čemu relativno malo 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 kapljevitna smjesa razdjeljuje na dvije faze



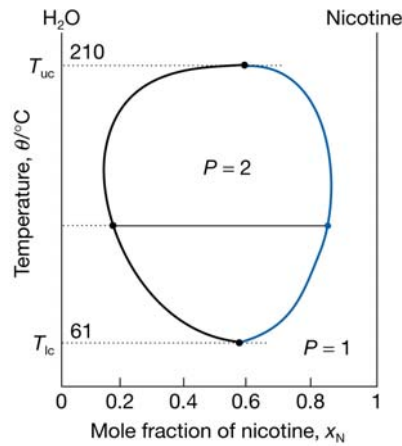
Sl. 26. Primjer djelomično mješljive tekućine s donjom kritičnom temperaturom, voda-trietilamin, $T_{lc} = 292 \text{ K}$ i $x((C_2H_5)_3N)$

C) Fazna separacija djelomično mješljivih kapljevitina 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!

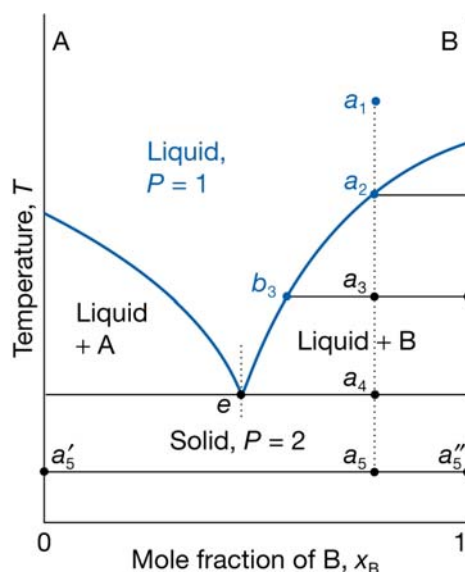


Sl. 27. Djelomično mješljive tekućine s donjom i gornjom kritičnom temperaturom

Mješljivost kapljevina ovisi najviše o temperaturi, a manje o tlaku jer su kapljevine nekompresibilne!

Fazni dijagrami sustava dvokomponentnih sustava kapljevina-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 kapljevinna -krutina

Neka je dvokomponentna kapljevinna 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 'kapljevinna + B'. Iz otopine se počinje izlučivati čista krutina B, a preostala kapljevinna 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

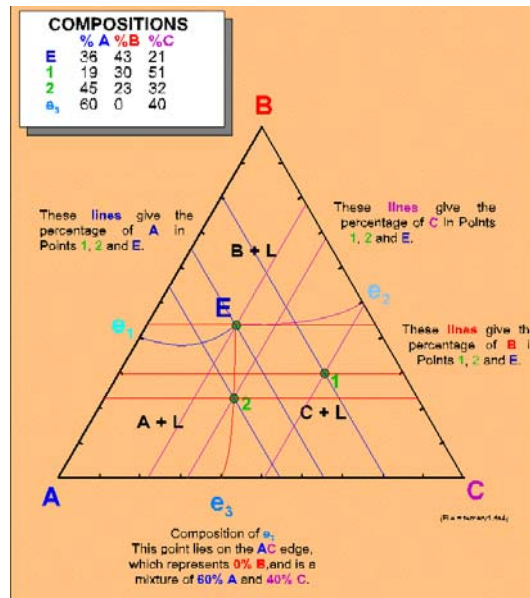
Ekstrakcija se temelji na činjenici da se jedna tvar (krutina) lakše otapa u jednom nego u drugom otapalu (kapljevini). Postupak se svodi na to da se ta tvar prevede iz lošijeg u bolje otapalo, odnosno u ono u kojem se bolje otapa.

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!

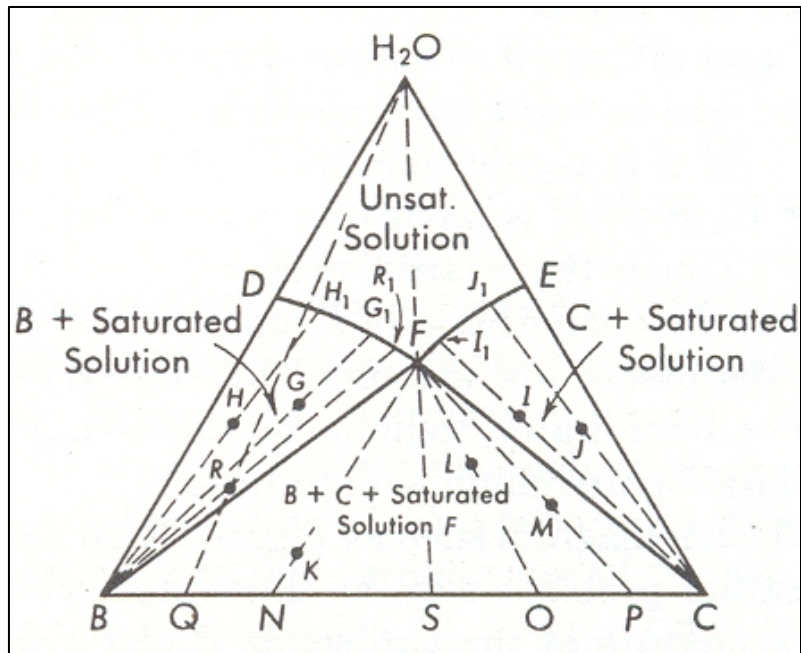


Sl. 29. Trokutasti dijagram

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. $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaCl}$; $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaCl}-\text{NaNO}_3-\text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_4\text{Cl}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 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. Pomakom 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 $R-H_2O$ 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: $d\bar{G}_{m,B}^I = d\bar{G}_{m,B}^{II}$

$$d\mu_B^I = d\mu_B^{II}$$

$$RTd \ln a_B^I = RTd \ln a_B^{II}$$

$$d \ln a_B^I - d \ln a_B^{II} = 0$$

$$\ln \frac{a_B^I}{a_B^{II}} = k' / \text{anti ln}$$

$$\frac{a_B^I}{a_B^{II}} = k'' \quad \text{Kvocijent aktiviteta u jednoj i drugoj fazi konstantan!}$$

$$\frac{c_B^I}{c_B^{II}} = k \quad \text{Walter Nernst-ova jednadžba}$$

Krajem 19. st. W. Nernst je postavio zakon razdjeljena za razrijeđene otopine

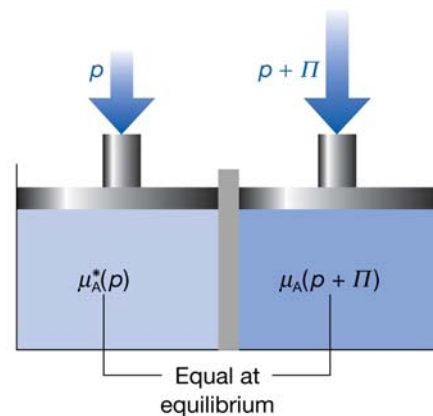
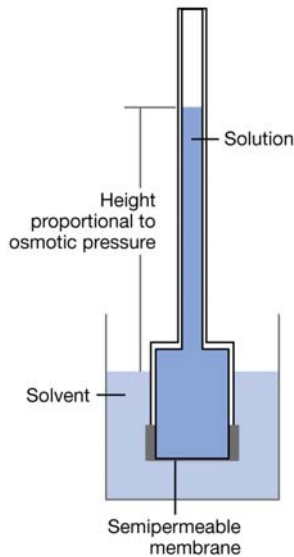
Za svaku temperaturu poseban dijagram. Ekstrakcija se sastoji u tome da se kloroformnoj otopini octene kiseline dodaje voda i tako se izvlači van octene kiselina!

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!

Ravnoteža: $dG_{m,A}^L = d\bar{G}_{m,A}^D$

Neka je $T = konst. \rightarrow dT = 0$

Budući se radi o kapljevina, p na lijevoj strani nema bitnog utjecaja. Prema tome ako je koncentracija otopljene tvari x_B mala:

$$0 = \bar{V}_{m,A}^D dp + RT d \ln a_A$$

$$\bar{V}_{m,A}^D dp = -RT d \ln a_A$$

Razrijeđ. otopina : $a_A = x_A \gamma_A \Rightarrow a_A = x_A = 1 - x_B$

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 $(p - p^*) = \Pi$

Slijedi da je $\Pi = \frac{RT}{\bar{V}_{m,A}} x_B$, tj. $\Pi = c_B RT$ **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.

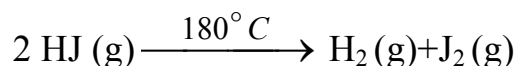
Desalinacijom morske vode čija je koncentracija oko 30 000-35 000 mg /L soli, a osmotski tlak oko 25 bara, potrebno je primijeniti tlakove veće od 25 bara da se svlada osmotski tlak i da se molekule otapala mogu protisnuti iz otopine kroz membranu i na taj način dobiti čista voda! Tehnologija reverzne 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.

KEMIJSKA RAVNOTEŽA

Pod pojmom kemijske ravnoteže podrazumijeva se jedno dinamičko stanje koje se uspostavlja između sudionika neke kemijske reakcije pri čemu se događaju uvijek dva procesa jednaka po iznosu ali suprotnog smjera.

Uzmimo reakciju termičke disocijacije HJ pri 180 °C:



Primjećuje se ljubičasto obojenje koje potječe od para joda koje se oslobađaju zajedno s vodikom raspadanjem HJ!

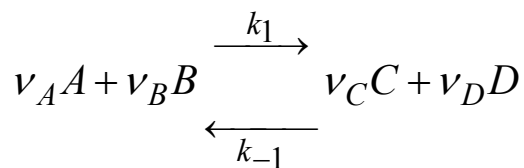
Pri temperaturi od 180°C u nekom zatvorenom sustavu raspast će se 13% HJ i to stanje u kojem je dostignuta ravnoteža između svih reakcijskih komponenata ne mijenja se više s vremenom.

Obrnuto, kada bismo pri istoj temperaturi zagrijali ekvimolarnu količinu vodika i joda, 87% smjese izreagiralo bi u HJ, a 13 % joda i vodika ostalo bi nevezano.

Slično se događa kada npr. pomiješamo otopine octene kiseline i etanola pri čemu nastaje ester.

Dakle kemijske reakcije gotovo nikada u pravilu ne idu do kraja u smislu da svi reaktanti izreagiraju u produkte, već se uvijek uspostavlja jedno ravnotežno dinamičko stanje

C.M.Guldberg i P.Waage (1867) su, polazeći od pretpostavke da kemijske ravnoteže imaju dinamički karakter, izveli općenitu relaciju između koncentracija pojedinih komponenata nekog reakcijskog sustava u stanju ravnoteže. To je bilo omogućeno istovremenim otkrićem *zakona o djelovanju masa* prema kojemu je brzina neke kemijske reakcije u nekom određenom trenutku proporcionalna aktivnim masama. tj. koncentracijama.



$$\bar{v} = k_1 \cdot c_A^{v_A} \cdot c_B^{v_B}$$

$$\bar{v} = k_{-1} \cdot c_C^{v_C} \cdot c_D^{v_D}$$

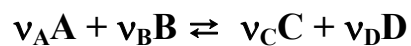
Kada su te dvije brzine jednake uspostavljena je kemijska ravnoteža!

$$k_1 \cdot c_A^{v_A} \cdot c_B^{v_B} = k_{-1} c_C^{v_C} \cdot c_D^{v_D}$$

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{c_{C,r}^{v_C} \cdot c_{D,r}^{v_D}}{c_{A,r}^{v_A} \cdot c_{B,r}^{v_B}} \text{ konstanta kemijske ravnoteže}$$

Međutim, to je bilo pojednostavljeno tumačenje konstante kemijske ravnoteže jer ovakav način ili pristup izvođenja konstante kemijske ravnoteže nije najprecizniji. Naime redovito se zaboravlja da se radi o ravnotežnim koncentracijama, a osim toga je ispušten omjer dvostrukih razlomaka u kojem su nazivnici aktiviteti sudionika kemijske reakcije u standardnom stanju (1 bar ili 1 mol kg⁻¹) što će se drugačijim pristupom koji slijedi detaljno razjasniti.

Uzmimo kemijsku reakciju koju možemo napisati sljedećom jednažbom:



gdje su A i B reaktanti, C i D produkti, a ν_A , ν_B , ν_C i ν_D stehiometrijski brojevi.

Zanima nas kemijska ravnoteža te reakcije, tj. kad reaktanti A i B dođu u ravnotežu s produktima C i D.

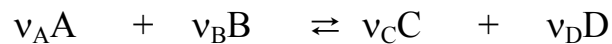
Zamislit ćemo da se ništa drugo ne događa u ovom sustavu već isključivo ta kemijska reakcija, te da ona ide s lijeva na desno za infinitezimalni dio $d\xi$, što znači da se za vrlo mali iznos reakcija pomakne s lijeva na desno!

Doseg reakcije, ξ , je broj molova reaktanata koji su reagirali u smislu stvaranja produkata te je izravno proporcionalno promjeni broja molova:

$$dn_i = \nu_i d\xi$$

$$d\xi = dn_i / \nu_i$$

Dakle za gornju reakciju možemo napisati:



pri čemu vrlo malo reagira ν_A i ν_B pri čemu nastaje vrlo malo ν_C i ν_D , te je došlo do promjene Gibbsove energije:

$$dG = \Delta V dp - \Delta S dT + \sum \mu_i dn_i$$

Prvi član ove jednadžbe govori o promjeni tlaka, drugi o promjeni temperature, a treći član ove jednadžbe govori o promjeni broja molova.

(ΔV i ΔS pišemo zato što je kod kemijske reakcije moguće da su volumen i entropija reaktanata različiti od volumena i entropije produkata).

Pretpostavit ćemo da su p i T konstantni: $p, T = \text{konst.}$

$$\text{Slijedi da je } (dG)_{p,T} = \sum \mu_i dn_i$$

To je suma od nekoliko članova, a ne samo jedan član!

$(dG)_{p,T}$ bit će jednaka porastu broja molova produkata i smanjenju broja molova reaktanata.

$$\text{Ako je } dn_i = \nu_i d\xi,$$

gdje je $d\xi$ promjena dosega reakcije, možemo razviti gornju jednadžbu:

$$(dG)_{p,T} = \mu_C \nu_C d\xi + \mu_D \nu_D d\xi + \mu_A \nu_A d\xi + \mu_B \nu_B d\xi \quad /: d\xi$$

$(dG/d\xi)_{p,T} \equiv$ promjena Gibbsove energije s promjenom dosegaja reakcije je zapravo promjena molarne Gibbsove energije

$$\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{p,T} \equiv (\Delta G_m)_{p,T} = \mu_C \nu_C + \mu_D \nu_D + \mu_A \nu_A + \mu_B \nu_B$$

ili kraće:

$$(\Delta G_m)_{p,T} = \sum \mu_i \nu_i \quad \text{što je zapravo definicija kemijskog potencijala,}$$

μ : slobodna entalpija ili slobodna energija koja u danom sustavu pri definiranim uvjetima pripada 1 molu neke komponente, tj. *parcijalna promjene Gibbsove energije komponente "i" u smjesi pri izobarno izotermnim*

uvjetima: $\bar{G}_{i,m} \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{n_j, p, T} \cdot dn_i \equiv \mu_i$

Naglasimo da kemijski potencijal ima veze sa smjesom, a ne s kemijskom reakcijom!

$$d\mu_i = RT d \ln a_i \quad / f$$

$$\mu_i - \mu_i^\ominus = RT \ln\left(\frac{a_i}{a_i^\ominus}\right) \quad \text{tj. } \mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln\left(\frac{a_i}{a_i^\ominus}\right)$$

$$a_i = x_i \gamma_i$$

gdje su: a_i -aktivitet; x_i – koncentracija koja može biti izražena na različite načine, γ_i - koeficijent aktiviteta)

$x_i = n_i / \sum n_i$ - molarni udio u idealnoj smjesi

Za reakcije u različitim agregatnim stanjima aktivitet (koncentracija) se u kemijskom potencijalu izražava na sljedeći način:

Plinovi

Idealni plin:

$$a_i = x_i \cdot \gamma_i, \quad \gamma_i = 1, \quad x_i = p_i$$

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln\left(\frac{a_i}{p_i^\ominus}\right)$$

gdje je: p_i^\ominus -standardni parcijalni tlak idealnog plina kojemu odgovara standardni kemijski potencijal μ_i^\ominus

$$p_i^\ominus = 1 \text{ bar}$$

Realni plin:

$$a_i = f_i = p_i \gamma_{f,i}$$

gdje je: f_i fugacitivnost (N. Lewis), tzv. efektivni tlak ili korigirani tlak,

$\gamma_{f,i}$, koficijent fugacitivnosti koji predstavlja mjeru odstupanja plina od idealnog ponašanja

Kapljevine:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln\left(\frac{a_i}{m_i^\ominus}\right),$$

Standardno stanje za kapljevine je molalitet: $m_i^\ominus = 1 \text{ mol kg}^{-1}$

Ako sada raspišemo izraz za kemijski potencijal reaktanata i produkata slijedi:

$$\begin{aligned} (\Delta G_m)_{p,T} = & \mu_C^\ominus \nu_C + \nu_C RT \ln \frac{a_C}{a_C^\ominus} + \mu_D^\ominus \nu_D + \nu_D RT \ln \frac{a_D}{a_D^\ominus} - \\ & - \mu_A^\ominus \nu_A - \nu_A RT \ln \frac{a_A}{a_A^\ominus} - \mu_B^\ominus \nu_B - \nu_B RT \ln \frac{a_B}{a_B^\ominus} \end{aligned}$$

$$(\Delta G_m)_{p,T} = \sum \mu_i^\ominus \nu_i + RT \ln \frac{\left(\frac{a_C}{a_C^\ominus}\right)^{\nu_C} \left(\frac{a_D}{a_D^\ominus}\right)^{\nu_D}}{\left(\frac{a_A}{a_A^\ominus}\right)^{\nu_A} \left(\frac{a_B}{a_B^\ominus}\right)^{\nu_B}} \quad (*)$$

Promjena molarne Gibbsove energije dana je gornjim izrazom koji uključuje dva člana:

1. član daje samo numeričke vrijednosti - standardne potencijale i stehiometrijske koeficijente, i predstavlja standardnu molarnu Gibbsovu energiju, $\Delta G_m^\ominus = \sum v_i \mu_i^\ominus$

2. član sadrži aktivitet (koncentracije) i međusobna djelovanja svih tvari

Može se zaključiti da je 1. član standardni član, a 2. član se mijenja pa se zbog njega mijenja i Gibbsova energija.

Sada se može nešto zaključiti o kemijskoj ravnoteži!

Ravnoteža:

Zamislimo da je reakcija napredovala i da je došla u stanje ravnoteže u kojem su dva procesa (onaj na desno i onaj na lijevo) jednaki po iznosu!

$$(\Delta G_m)_{p,T} = 0$$

Stanje kemijske ravnoteže definirano je samo jednim stanjem te reakcije: u ravnotežnom stanju koncentracije reaktanata i produkata su konstantne i

ravnotežne pa taj drugi član, tj. kvocijent $\frac{(\frac{a_c}{a_c^\ominus})^{v_c} (\frac{a_D}{a_D^\ominus})^{v_D}}{(\frac{a_A}{a_A^\ominus})^{v_A} (\frac{a_B}{a_B^\ominus})^{v_B}}$ **postaje ravnotežni**

kvocijent:

$$\frac{(\frac{a_c}{a_c^\ominus})^{v_c} (\frac{a_D}{a_D^\ominus})^{v_D}}{(\frac{a_A}{a_A^\ominus})^{v_A} (\frac{a_B}{a_B^\ominus})^{v_B}} = K_a$$

To su točno određeni aktiviteti (koncentracije) pa je njihov omjer konstanta koja se označava s K_a i zove se konstanta kemijske ravnoteže!

To vrijedi u stanju ravnoteže!

Kako je prvi član u jednadžbi (*) suma konstantnih veličina, a koja je zapravo standardna molarna Gibbsova energija, ΔG_m^\ominus , a drugi je član u toj jednadžbi u stanju ravnoteže postao ravnotežni, dolazi se do veze između konstante kemijske ravnoteže i standardne molarne Gibbsove energije:

$$0 = (\Delta G_m^\ominus)_{p,T} + RT \ln K_a$$

ili $(\Delta G_m^\ominus)_{p,T} = -RT \ln K_a$ Izraz za izračunavanje K_a

Dakle, ukupna promjena gibbsove energije u bilo kojem trenutku reakcije (u bilo kojoj situaciji) dana je sljedećim izrazom:

$$(\Delta G_m)_{p,T} = -RT \ln K_a + \frac{\left(\frac{a_c}{a_c^\ominus}\right)^{\nu_c} \left(\frac{a_D}{a_D^\ominus}\right)^{\nu_D}}{\left(\frac{a_A}{a_A^\ominus}\right)^{\nu_A} \left(\frac{a_B}{a_B^\ominus}\right)^{\nu_B}}$$

$$\text{ili } (\Delta G_m)_{p,T} = \Delta G_m^\ominus + RT \ln \frac{\left(\frac{a_C}{a_C^\ominus}\right)^{v_C} \cdot \left(\frac{a_D}{a_D^\ominus}\right)^{v_D}}{\left(\frac{a_A}{a_A^\ominus}\right)^{v_A} \cdot \left(\frac{a_B}{a_B^\ominus}\right)^{v_B}}$$

a taj se izraz, kao što je već rečeno, sastoji od dva člana: **ravnotežnog i onog trenutnog, promjenljivog**, s promjenljivim vrijednostima aktiviteta produkata i reaktanata.

To je temeljna jednažba kojom definiramo kemijsku reakciju.

Kada kvocijent u drugom članu te temeljne jednažbe postane ravnotežni, tj. koncentracije reaktanata i produkata postanu ravnotežne slijedi

$$(\Delta G_m)_{p,T} = -RT \ln K_a + RT \ln K_a = 0 \text{ dakle reakcija je u ravnoteži jer je } (\Delta G_m)_{p,T} = 0$$

Kvocijent koji u izrazu $(\Delta G_m)_{p,T}$ nije ravnotežni, već onaj koji se stalno mijenja i

$$\text{često se u literaturi skraćeno označava: } \Pi \left(\frac{a_i}{a_i^\ominus}\right)^{v_i} \quad \text{tj. } RT \ln \Pi \left(\frac{a_i}{a_i^\ominus}\right)^{v_i}$$

Iako simbol Δ općenito predstavlja razliku dviju vrijednosti, ovdje predstavlja

$$\text{derivaciju funkcije, nagib } G \text{ s obzirom na } \xi \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} \equiv \Delta_r G = \mu_{\text{prod}} - \mu_{\text{reakt}}$$

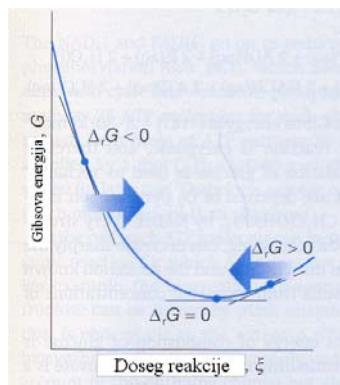
$$1. \Delta_r G < 0 \Rightarrow \Sigma G_{\text{prod.}} - \Sigma G_{\text{reakt.}} < 0, \text{ tj. } \Sigma G_{\text{prod.}} < \Sigma G_{\text{reakt.}}$$

Kemijska je reakcija spontana u smislu nastajanja produkata, tj. reakcija spontano ide s lijeva na desno!

2. $\Delta G = 0 \Rightarrow \Sigma G_{\text{prod.}} - \Sigma G_{\text{reakt.}} = 0$, tj. $\Sigma G_{\text{prod.}} = \Sigma G_{\text{reakt.}}$ **Ravnoteža!**

3. $\Delta G > 0 \Rightarrow \Sigma G_{\text{prod.}} - \Sigma G_{\text{reakt.}} > 0$, tj. $\Sigma G_{\text{prod.}} > \Sigma G_{\text{reakt.}}$

Reakcija nije spontana u smislu stvaranja produkata, već obrnuto, spontano se odvija s desna na lijevo!



SI 32. Gibbsova energija kemijske reakcije kao funkcija doseg reakcije

Tablica 5: Utjecaj promjene kvantitativno

Reakcija	Promjena	Rezultat promjene
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$	Dodano sredstvo za sušenje koje apsorbira vodu	Pomak u desno. Kontinuirano uklanjanje produkta pomiče reakciju u desno.
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{J}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HJ}(\text{g})$	Dodano nešto dušika	Nema promjene. N_2 nije komponenta ove reakcije.
$\text{NaCl}(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$	Reakcija se odvija u otvorenoj	HCl je plin koji izlazi iz

+HCl(g)	reakc. posudi	sustava , pomak u desno. Ovo je osnova komercijalne proizvodnje HCl.
$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$	Voda isparava iz otvorene posude	Kontinuirano uklanjanje vodene pare forsira reakc.u desno tako da se ravnoteža nikada ne uspostavlja
$HCN(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + CN^-(aq)$	Otopina je razrijeđena	Pomak u desno, produkt $[H^+][CN^-]$ smanjuje se puno brže od $[HCN]$
$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$	Dodano nešto NaCl u otopinu	Pomak u lijevo zbog povećanja koncentracije klorida. Učinak zajedničkog iona.
$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$	Dodan katalizator da ubrza reakciju	Nema promjene. Katalizator utječe samo na brzinu reakcije.

Računski primjer:

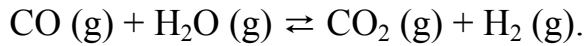
Reakcija vodenog plina (stara preko 200 g.) koristi se za dobivanje H_2 , koji služi za različite sinteze (npr. NH_3), a osim toga vodik je ekološki čisto gorivo pa je time ta reakcija još zgodnija. Ni ova reakcija kao ni većina drugih ne ide u potpunosti u desno , ali ni potpuno u lijevo.

Neka su vanjski uvjeti pri kojima se reakcija odvija:

$$p=1 \text{ bar} , T = 1300 \text{ K} \text{ i } K_a(1300\text{K})= 0.57.$$

Dakle vladaju uvjeti visoke temperature i niskog tlaka iz čega slijedi da se plinovi ponašaju idealno, tj. prema jednadžbi stanja za idealni plin.

Rješenje: Zamislimo da u početku reagiraju ekvimolarne količine reaktanata:



	$n_{i,\text{poč}}$	$n_{i,\text{ravn}}/\text{mol}$	$x_{i,\text{rav}}$	$p_{i,\text{ravn}}=x_i p$
CO	1	1-y	(1-y)/2	((1-y)/2)p
H ₂ O	1	1-y	(1-y)/2	((1-y)/2)p
CO ₂	0	y	y/2	(y/2) p
H ₂	0	y	y/2	(y/2) p

$$\Sigma n_{i,\text{ravn}}=2 \text{ mol}$$

Konstanta kemijske ravnoteže za reakciju vodenog plina glasi:

$$K_p \equiv K_a = \frac{\left(\frac{y}{2} p\right)\left(\frac{y}{2} p\right)}{\left(\frac{1-y}{2} p\right)\left(\frac{1-y}{2} p\right)} = 0.57$$

iz čega možemo izračunati konverziju y!

$$\frac{y^2}{(1-y)^2} = 0.57 \quad \Rightarrow \quad y=0.43$$

Zaključak: samo 43 % CO je prevedeno u vodik, dakle ni 50 %.

Sada možemo izračunati ravnotežne uvjete, tj. ravnotežne molarne udjele:

$$x_{i,\text{rav}}$$

$$\text{CO} \quad (1-y)/2=(1-0.43)/2=0.285$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad (1-y)/2=(1-0.43)/2=0.285$$

$$\text{CO}_2 \quad y/2=0.43/2=0.215$$

$$\text{H}_2 \quad y/2=0.43/2=\underline{0.215}$$

$$\Sigma=1$$

Što se još može izračunati? Standardnu Gibbsovu energiju, ΔG_m^\ominus !

$$\Delta G_m^\ominus = -RT \ln K_a = -8.314 \cdot 1300 \cdot \ln 0.57 = 6075 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

To je prvi član jednadžbe:

$$\Delta G_m = \Delta G_m^\ominus + RT \ln \left(\frac{\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{p_{\text{H}_2}}{p^\ominus_{\text{H}_2}}}{\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\ominus_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{p_{\text{CO}}}{p^\ominus_{\text{CO}}}} \right)$$

Neka smjesa plinova ima sljedeći sastav u nekom vremenskom trenutku, što znači da to nisu ravnotežne vrijednosti:

	x_i	$p_i/\text{bar} = x_i \cdot p$ ($p=1 \text{ bar}$)
CO	0.15	0.15
H ₂ O	0.25	0.25
CO ₂	0.28	0.28
H ₂	0.32	0.32

Pitanje: Kakva će biti ukupna promjena Gibbsove energije s obzirom na dani sastav smjese?

$$\begin{aligned}
 \Delta G_m &= \Delta G_m^\theta + RT \ln \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\theta_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{p_{\text{H}_2}}{p^\theta_{\text{H}_2}} \right) = \\
 &= 6075 + 8.314 \cdot 1300 \ln \frac{\frac{0.28 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} \cdot \frac{0.32 \text{ bar}}{1 \text{ bar}}}{\frac{0.15 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} \cdot \frac{0.25 \text{ bar}}{1 \text{ bar}}} = \\
 &= 6075 + 9414 = 15489 \text{ J mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Dakle ukupna promjena Gibbsove energije pri gornjem sastavu smjese je $(\Delta G_m)_{p,T} > 0$! Sustav nije u ravnoteži pa proces spontano ide s desna u lijevo, tj. produkti reagiraju dajući reaktante!

Neka je sada sastav smjese izmjeren u nekom drugom trenutku sljedeći:

	$p_i/\text{bar} = x_i p$
CO	0.32
H ₂ O	0.38
CO ₂	0.10
H ₂	0.20

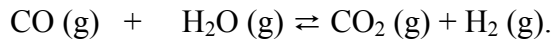
$$\Delta G_m = \Delta G_m^\theta + 8.314 \cdot 1300 \ln \frac{\frac{0.10 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} \cdot \frac{0.20 \text{ bar}}{1 \text{ bar}}}{\frac{0.32 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} \cdot \frac{0.38 \text{ bar}}{1 \text{ bar}}} =$$

$$= 6075 + (-19509) = -13424 \text{ J mol}^{-1}$$

$(\Delta G_m)_{p,T} < 0$! Opet sustav nije u stanju ravnoteže, tj. kemijska reakcija spontano ide s lijeva na desno odnosno od reaktanata prema produktima!

Ova dva slučaja opisala su situaciju reakcije vodenog plina kada su reagirale ekvimolarne (stehiometrijske) količine reaktanata:

Razmotrimo sada slučaj kada promijenimo početni sastav ovog reakcijskog sustava i to tako da početna količina vodene pare bude 3x veća od količine ugljičnog dioksida (na taj ćemo način postići veću konverziju, više CO ćemo prevesti u H₂!)



1 mol 3 mol

	$n_{i,\text{poč}}$	$n_{i,\text{rav}}$	$x_{i,\text{rav}}$	$p_{i,\text{rav}}=x_i p$
CO	1	1-y	(1-y)/4	((1-y)/4)p
H ₂ O	3	3-y	(3-y)/4	((3-y)/4)p
CO ₂	0	y	y/4	(y/4) p
H ₂	0	y	y/4	(y/4) p

$$\Sigma n_{i,\text{rav}}=4 \text{ mol}$$

$$K_p = 0.57 = \frac{\left(\frac{y}{4} \cdot 1\right) \left(\frac{y}{4} \cdot 1\right)}{\left(\frac{1-y}{4} \cdot 1\right) \left(\frac{3-y}{2} \cdot 1\right)} = \frac{y^2}{(1-y)(3-y)} \quad y=0.666 \text{ Konverzija se povećala,}$$

dobije se više produkta, veći dio CO (66.6 %) je pretvoren u H₂!

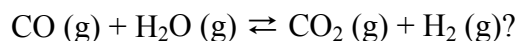
Vježba (zadatak):

U reakcijsku posudu ($V=5 \text{ dm}^3$) pri 700 K uvedeni su sljedeći

plinovi: CO, H₂O, CO₂ i H₂ u ovim količinama

plin	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂
n/mol	0.02	0.04	0.30	0.40
	0.10	0.20	0.08	0.15
	0.07	0.06	0.15	0.25

Odredite smjer spontanosti reakcije!



Podatci:

Plin	$C_{p,m}/\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} = a + bT + cT^2$			ΔH_{298}^{\ominus}	$\Delta G_{298\text{K}}^{\ominus}$
	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^7$	kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}
CO	27,61	5,02	-	-110,540	-137,275
H ₂ O	30,20	9,93	11,2	-241,830	-228,615
CO ₂	26,76	42,26	-142,5	-393,505	-394,385
H ₂	27,70	3,40	-	0	0

Dimenzijska analiza konstante ravnoteže

$$K_a = \frac{\left(\frac{a_c}{a_{\ominus}}\right)^{v_c} \left(\frac{a_D}{a_{\ominus}}\right)^{v_D}}{\left(\frac{a_A}{a_{\ominus}}\right)^{v_A} \left(\frac{a_B}{a_{\ominus}}\right)^{v_B}}$$

K_a je uvijek kvocijent dvostrukih razlomaka ravnotežnih aktiviteta produkata i reaktanata.

Dimenzija konstante kemijske ravnoteže, K_a je dugo bila sporna.

Parcijalni tlakovi u standardnom stanju dani su u barima!

$p_A^\ominus, p_B^\ominus, p_C^\ominus, p_D^\ominus$ - standardno stanje je dano preko 1 bar (odbacuje se 1 atm)

Idealni plin: $a_i \equiv p_i$ /bar

Realni plin: $a_i \equiv f_i = \gamma_i \cdot p_i$ /bar

Dakle brojnik i nazivnik u dvostrukim razlomcima dani su u barima, tj. u nazivnicima je standardno stanje parcijalnih tlakova 1 bar, 1 možemo zanemariti ali ne možemo bar!

K_p je stoga skraćivanjem razlomaka (svakog razlomka u kvocijentu) bezdimenzijska veličina!

Često se ipak i u dobrim knjigama pojavljuje uz konstantu ravnoteže i jedinica, ali to je s fizikalno kemijskog gledišta ipak pogrešno!

Za otopine također vrijedi:

Idealne otopine: $a_i = m_i$ mol kg⁻¹

Neidealne otopine: $a_i \equiv f_i = \gamma_i \cdot m_i$ mol kg⁻¹

pa je:

$$K_a = \frac{\left(\frac{a_c}{m_c}\right)^{v_c} \left(\frac{a_D}{m_D}\right)^{v_D}}{\left(\frac{a_A}{m_A}\right)^{v_A} \left(\frac{a_B}{m_B}\right)^{v_B}} \left[\frac{\frac{\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}} \cdot \frac{\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}}{\frac{\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}} \cdot \frac{\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}} \right] = 1$$

Neizravni dokaz da je konstanta ravnoteže bezdimenzijska veličina proizlazi iz

$$(\Delta G_m^\ominus)_{p,T} = -RT \ln K_a.$$

Dimenzija se ne može logaritmirati!

Ovisnost konstante kemijske ravnoteže, K_a o temperaturi

Prisjetimo se da je diferencijalna promjena Gibbsove energije jednaka:

$$d(\Delta G_m) = \Delta V dp - \Delta S dT + \sum \mu_i dn_i$$

Razmotrimo što se događa s promjenom Gibbsove energije kada mijenjamo tlak, temperaturu i broj molova reaktanata i produkata.

$$d(\Delta G_m) = \Delta V dp - \Delta S dT + d\left((\Delta G_m^\ominus)_{p,T} + RT \ln \frac{\left(\frac{a_c}{m_c}\right)^{v_c} \left(\frac{a_D}{m_D}\right)^{v_D}}{\left(\frac{a_A}{m_A}\right)^{v_A} \left(\frac{a_B}{m_B}\right)^{v_B}}\right)$$

i $\Delta G_m^\ominus = -RT \ln K_a$ pa je $d(\Delta G_m^\ominus) = 0$

$$d(\Delta G_m) = \Delta V dp - \Delta S dT + RT d \ln \frac{\left(\frac{a_c}{a^\ominus}\right)^{\nu_c} \left(\frac{a_D}{a^\ominus}\right)^{\nu_D}}{\left(\frac{a_A}{a^\ominus}\right)^{\nu_A} \left(\frac{a_B}{a^\ominus}\right)^{\nu_B}}$$

Pitanje: Može li se na promjenu Gibbsove energije utjecati promjenom temperature i tlaka?

Budući da je Gibbsova energija povezana s K_a , kako onda p i T utječu na K_a ?

O tome nešto govori **Henri LeChatelierov (1884) princip** koji kaže:

Ako je sustav u ravnoteži podvrgnut promjeni tlaka, temperature ili broja molova komponenta, sustav će reagirati tako da poništi učinak tih promjena, princip akcije i reakcije!

Nama treba egzaktn zakon!

Neka je tlak konstantan, $p = \text{konst.} \Rightarrow dp = 0$

Ravnoteža: $d(\Delta G_m) = 0$

Važno: aktiviteti u kvocijentu dvostrukih razlomaka postaju ravnotežni!

Dakle kada je: $d(\Delta G_m) = 0$, onda su $a_C = a_{C,\text{ravn}}$, $a_D = a_{D,\text{ravn}}$, $a_A = a_{A,\text{ravn}}$, $a_B = a_{B,\text{ravn}}$

Slijedi: $0 = 0 - \Delta S dT + RT d \ln \left[\frac{\left(\frac{a_c}{a^\ominus}\right)^{\nu_c} \left(\frac{a_D}{a^\ominus}\right)^{\nu_D}}{\left(\frac{a_A}{a^\ominus}\right)^{\nu_A} \left(\frac{a_B}{a^\ominus}\right)^{\nu_B}} \right]_{\text{ravn.}}$

$$RTd \ln K_a = \Delta SdT$$

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta S}{RT}$$

Kako se s promjenom temperature mijenja konstanta kemijske ravnoteže, tj. kako na konstantu kemijske ravnoteže utječe promjena temperature?

Gornju ćemo jednadžbu malo preurediti.

Podsjetimo se da je po definiciji promjena Gibbsove energije jednaka:

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

U ravnoteži: $\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta H = T\Delta S$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \text{ van't Hoffova reakcijska izobara}$$

(reakcijska jer se odnosi na reakciju)

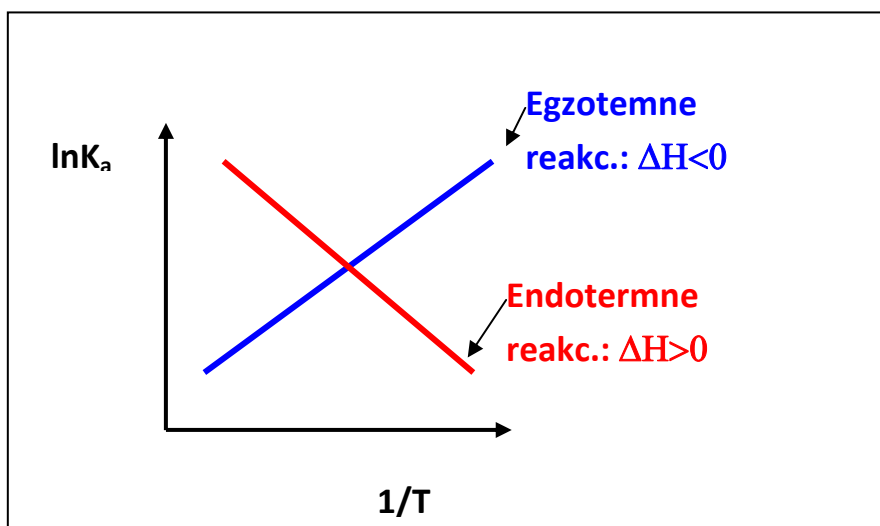
Ovu ćemo relaciju malo matematički preurediti jer nije zgodno imati temperaturu na obje strane jednadžbe, tj. pod diferencijalom i na desnoj strani u nazivniku.

$$\frac{T^2 d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H}{R}$$

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

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

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



Sl. 33. Ovisnost K_a o temperature ($\ln K_a = f(1/T)$)

Ako je $\frac{d \ln K_a}{d(1/T)} > 0$, desna strana jednadžbe je negativna (-) i proces je egzoterman, $\Delta H < 0$!

Kod egzotermnih reakcija povećanjem temperature (T na grafu raste na lijevo) dolazi do smanjenja vrijednosti konstante kemijske ravnoteže, što znači da ćemo

u konačnom ravnotežnom stanju imati manje produkata, a reaktanata više, tj. smanjujemo pretvorbu reaktanata u produkte!

Ako je $\frac{d \ln K_a}{d(1/T)} < 0$, desna strana jednadžbe je pozitivna, entalpijska je promjena pozitivna, proces, tj. reakcija je endotermna i pogoduju joj više temperature. Dakle endotermnim reakcijama konstanta kemijske ravnoteže raste s porastom temperature.

To je numerička potvrda LeChatelierovog principa akcije i reakcije.

Integracija van't Hoffove jednadžbe:

$$\frac{d \ln K_a}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R}$$

$$d \ln K_a = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) / \int$$

$$\int_{K_{a,T_1}}^{K_{a,T_2}} d \ln K_a = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\ominus}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

Dvije su mogućnosti integriranja što ovisi o tome da li entalpijska promjena ovisi o temperaturi ili ne !

1) Za uske temperaturne intervale ($T_2 - T_1 \leq 50$ K) entalpija se ne mijenja, $\Delta H =$ konst., uski temperaturni interval,

$$\ln K_{a,T_2} - \ln K_{a,T_1} = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

2) Za široke temperaturne intervale ($T_2 - T_1 \geq 50 \text{ K}$, $T_2 \gg T_1$) entalpija je funkcija temperature, $\Delta H = f(T)$, toplinski kapaciteti se mijenjaju s temperaturom, a entalpijsku promjenu računamo preko 2. termokemijskog zakona tj. Kirchofovog zakona

$$C_p = f(T), C_p = a + bT + cT^2$$

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$$

$$\Delta H(T) = \Delta a \cdot T + \frac{1}{2} \Delta b \cdot T^2 - \Delta c T^3 + I$$

Slijedi da je :
$$\ln \frac{K_{a,T_2}}{K_{a,T_1}} = -\frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \Delta H(T) d\left(\frac{1}{T}\right)$$

Dakle, izraz nam omogućuje izračunavanje konstante kemijske ravnoteže pri nepoznatoj temperaturi uz uvjet poznavanja konstante kemijske ravnoteže pri određenoj temperaturi. U tablici 6 dani su primjeri utjecaja promjene temperature na konstantu kemijske ravnoteže.

Tablica 6: Značajke brojčanih vrijednosti K_a u ovisnosti o temperaturi

Reakcija	K_a	Primjedba
$\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$	$5 \cdot 10^{-31}$ pri 25 °C $1,3 \cdot 10^{-3}$ pri 2100 °C	Ove dvije vrlo različite vrijednosti K_a pokazuju zašto je reduciranje temperature u loncima za izgaranje automobilskih motora ekološki poželjno
$3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$	$7 \cdot 10^5$ pri 25 °C 56 pri 1300°C	Egzotermna reakcija
$\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}(\text{g})$	$1 \cdot 10^{-36}$ pri 25 °C $6 \cdot 10^{-5}$ pri 5000 °C	Disocijacija bilo koje stabilne molekule u atome je endotermna reakcija. To znači da će do dekompozicije svih molekula doći pri dovoljno visokim temperaturama.
$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	$8 \cdot 10^{-41}$ pri 25 °C	Voda nije dobra sirovina za dobivanje kisika pri normalnoj temperaturi

Ovisnost konstante kemijske ravnoteže, K_a o tlaku

Ova se ovisnost manje računa, ali to ne znači da je manje važna!

Problem se sastoji u tome što postoje poteškoće prilikom računanja veličina kod plinova jer nema jedne jedinstvene jednadžbe kojom se opisuje ponašanje svih plinova.

K_a , indeks a znači da je konstanta ravnoteže dana kao kvocijent ravnotežnih aktiviteta.

U literaturi se nekad može naći i oznaka K_a^\ominus što upućuje da je konstanta ravnoteže dana kao kvocijent ravnotežnih aktiviteta kod standardnog tlaka.

Kod nekog drugog tlaka može se pisati K_a^p (može se naći u literaturi) ili se naglašava tekstem!

Napišimo ponovno izraz koji govori o ukupnoj promjeni Gibbsove energije za neku kemijsku reakciju:

$$d(\Delta G_m) = \Delta V dp - \Delta S dT + RT d \ln \frac{\left(\frac{a_c}{a_c^\ominus}\right)^{v_c} \left(\frac{a_D}{a_D^\ominus}\right)^{v_D}}{\left(\frac{a_A}{a_A^\ominus}\right)^{v_A} \left(\frac{a_B}{a_B^\ominus}\right)^{v_B}}.$$

Neka je temperatura konstantna, $T = \text{konst.} \Rightarrow dT = 0$ i neka je reakcija u stanju ravnoteže: $d(\Delta G_m) = 0$ u kojem aktiviteti produkata i reaktanata u kvocijentu

gornje jednadžbe postaju ravnotežni, tj. njihove vrijednosti postaju ravnotežne:

$$a_C = a_{C, rav}, \quad a_D = a_{D, rav}, \quad a_A = a_{A, rav}, \quad a_B = a_{B, rav}$$

Stoga kvocijent aktiviteta postaje ravnotežni:

$$\frac{\left(\frac{a_c}{a_c^\ominus}\right)^{v_C} \left(\frac{a_D}{a_D^\ominus}\right)^{v_D}}{\left(\frac{a_A}{a_A^\ominus}\right)^{v_A} \left(\frac{a_B}{a_B^\ominus}\right)^{v_B}} = K_a$$

Slijedi: $0 = \Delta V dp + RT d \ln K_a$

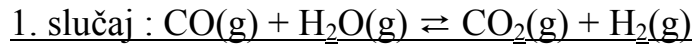
$$\frac{d \ln K_a}{dp} = -\frac{\Delta V}{RT} = -\frac{(V_{prod} - V_{reak})}{RT}$$

ili
$$\frac{d \ln K_a}{dp} = \frac{V_{reak} - V_{prod}}{RT} \cdot$$

Pitanje: Postoji li slučaj kada K_a ne ovisi o tlaku?

K_a ne ovisi o tlaku kada se volumen tijekom reakcije ne mijenja ili značajno ne mijenja, dakle kod kemijskih reakcija u kapljevitom ili krutom stanju.

Tlakom možemo utjecati isključivo na reakcije u kojima su komponente reakcijskog sustava (reaktanti i produkti) u plinovitom stanju!



Utjecaj tlaka? Ukupna promjena broja molova je 0, a budući da volumen proporcionalan broju molova, slijedi da je i promjena volumena 0!

$$n(\text{produkti})=2 \text{ mol}$$

$$n(\text{reaktanti})= 2 \text{ mol} \Rightarrow$$

$$\Delta n = n_{\text{prod}} - n_{\text{reakt}} = 2 - 2 = 0 \quad \Rightarrow$$

$$V_{\text{reakt.}} = V_{\text{prod.}}$$

Vodimo li tu reakciju pri 1, 10 ,100 ili 500 bar ništa se ne može promijeniti!

Tlak na takvu reakciju ne utječe.



Da li se na tu reakciju može djelovati promjenom tlaka?

$$n_{\text{rekt.}}=4$$

$$n_{\text{prod.}}=2, \quad \Delta n=2-4=-2$$

tj. molarni volumen produkata 2x je manji od molarnog volumena reaktanata \Rightarrow

$$\Delta V=V_{\text{prod}} - V_{\text{reakt.}} = 2 - 4 = -2 \Rightarrow$$

$$\frac{d \ln K_a}{dp} = - \frac{(V_{\text{prod}} - V_{\text{reakt.}})}{RT} = - \frac{-2}{RT}$$

$$\Rightarrow d \ln K_a = \frac{2}{RT} \cdot dp$$

Dakle kada u kemijskoj reakciji dolazi do smanjenja broja molova, odnosno smanjenja volumena ($V_{\text{prod}} < V_{\text{reakt.}}$) povećanjem tlaka povećavamo K_a !

Zbog toga je sintezu amonijaka bolje vršiti pri višim tlakovima (300-600 bar). Kako je ta reakcija egzotermnog karaktera ne pogoduju joj više temperature. Stoga je reakciju sinteze amonijaka potrebno optimirati s obzirom na tlak i na temperaturu kako bi se postigla što bolja konverzija, naravno uz prisutnost katalizatora.

3. slučaj: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$

$\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ raspad fosgena (karbonil klorid)

U oba primjera $\Delta n > 0$, $V_{\text{prod.}} - V_{\text{reakt.}} > 0$

$$\frac{d \ln K_a}{dp} = - \frac{(V_{\text{prod}} - V_{\text{reakt}})}{RT} = - \frac{1}{RT} \Rightarrow$$

$$d \ln K_a = - \frac{1}{RT} dp$$

U reakcijama u kojima je broj molova produkata veći od broja molova reaktanata porastom tlaka K_a će se smanjivati, tj. reakcija će biti pomaknuta na lijevo!

Koliko je to povećanje ili smanjenje u iznosu K_a ?

$$\frac{d \ln K_a}{dp} = -\frac{\Delta V}{RT} \quad / \int$$

$$\int_{K_a^\ominus}^{K_a^p} d \ln K_a = - \int_{p^\ominus}^p \frac{\Delta V}{RT} dp$$

$$\ln \frac{K_a^p}{K_a^\ominus} = - \int_{p^\ominus}^p \frac{\Delta V}{RT} dp$$

Kako promjena volumena (ΔV) ovisi o p ?

Ako se radi o plinovima, a to su realni plinovi, moramo znati kako volumen svih reaktanata i produkata ovisi o tlaku. To je ono što nije poznato, tj. za različite plinove to je različito jer ne postoji jedna jedinstvena jednadžba koja univerzalno opisuje ovisnost V o p pri nekoj T .

Stoga taj integral na desnoj strani gornje jednadžbe ne možemo riješiti eksplicitno!

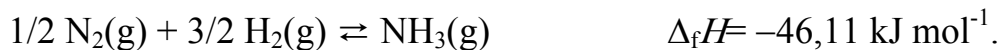
Empirijski pristup - mjerimo kako se mijenja volumen nekog plina pri

standardnom stanju, a kako pri nekom realnom tlaku: $K_a^p = K_a^\ominus \exp\left(- \int_{p^\ominus}^p \frac{\Delta V}{RT} dp\right)$

Sinteza amonijaka: Haber-Boschov postupak

Jedna od najvažnijih kemijskih sinteza 20.-tog st. Fritz HABER (1868-1934), njemački fizikalni kemičar, 1905. započinje s istraživanjem sinteze amonijaka, a 1918. dobiva Nobelovu nagradu za rješenje totalne sinteze amonijaka u laboratoriju (tlak, katalizator-smjesa Os-U, konverzija), a sam proces je prenešen u industrijsko mjerilo. 1931. Carl BOSCH i Friedrich BERGINSOM riješili su inženjerske probleme sinteze te također dobili Nobelovu nagradu za svoj rad.

Tražena je zapravo optimalna vrijednost konstante ravnoteže, K_a !



Sva tri plina su pri povišenim p i T realni plinovi i promjena V o p nije eksplicitno riješiva.

Reakcija je egzotermna reakcija, a takvim reakcijama pogoduju niže temperature!

U ovoj reakciji mijenja se također broj molova ($\Delta n < 0$), pa joj odgovaraju uvjeti višeg tlaka!

Dakle treba voditi ovu reakciju pri nižoj temperaturi i pri višem tlaku uz katalizator koji je kinetički ubrzava!

Na konstantu kemijske ravnoteže za reakciju dobivanja amonijaka može se utjecati promjenom tlaka i temperature!

$$K_a = f(p, T)!$$

$$\text{Po definiciji } K_a \text{ je : } K_a = \left[\frac{a_{NH_3}}{a_{N_2}^{1/2} a_{H_2}^{3/2}} \right]_{ravn}$$

U literaturi se često ispušta dvostruki razlomak, ali on dakako postoji:

$$\left[\frac{\frac{a_{NH_3}}{p_{NH_3}^\ominus}}{\left(\frac{a_{N_2}}{p_{N_2}^\ominus} \right)^{1/2} \left(\frac{a_{H_2}}{p_{H_2}^\ominus} \right)^{3/2}} \right]_{ravn} = K_a$$

U reakciji sudjeluju realni plinovi čiji se aktivitet definira kao fugacitivnost:

$$a_i \equiv f_i = p_i \cdot \gamma_i$$

pa ćemo K_a prikazati kao umnožak dva člana:

$$K_a = \left[\frac{p_{NH_3}}{p_{H_2} \cdot p_{N_2}} \right]_{ravn.} \cdot \left[\frac{\gamma_{f,NH_3}}{\left(\gamma_{f,N_2} \right)^{1/2} \cdot \left(\gamma_{f,H_2} \right)^{3/2}} \right]_{ravn}$$

⇓

$$\Pi(p_i)_{ravn.}$$

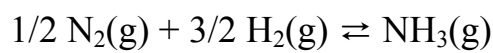
⇓

$$\Pi(\gamma_{f,i})_{ravn}$$

Ti razdvojeni kvocijenti nisu ravnotežna konstanta već je konstanta ravnoteže njihov umnožak, pa ih označavamo kao $\Pi(p_i)_{\text{ravn.}}$ i $\Pi(\gamma_{f,i})_{\text{ravn.}}$.

Kvocijent parcijalnih tlakova $\Pi(p_i)_{\text{ravn.}}$ računamo, a kvocijent koeficijent fugacitivnosti, $\Pi(\gamma_{f,i})_{\text{ravn.}}$ mjerimo!

Moramo vidjeti da li i kako ti kvocijenti ovise o tlaku i temperaturi!



	$(n_i)_0$	$(n_i)_r$	$(x_i)_r$	$p_i = x_i p$
N ₂	1/2	$\frac{1}{2}(1-y)$	$\frac{1-y}{2(2-y)}$	$\frac{1-y}{2(2-y)} \cdot p$
H ₂	3/2	$\frac{3}{2}(1-y)$	$\frac{3(1-y)}{2(2-y)}$	$\frac{3(1-y)}{2(2-y)} \cdot p$
NH ₃	0	$-\frac{y}{-}$	$\frac{y}{(2-y)}$	$\frac{y}{(2-y)} \cdot p$

$$\Sigma n = 2-y$$

$$\Pi(p_i)_{\text{ravn.}} = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{N}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{3/2}} = \frac{4}{\sqrt{27}} \cdot \frac{y(2-y)}{(1-y)^2} \cdot \frac{1}{p}$$

Ako se izmjeri molarni razlomak amonijaka u ravnotežnom stanju, može se izračunati ravnotežni kvocijent parcijalnih tlakova.

$$x(NH_3) = \frac{y}{2 - y}$$

To je mjereno pri različitim p i T što je poslužilo za računanje konverzije, y !

$$\Rightarrow (2 - y) \cdot x(NH_3) = y \quad \Rightarrow y = \frac{2 \cdot x(NH_3)}{1 + x(NH_3)}$$

Tablica 7: Ovisnost molarnog udjela amonijaka, $x(NH_3)$ o p i T

	10 bar	30 bar	100 bar	300 bar	600 bar
573 K (300 ⁰ C)	0.1473	0.3025	0.5204	0.7096	0.8421
673 K (400 ⁰ C)	0.0385	0.1015	0.2512	0.4700	0.6520
723 K (450 ⁰ C)	0.0211	0.0586	0.1643	0.3582	0.5371
773 K (500 ⁰ C)	0.0121	0.0349	0.1061	0.2644	0.4215
823 K (550 ⁰ C)	0.0076	0.0218	0.0682	0.1913	0.3163

$x(NH_3)$ je to veći što je veći p i manji T !

Sve ovo je poslužilo za optimalno projektiranje procesa sinteze amonijaka:

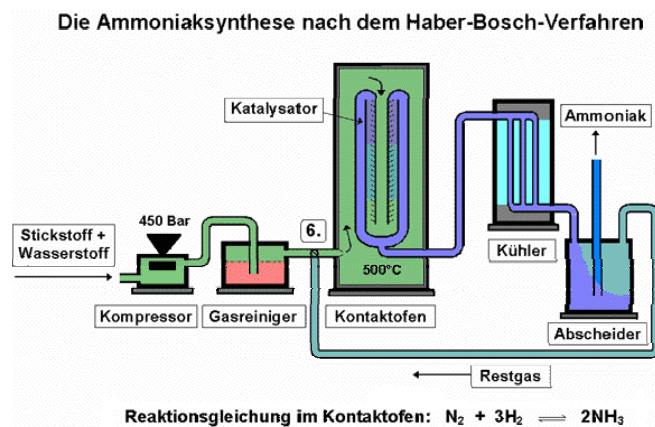
$p_{opt.}=300-400$ bara i $T_{opt.}=400-450$ °C (700 K)

Da bi se pri niskim temperaturama dobili ravnotežni uvjeti treba dugo vremena, reakcija je kinetički inhibirana, pa se onda ne ide na niže temperature.

Vrijeme reakcije se skraćuje na katalizatoru, ovisno o tipu katalizatora (npr. smjesa aluminijevog i željeznog oksida) optimalni se uvjeti različito postižu, uglavnom pri $T = 700\text{K}$!

Tablica 8: HABER-ove vrijednosti konstanta ravnoteže $K_a = \Pi (p_i)_r \cdot \Pi (\gamma_i)_r$

	10 bar	30 bar	100 bar	300 bar	600 bar
573 K (300 ⁰ C)	0.0615	0.0606	0.0596	0.0535	0.0694
673 K (400 ⁰ C)	0.0127	0.0124	0.0123	0.0122	0.0148
723 K (450 ⁰ C)	0.00673	0.00655	0.00650	0.00656	0.00752
773 K (500 ⁰ C)	0.00381	0.00372	0.00373	0.00381	0.00402
823 K (550 ⁰ C)	0.00234	0.00229	0.00224	0.00234	0.00227



SI. 34. Sinteza amonijaka po Haber-Bosch postupku : Stickstoff= N_2 , Wasserstoff= H_2 ;
 Kompressor=kompresor; Gasreiniger =pročišćivač plinova; Kontaktofen=kontaktna peč ;
 Kühler-rashladni uređaj; Abscheider=separator plinova; restgas=rezidualni (ostatak) plin;
 Reaktionsgleichung=jednadžba reakcije

Heterogene ravnoteže

Do sada smo razmatrali kemijsku ravnotežu uglavnom za plinove i doveli u vezu konstantu kemijske ravnoteže s promjenom Gibbsove energije:

$$(\Delta G_m)_{p,T} = \Delta G_m^\theta + RT \ln \frac{\left(\frac{a_c}{a_c^\ominus}\right)^{v_C} \left(\frac{a_D}{a_D^\ominus}\right)^{v_D}}{\left(\frac{a_A}{a_A^\ominus}\right)^{v_A} \left(\frac{a_B}{a_B^\ominus}\right)^{v_B}}$$

Ta jednadžba vrijedi za plinove, za kapljevine i za krutine pri čemu tlak neće utjecati na ravnotežu kapljevine i krutina i razloga što su kapljevine, a naročito krutine praktički nestlačljive, pa je važna samo temperatura:

$$\frac{d \ln Ka}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H}{R} \text{ van't Hoffova reakcijska izobara.}$$

Dakle ukupna promjena Gibbsove energije dana gornjim izrazom jednako je valjana i za homogene reakcije u čvrstoj fazi i za one u kapljevitoj fazi, iako se praktički reakcije najčešće provode u plinskoj fazi!

Pitanje: Što je s reakcijama koje se događaju u heterogenim sustavima tipa s-g; l-g i l-s?

Osnovna jednađba (*) vrijedi bez obzira na agregatno stanje, nije ograničavajuća, uz neka pojednostavljenja za heterogene sustave!

Primjer: Dobivanje živog vapna žarenjem vapnenca



Dakle imamo heterogeni sustav, reakciju s dvije krutine i jednim plinom. Na ovu ravnotežu možemo utjecati i temperaturom i tlakom.

Kako se ponaša kruti kalcijev karbonat kad se preko njega vodi plinska smjesa sljedećeg sastava?

$$x(\text{CO}_2)=0,05 \text{ i}$$

$$x(\text{N}_2)=0,95.$$

Dušik se u peći vapnenici naprosto ne može izbjeći.

Kako će se reakcija ponašati u tim uvjetima ta reakcija?

$$(\Delta G_m)_{p,T} = -RT \ln K_a + RT \ln \frac{\left(\frac{a_{\text{CaO}}}{m_{\text{CaO}}^\ominus} \right) \left(\frac{a_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}_2}^\ominus} \right)}{\left(\frac{a_{\text{CaCO}_3}}{m_{\text{CaCO}_3}^\ominus} \right)}$$

Da bismo vidjeli kamo će reakcija ići, a cilj nam je dobiti što više vapna, onda moramo gornju jednađbu riješiti pri ovim uvjetima: p= 1 bar i T=1 073 K (800 °C)

$$x(\text{N}_2)=0,95;$$

$$x(\text{CO}_2)=0,05,$$

$$p(\text{CO}_2)_{\text{ravn}}=0,220 \text{ bar- izmjereni ravnotežni tlak CO}_2 \text{ iznad CaCO}_3$$

Prvo moramo znati K_a , a onda izračunati modificirani član.

$$K_a = \left[\frac{\left(\frac{a_{\text{CaO}}}{m_{\text{CaO}}} \right) \left(\frac{a_{\text{CO}_2}}{m_{\text{CO}_2}} \right)}{\left(\frac{a_{\text{CaCO}_3}}{m_{\text{CaCO}_3}} \right)} \right]_{\text{ravn.}}$$

Standardna stanja: $m^\theta_{\text{CaCO}_3} = m^\theta_{\text{CaO}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $p^\theta_{\text{CO}_2} = 1 \text{ bar}$.

Empirijski se zna da su aktiviteti čistih krutina na svim temperaturama jednaki jedinici pa je $a_{\text{CaO}}=1$ i $a_{\text{CaCO}_3}=1$!

Osim toga reakcija se vodi pri visokoj temperaturi (1073 K) i niskom tlaku ($p=1$ bar) pa se CO_2 ponaša kao idealni plin!

$$K_a = \left[\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\theta_{\text{CO}_2}} \right] = \left[\frac{0,220 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} \right]_{\text{ravn.}} = 0,220$$

$$\Delta G_m^\ominus = -RT \ln K_a = -8,314 \cdot 1073 \cdot \ln 0,220 = 13\,507 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G_m = \Delta G_m^\ominus + RT \ln \frac{0,05 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} = 13507 + (-26725) = -13218 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Dakle, kada se preko kalcijevog karbonata uvodi smjesa plinova CO₂ i N₂ u danim molarnim udjelima (0,95 i 0,05), i pri ukupnom tlaku od 1 bar, ukupna promjena Gibbsove energije je negativna $\Delta G_m < 0!$ i proces ide s lijeva na desno, tj. pospješeno je dobivanje živog vapna!

Zašto se ta reakcija ne provodi pri višim tlakovima ?

Ni jedan od reaktanata nije plin, a reakcijom nastaje 1 mol plina CO₂ pa je

$$\Delta n = 1 - 0 = 1 \text{ tj. } \Delta V = V_{\text{prod}} - V_{\text{reakt.}} = 1 - 0 = 1 \Rightarrow$$

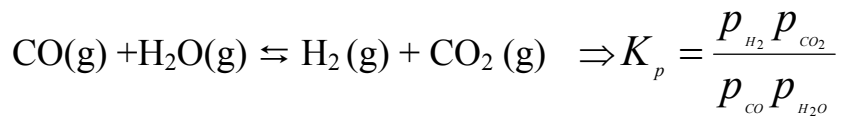
$$d \ln K_a / dp = -\Delta V / RT = -1 / RT$$

Dakle u heterogenim procesima vrijedi ista jednadžba koja se sastoji od ravnotežnog i modificiranog člana koji se još može pojednostaviti ukidajući aktivitete krutih faza.

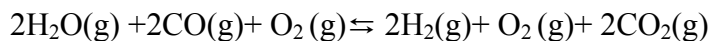
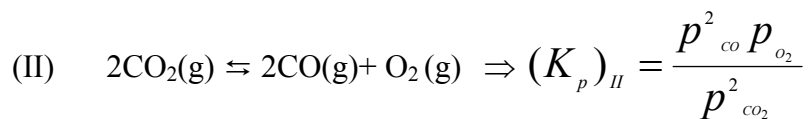
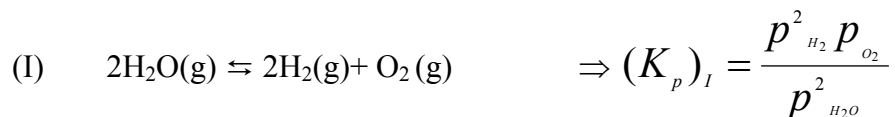
Sastavljene ravnoteže

Ako se neka kemijska reakcija može izraziti algebarskom sumom jednostavnijih reakcija, tada se konstanta ravnoteže ove reakcije može izvesti iz konstanta ravnoteže tih jednostavnijih reakcija.

Primjer: Dobivanje vodenog plina



Ova se reakcija može izraziti kao razlika reakcija (I)-(II)



Rješenje: Uspoređivanjem izraza za konstante ravnoteže pojedinačnih reakcija I

i II izlazi da vrijedi sljedeća relacija:

$$K_p = \sqrt{\frac{(K_p)_I}{(K_p)_{II}}}$$

Pri $T = 2000 \text{ K}$ konstante ravnoteže reakcija (I) i (II) imaju ove vrijednosti:

$(K_p)_I = 9,12 \cdot 10^{-8}$ i $(K_p)_{II} = 1,78 \cdot 10^{-6}$ tako da konstanta ravnoteže reakcije između

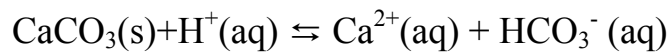
CO i vodene pare na toj temperaturi ima vrijednost:

$$K_p = \sqrt{\frac{(K_p)_I}{(K_p)_{II}}} = \sqrt{\frac{9,12 \cdot 10^{-8}}{1,78 \cdot 10^{-6}}} = 0,226$$

Vježba: Pomoću sljedećih ravnotežnih konstanta:



izračunajte K za reakciju :



POVRŠINSKI FENOMENI

POVRŠINSKA NAPETOST

Da li postoji još nešto što može utjecati na energetska stanja sustava, odnosno na promjenu Gibbsove energije sustava? Ima li još varijabli koje utječu na Gibbsovu energiju? Odgovor je pozitivan! Čestice mogu biti nabijene uslijed disocijacije u vodi - električni nabijene čestice, ioni, dakle možemo govoriti o električnoj energiji, električnom doprinosu Gibbsovoj energiji! Površinska energija također doprinosi ukupnom sadržaju energije nekog sustava, odnosno Gibbsovoj energiji! Površinska energija djeluje na čestice na površini neke faze tj. to je razlika energije koju doživljavaju čestice na površini u odnosu na one koje nisu na površini! Zamislimo česticu na površini neke kapljevine koja je u dodiru s zrakom, te neku drugu česticu, molekulu koja se nalazi u masi kapljevine, odnosno u unutrašnjosti kapljevine, tada svaka čestica u unutrašnjosti (B) okružena je sa susjednim molekulama (različitog koordinacijskog broja) i između njih djeluju privlačne sile (sile kohezije) i međusobne interakcije. Npr. molekule vode su povezane vodikovim vezama). Dakle molekula B u unutrašnjosti kapljevine npr. vode energetska je u pravilu uravnotežena! Energetska stanja molekula (A) koje se nalaze u površinskom sloju kapljevine, tj. na granici faza kapljevina – plin drukčije je od energetska stanja molekula B u unutrašnjosti kapljevine. Molekule vode (A) na površini

vode djelomično su okružene zrakom i djelomično drugim molekulama vode. Dakle na površini kapljevine molekula A također ima susjede (s lijeva, s desna i ispod, u masi kapljevine) i tu također postoje međudjelovanja. No s gornje, vanjske strane, gdje je zrak, druga faza, molekula A nije uravnotežena, osim ako se neka čestica u plinskoj fazi baš ne približi čestici A. S obzirom da većinu vremena čestice na površini (u površinskom sloju) nisu uravnotežene, odnosno imaju drukčija energetska svojstva- stoga je i ukupna energija sustava drukčija. Prema tome, čestice u površinskom sloju su u stanju povišene energije i da bi se uravnotežile tj. došle u ravnotežno stanje težit će pomaknuti se u unutrašnjost. Stoga voda nastoji zauzeti najmanju moguću površinu- ona ima visoku površinsku napetost da bi postigla najniže energetske stanje.

Pitanje:

Kada će molekula označena s "A", dakle ona u površinskom sloju, na granici faza, imati utjecaj na energetske stanje čitavog sustava? Onda kada takvih molekula ima jako puno, kada imamo puno graničnih područja- puno granica faza! To je slučaj kod koloidno disperznih sustava. Koloid ili disperzna faza je disperzija malih čestica jednog materijala u drugom. Veličina tih čestica je manja od 500 nm u promjeru, što odgovara valnoj duljini vidljive svjetlosti. Općenito su koloidne čestice nakupine ili agregati velikog broja atoma ili molekula, ali još uvijek premalene da se mogu vidjeti običnim optičkim

mikroskopom. One mogu prolaziti kroz većinu filter papira ali se mogu detektirati metodom raspršenja svjetlosti “light-scattering” ili sedimentacijom.

Definicija površinske napetosti

Površinska napetost jest sila koja nastoji smanjiti volumen tj. površinu sustava, kao da ga želi stisnuti! Površinska napetost je tipično svojstvo faznih granica i to kapljevinaplina i kapljevinakapljevina, dok je adsorpcija pojava nagomilavanja molekula na površini krute faze pri čemu se uspostavlja adsorpcijska ravnoteža. Površinska napetost, σ je kontraktivna sila koja djelovanjem na molekule u površinskom sloju nastoji smanjiti površinu kapljevine za jedinični iznos.

Jedinica: mjeri se u $\text{N m} / \text{m}^2 = \text{N m}^{-1}$

Površinska napetost je prirodno nastojanje kapljevine da zauzmu minimalnu površinu kapljice, dakle kapljevine nastoje zauzeti sferičan oblik da bi minimizirale površinu.

Za **čiste kapljevine** (npr. H_2O , Hg, MeOH, EtOH, C_6H_6) vrijedi:

$$dG_m = Vdp - SdT + \sigma dA$$

↳ **površinska energija**

Za **smjesu** vrijedi:

$$d\bar{G}_{m,i} = \bar{V}_i dp - \bar{S}_i dT + RT d \ln a_i + \frac{\partial \sigma}{\partial n_i} dA$$

Ako imamo čistu kapljevину tlak p nije važan, već je važna samo temperatura T !
Držimo li p i T konstantnim, promjena Gibbsove energije ovisi samo o površinskoj energiji, tj. o površinskoj napetosti.

Površinska napetost često se miješa s pojmom međupovršinske napetosti, što nije ispravno: međupovršinska napetost npr. voda-benzen (kapljevina-kapljevina)

Mjerenje površinske napetosti

Problemi mjerenja:

-treba se čekati da se uspostavi ravnoteža- statična metoda

-ako mjerimo za vrijeme uspostavljanja ravnoteže- dinamička metoda

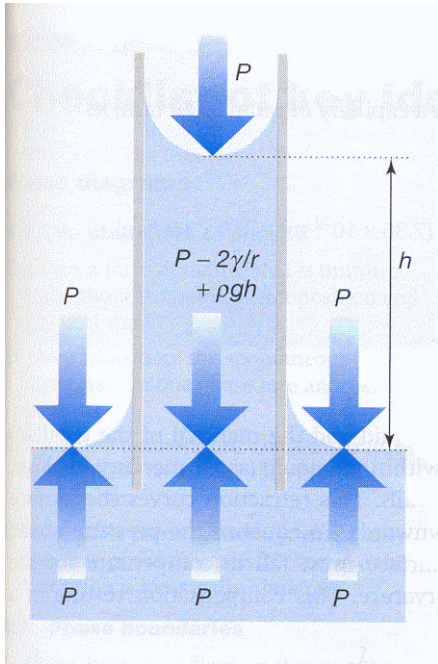
1. Kapilarna ascenzija (elevacija), kapilarna depresija

Kapljevina se digne u kapilari na višu razinu od one u masi otopine u koju je uronjena kapilara.

Sila koja diže kapljevину u kapilari je površinska sila, a prema dolje djeluje sila teže.

$$r^2 \pi \rho g h = 2 \pi r \sigma \cos \Theta \quad \Theta \ll 1 \approx 0 \Rightarrow \cos 0 = 1$$

$$\sigma = \frac{1}{2} r \rho g h$$



Sl. 35. Raspodjela tlakova unutar i izvan kapilare

Tlak odmah ispod zakrivljenog meniskusa u kapilari manji je od atmosferskog tlaka za iznos $2\sigma/r$ gdje je r -radijus kapilare, a pretpostavljamo površinu polukugle.

Tlak odmah ispod ravne površine izvan kapilare je atmosferski tlak, ali unutar cjevčice ispod zakrivljene površine je samo $p=2\sigma/r$. Veći vanjski tlak tjera kapljevinu prema gore sve dok se ne postigne hidrostatska ravnoteža:

$$2\sigma/r = \rho gh \rightarrow \sigma = 1/2 \rho ghr.$$

Relativno točna metoda.

Kapilarna depresija-Hg ne kvasi staklenu stijenu istiskuje se iz kapilare, površina u kapilari je niža, konveksno zakrivljenje.

2. Metoda mjerenja težine kapi

$$2r\pi\sigma = mg$$

Kap se otkine nešto prije nego se postigne ravnoteža pa ta ravnoteža ne vrijedi u potpunosti

3. Metoda stalagmometra

Metoda se temelji na istom principu kao i metoda težine kapi.

Sila koja nastoji otkinuti kap (sila teže) i sila koja to želi spriječiti (površinska napetost) za određen broj kapi b u volumenu V su u ravnoteži:

$$2r\pi\sigma_1 b_1 = V\rho_1 \quad (m = \rho V)$$

$$2r\pi\sigma_2 b_2 = V\rho_2 \quad \Rightarrow \sigma_1 = \sigma_2 \cdot \frac{\rho_1}{\rho_2} \cdot \frac{b_2}{b_1}$$

Relativna metoda!

Kod tog mjerenja faktor pogreške eliminiramo baždarenjem s standardnom kapljevinom.

4. Metoda prstena

Mjeri se sila potrebna da se Pt-prsten koji leži na površini kapljevine otrgne s te površine. Potrebna precizna vaga.

5. Metoda mjerenja površinske napetosti pomoću okvira

Pomoću žice u obliku malog pravokutnika obuhvati se mala količina kapljevine tako da stvara tanku membranu- jedna je stranica pravokutnika pomična i njezinim se pomicanjem površina membrane može po volji povećavati- povećanju površinesuprotstavlja se površinska napetost!

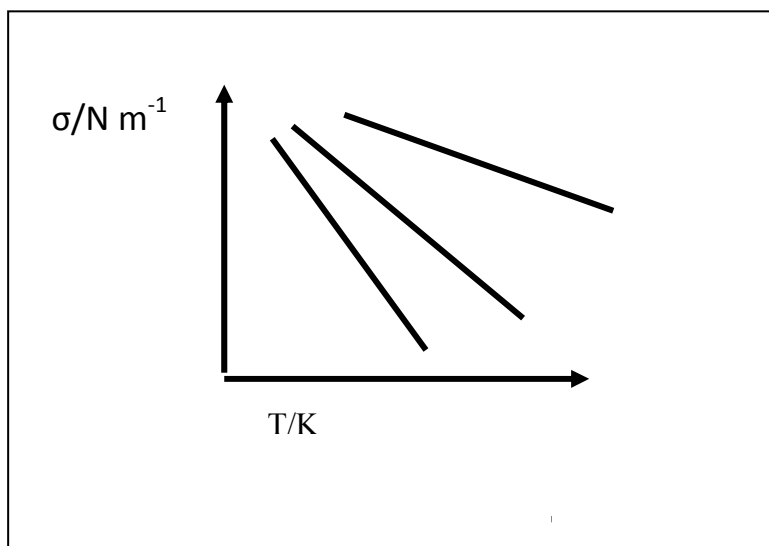
$$F = 2 \cdot l \cdot \sigma$$

6. Metoda mjerenja tlaka mjehurića

Upuhujemo npr. N_2 blagim prettlakom, na dnu kapilare stvaraju se mjehurići, mjerimo pri kojem se tlaku otkidaju mjehurići!

Ni jedna od metoda nije apsolutno zadovoljavajuća!

Ovisnost površinske napetosti o temperaturi



Sl. 36. Grafički prikaz ovisnosti površinske napetosti o temperaturi

U kritičnoj točki T_k kapljevina nema površinsku napetost, tj. $\sigma=0$!

Zašto? Pri kritičnoj temperaturi nema razlike između kapljevine i plina- nema fazne granice pa nema ni površinske napetosti koja je svojstvo faznih granica!

Matematičke relacije koje opisuju ovisnost površinske napetosti o temperaturi:

1. EÖTVÖS

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{2,12}{V^{2/3}} \quad \text{Diferencijalni oblik- nagib pravca}$$

$$\sigma = -\frac{2,12}{V^{2/3}}(T - T_k) \quad \text{Integralni oblik s fiksnom temperaturom } T_k!$$

$k = -2,12$ za kapljevine koje ne asociiraju!!!

2. RAMSAY-SHIELDS

$$\sigma \cdot V_m^{2/3} = k \cdot (T_k - T - 6)$$

Ova je relacija za neke kapljevine malo bolja, ali ne bitno!

3. KATAYAMA

$$\sigma \cdot \left(\frac{M}{\rho_L - \rho_V}\right)^{2/3} = k' \cdot (T_k - T) \quad V_m^{2/3} \equiv A_m \quad (\text{m}^3)^{2/3} = \text{m}^2$$

Sve tri jednadžbe su linearne i jednako valjane!

Tablica 9: Vrijednosti površinske napetosti nekih kapljevina

	$\sigma \cdot 10^3 / \text{N m}^{-1}$ pri T=273 K
izopentan	13,72
heksan	18,4
etanol	22,75
metanol	22,61
aceton	23,71
benzen	28,86
glicerol	63,40
H ₂ O	72,75
	72,0 pri 25 °C
	58,0 pri 100 °C
živa	472 → 6,5 x > $\sigma(\text{H}_2\text{O})$

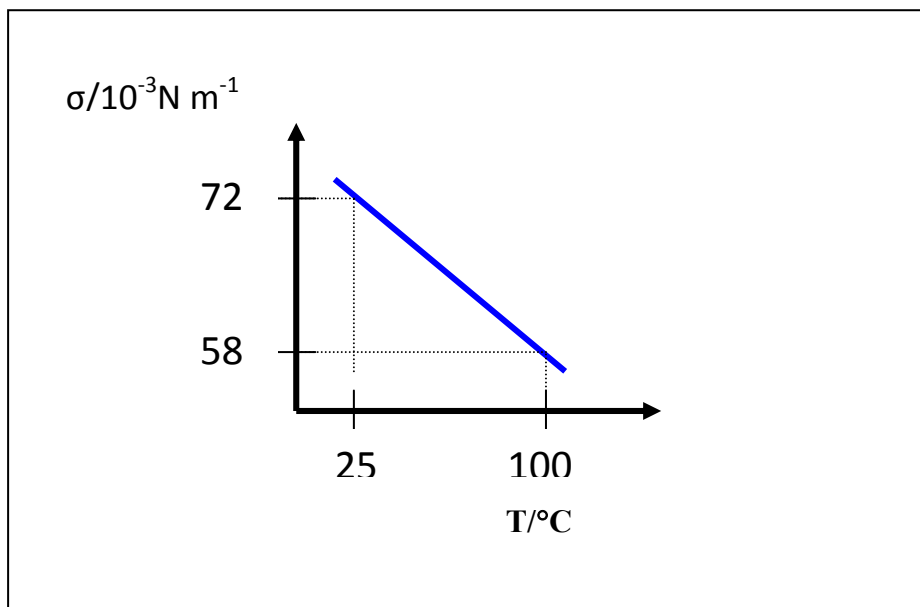
Komentar vrijednosti površinske napetosti!

Primjer vode: Polarne kapljevine u koje spada voda imaju visoke vrijednosti površ. napetosti, jake kontraktivne sile nastoje molekule vode u površinskom

sloju povući u unutrašnjost gdje vladaju sile kohezije (H-veze povezuju molekule vode, svojstvo asocijacije!)

Ako vodu naneseemo na prašnu površinu ona će se po takvoj površini raspršiti u obliku kapi!

S povećanjem temperature površinska napetost pada. Što to znači i koje su posljedice toga!



Sl. 37. $\sigma = f(T)$ za vodu

Iz grafičkog prikaza primjećuje se da površinska napetost vode značajno pada s povišenjem temperature, vruća voda je bolje sredstvo za pranje od hladne vode jer niža vrijednost površinske napetosti znači bolje moćenje pa voda lakše ulazi

u pore i pukotine. Pri višim temperaturama voda ima manju tendenciju asocijacije (sile kohezije su manje).

Daljnje smanjenje površinske napetosti vode omogućavaju deterđenti i sapuni pa čak nije potrebno ići na visoke temperature!

Izopentan, alkoholi, benzen nemaju veliku površinsku napetost, dobro moće površinu, rašire se po čitavoj površini! Živa – rasipa se u kapi i na taj način zauzima minimalnu površinu!

Tablica 10. Vrijednosti međupovršinskih napetosti - na granici dviju kapljevine:

	$\sigma \cdot 10^3 / \text{N m}^{-1}$
Etileter-H ₂ O	10,70
H ₂ O-C ₆ H ₆	35,00
Heksan-H ₂ O	51,10
Benzen-živa	357,2

Dakle vrijednosti međupovršinske napetosti σ se kreću od $10 \cdot 10^{-3}$ do $350 \cdot 10^{-3}$ N m⁻¹.

Primjeri površinske napetosti:

Kukci – mogu šetati po vodi zahvaljujući površ. napetosti vode jer je njihova masa mala pa ne mogu razoriti površinsku napetost vode, tj. prodrijeti u površinu

Plutanje igle na vodenoj površini- unatoč znatno većoj gustoći igle od vode, ako iglu pažljivo stavimo na površinu vode, ona će plutati, no ako razorimo površinsku napetost, igla će smjesta potonuti.

Šator za kampiranje - materijali za šatore su donekle nepropusni za vodu jer površinska napetost premošćuje pore istkanog materijala, no ako s prstom dodirnemo materijal, uništiti ćemo površinsku napetost i kiša će prodrijeti kroz šator.

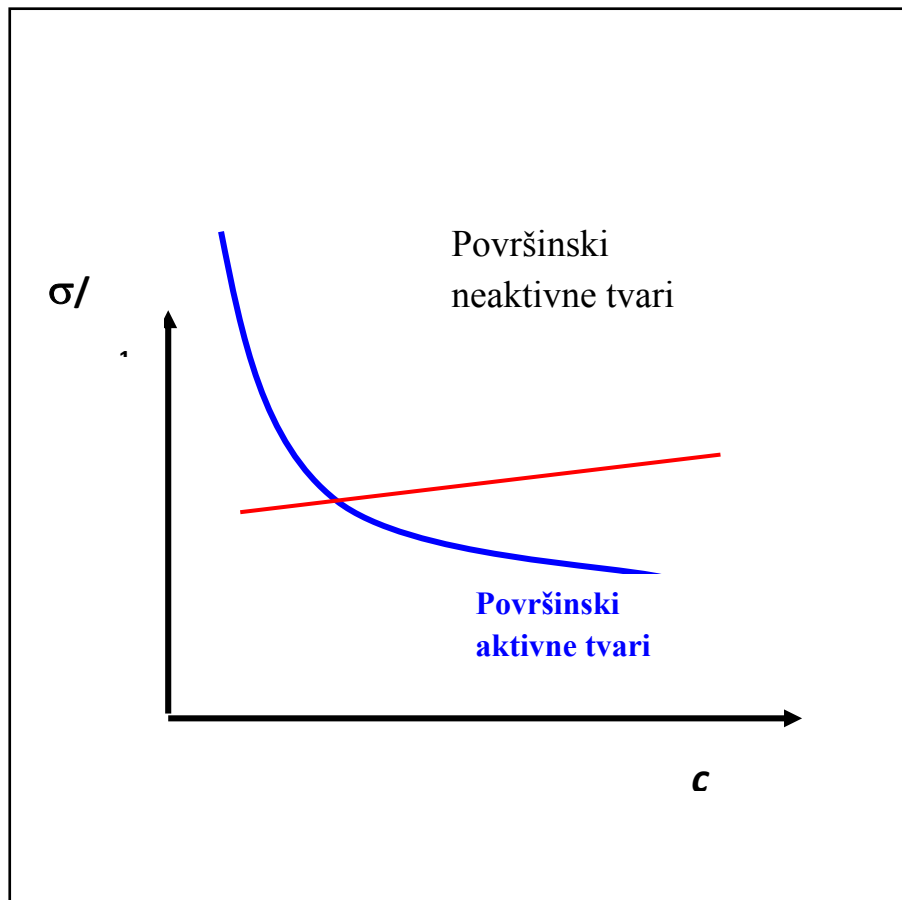
Klinički test za žuč - normalni urin ima površinsku napetost oko 66 mN m^{-1} , no ako je prisutna žuč u urinu površ. napetost će pasti na vrijednost od 55 mN m^{-1} .

U tzv. Hay testu, praškasti sumpor se rasprši po površini urina te pluta ako se radi o normalnom urinu ili tone ako je σ niža zbog prisutne žuči u urinu.

Pranje pranja s hladnom ili s vrućom vodom? S povišenjem temperature površinska napetost pada, imamo bolje moćenje površina, učinkovitije pranje, no ako dodamo detergent ili sapun nije potrebno ići na više temperature jer oni spadaju u površinski aktivne tvari!

Ovisnost površinske napetosti o koncentraciji otopljene tvari

Dosad smo govorili o čistim tvarima ! Što ako otopimo neku drugu tvar npr. u vodi, što će se dogoditi s površinskom napetošću, da li će se i kako ona mijenjati?



Sl.38. Ovisnost površinske napetosti o koncentraciji tvari

Iz grafičkog prikaza ovisnosti površinske napetosti o koncentraciji tvari, razlikujemo različitu ovisnost pa zaključujemo da jedna grupa tvari praktički ne mijenja površinsku napatost, za razliku od druge grupe tvari. Tvari koje vrlo

malo mijenjaju površinsku napetost nazvane su **površinski neaktivne tvari**. Tu spadaju anorganske kiseline, baze i soli pa čak i soli organskih kiselina. Tvari koje jako smanjuju površinsku napetost su **površinski aktivne tvari**, u koje spadaju organske kiseline i baze i druge tvari (ali ne i org. soli), a naročito jako smanjuju površinsku napetost sapuni i detergentsi. I jedne i druge tvari ćemo opravdati s termodinamičkog stajališta, odnosno promjenom Gibbsove energije!

Parcijalna promjena Gibbsove energije:

$$d\bar{G}_{m,i} = \bar{V}_{m,i} \cdot dp - \bar{S}_{m,i} \cdot dT + RTd \ln a_i + \frac{\partial \sigma}{\partial n_i} dA$$

Parcijalna promjena Gibbsove energije dana je četveročlanim izrazom gdje je četvrti član uveden jer je dodana tvar pa se mijenja površinska napetost čiste kapljevine i površina.

1. Neka su p i T konstantni!

Djelovanje p na σ je malo izraženo, malo utječe zbog nestlačivosti kapljevine, dok T značajno utječe na σ !

2. Ravnoteža: $dG_{m,i} = 0$!

Slijedi: $\frac{\partial \sigma}{\partial n_i} dA = -RTd \ln a_i$

Ovaj izraz daje nam mogućnost deriviranja po aktivitetu otopljene tvari!

Ako se lijevi razlomak napiše recipročno:

$$\frac{dn_i}{dA} = - \frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln a_i}$$

Izraz koji nam govori o promjeni broja molova s promjenom površine.

U nekoj površini dolazi do nagomilavanja molekula ili one

odlaze iz nje. Ova veličina se zove **površinska koncentracija, Γ_i !**

$$\Gamma_i \equiv \frac{dn_i}{dA} = - \frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln a_i} \quad \text{Gibbsova adsorpcijska izoterma}$$

Opća jednačba koja tumači i površinski aktivne i površinski neaktivne tvari!

Za vrlo razrijeđene otopine vrijedi

$$d \ln a_i \cong d \ln c_i = dc_i / c_i$$

pa gornju jednačbu pišemo:

$$\Gamma_i \equiv \frac{dn_i}{dA} = - \frac{c_i}{RT} \frac{d\sigma}{dc_i}$$

1. Neka je $\frac{d\sigma}{dc_i} < 0$ čitava desna strana Gibbsove adsorpcijske izoterme postaje

pozitivna, što znači da je promjena površinske koncentracije pozitivna, veća od

nule, što znači da se u površini broj molekula povećava, npr. molekule alkohola se nagomilavaju u površinskom sloju (slika).

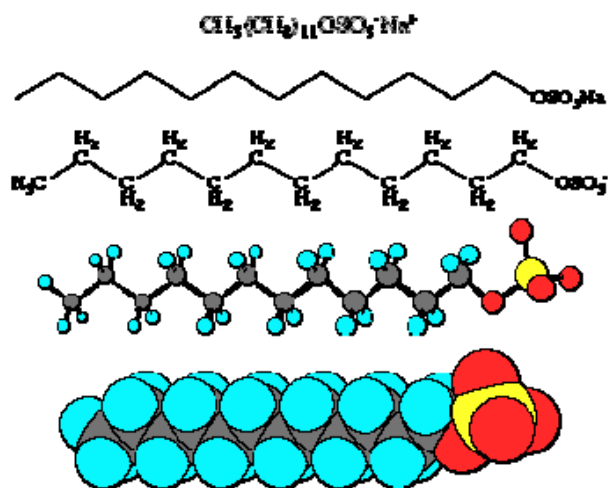
2. Ako smo u vodi otopili npr. NaCl, Na-acetat, nagib pravca $\frac{d\sigma}{dc_i} > 0$, ioni

Na⁺, Cl⁻ i Ac⁻ ulaze u unutrašnjost, u masu otopine jer je $\Gamma_i < 0$ - površinska koncentracija se smanjuje (slika 38)!

Razlog tome su elektrostatske interakcije. Na površini ostaje monomolekulni sloj čiste vode. Površina mora je najčišći sloj vode nanometarske debljine (1 nm). Međutim taj sloj vode potencijalan za piće je praktički nemoguće odvojiti pa brodolomci ipak umiru od žeđi! Osim toga tu ravnotežu stalno remete valovi, iako stoji činjenica da postoji monomolekulni sloj čiste vode nanometarske debljine.

Površinski aktivne tvari nakupljaju se u površinskom sloju vode, površinska koncentracija im je veća nego u masi otopine i smanjuju površinsku napetost! Kako se te organske molekule orijentiraju? One se nastoje postaviti termodinamički optimalno!

Alkoholi, organske kiseline, baze – građeni su od **hidrofilnog** dijela, dakle imaju hidrofilnu skupinu koja može biti npr. -OH, -COOH, -NH₃⁺, -PO₄⁻ (CH₂)₂NH₃⁺ itd., i **hidrofobnog dijela** koji je obično ugljikov lanac (slika)



Sl.38. Na-lauril sulfat

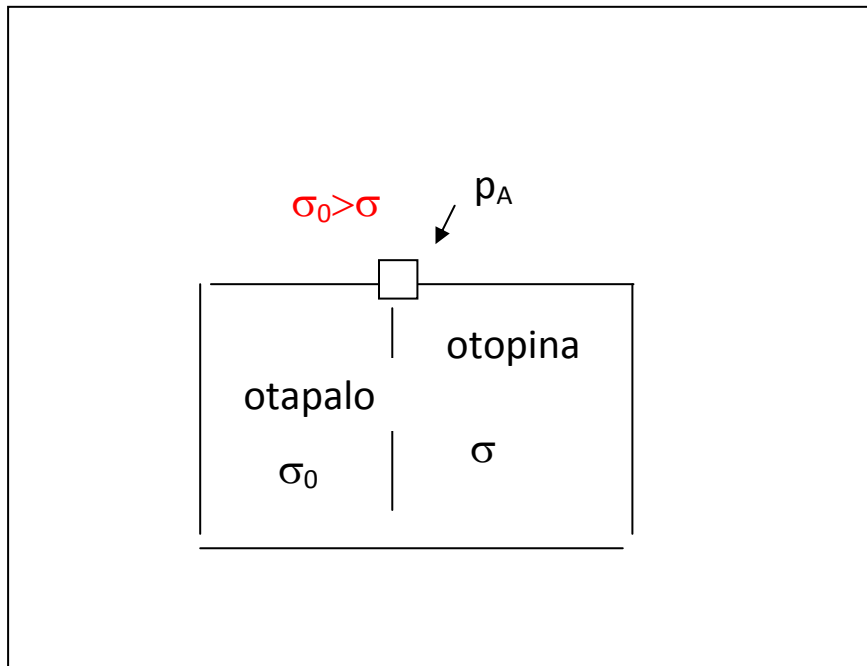
Površinski filmovi

Površinski aktivne tvari stvaraju površinske filmove, tzv. monoslojeve debljine molekule (molekulne monoslojeve)! Što je hidrofobni dio molekule (C-lanac) dulji, to je molekula površinski aktivnija. Dakle duljina lanca jako utječe na površinsku aktivnost (DUCLAUX- Izidor TRAUBE pravilo). Površinski film može se namjerno stvoriti na površini vode ili neke druge kapljevine tako da na nju nanese površinski aktivnu tvar koja je netopljiva u vodi (ili u drugoj kapljevini). Surfaktant se otopi u npr. benzenu, petroleteru, zatim organsko otapalo ispari, a netopljiva masna kiselina se jednolično raspoređi po površini vode i stvori, nakon isparavanja benzena, monomolekulni sloj. Korisnost površinskih filmova je višestruka! Oni se mogu ponašati kao kontrolori kemijskih reakcija. Reakcija teče bolje na što većoj površini, ako dolazi do reakcije npr. vode i benzena, granične su površine velike te kemijsku

reakciju ne možemo kontrolirati. Ukoliko u smjesu dodamo aktivnu tvar, dolazi do stvaranja filma te na osnovi debljine filma možemo kontrolirati reakciju. Površinski aktivni film je u stvari membrana koja kontrolira brzinu reakcije! Etilnim alkoholom npr. možemo spriječiti isparavanje vode. U Australiji se na jezera s pitkom vodom nanose neškodljive tanki filmovi koji sprječavaju isparavanje vode. Prilikom naftnih incidenata, izlivanja, namjerno se stvaraju površinski filmovi koji sprječavaju daljnje širenje naftne mrlje dok ne dođu demorkeri koji pakupe naftu. Daljnja praktična i komercijalna primjena površinskih filmova su senzori, detektori, displeji, elektroničke strujne komponente!

Mogućnost sinteze organskih molekula, praktički bez ograničenja, željene strukture i funkcionalnosti, zajedno sa sofisticiranom tehnologijom depozicije tankih filmova, omogućava proizvodnju električnih, optičkih i biološki aktivnih komponenata nanometarske veličine! Organski tanki filmovi mogu se nanijeti na krutu podlogu različitim tehnikama kao što su: termičko isparavanje, prskanje, električna depozicija, adsorpcija iz otopina, Langmuir-Blodgett tehnika itd.

Matematički opis površinskog tlaka



Sl. 39. Shmatski prikaz za matematički opis površinskog tlaka

Pitanje: Što je površinski tlak filma, p_A ? Površinski tlak filma, koji se za topljive tvari ne može izravno mjeriti, jest sniženje površinske napetosti otopine u odnosu na otapalo. To je sila koja smanjuje taj dio površine, to smanjenje je veće na lijevoj strani jer tu nema površinski aktivne tvari.

$$p_A = \sigma_0 - \sigma$$

$$* \sigma = \sigma_0 - b \cdot c_i / d \quad b\text{-nagib krivulje, } c\text{-konc. površ. aktivne tvari}$$

$$(b = \frac{\sigma_0 - \sigma}{c_i} = \frac{p_A}{c_i})$$

Derivacijom jednadžbe (*) slijedi:

$$d\sigma = -bdc_i$$

$$d\sigma = -\frac{p_A}{c_i} dc_i$$

$$p_A = -\frac{c_i}{dc_i} d\sigma \qquad \Gamma_i \equiv \frac{dn_i}{dA} = -\frac{c_i}{RT} \frac{d\sigma}{dc_i}$$

Dakle: $\Gamma_i = \frac{p_A}{RT}$ jedinica za $\Gamma \rightarrow mol \cdot m^{-2}$

Recipročno od jedinice za površinsku koncentraciju je $m^2 mol^{-1}$, a to je dimenzija molarne površine!

$$\frac{1}{A_m} = \Gamma_i = \frac{p_A}{RT} \Rightarrow p_A \cdot A_m = RT$$

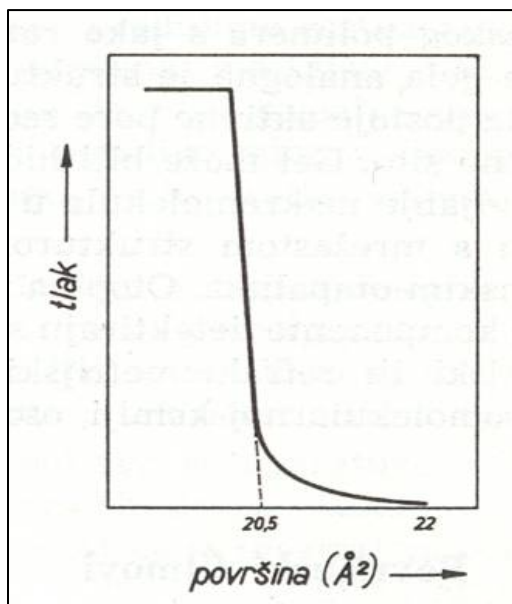
$$p_A \cdot A_m = RT \quad \text{Jednadžba za idealne površinske filmove}$$

Ova jednadžba podsjeća na jednadžbu idealnog plina, s tom razlikom da ovdje imamo molarnu površinu i površinski tlak.

Moguće je mjeriti površinu 1 mola tvari u površinskom filmu pa i površinu svake molekule.

Kod idealnih površinskih filmova lateralna adhezija između pojedinih molekula filma je malena i tada je njihovo toplinsko gibanje na površini potpuno slobodno, slično kao kod molekula plina- te su molekule svojom polarnom grupom vezane za površinu vode i gibanje se odvija samo u dvije dimenzije. Dakle, molekule se u površinskom filmu idealno ponašaju onda kada je površinski film vrlo razrijeđen (male koncentracije) između molekula nema međumolekulskih privlačenja.

Langmuir je mjerio odnos površinskog tlaka i molarne površine.



Sl. 40. Površinski tlak kao funkcija molarne površine, $p_A = f(A_m)$

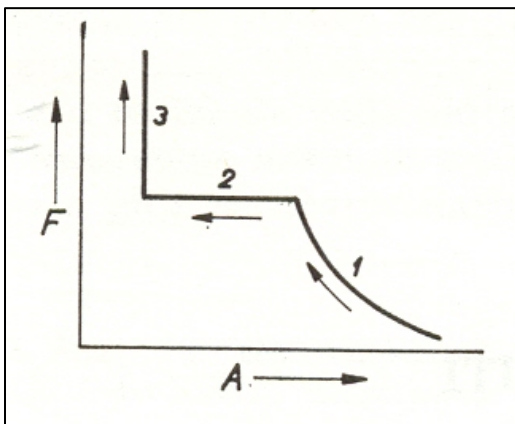
Kada se p_A značajno poveća, A_m se smanji i obrnuto.

Situacija kada se molekule više ne gibaju samo termički, dolazi do međusobnih interakcija, utječu jedne na druge kada im povećamo tlak i smanjimo površinu. Kao da se ponašaju po van der Waalsovoj jednadžbi- kao realni plin pa se stanje molekula u takvom sloju onda opisuje analognom jednadžbom realnog površinskog filma:

$$\left(p_m + \frac{\alpha}{A_m^2} \right) \cdot (A_m - \beta) = RT$$

Jednadžba realnih površinskih filmova

Pri nižim temperaturama se ponašaju po toj jednadžbi, ako još smanjimo temperaturu i površinu, interakcije su još veće (slika).



Sl. 41. Realni površinski filmovi, $p_A(F)-A_m$

ADSORPCIJA

2. grupa površinskih pojava karakteristična je za sustave kruto-plinovito i kruto-kapljevito. Adsorpcija se događa na svim granicama faza, ali su s tehničkog aspekta naročito zanimljivi gore spomenuti sustavi. Radi se zapravo o heterogenoj ravnoteži. Do zasićenja čvrste čestice na površini dolazi pomoću molekula iz plina ili iz kapljevine. Riječ je o adsorpciji na čvrstim površinama ili podlogama.

Definicija: Adsorpcija je nagomilavanje (akumuliranje) čestica iz susjedne (plinovite ili kapljevite) faze na površini krute faze, a uzrok je djelovanje privlačnih sila između čestica na krutoj površini i onih iz susjedne faze.

Osnovni adsorpcijski pojmovi

Adsorbent - obično kruta faza na kojoj se događa adsorpcija.

Adsorbat - tvar koja adsorbira, koja je podložna adsorpciji.

(Adsorpcija - suprotno od adsorpcije- čestice jedne faze se jednolično ispremijavaju s česticama druge faze.)

Faktori koji utječu na adsorpciju.

1. Površina

Površine mogu biti polarne i nepolarne površine, pri čemu će se polarna tvar jače adsorbirati na polarnom adsorbentu. Adsorbenti mogu biti također porozni

i neporozni. Metalne površine često služe kao adsorbensi (vrlo često katalizator), pri čemu su obično glatke površine. Adsorpcija je bolja na hrapavim površinama i na bridovima, u udobinama slabija. Nabijenost čestica također može utjecati na doseg adsorpcije na pojedinom adsorbentu (aktivni ugljen negativno nabijen).

2. Priroda adsorbata (tvari koja adsorbira)

Topljivost tvari (što je topljivost manja adsorpcija je bolja, veća topljivost znači jača veza otapalo-otopljena tvarpa je adsorpcija slabija! Vrijedi Traubeovo pravilo: što je veći n u C-lancu $(CH_2)_n$ to je bolja adsorpcija. Utjecaj funkcionalnih grupa, H-veze, atomi, molekule, ioni, dipolne molekule s permanentnim ili induciranim dipolom može biti bitan za doseg adsorpcije.

3. pH otopine

pH utječe na doseg adsorpcije - organska se zagađivala iz vode uklanjaju adsorpcijom, bolje ukoliko je niži pH, površina aktivnog ugljena je sposobnija za adsorpciju pri nižim pH vrijednostima

4. Temperatura

S povećanjem temperature smanjuje se adsorpcija jer je adsorpcija, tj. adsorpcijska ravnoteža egzotermnog karaktera

5. Vrsta adsorbenta

Svaka krutina je potencijalni adsorbent, ali bitan je površinski karakter te krutine. Najatraktivniji je aktivni ugljen koji se priprema iz drva, lignita, ugljena

i aktivira se u atmosferi CO₂, CO, O₂ i H₂O plina, zraka ili drugih plinova na temperaturama između 300 i 1000 C. O čitavom nizu detalja ovisi kakva će mu biti površina tj. mikroporozna struktura. Ostali adsorbenti: prirodni ugljeni, obrađeni ugljeni, tekući pepeo, metalni oksidi (Al₂O₃) drvene strugotine, treset, silikatni materijali (zeoliti).

Adsorpcija je vrlo složen proces pa je vjerojatnost da se jednostavno opiše mala. Stoga se pribjegava empiriji, empirijskom pristupu objašnjavanja adsorpcijskih pojava. Empirijski se pristup temelji na :

1. mjerenju energetske promjene pri adsorpcijskim fenomenima, mjeri se toplina za određenu tvar točno određenog, tj. poznatog C_p
2. mjerenju brzine pojave, tj. uspostavljanja adsorpcijske ravnoteže.

Pojašnjenje:

1. Što se tiče mjerenja toplina poznato je da su svi adsorpcijski efekti egzotermni, $\Delta H < 0$! Izravnim su mjerenjem nađene različite vrijednosti od nekoliko kJ do nekoliko 100 kJ što ovisi o vrsti adsorpcije : fizikalna adsorpcija – do 20 kJ, kemisorpcija- 300-400 kJ, ionska adsorpcija- između danih gornjih vrijednosti
2. Što se tiče brzine uspostavljanja adsorpcijske ravnoteže treba spomenuti da se tu radi barem o dva slijedna procesa:

- približavanje, transport šestice prema površini na kojoj će doći do adsorpcije
- smještaju te čestice na površinu pri čemu nije svejedno kamo će se smjestiti. Ovaj drugi korak ili faza je često važniji- pronalaženje i smještaj na pravo mjesto!

Adsorpcija može biti vrlo brza- u svega nekoliko μs ili pak može trajati satima.

Vrste adsorpcija (s obzirom na tip veze koji se uspostavlja)

Fizikalna adsorpcija

Posljedica je van der Waalsovih (Londonovih) privlačnih sila (sile disperzije ili dipolarna međudjelovanja adsorbent-adsorbat), nespecifičnih sila, koje su po jačini veze najslabije i ne raspoznaju kakve su površine. Energije koje se oslobađaju pri fizikalnoj adsorpciji: $3\text{-}10 \text{ kJ mol}^{-1}$. Vremenski je fizikalna adsorpcija redovito brza- 10^{-8} s. Fizikalna adsorpcija je dinamički proces- uspostavlja se dinamička ravnoteža - dvosmjerni proces: adsorpcija \rightleftharpoons desorpcija

Kemisorpcija

Molekule ili atomi adsorbata stvaraju pravu kemijsku vezu s adsorbentom, nastoje naći mjesta da se maksimalno, s obzirom na koordinacijski broj, povežu s adsorbentom. Energetski efekti su vrlo veliki: $100\text{-}300$ (400) kJ mol^{-1} kao kod prave kemijske reakcije. Vremenski je vrlo spora- može trajati satima ili danima (u pravilu).

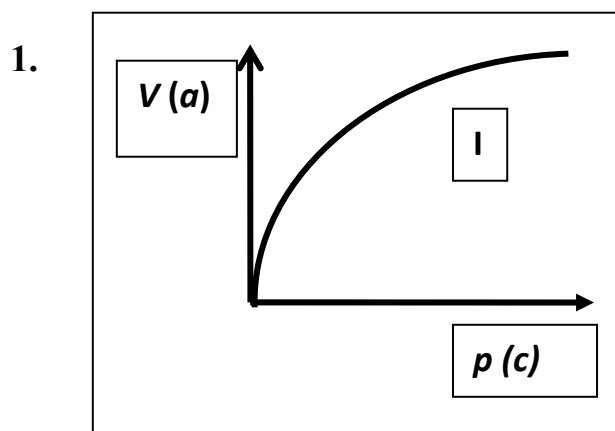
Kada se jednom formira, stvori kovalentna veza onda ju je teško raskinuti- pa prema tome kod kemisorpcije desorpcija ide vrlo teško i može se reći da je kemijska adsorpcija nepovratni proces. Ukoliko ipak dođe do desorpcije to više nije isto, npr. na aktivnom ugljenu se adsorbira O_2 , ali se desorbira CO .

Elektrostatska adsorpcija (ionska)

Rezultat je elektrostatskih privlačenja. Po energetsom efektu između fizikalne i kemijske, ali ipak bliža kemijskoj. Po brzini brza, bliža fizikalnoj. Ionski izmjenjivači ponašaju se kao adsorbensi pri čemu veličina iona utječe na brzinu adsorpcije - manji se brže adsorbiraju, kao i veličina naboja- trovalentni bolje privučen od 1-valentnog naboja.

Svaku adsorpcijsku pojavu možemo energetske mjerenjima ili mjerenjem brzine uspostavljanja adsorpcijske ravnoteže svrstati u jedan tip, jednu vrstu adsorpcije pri čemu uvijek radimo pri izotermnim uvjetima kako bismo mogli uspoređivati rezultate.

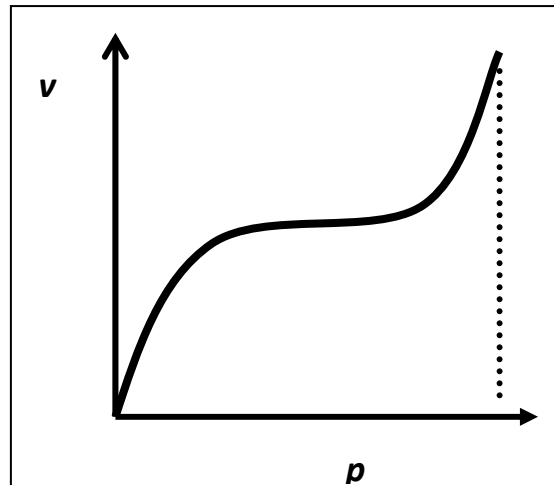
Osnovni tipovi izoterma



Sl. 22. I. tip adsorpcijske izoterme

Adsorpcijski volumen plina u ovisnosti o tlaku ili adsorpcija iz kapljevine- broj molova adsorbirane tvari u odnosu na koncentraciju

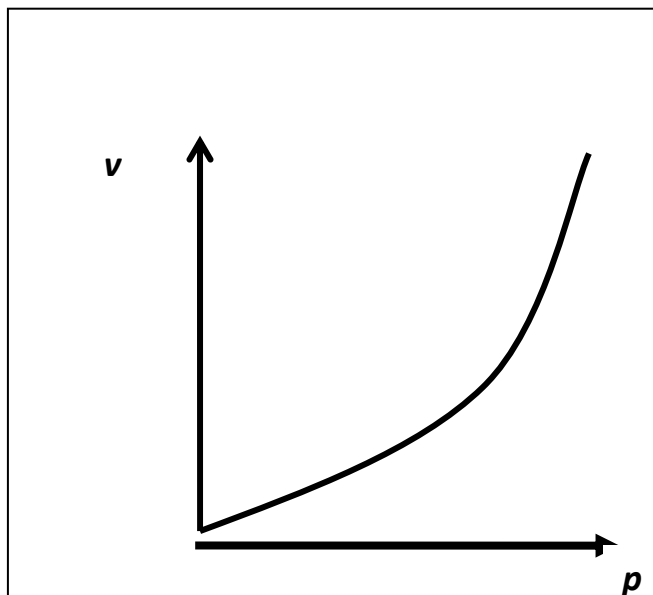
2.



Sl. 23. II. tip adsorpcijske izoterme

Kod viših tlakova naglo povećanje volumena, v , koji se onda opet asimptotski približava pri nekom tlaku!

3.



Sl. 42. III. tip adsorpcijske izoterme u kojem se povećanjem tlaka višestruko se povećava volumen plina!

Ove grafičke prikaze izoterma trebalo je prikazati prikladnim jednadžbama, čemu se prišlo krajem 19. st. pa sve do sredine 20. st. (1870.-1950).

Freundlichova adsorpcijska izoterma

Empirijski postavljena jednadžba (eksperiment), a mnoge adsorpcijske pojave pripadaju I. tipu

$$V = \alpha \cdot p^{1/n}$$

Eksponencijalna ovisnost o tlaku pri čemu je $1/n$ intenzitet adsorpcije, konstanta koja se dosta lako može odrediti i čija se vrijednost kreće u intervalu: $1/n=(0,4-0,6)$ (tj. $n=1-10$).

Konstanta α govori o kapacitetu adsorpcije.

Freundlicova izoterma pripada 1. tipu adsorpcijskih krivulja te se puno koristi u praksi u opisivanju adsorpcijskih fenomena!

Teorijska Langmuirova izoterma

Irwing Langmuir (Englez, 1932. dobio Nobelovu nagradu za kemiju) početkom 20. st. bavio se adsorpcijom, nije bio zadovoljan opisivanjem adsorpcijskih fenomena. Pošao je od ideje istraživanja brzine adsorpcije (energiju nije imalo smisla mjeriti jer se radilo pri izotermnim uvjetima). Zamislio je da svaka kruta površina, svaki adsorbent ima određeni broj aktivnih mjesta, centara na kojima može doći do adsorpcije, dakle ograničio je kapacitet površine. Langmuir polazi od dvije pretpostavke:

1. Pretpostavio je da se na mjesta može adsorbirati neka molekula tek onda kada su ta mjesta prazna, ili tek kada se neki atom ili molekula desorbira.

Dakle zamislio je **ravnotežu** između **adsorpcije i desorpcije**.

2. Kada je pokrivenost površine potpuna, onda je uspostavljena ravnoteža u monomolekulnom sloju, dakle stvara se **monosloj**.

To je trebalo matematički izraziti jednadžbom:

Brzina adsorpcije: ovisi o nepokrivenosti površine i o tlaku

$$\frac{dN_a}{dt} = k_a (1 - \Theta) p$$

Promjena množine adsorbiranih čestica s vremenom!

Θ - pokrivenost površine ili broj zaposjednutih mjesta

$1 - \Theta$ - nezaposjednuta površina, slobodna mjesta

Brzina desorpcije: ne ovisi o tlaku!

$$\frac{dN_d}{dt} = k_d \cdot \Theta$$

U ravnoteži ti su procesi jednaki po iznosu, ali suprotnog su smjera:

$$\frac{dN_a}{dt} = \frac{dN_d}{dt}$$

$$k_a (1 - \Theta) p = k_d \cdot \Theta$$

iz čega se može izračunati ključnu veličinu Θ !

$$k_a \cdot p - k_a \cdot \Theta \cdot p = k_d \cdot \Theta$$

$$k_a \cdot p = k_a \cdot \Theta \cdot p + k_d \cdot \Theta = \Theta \cdot (k_a \cdot p + k_d)$$

$$\Theta = \frac{k_a p}{k_a p + k_d} = \frac{bp}{bp + 1} \quad \text{gdje je } b = \frac{k_a}{k_d}$$

k_a i k_d su tipične konstante karakteristične za svaki slučaj adsorpcije

Interesantan je volumen koji zauzima monomolekulni sloj!

Može se napisati da je:

$$V = V_{maks} \cdot \Theta$$

Ako je pokrivenost maksimalna, onda će volumen biti maksimalan, tj. 1.

$$V = V_{maks} \cdot \Theta = V_{maks} \cdot \frac{bp}{bp + 1}$$

Monomolekulna adsorpcija

Izravna jednačba ovisnosti
volumena o tlaku (sl. 25.)!

Koji je to tip krivulje?

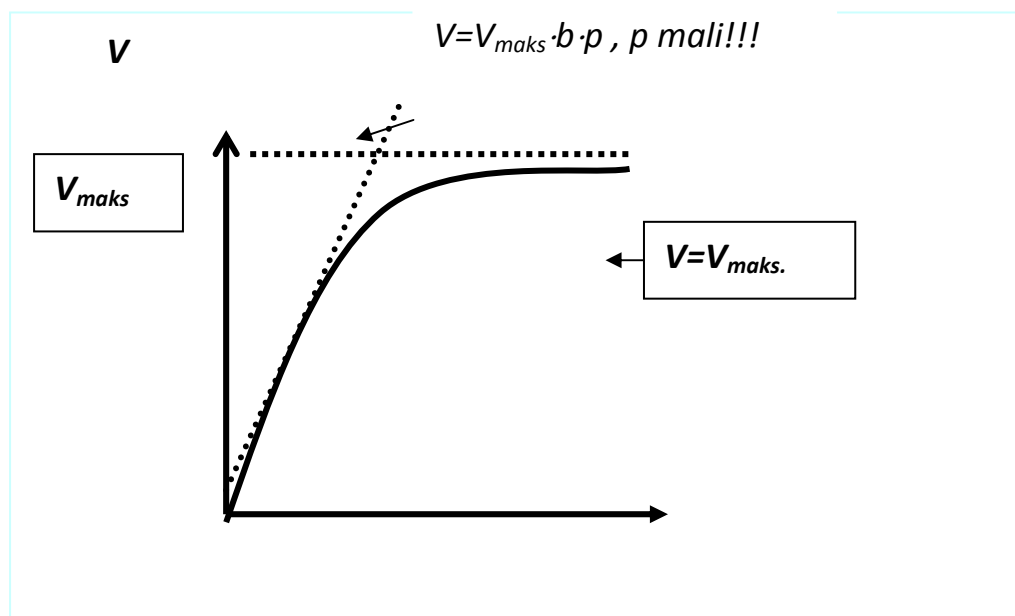
1. $p = \text{mali} \rightarrow bp = \text{malo} \rightarrow bp \ll 1$

$$\rightarrow V = V_{\max} \cdot bp$$

2. $p = \text{max} \rightarrow bp \gg 1$

$$\rightarrow V = V_{\max}$$

Dakle radi se o 1. tip adsorpcijske izoterme!



Sl. 43. Langmuirova izoterma

p

Langmuirova se izoterma mora linearizirati kako bismo dobili V_m i konstantu b !

Linearni oblik Langmuirove jednažbe:

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{V_m \cdot b} + \frac{1}{V_m} \cdot p \quad (p/V) = f(p)$$

↓ ↓

odsječak nagib pravca

Langmuirova izoterma pokriva 30% adsorpcijskih pojava i to adsorpcije na metalima i površinama sličnim metalima (metalni oksidi, met. sulfidi). Te su površine relativno ravne!

B.E.T adsorpcijska izoterma (Brunauer, Emmett, Teller)

(Teller- otac nuklearne bombe)

70% adsorpcijskih pojava nije se moglo objasniti Langmuirovom izotermom, bolje ih je opisivala Freundlichova izoterma ali se pristupilo i drugačijem razmišljanju. Korak dalje učinjen je 30-tih g. 20.st. poboljšavanjem Langmuirove teorije. Očito je bilo da na većini krutih površina dolazi do višeslojne adsorpcije- nekoliko slojeva molekula se adsorbira. Na adsorbiranom prvom sloju privlačne sile između krute površine i adsorbiranih molekula nisu zasićene, na krutoj fazi još uvijek postoji mogućnost formiranja novih slojeva kojih obično bude 5-6 .B.E.T. teorija ipak je zadržala 2. Langmuirovu pretpostavku koja govori o ravnoteži između dva procesa: adsorpcije i desorpcije, s time da je to sada više razrađeno.

Naime postoji ravnoteža između adsorpcije i desorpcije u 1.sloju, zatim ravnoteža između desorpcije 1. sloja i adsorpcije 2.sloja itd.

Ravnateža u 1. sloju:

Brzina kojom se adsorbiraju molekule u prvom sloju proporcionalna je tlaku i slobodnom dijelu površine A_0 , a brzina kojom se desorbiraju molekule iz tog monomolekulnog sloja proporcionalna je zaposjednutom dijelu površine A_1 i faktoru $e^{-E_1/RT}$. Koliko ima slojeva, toliko postoji ravnoteža!

$$k_{A,i.sl.} \cdot A_{i-1} \cdot p = k_{D,i.sl.} \cdot A_i \cdot e^{-\frac{E_i}{RT}} -$$

B.E.T. su povukli analogiju! Energija adsorpcije analogna je s kondenzacijom, a energija desorpcije je analogna isparavanju! Kao da imamo ravnotežu između kondenzacije i isparavanja!

$$V = V_m \cdot \frac{cp}{(p_0 - p) \left[1 + \frac{p}{p_0} (c - 1) \right]} \quad \text{B.E.T. adsorpcijska izoterma}$$

Linearizirani oblik B.E.T. jednadžbe:

$$\frac{p}{(p_0 - p)V} = \frac{1}{cV_m} + \frac{c-1}{c \cdot V_m} \cdot \frac{p}{p_0}$$

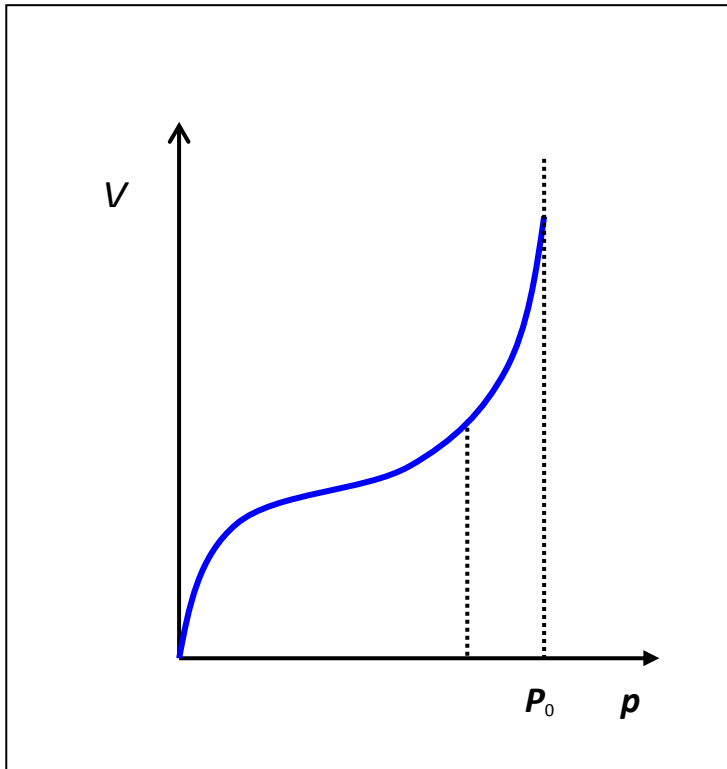
↓ ↓ ↓ ↓

$$y = a + b \cdot x$$

Po broju parametara se razlikuje od Langmuirove jednadžbe, ali joj je i slična!

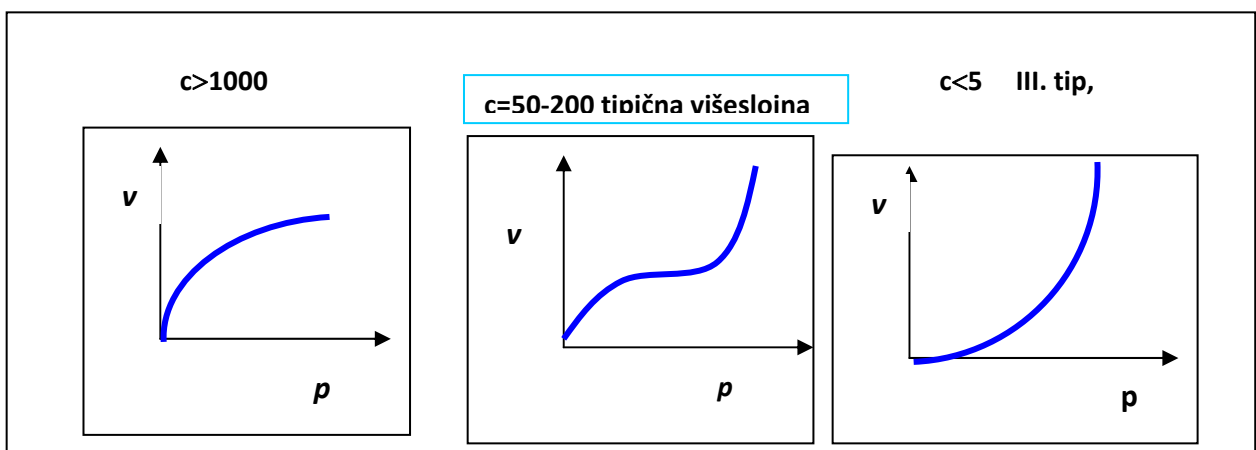
$$V = V_{maks} \cdot \Theta = V_{maks} \cdot \frac{bp}{bp + 1}$$

Ima V_m , te konstantu c u kojoj je sadržana energija, tj. energetske razlike u isparavanju i koja je kompleksna, p_0 - ravnotežni tlak zasićenja iznad slojeva, tj. iznad zadnjeg sloja.



Sl. 44. Prikaz BET izoterme, p_0 je tlak zasićenja (tlak isparavanja) pri kojem se postiže max adsorpcija

Konstanta c je kompleksna, sadrži energije isparavanja, ali i konstante brzina adsorpcije i desorpcije u 1. i ostalim slojevima, može poprimiti vrlo velike, visoke vrijednosti (sl. 45.).



Sl. 45. Tipovi BET izotemermi u ovisnosti o konstanti c

Do prije 40-tak godina B.E.T. jednadžba je dobro tumačila adsorpcijske pojave, međutim kasnije se u kemijsko tehnološkoj praksi pri čišćenju plinova, adsorpcijskom uklanjanju različitih obojenja iz otopina itd. pokazalo da ona ipak zakazuje u nekim slučajevima jer se ona temelji na Langmuirskoj teoriji o broju slobodnih adsorpcijskih mjesta.

Mnoge krute tvari koje se upotrebljavaju kao adsorbenti imaju zapravo neravnu površinu koju je teško definirati, tj. odrediti koliko ima aktivnih mjesta na takvoj površini.

Aktivni ugljen se kao adsorbent jako puno koristi u adsorpcijske svrhe, za uklanjanje najrazličitijih nečistoća (organske prirode-boje, mirisi) iz voda i zraka.

Njegova je površina mikroporozna, što ovisi o načinu njegove pripreme (od ishodnog materijala, temperature i smjese plinova u kojima se aktivira itd). Pore aktivnog ugljena su vrlo male, mikrometarskog reda veličine, pa čak i manje, i u njima nije lako odrediti aktivnu površinu, A ne možemo mjeriti!

Za mikroporozne tvari B.E.T. jednadžba je zakazala što su dokazali nizom mjerenja M.M.DUBINJIN i L.V. Raduškevič. Oni su primjenili, za razliku od predodžbe o dinamičkoj ravnoteži, potencijalnu teoriju adsorpcije M. POLANYIa koja uzima u obzir postojanje privlačnih sila kratkog dometa koje djeluju na površini adsorbenta i vežu molekule iz plinske faze na površinu. U blizini površine uslijed toga postoji adsorpcijsko potencijalno polje koje se na nekom danom mjestu unutar adsorpcijskog prostora može karakterizirati nekom određenom vrijednošću adsorpcijskog potencijala .

Adsorpcijski potencijal, ϵ je opći pojam jer nisu specificirane sile (to su zapravo van der Waalove sile)

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_0}{p}$$

Adsorpcijski potencijal se definira slobodnom energijom koja je u vezi s prevođenjem 1 mola molekula plina (pare) s ravnotežnog tlaka p_0 nad slobodnom tekućom fazom na tlak p koji ta para ima pri zauzimanju adsorpcijskog prostora. Drugim riječima, to je neka vrsta Gibbsove energije da 1 mol molekula plina prijeđe s nekog ravnotežnog tlaka p_0 u plinu na tlak p koji vlada u tankom sloju u kojem vlada taj adsorpcijski potencijal. To je poslužilo **Dubinjinu** da to poveže s volumenom tvari koja se adsorbira na površini. On je primijenio oblik Freundlichove jednadžbe pri čemu je volumen funkcija adsorpcijskog potencijala!

$$V = V_0 \cdot e^{-k\varepsilon^2} \quad \text{DUBINJINOVA jednadžba}$$

Dubinjinova jednadžba je eksponencijalna funkcija, pri čemu je k tipična konstanta specifična za krutinu čije su vrijednosti između 0 i 1!

V_0 i ε ne znamo, to se eksperimentalno mjeri i određuje ako jednadžbu logaritmiramo.

Dakle:

$$V = n_a V_m = V_0 \cdot e^{-k(RT \ln \frac{p_0}{p})^2} \quad / \log$$

$$\log n_a = \log \frac{V_0}{V_m} - \frac{k}{2,303} (RT \log \frac{p_0}{p})^2$$

pravac $\log n_a = f(\log p_0/p)^2!$

gdje je: n_a -broj molova adsorbirane tvari, V_m - molarni volumen adsorbata u tekućem stanju

Na velikom broju mikroporoznih adsorbenata dokazana je valjanost Dubinjinove jednadžbe, prije svega na aktivnom ugljenu, mikroporoznom silikagelu, prirodnim i umjetnim zeolitima, alumosilikatima

Adsorpcija se primijenjuje u tehnologijama čišćenja i pročišćavanja kapljevina i plinova te u analitičke svrhe (kromatografija).

ELEKTROKEMIJA-ELEKTROLITI

(ravnoteže u otopinama elektrolita)

Sljedeći doprinos ukupnom iznosu energije nekog sustava osim tlaka, p , temperature, T , sastava, n , površinske energije, jest doprinos električnih interakcija, tj. električne energije! Postavlja se pitanje odakle dolaze ta električna međudjelovanja, koji je njihov uzrok i kako se to zapravo spoznalo. O svemu tome govori dio fizikalne kemije- elektrokemija! Dakle pod kojim uvjetima i u kojem obliku egzistiraju nabijene čestice?

Golemi doprinos tumačenju toga dao je **M. Farraday**, koji se bavio ispitivanjem raspada vodenih otopina soli, kiselina i baza, nekih talina pa čak i vode, električnom strujom. Farraday je kvantitativnim zapažanjima je otkrio egzaktne i opće valjane relacije između uložene količine električne energije, (struje) i količine dobivenog produkta, tj. pretvorenog spoja. Rezultate svojih mjerenja je obuhvatio u dva osnovna zakona elektrokemije, poznate kao I. i II. Farradayev zakon, koji su donešeni 30-tih g. 20. st..

1. Farradayev zakon (1833.) Količina tvari pretvorena (izreagirana) na elektrodama uslijed djelovanja električne struje izravno je proporcionalna količini električnog naboja koji je prošao kroz elektrolitni sustav !

2. Farradayev zakon (1834.) Ista količina elektriciteta pri elektrolizi daje ekvivalentne mase kemijskih tvari (ili, količine različitih tvari kemijski pretvorenih na elektrodama pomoću istih količina proteklih električnih naboja odnose se kao njihove kemijski ekvivalentne mase).

Oba se Farradayeva mogu prikazati jednadžbom:

$$Q = F \cdot n$$

Količina električnog naboja, Q izravno je proporcionalna Farradayevoj konstanti, F i broju molova pretvorenih tvari.

$$1 F = 96\,479 \text{ C mol}^{-1} \text{ (} 96\,500 \text{ C mol}^{-1}\text{)}$$

Tako 1 F izlučuje iz otopine Ag^+ iona na katodi 107,88 g srebra, iz otopine Cu^{2+} iona $63,54/2=31,785$ g bakra. Ista količina elektriciteta od 1 F izlučuje na anodi 35,457 g klora iz otopine Cl^- iona ili 8,000 g kisika iz hidroksohid OH^- iona. Farradajeva konstanta se uvijek pojavljuje kada povezujemo kemijsku reakciju s električnom energijom!

Farraday je prije svega električnom strujom razgrađivao otopine soli kiselina i baza, čak je pokušao elektrolizirati organske tvari npr. šećere, ali to nije išlo!

Kako otopine soli, kiselina i baza provode električnu struju?

Već su ranije fizičari ustanovili da u metalima (budući da je struktura atoma bila razjašnjena) struju vode elektroni, a zakon koji to opisuje je OHM-ov zakon koji kaže da je jakost struje proporcionalna naponu i obrnuto proporcionalna otporu:

$$I = \frac{U}{R} \quad \text{jedinica (V/\Omega = A)}$$

Otpor ovisi o karakteristikama tvari, geometrijskim dimenzijama metalnog

vodiča: $R = \rho \cdot \frac{l}{A}$, gdje je ρ - električna otpornost vodiča (specifični otpor vodiča), koji je po definiciji otpor kocke brida 1 cm mjeran između dviju suprotnih ploha, a jedinica za ρ je ($\Omega \cdot \text{cm}$).

Budući da se Farraday uglavnom bavio otopinama kiselina, baza i soli, problem se pojavio kako te jednačbe prenijeti na njih!

Geometrijske dimenzije vodiča, sada elektrolita, riješila su se tako da su se te otopine stavljale u različite posudice koje imaju nekakav **kapacitet**, empirijsku veličinu koja zamjenjuje geometrijske značajke vodiča i označava se s C .

$$C = \frac{l}{A} \quad (\text{jedinica } \text{m}^{-1})$$

Dakle za elektrolite, tj. otopine sili, kiselina i baza:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} = \rho \cdot C$$

Kako se mjere kapaciteti tih posudica?

U te se posudice (konduktometrijske ćelije) ulije otopina poznatog specifičnog otpora (npr. 0,1 M KCl) kojoj se mjeri otpor. Mjerenje otpora odnosno vodljivosti elektrolita vrši se s izmjeničnom strujom (frekvencije 50–1000 Hz), jer bi istosmjerna struja izazvala raspad elektrolita i polarizaciju elektroda. Platinske elektrode presvućene su tankim slojem platinskog crnila koje sprječava polarizaciju, a osim toga crna platina ima veliku specifičnu površinu na kojoj se onda bolje adsorbiraju i kataliziraju oslobođeni plinovi.

Za **električnu provodnost** (stari termin-specifična vodljivost) svakog drugog elektrolita kojega otpor u toj posudi iznosi R tada vrijedi :

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{C}{R} \quad \text{jedinica } \text{S cm}^{-1} = 1 / (\Omega \cdot \text{cm}), \text{S} = \Omega^{-1})$$

Električna provodnost (stari termin-specifična vodljivost) koja je zapravo inverzna veličina specifičnog otpora, je kvantificirana veličina i govori o sposobnosti vođenja električne energije, pa imamo tvari koje vode, koje djelomično vode i koje ne vode struju- vodiči, poluvodiči i izolatori. Otopine kiselina, baza i soli su tzv. vodiči II. reda, Nešto slabije vode električnu struju od metalnih vodiča, a puno bolje od poluvodiča i izolatora.

Električna provodnost, κ nekog elektrolita ovisi o: prirodi elektrolita i količini iona koji prenose električnu struju i prema tome se jako mijenja s koncentracijom elektrolita. Za ocjenjivanje vodljivosti različitih elektrolita zgodnije je uspoređivati vodljivost pri istoj koncentraciji elektrolita! U tu je

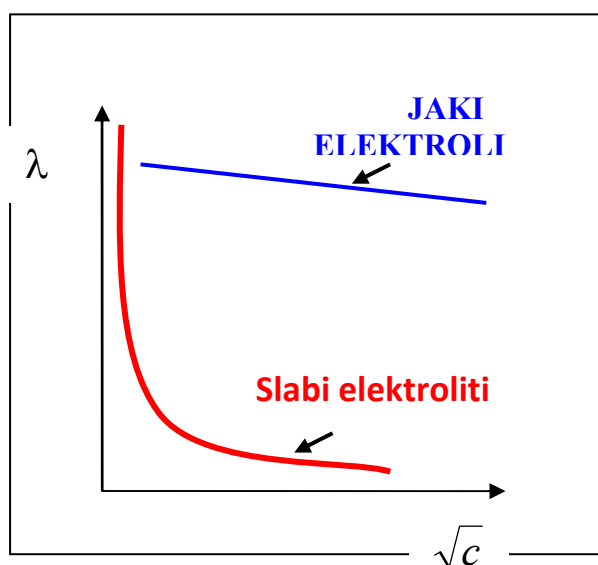
svrhu **Friedrich Kohlrausch** krajem 19. st. mjereći vodljivost svih mogućih otopina soli, kiselina i baza, prikupio golemu bazu mjernih podataka i predložio da se vodljivost elektrolita (vodiča II. reda) definiira **množinskom (molarnom) vodljivošću, λ** kojom se i dan danas karakterizira sposobnost neke otopine da vodi električnu struju i koja onda doprinosi ukupnom iznosu energije sustava.

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} \quad \text{jedinica} \left[\frac{S \cdot m^{-1}}{mol \cdot m^{-3}} = S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} \right]$$

Dakle, molarna vodljivost omogućava nam usporedbu vođenja struje različitih kiselina, baza, soli pa i talina!

Kohlrausch je na temelju goleme baze podataka o vodljivosti elektrolita došao do zaključka da zapravo postoje 2 tipa ponašanja svih vodljivih tvari!

Grafički se može prikazati ovisnost $\lambda = f\sqrt{c}$ (1870)



Sl. 46. Ovisnost množinske provodljivosti o koncentraciji

1. grupa tvari, vodiči II. reda (jaki elektroliti)- blagi linearni pad, velika većina anorganskih kiselina, baza i soli
2. grupa tvari, slabi vodiči II. reda (slabi elektroliti)- molarna vodljivost s porastom koncentracije naglo pada!

Kohlrausch nije znao objasniti razliku u ponašanju između slabih i jakih elektrolita, nije dao odgovor na pitanje koji je uzrok tomu? Soli, anorganske kiseline i baze se ponašaju kao jaki elektroliti, dok su otopine većeg dijela organskih kiselina i baza slabi elektroliti (mravlja kiselina je npr. jaki elektrolit, dok je octena kiselina slabi elektrolit!)

Za jake elektrolite bilo je očito da je to pravac:

$$\lambda = \lambda_0 - b\sqrt{c} \quad \textbf{I. Kohlrausch-ov zakon}$$

Za slabe elektrolite Kohlrausch nije dao zakon, molarna vodljivost slabih elektrolita dostiže svoju graničnu vrijednost (λ_0 ili λ_∞) pri znatno većim razrjeđenjima nego što je to slučaj za jake elektrolite i može se odrediti samo računanjem, što se kasnije i pokazalo!

Nekako u isto vrijeme sa sličnim su se problemima bavili i **Johanes van 't Hoff** i **Julius Thomsen** (sredina 19. st). J. van't Hoff je mjerio osmotski tlak (koligativno svojstvo otopina, koje ovisi o količini tvari) otopina kiselina, baza i

soli (istih onih kojima se bavio i Kohlrausch), a koji je po definiciji jednak:

$$\Pi = \frac{RT}{\bar{V}_{m,A}} \cdot x_B \equiv R \cdot T \cdot c_B,$$

gdje je: $\bar{V}_{m,A}$ - parcijalni volumen otapala, a $c_B \equiv \gamma_B$ masena koncentracija.

J. van't Hoff je taj zakon malo modificirao, tj. uveo je faktor korekcije “*i*” kojeg je nazvao **osmotski koeficijent, *i***.

$$\pi = i \cdot R \cdot T \cdot c_B$$

Vrijednost “*i*” ovisi o vrsti elektrolita, ali i o njegovoj koncentraciji. Razrjeđivanjem, vrijednost “*i*” raste i približava se nekoj određenoj granici, koja već prema prirodi soli, kiseline ili baze poprima vrijednosti $i=2,3,4$.

NaCl, KCl, KNO₃, MgSO₄: $i \rightarrow 2$, tj. $i=2$

BaCl₂, CaCl₂, K₂SO₄: $i \rightarrow 3$, tj. $i=3$

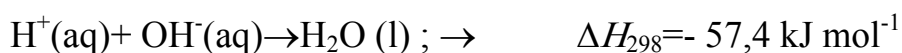
AlCl₃, K₃Fe(CN)₆: $i \rightarrow 4$, tj. $i=4$

CH₃COOH, NH₄OH $i=1-2$ –nije fiksna vrijednost,
ovisna o koncentraciji

J. Thomsen je mjerio je neutralizaciju kiselina i baza, različite kiseline je neutralizirao s istom bazom i ustanovio da je entalpija neutralizacije jake kiseline s jakom bazom približno jednaka $\Delta H_n \cong - 57,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, npr.



Priroda neutralizacije jake kiseline s jakom bazom zapravo se zasniva na reakciji H^+ iona s OH^- ionima:



Kad je neutralizirao slabe kiseline ili baze, npr. octenu kiselinu dobio je znatno manje vrijednosti jer dolazi do sporednih reakcija (npr. promjena stupnja disocijacije, asocijacije, hidratacije).

Kako u ono vrijeme (2. polovica 19. st.) komunikacija između znanstvenika nije bila na zavidnoj razini (nije bila ni lako moguća), sva je ova opažanja i rezultate objasnio i definirao Šveđanin **Svante Arrhenius** (1928.)

Arrhenius je čestice na koje se otopine razdvajaju, odnosno disociraju nazvao **ionima**, a tvari je nazvao **elektrolitima** te ih podijelio na jake vodiče II. reda, jaki elektroliti koji u potpunosti disociraju na ione, tj. u potpunosti vode struju, te na slabe vodiče II. reda (slabi elektroliti), u koje spada većina organskih kiselina i baza, nisu potpuno disocirani, tj. preciznije rečeno različito su disocirani s obzirom na koncentraciju (zato je van't Hoff dobio različite vrijednosti)! Arrhenius je, dakle, empirijski van't Hoffov koeficijent “*i*”, koji korigira anomalno ponašanje elektrolita pri osmotskim pojavama, doveo u vezu s stupnjem disocijacije!

npr. HAc : $i=2$ tek pri vrlo velikom razrjeđenju!

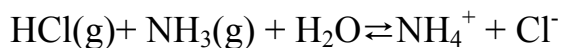
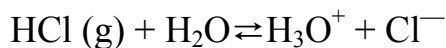
Postavimo pitanje odakle naboj! Naboj nastaje disocijacijom elektrolita na ione.

Kada otopimo kiselinu, bazu ili sol u otapalu (void), oni disociraju na ione, nabijene čestice između kojih dolazi do električnih interakcija. Arrhenius je nesposobnost slabih elektrolita da u potpunosti disociraju, opisao stupnjem ili

udjelom disocijacije: $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}$

Postoje pravi i tzv.potencijalni elektroliti.

Pravi elektroliti (soli, kiseline i baze) su oni vodiči 2. reda koji stavljanjem u vodu disociraju na ione te se onda slobodno gibaju u otopini. **Potencijalni elektroliti** su vodiči 2. reda koji sami po sebi ne mogu voditi struju, npr. HCl, NH₃ u plinovitom agregatnom stanju, no kad ga uvedemo u vodu otapaju se i disociraju.



Plinovi se ponašaju kao izolatori, ali u vodi vode struju!

Arrhenius je napravio sintezu svi spomenutih nalaza i dao svemu tome puno objašnjenje!

Vratimo se još malo Kohlrauschu. On je imao problem tumačenja ponašanja slabih elektrolita, koji je doduše bio kasnije i problem Arrheniusu. λ_0 ili λ_∞ za slabi elektrolit ne možemo ekstrapolirati (matematički je neispravno ovakvu krivulju ekstrapolirati jer dolazi do velike pogreške). Problem je bio odrediti molarnu vodljivost slabih elektrolita pri beskonačnom razrjeđenju, što za jaki elektrolit nije bio nikakav problem (samo se pravac ekstrapolira na os y). Kohlraushovi pokusi su pomogli u rješavanju problema kako doći do λ_0 !

Ilustracija primjera kojim se dolazi do molarne vodljivost pri beskonačnom razrjeđenju. Kohlrausch je ustanovio da razlike u vrijednostima za λ_0 elektrolita koji sadrže zajednički ion ne ovise o tom ionu već o prirodi onog drugog. Do toga je zaključka došao za jake elektrolite, ali se to isto može prenijeti i na slabe elektrolite.

Tablica 10. Množinske provodnost jakih elektrolita

	$\lambda_0 \cdot 10^4 / \text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$	
<u>K</u> Cl	149,86	Zajednički ion ne utječe
<u>K</u> NO ₃	144,96	na razliku, već onaj drugi!
	$\Delta=4,90$	
<u>Na</u> Cl	126,45	

NaNO₃ 121,55

$$\Delta=4,90$$

KCl 149,86

NaCl 126,45

$$\Delta=23,41$$

KNO₃ 144,96

NaNO₃ 121,55

$$\Delta=23,41$$

Pri beskonačnom razrjeđenju je dakle:

$$\lambda(0, KA) = \lambda(0, K^+) + \lambda(0, A^-) \quad \text{II. Kohlrauschov zakon}$$

Pri beskonačnom razrjeđenju molarna vodljivost nekog elektrolita jednaka je zbroju molarnih vodljivosti pri beskonačnom razrjeđenju iona koji čine taj elektrolit.

Taj zakon vrijedi generalno, dakle i za jake i za slabe elektrolite, pa tako λ_0 možemo odrediti i za slabe elektrolite što ekstrapolacijom nije moguće!

Primjer: Određivanje množinske provodnosti pri beskonačnom razrjeđenju octene kiseline $\lambda(0, \text{HAc}) = \lambda(0, \text{H}^+) + \lambda(0, \text{Ac}^-)$

Rješenje: $\lambda(0, \text{H}^+)$ odredimo npr. iz ponašanja kloridne, sulfatne, nitratne kiseline, a $\lambda(0, \text{Ac}^-)$ odredimo iz ponašanja NaAc, Ba(Ac)₂

$$\begin{aligned}\lambda(0, \text{HAc}) &= \lambda(0, \text{NaAc}) - \lambda(0, \text{NaCl}) + \lambda(0, \text{HCl}) = \\ &= \lambda(0, \text{Na}^+) + \lambda(0, \text{Ac}^-) - \lambda(0, \text{Na}^+) - \lambda(0, \text{Cl}^-) + \lambda(0, \text{H}^+) + \lambda(0, \text{Cl}^-) = \\ &= \lambda(0, \text{H}^+) + \lambda(0, \text{Ac}^-) = 390,73 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Dakle masa podataka koje je Kohlrausch dobio mjerenjem može se dobro interpretirati, a on je to znao napraviti te je tako došao do svog II. zakona.

Molarne vodljivosti iona su tabelirane za sve moguće vrste kationa i aniona i to pri 298 K (25 °C).

Vrijednost $\lambda(0)$ većine elektrolita jest negdje $30 - 80 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$, a tipični su izuzetci H_3O^+ i OH^- ioni. Te nam tablice služe za izračunavanje $\lambda(0)$!

Ionska pokretljivost

Svaka ionska vrsta ima drukčiju vrijednost $\lambda(0)$ jer se svaki ion kreće, giba drugačije i prenosi različite količine struje, npr. klorid ion prenosi više struje od natrija.

$$u_i = \frac{\lambda_{0,i}}{F}$$

Ionska pokretljivost jest količina elektriciteta koju taj ion može prenijeti.

Ako napravimo dimenzijsku analizu ionske pokretljivosti vidjet ćemo sljedeće:

$$\frac{[Sm^2 mol^{-1}]}{[C mol^{-1}]} = \frac{m^2}{\Omega As} = \frac{m^2}{Vs} = \frac{\frac{m}{s} \rightarrow brzina}{\frac{V}{m} \rightarrow jedin.el.polje}$$

$$(C=A s, \quad S=\Omega^{-1}, \quad V=\Omega A)$$

Dakle možemo zaključiti da je pokretljivost iona brzina putovanja iona u jediničnom električnom polju!

Može se pisati: $v = u \cdot E$

Brzina (engl. drift velocity) je proporcionalna jakosti električnog polja, a konstanta proporcionalnosti se zove ionska pokretljivost! Neki se ioni brzo gibaju i zato prenose više struje, a vodljivosti pridonose i kationi i anioni!

Tablica 11. Množinske provodnosti i ionske pokretljivosti iona

$$\lambda_0 \cdot 10^4 / \text{S m}^2 \text{ mol}^{-1} \quad u_i \cdot 10^8 / \text{m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (u_i = \lambda / 96480)$$

H ₃ O ⁺	349,82	36,30
K ⁺	73,52	7,62
Ba ²⁺	63,64	6,59
Na ⁺	50,11	5,19
OH ⁻	198,00	20,52
Cl ⁻	76,34	8,27
NO ₃ ⁻	71,44	7,91
SO ₄ ²⁻	79,80	7,40
Ac ⁻	40,9	4,23
H₃O⁺	349,82	
OH⁻	198,00	

Vrijednosti ionske pokretljivosti se češće mogu naći u fizikalno kemijskim tablicama, iz kojih je onda lako izračunati molarnu vodljivost!

Kako to da su u vodenim otopinama vrijednosti λ i u za H_3O^+ i OH^- ione tako velike, značajno veće od ostalih ionskih vrsta? Voda je polarno otapalo vrlo specifičnih svojstava, postoje privlačenja između molekula vode, vrlo jake vodikove veze između kisikovih i susjednih vodikovih atoma. Molekule vode asociraju stvarajući prostornu rešetku zahvaljujući H-vezama. Potrebno je oko 50 kJ mol^{-1} energije da se raskinu H-veze, one su po jačini oko 5 x jače od van der Waalsovih (do 10 kJ mol^{-1}), a znatno manje od kemijske veze! H_3O^+ ioni imaju mogućnost preskakanja preko vodikovih mostova i vrlo, vrlo brzo se kreću, mogu doprijeti na potpuno suprotnu stranu zamišljene prostorne rešetke vode. Kad se neki drugi ion nalazi u vodi, npr. K^+ , Cl^- , Na^+ , oni se ne mogu tako lako kretati između molekula vode!

Mjerenje ionske pokretljivosti ili gibljivosti

1. Mjerenje preko prijenosnih brojeva (metoda Hittorfa), veličina koja se izravno mjeri. Prijenosni broj govori koliki dio struje prenose pojedine ionske vrste u elektrolitu, koliko struje prenosi kation, a koliko anion.

Gibljivost ili ionska pokretljivost izravno je proporcionalna prijenosnom broju preko ove relacije:

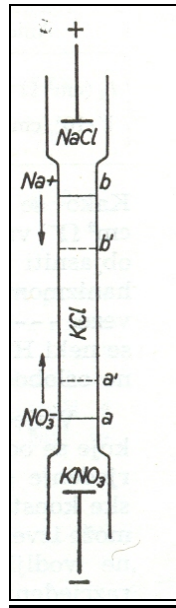
$$u_+ = \frac{\lambda_0}{F} \cdot t_+ \quad \text{gdje je } \lambda_0 = \lambda_{0, \text{kation}} + \lambda_{0, \text{anion}}$$

$$u_- = \frac{\lambda_0}{F} \cdot t_-$$

2. Metoda pomične granice

Mjerenje se temelji na gibanju granične površine u električnom polju dvaju elektrolita koji se međusobno razlikuju u gustoći, tj. indeksu loma. Bit mjerenja se sastoji u tome da se u okomitu cijev na dnu koje je pričvršćena katoda prvo ulije npr. KNO_3 , zatim se oprezno ulije otopina KCl pa otopina NaCl u koju se uroni anoda, pazeći da se slojevi ne pomiješaju. Pri prolazu električne struje granična površina A se pomiče prema anodi, a granična površina B prema katodi. Granična površina A označena je razlikom u indeksu loma otopina KNO_3 i KCl , a granična površina B razlikom indeksa loma KCl i NaCl . Treba li ostati granica između otopina KNO_3 i KCl oštra, Cl^- ion mora biti pokretljiviji od NO_3^- iona jer bi ga ovaj pretekao. Isto vrijedi i za K^+ ion koji putuje prema katodi pa mora biti brži od Na^+ . Kako su pomaci graničnih površina proporcionalni ionskim brzinama, to se iz udaljenosti koju te granične površine prijeđu u određenom vremenu mogu odrediti prijenosni brojevi KCl .

$$\underline{u_{\text{Cl}^-} = \frac{\overline{aa'}}{aa' + \overline{bb'}} \dots i \dots u_{\text{K}^+} = \frac{\overline{bb'}}{aa' + \overline{bb'}}}$$



Sl. 47. Određivanje prijenosnog broja metodom pomične granice

Elektroneutralnost otopina

Iz iskustva znamo da je otopina HCl ili H₂SO₄ gledana prema van uvijek električki neutralna, sastav te otopine, što se tiče elektroneutralnosti, ne može se promijeniti, ne možemo dodati H⁺ ione, a da istovremeno ne dodajemo Cl⁻ ili SO₄²⁻ ione. Dakle čim dodajemo pozitivne istovremeno dodajemo i negativne ione! H⁺ ioni nisu odvojivi od Cl⁻ ili SO₄²⁻ iona!

S tom je činjenicom lako raditi, ali teoretski to malo otežava pitanje aktiviteta, aktiviteti pojedinih ionskih vrsta, naime, ne mogu se mjeriti!

Aktivitet iona

Elektroliti u otopinama disociraju na ione, električki nabijene čestice. Naboj dakle nastaje otapanjem soli, kiselina i baza. Disocijacija pretvara čestice u ione koji međusobno djeluju jedni na druge te dolazi do **električnih interakcija**. Električne interakcije između iona pridonose ukupnom iznosu Gibbsove energije, tj. pridonose promjeni Gibbsove energije. Ioni djeluju na prijenosne fenomene u otopinama, ionsku vodljivost i pokretljivost, djeluju na ravnotežno stanje u homogenim otopinama te na ravnotežno stanje u heterogenim sustavima gdje se nakupljaju na granici faza čvrsto-kapljevito!

Pojam aktiviteta

Iz općeg uvjeta za termodinamičku ravnotežu $(dG)_{p,T} = \sum \mu_i \cdot dn_i = 0$ dobiva se relacija za kemijski potencijal i aktivitet elektrolita. Aktivitet je povezan s kemijskim potencijalom, tj. parcijalnom promjenom Gibbsove energije s promjenom sastava:

$$\bar{G}_{m,i} \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} = \mu_i \rightarrow \mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i$$

Prema tome jedna od specifičnosti koja se pojavljuje u otopinama elektrolita jest aktivitet koji je zapravo korigirana koncentracija u nekoj realnoj otopini elektrolita: $a_i = x_i \cdot \gamma_i$

gdje je: x_i koncentracija izražena na različite načine, kod elektrolita najčešće molalitetom, a γ_i aktivitetni koeficijent koji govori o međusobnim interakcijama iona, dakle ovisi i o drugom ionu (situacija je drukčija kod nenabijenih čestica).

Uobičajeno je pisati $a_i = m_i \cdot \gamma_i$

(“i” se može odnositi npr, na NaCl, ali se može odnositi i na ione Na^+ i Cl^-)

Iz iskustva znamo da aktivitet jednog iona ne možemo razdvojiti od drugog iona (uvjet neutralnosti), jer uvijek istovremeno mijenjamo koncentracije oba iona, i pozitivnog i negativnog! Prema tome ”individualne aktivitete” tj. aktivitete pojedinih iona ne možemo izmjeriti, mjerimo i govorimo o prosječnoj vrijednosti aktiviteta!

Uvijek vlada načelo da se zakoni trebaju na najbolji mogući način najbolje prilagoditi mjernim podacima!

Uzmimo za primjer disocijaciju elektrolita tipa I-I ili III-II.

Tip elektrolita I-I: NaCl



$$a_{\text{NaCl}} = a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} \equiv a_{\pm}^2$$

↓ to mjerimo pa je dakle a_{\pm}^2 izmjerena vrijednost

(npr. mjerenjem osmotskog tlaka)

↓ a_{Na^+} i a_{Cl^-} ne možemo pojedinačno mjeriti, ali

teoretski je a_{NaCl} zapravo to.

Možemo napisati:

$$a_{\pm} = \sqrt{a_{\text{NaCl}}} = \sqrt{m_+ \cdot \gamma_+ \cdot m_- \cdot \gamma_-}$$

$$\sqrt{\gamma_+ \cdot \gamma_-} = \sqrt{\gamma_{\pm}^2} = \gamma_{\pm} \quad \text{i} \quad m_+ = m_- \rightarrow$$

$$\sqrt{m \cdot m} = \sqrt{m^2} = m)$$

jer disocijacijom nastaje isti broj molova “+” i “-“ iona kad se radi o I-I elektrolitu!

$$\text{Slijedi: } a_{\pm} = \sqrt{m_{+} \cdot \gamma_{+} \cdot m_{-} \cdot \gamma_{-}} = m \cdot \gamma_{\pm}$$

Općenito vrijedi:



$$a = a_{+}^{\nu_{+}} \cdot a_{-}^{\nu_{-}} \equiv a_{\pm}^{\nu_{+} + \nu_{-}} \equiv a_{\pm}^{\nu} \quad (\nu_{+} + \nu_{-} = \nu, \quad a_{+} = m_{+} \cdot \gamma_{+})$$

$$a = a_{+}^{\nu_{+}} \cdot a_{-}^{\nu_{-}} = m_{+}^{\nu_{+}} \cdot m_{-}^{\nu_{-}} \cdot \gamma_{+}^{\nu_{+}} \cdot \gamma_{-}^{\nu_{-}} \equiv a_{\pm}^{\nu}$$

$$a_{\pm} = (m_{+}^{\nu_{+}} \cdot m_{-}^{\nu_{-}} \cdot \gamma_{+}^{\nu_{+}} \cdot \gamma_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu}$$

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_{+}^{\nu_{+}} \cdot \gamma_{-}^{\nu_{-}}$$

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{(m_{+}^{\nu_{+}} \cdot m_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu}}$$

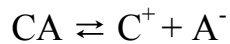
Naglasimo još jednom da su γ_{\pm} i a_{\pm} mjerne vrijednosti, γ_{+} , γ_{-} i a_{+} , a_{-} ništa ne znače, ne mogu se izmjeriti, to su samo definicijske (ali nemjerljive) veličine.

Kad se radi o otopinama elektrolita postoje dvije vrste ravnoteža:

1. **Homogene ravnoteže** u koje spadaju ravnoteže u homogenim otopinama elektrolita, disocijacija, hidroliza
2. **Heterogene ravnoteže**, gdje je elektrolit je u kontaktu s čvrstom fazom

1. Homogene ravnoteže elektrolita

Riječ je o ravnotežama disocijacije koje se u pravilu događaju u vodenim otopinama, dok je u organskim otapalima disocijacija praktički zanemarljiva.



Jaki elektrolit potpuno disociraju, ravnoteža je potpuno pomaknuta udesno, dok se kod slabih elektrolita ravnoteža se pomiče ovisno o početnoj koncentraciji jer se vodljivost jako mijenja s koncentracijom. Zbog toga je ponašanje slabih elektrolita zanimljivo! Disocijacij ipak treba tretirati kao kemijsku reakciju, iako kad sol otopimo u vodi ne dolazi do neke posebne reakcije, već ona samo disocira, tj. razgrađuje se na ione!

Konstanta ravnoteže za gore napisanu reakciju disocijacije glasi:

$$K = \frac{(a_{C^+})_r \cdot (a_{A^-})_r}{(a_{CA})_r}$$

i zapravo je kvocijent dvostrukih razlomaka!

$$K = \frac{\frac{a_{C^+}}{m_{C^+}^{\ominus}} \cdot \frac{a_{A^-}}{m_{A^-}^{\ominus}}}{\frac{a_{CA}}{m_{CA}^{\ominus}}}$$

Veza između konstantu disocijacijske ravnoteže i stupnja disocijacije!



$$m(1-\alpha) \qquad m\alpha \qquad m\alpha$$

U ravnoteži je $m\alpha + m\alpha$ disociranog elektrolita i $m(1-\alpha)$ nedisociranog!

$$K_{dis} = \frac{m\alpha \cdot m\alpha}{m(1-\alpha)} \cdot \frac{\gamma_{C^+} \gamma_{A^-}}{\gamma_{CA}}$$

$$K_{dis} = \frac{m\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma_{CA}} \quad \text{Konstanta disocijacijske ravnoteže slabog}$$

elektrolita!

Kod slabih elektrolita zanimljivo je srednje područje koncentracija.

Wilchem Ostwald je u jednadžbu $K_{dis} = \frac{m\alpha^2}{1-\alpha}$ ugradio stupanj

disocijacije $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}$!

$$K_{dis} = \frac{m\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^2}{1 - \frac{\lambda}{\lambda_0}} = \frac{m \cdot \lambda^2}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)} \quad \text{Ostwaldov zakon razrjeđenja}$$

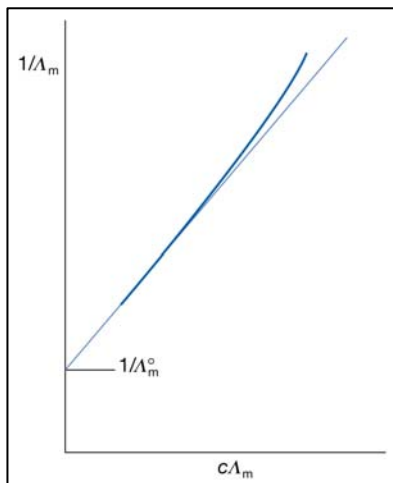
Ostwaldov zakon razrjeđenja povezuje 4 veličine: K_{dis} , m , λ i λ_0 i omogućuje određivanje λ_0 , a da uopće nije potrebno znati o kojem se slabom elektrolitu radi, s obzirom da je određivanje λ_0 slabih elektrolita dugo vremena predstavljao

problem, premda i Kohlrauschov II. zakon omogućava određivanje λ_0 , ali pod uvjetom poznavanja iona od kojih se elektrolit sastoji!

Preuređenjem Ostwaldovog zakona dobije se njegov linearizirani oblik:

$$K_{dis} \cdot \lambda_0^2 = K_{dis} \cdot \lambda_0 \cdot \lambda + m \cdot \lambda^2 \quad / \quad : K_{dis} \cdot \lambda_0^2 \lambda$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{1}{K_{dis} \lambda_0^2} \cdot m \lambda \quad \text{Jednadžba pravca!}$$



Sl. 48. Grafički prikaz Ostwaldovog zakona razrjeđenja

Numerički govoreći što je slabi elektrolit? O tome govori brojčana veličina, odnosno K_{dis} ukazuje na jakost elektrolita! Granica između slabih i jakih elektrolita je negdje kod $K=1 \cdot 10^{-4}$!

Tablica 12. Brojčane vrijednosti K_{dis} kiselina i baza

HCOOH $1,77 \cdot 10^{-4}$

CH₃COOH $1,75 \cdot 10^{-5}$

Propionska kis. $1,34 \cdot 10^{-5}$

Benzojeva kis. $6,31 \cdot 10^{-5}$

H₂S $6,30 \cdot 10^{-8}$

HCN $7,2 \cdot 10^{-10}$

Baza K_{dis}

NH₄OH $1,74 \cdot 10^{-5}$

metilamin $5,00 \cdot 10^{-4}$

dimetilamin $7,40 \cdot 10^{-4}$

triethylamin $7,40 \cdot 10^{-5}$

hidrazin $3,00 \cdot 10^{-6}$

piridin $1,60 \cdot 10^{-9}$

kinolin $3,50 \cdot 10^{-10}$

anilin $4,10 \cdot 10^{-10}$

Mravlja je kiselina zapravo jaki elektrolit, a slabi elektroliti imaju vrijednosti konstante disocijacije između 10^{-4} i 10^{-11} . Slabe kiseline i lužine slično disociraju!

Slabi elektroliti mogu se u nekim slučajevima postati jaki. Uzmimo za primjer octenu kiselinu, CH_3COOH koja pripada slabim kiselinama s ravnotežnom disocijacijskom konstantom $K(\text{HAc})=1,75 \cdot 10^{-5}$. Što će se dogoditi s jakošću te kiseline ako neke od H-atoma u α položaju zamijenimo s klorom? Nastaje monokloroctena kiselina $\text{Cl-CH}_2\text{COOH}$ koja ima $K=1,75 \cdot 10^{-3}$, što znači da je došlo supstitucijom do znatne promjene u jakosti te kiseline. To je sada jaka kiselina. Daljnom supstitucijom vodikovih iona nastaje Cl_2CHCOOH , dikloroctena kiselina i Cl_3CCOOH , trikloroctena kiselina s pripadajućim konstantama $K=5,14 \cdot 10^{-2}$, odnosno $K=1,21$, a to je vrijednost tipično jake kiseline poput sumporne kiseline.

S druge strane benzojeva kiselina, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ima $K=6,31 \cdot 10^{-5}$ i bliže je granici jako-slabo, a o-hidroksi benzojeva kiselina ima $K=1,02 \cdot 10^{-3}$, dok m-hidroksibenzojeva kiselina: $K=8,70 \cdot 10^{-5}$! Utjecaj strukture u gornjim slučajevima (utjecaj supstitucije) na jakost slabog elektrolita je znatan!

Disocija vode

Voda je također slabi, tj. veoma slabi elektrolit!



tj. ispravnije je pisati:



$$K_{dis} = \frac{(a_{\text{H}_3\text{O}^+})_r \cdot (a_{\text{OH}^-})_r}{(a_{\text{H}_2\text{O}})_r^2}$$

$$\text{tj. točnije: } K_{dis} = \frac{\left(\frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{m_{\text{H}_3\text{O}^+}}\right)_r \left(\frac{a_{\text{OH}^-}}{m_{\text{OH}^-}}\right)_r}{\left(\frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}}\right)_r^2}$$

Voda vrlo slabo disocira, tj. ravnoteža je pomaknuta na lijevu stranu i taj je razlomak u nazivniku dvojnog razlomka $(a_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{H}_2\text{O}})^2$ konstantan!

$$K_w = \left(\frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{m_{\text{H}_3\text{O}^+}}\right)_r \left(\frac{a_{\text{OH}^-}}{m_{\text{OH}^-}}\right)_r \text{ Ionski produkt vode}$$

Ionski produkt vode jest umnožak dviju bezdimenzijskih veličina $a(\text{H}_3\text{O}^+)$ i $a(\text{OH}^-)$.

To je isto kao molalne koncentracije pa je $a(\text{H}_3\text{O}^+) = a(\text{OH}^-) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol kg}^{-1}$.

Ova se jedinica krati s jedinicom u nazivniku standardnog stanja te disocijacijska konstanta vode iznosi $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$!

Definicija pH

1909. P.J. Sørensen (Danac) je definirao pH.

$$pH = -\log\left(\frac{a_{H_3O^+}}{m_{H_3O^+}^\ominus}\right)$$

pH je negativan logaritam aktiviteta H_3O^+ iona!

Zašto to?, zbog matematike, brojnik ima dimenziju, a dimenzija se ne može logaritmirati, zato je uvedeno standardno stanje!

Neutralne otopine: pH=7

Kisele otopine: pH=0-7;

Lužnate otopine: pH=7-14

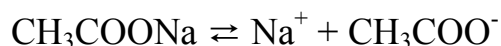
Homogena ravnoteža hidrolize

Iz iskustva se zna da se otapanjem različitih soli u vodi može promijeniti neutralna reakcija vode, tj. pH otopina mnogih soli je različit od 7, $pH \neq 7$!

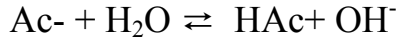
Ovisno o soli njezina otopina može biti neutralna, alkalična ili kisela! Ukoliko u vodi otopimo sol slabe kiseline i jake lužine (npr. NaAc) njezina će otopina biti lužnata, dok će otapanjem soli jake kiseline i slabe lužine otopina djelovati kiselo (NH_4Cl).

Primjer:

NaAc-sol slabe kiseline i jake baze



Radi se o relativno jakom elektrolitu, ravnoteža je pomaknuta na desno i ne očekuje se neka druga pojava, ali ona se ipak događa s Ac^- ionima!



Dakle nastaje i druga ravnoteža pri čemu nastaje octena kiselina (koja je slabo disocirana kiselina) i imamo više OH^- iona pa je otopina lužnata!

$$K = \frac{a_{\text{HAc}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{Ac}^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad / a_{\text{H}_2\text{O}}$$

↓ voda je u velikom suvišku pa se uključuje u konstantu!

$$K \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{hid}} = \frac{a_{\text{HAc}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{Ac}^-}}$$

To su opet dvostruki razlomci, da se ne zaboravi!

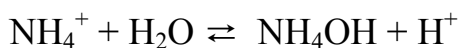
$$a_{\text{OH}^-} = \frac{K_w}{a_{\text{H}^+}}$$

$$K_{\text{hid}} = \frac{a_{\text{HAc}} \cdot K_w}{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Ac}^-}} = \frac{K_w}{K_{\text{dis,HAc}}}$$

$$K_{\text{HAc}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{HAc}}}$$

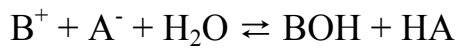
Konstanta hidrolize obrnuto je proporcionalna konstanti disocijacije slabe kiseline, što kiselina jače disocira to je hidroliza slabija! Soli kiselina čija je K_{dis} ispod $1 \cdot 10^{-7}$ jako hidroliziraju!

Isto vrijedi i za soli slabih baza, čije otopine djeluju kiselo!



$$K_{hid} = \frac{K_w}{K_{dis,BOH}}$$

Pri hidrolizi soli nastale neutralizacijom slabe kiseline sa slabom bazom obje vrste iona hidroliziraju prema jednadžbi:



$$K_{hid} = \frac{a_{BOH} \cdot a_{HA}}{a_{B^+} \cdot a_{A^-}} = \frac{K_w}{K_{dis,HA} \cdot K_{dis,BOH}}$$

Otopine pufera

Otopine pufera daljnji su primjer ravnotežnih disocijacija elektrolita. Otopine slabih kiselina (baza) i njihovih soli sprječavaju promjenu pH izazvanu izvana, odnosno održavaju stalan pH u otopini! Puferi se upotrebljavaju u praktične svrhe u kojima omjer koncentracije $[A^-]/[HA]$, odnosno $[BOH]/[B^+]$ ima vrijednost u granicama od 0,1 do 10!

Primjer: HAc/NaAc, NH₃/NH₄Cl

Teorija jakih elektrolita

Kohlrausch nije uspio objasniti zbog čega dolazi do razlika u vodljivosti između jakih i slabih elektrolita, no ipak je došao do I. zakona koji vrijedi za jake elektrolite i II. zakona do kojeg je došao na temelju ponašanja jakih elektrolita, a

koji se može prenijeti i na slabe elektrolite, ukoliko znamo o kojem se slabom elektrolitu radi! Kod jakih elektrolita učinak koncentracije na molarnu vodljivost nije izrazit kao kod slabih elektrolita! Zašto ipak množinska provodnost s povećanjem koncentracije blago linearno pada?

Potvrda da jaki elektroliti u potpunosti disociraju (dakle disocijacija nije uzrok blagom linearnom padu) uslijedila je 20-tih godina 20. st. kada se spektroskopskim mjerenjima dokazalo da kod jakih elektrolita uvijek dolazi do potpune disocijacije (apsorpcija svjetlosti uopće ne ovisi o koncentraciji jakog elektrolita)!

Smanjenje vodljivosti jakih elektrolita s povećanjem koncentracije pripisalo se električnim interakcijama ionskih vrsta! Ioni međusobno djeluju jedni na druge, jer ih ima jako puno, između njih djeluju Coulombove električne sile ($F = q_1q_2/4\pi\epsilon^0 r^2$), ionska pokretljivost (gibljivost) u_i je manja, te postoje smetnje u gibanju! Električne interakcije uzrok su odstupanja od idealnog ponašanja!

Kako ta međudjelovanja djeluju, kada je njihov učinak veći, a kada manji?

1923. Peter "Pie" Debye (1884-1966) i Erich Hückel (Erich Armand Arthur Joseph Hückel, 1896-1980) postavili su teoriju interakcije iona u otopinama jakih elektrolita koja je bila temeljena na dvije pretpostavke:

- 1) da su jaki elektroliti potpuno disocirani na ione
- 2) da ionska atmosfera smanjuje kemijski potencijal!

Izravno se uvodi **aktivitetni koeficijent**, γ_{\pm} , veličina kojom su se objasnile elektrostatske interakcije! Srednji aktivitetni koeficijent ovisi o koncentraciji i o tipu elektrolita!

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{(m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-})^{1/\nu}}$$

Tablica 13: Ovisnost γ_{\pm} o koncentraciji i tipu elektrolita

	m	0,001	0,01	0,1
			γ_{\pm}	
NaCl (I-I)		0,966	0,904	0,780
KCl (I-I)		0,965	0,901	0,769
CaCl ₂ (II-I)		0,890	0,725	0,515
H ₂ SO ₄ (I-II)		0,830	0,544	0,295
CuSO ₄ (II-II)		0,740	0,410	0,160

Ove tablične trebalo je prikazati nekom veličinom koja bi u sebi sadržavala oba utjecaja: utjecaj koncentracije i utjecaj naboja!

Dvije godine prije postavljanja Debye-Hückelove teorije G.N. Lewis i M. Randall (1921) uvode veličinu **ionske jakosti**, I, koja je u izravnoj vezi s γ_{\pm} !

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2, \text{ gdje je } m_i \text{ - molalitet, } z \text{ - naboj iona}$$

Na ionsku jakost svaka ionska vrsta djeluje svojim nabojem i koncentracijom!

Što je veći naboj, utjecaj na ionsku jakost je veći i nelinearan! Lewis i Randall

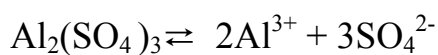
su ustanovili da je negativan logaritam aktivitetnog koeficijenta proporcionalan

drugom korijenu iz ionske jakosti! $-\ln \gamma_{\pm} \propto \sqrt{I_m}$!

To je trebalo dokazati, što su napravili dvije godine poslije, 1923. Debye i Hückel!

Računanje ionske jakosti:

a) 0,3 m $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, tj. $m(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)=0.3 \text{ mol kg}^{-1}$,



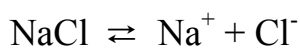
$$I_m = 1/2 (2 \cdot 0,3 \cdot 3^2 + 3 \cdot 0,3 \cdot 2^2) = 1/2(5,4 + 3,6) = 4,5$$

b) 0,3 m K_2SO_4



$$I_m = 1/2(2 \cdot 0,3 \cdot 1^2 + 1 \cdot 0,3 \cdot 2^2) = 1/2(0,6 + 1,2) = 0,9$$

c) 0,3 m NaCl



$$I_m = 1/2(0,3 \cdot 1^2 + 0,3 \cdot 1^2) = 1/2(0,3 + 0,3) = 0,3$$

$I(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) \gg I(\text{K}_2\text{SO}_4) > I(\text{NaCl})!$

Prema tome veća je i razlika u aktivitetnom koeficijentu, γ_{\pm} tj. veće je odstupanje od idealnosti $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ nego NaCl budući da je

$$-\ln \gamma_{\pm} \propto \sqrt{I_m} !$$

Spektroskopski je dokazano da u otopinama jakih elektrolita nema nedisociranih molekula

$$-\ln \gamma_{\pm}(Al_2(SO_4)_3) \approx \sqrt{4,5} = 2,121$$

$$\ln \gamma_{\pm}(Al_2(SO_4)_3) \approx -2,121$$

$$\gamma_{\pm}(Al_2(SO_4)_3) \approx 0,1199$$

$$\gamma_{\pm}(K_2SO_4) \approx 0,3872$$

$$\gamma_{\pm}(NaCl) \approx 0,5783$$

Debye-Hückelova teorija interakcija iona u otopinama jakih elektrolita predstavlja jedno od najveće dostignuće u fizikalnoj kemiji u 20. st. (1923.)

Oni su objasnili značenje, tj. fizikalno kemijski smisao aktivitetnih koeficijenata koji su u izravnoj vezi s ionskim interakcijama, njihovoj hipotezi prethodio je Lewis-Randallov eksperimentalni nalaz.

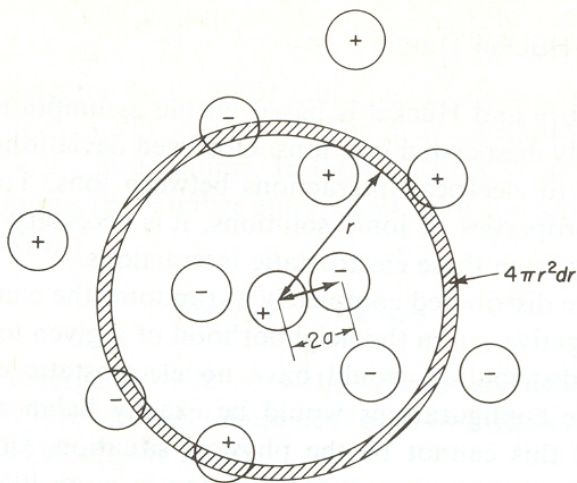
Pretpostavke:

Jaki elektroliti su u potpunosti disocirani, nema nedisociranih molekula, a električne interakcije između iona uzrok su odstupanja od idealnosti i povećavaju Gibbsovu energiju takvog jednog sustava!

Oni su zamislili “**model ionskog oblaka**” ili “model ionske atmosfere”.

Zamislamo da se u centru ionskog oblaka nalazi npr. kation koji prvenstveno privlači oko sebe anione, odnosno okružen je uslijed djelovanja elektrostatskih (Coulombovih sila) ionima suprotnog naboja, anionima, dok su istovrsni ioni, kationi odbijeni od tog centralnog kationa.

Kad bi djelovale samo elektrostatske sile uspostavila bi se fiksna struktura takve ionske atmosfere (slično fiksnom kristalu u otopini), no radi se o kapljevini, otopini, u kojoj se svi ioni gibaju, tj. ioni su pod djelovanjem termičkog (Brownovog) gibanja, koje ne poznaje preferenciju u smislu predznaka naboja! Dakle, ioni ne stvaraju fiksnu strukturu oko centralnog iona, već je ta struktura ionske atmosfere vremenski promjenljiva.



Sl. 49. Shema ionskog oblaka, "zaleđena" situacija u ionskom oblaku, na trenutak se zaustavi gibanje čestica iona, iako znamo da uvijek postoje elektrostatska gibanja, privlačenja i odbijanja i termičko, Brownovo gibanje!

Ako neki ion ima veliku brzinu termičkog gibanja, on se u nekom trenutku može približiti centralnom ionu iako nosi isti naboj!

Dakle, Coulombove sile stvaraju strukturu ionskog oblaka, ionske atmosfere, a termičko (Brownovo) gibanje je na neki način razara, pa je rezultat kompromis: oko centralnog iona prvenstveno se nađu protuioni i tek poneki istovrsni ion, koji ima veliku brzinu termičkog gibanja!

Što udaljeniji od centralnog iona, odnosno na zamišljenoj granici ionskog oblaka, imamo podjednako i jednih i drugih iona i tu postoji ravnoteža, nema više jednih nad drugim ionima, tj. nema više privlačenja između centralnog iona i iona na rubu ionskog oblaka.

Gustoća (raspodjela) električnih naboja mijenja se od centra do ruba ionskog oblaka.

Vrijedi prirodni zakon, odnosno Boltzmanova raspodjela, kojom se opisuje prisutnost Coulombovih privlačnih i odbojnih elektrostatskih sila i Brownovog gibanja.

$$dN_i = N_i \cdot \exp^{-e z_i V_r / kT} dv$$

gdje je N_i broj iona vrste "i", z_i veličina naboja, e elementarni naboj, $e=1.6 \cdot 10^{-19}$ C, V_r potencijal na udaljenosti r od centralnog iona, a dv volumni element

Električni potencijal je u centru ionskog oblaka maksimalan, a na njegovom rubu jednak je nuli jer imamo jednak broj "+" i "-" iona.

Debye i Hückel su iz raspodjele gustoće naboja izračunali promjenu potencijala od centra prema rubu ionskog oblaka (koji se smanjuje u istom smjeru).

Prema Debye i Hückelu *ukupni je potencijal ionskog oblaka* dan izrazom:

$$V_{uk} = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon} \left(\frac{1}{1 + \kappa \cdot a} \right) \text{ tj. } V_{uk} = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon} \left(\frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa \cdot a} \cdot \frac{e^{-\kappa r}}{r} \right)$$

gdje je a radijus centralnog iona, κ^{-1} veličina ionskog oblaka, radijus ionske atmosfere, tj. udaljenost do kuda djeluje centralni ion, veličina približne debljine ionskog oblaka.

Ukupni potencijal dijeli se ili sastoji se od doprinosa **potencijala centralnog iona** i doprinosa ostalih iona koji čine ionsku atmosferu, tj. **potencijala ionske atmosfere**:

$$\text{Potencijal centralnog iona: } V_{cent.ion} = \frac{z_i \cdot e}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon \cdot a}$$

$$\text{Potencijal ionske atmosfere: } V'_{atm} = \frac{z_i \cdot e}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon \cdot r} \left(\frac{e^{\kappa \cdot a}}{1 + \kappa \cdot a} \cdot e^{-\kappa \cdot r} - 1 \right),$$

gdje je r - bilo koja udaljenost od sredine centralnog iona.

Potencijal na rubu ionskog oblaka iznosi 0 V!

Važna je vrijednost potencijala na granici centralnog iona, gdje je $a=r$!

Objašnjenje: ioni iz ionske atmosfere ne mogu se približiti centralnom ionu bliže od $r=a$, pa je potencijal na strani centralnog iona zbog ionske atmosfere dobiven iz V'_{atm} stavljanjem $r=a$!

Kolika je vrijednost potencijala ionske atmosfere na granici centralnog iona?

$$V'_{a=r} = -\frac{z_i \cdot e}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon} \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right),$$

To se dakle dobilo uvrštenjem $r=a$ u V'_{atm} što omogućava izračunavanje doprinosa ionskog privlačenja ili drugim riječima, ako se s ruba ionskog oblaka jedan KOION nastoji približiti centralnom ionu mora se uložiti rad.

Prema tome, treba izračunati energiju da se jedan ion istog naboja približi, da dotakne centralni ion, da se svlada odbojnost zbog istog predznaka naboja, da dođe na vrijednost potencijala V'_a !

Električni je rad po definiciji:

$$W_{el} = \int_0^{z_i F} V'_a \cdot dQ,$$

gdje je dQ - promjena količine naboja.

Time što se želi približiti taj naboj centralnom ionu mora ga se nabiti!

Uvijek računamo za 1 mol naboja pa imamo:

$$V'_a = -\frac{z_i \cdot F}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon} \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right) \equiv -\frac{Q}{4\pi\varepsilon} \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right) \quad (Q=z_i F)$$

Dakle 1 mol čestica želi se potisnuti s granice oblaka gdje je potencijal nula na granicu centralnog iona!

$$W_{el} = \int_0^{z_i F} -\frac{Q}{4\pi\varepsilon} \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right) \cdot dQ$$

$$W_{el} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon} \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right) \cdot \int_0^{z_i F} Q \cdot dQ$$

$$W_{el} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon} \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right) \cdot \frac{z_i^2 F^2}{2}$$

Električni rad je ključna električna veličina koja u sebi sadrži sve bitne veličine koje su Debye-Hückel preuzeli iz elektrostatike na model ionskog oblaka!

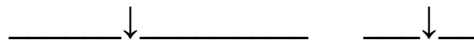
$$W_{el} = -\frac{z_i^2 F^2}{8\pi\varepsilon} \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right)$$

Električki rad jest odraz odbijanja centralnog iona istovrsnih iona!

To je treba uklopiti u termodinamička razmišljanja!

Otopina jakog elektrolit nije idealna zbog električnih interakcija, dakle električni rad govori o tome!

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{m_i}{m_i^\ominus} + RT \ln \gamma_i$$



Kemijski potencijal

≡ Električni rad, W_{el}

idealne otopine

Tu leži genijalnost Debye-Hückelove teorije, neidealnost je izazvana električnim privlačenjima i odbijanjima, što su Debye i Huckle izračunali kao električni rad, W_{el} .

$$W_{el} = -\frac{z_i^2 F^2}{8\pi\epsilon} \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa \cdot a} \right) \equiv \overline{G_{i,el}} \equiv \mu_{el}$$

$$RT \ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 F^2}{8\pi\epsilon} \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right)$$

$$\ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 F^2}{8\pi\epsilon RT} \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right) \quad \text{Debye-Hückelova opća jednađba}$$

Prema tome, Debye i Hückel su izračunali aktivitetni koeficijent i pokazali iz čega proizlaze električne interakcije, i o čemu ovisi γ_i (o naboju iona, dielektričnoj konstanti medija, ϵ , R , T , κ i a)!

Debye-Hückel zakon definira aktivitetni koeficijent i time definira kolika su odstupanja od idealnog ponašanja.

Za praktičnu primjenu gornja se jednadžba drukčije prikazuje!

$$\ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 F^2}{8\pi RT \epsilon} \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right)$$

Vidi se da je u toj jednadžbi individualni aktivitet jedne ionske vrste, γ_i , a to se posebno ne može izračunati zbog elektroneutralnosti elektrolita! Mjeri se srednji aktivitetni koeficijent, γ_{\pm} !

Također se mogla izračunati veličina ionskog oblaka (atmosfera) ili debljina omotača koja je obrnuto proporcionalna ionskoj jakosti.

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon k T}{2e^2 I_m \rho_0} \right)^{1/2}$$

To vrijedi za 1 ion, pri čemu je ρ_0 - gustoća otopine

$$k = \frac{R}{N_A} \text{ i } F = e \cdot N_A$$

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon R T}{2F^2 I_m \rho_0} \right)^{1/2} \quad \text{VEZA } \kappa^{-1} \text{ s } I_m!$$

To je provjereno eksperimentalno! Debljina ionskog oblaka ovisi o naboju i o koncentraciji!

Tablica 14: Vrijednosti debljine ionskog oblaka o koncentraciji i tipu elektrolita

<u>m</u>	<u>$\kappa^{-1}/10^{-7}$ cm</u>			
	NaCl	BaCl ₂	MgSO ₄	Al ₂ Cl ₃
	I-I	II-I	II-II	III-I
0,1	0,96	0,55	0,48	0,39
0,01	3,04	1,76	1,52	1,24
0,001	9,6	5,55	4,81	3,93
0,0001	30,4	17,6	15,2	12,4

Debljina ionskog oblaka, odnosno granica do kojeg djeluje centralni ion je to veća što je otopina razrjeđenija! Iznos κ^{-1} ovisi i o naboju iona, što je naboj veći ionski oblak je manji!

Za razrijeđene otopine, kojima je $m < 0,01$ uzima se da je $\kappa^{-1} = 10^{-6}$ cm, tj. $\kappa = 10^6$ cm⁻¹! To je interesantno zbog razlomka u jednadžbi:

$$\ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 F^2}{8\pi\epsilon RT} \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right)$$

gdje se pojavljuje a - radijus centralnog iona koji aproksimativno iznosi $a \approx 0,1$ nm = 10^{-8} cm, dakle $\kappa \cdot a = 10^6 \text{ cm}^{-1} \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-2} = 0,01!$

Za razrijeđene otopine to je zanemarljivo malo u odnosu na jedinicu (u nazivniku je $(1 + \kappa \cdot a)$) pa se za razrijeđene otopine piše:

$$\ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 F^2}{8\pi\epsilon RT} \kappa \quad \text{Pojednostavljena Debye- Hückel jednadžba}$$

Uvrstimo li još recipročnu vrijednost κ^{-1} :

$$\ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 F^2}{8\pi\epsilon RT} \left(\frac{2F^2 \rho_0}{\epsilon RT} \right)^{1/2} I_m^{1/2}$$

pri čemu je:
$$A = \frac{F^3}{8\pi(\epsilon RT)^{3/2}} \sqrt{2\rho_0}$$

$$\ln \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I_m} \quad \text{Debye-Hückel-ov zakon za razrijeđene otopine jakih elektrolita ($m < 0,01$)}$$

Za koncentriranije otopine koristi se
$$\ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 F^2}{8RT\pi\epsilon} \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right)!$$

Ako se prisjetimo se da su Lewis i Randall postavili na temelju mjernih podataka vezu: $-\ln \gamma_i \approx (I_m)^{1/2}$, onda Debye-Hückelova jednadžba pokazuje o

čemu ovise interakcije između jakih iona i potvrdili eksperimentalne nalaze Lewisa i Randalla.

S obzirom da se u jednadžbi pojavljuje γ_i aktivitetni koeficijent pojedinačnog iona, dakle ono što se može izračunati, ali ne može usporediti s eksperimentalnim nalazima, potrebno je naći jednadžbu koja će omogućiti računanje srednje vrijednosti aktivitetnog koeficijenta, γ_{\pm} , a koja glasi

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{A\sqrt{I_m}}{\nu} \left[\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2 \right] = -\frac{A\sqrt{I_m}}{\nu} |z_+ z_-| \cdot \nu$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -A \cdot |z_+ z_-| \cdot \sqrt{I_m} \quad \text{Debye-Hückel granični zakon}$$

D-H granični zakon omogućava izračunavanje srednjih aktivitetnih koeficijenata za razrijeđene otopine jakih elektrolita ($m < 0,01$)

Naboj utječe na apsolutni član gornjeg izraza: $|z_+ z_-|$ i na $\sqrt{I_m}$!

Konstanta A se sastoji od poznatih električnih veličina i za razrijeđene vodene otopine pri 298 K iznosi: $A=1,172$

$$\ln \gamma_{\pm} = -1,172 \cdot |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{I_m}$$

U starijoj literaturi ova je jednadžba izražena dekadskim logaritmom:

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{I_m}$$

Možemo zaključiti da je srednji aktivitetni koeficijent funkcija koncentracije otopine i naboja kationa i aniona, $\gamma_{\pm} = f(m, z_+, z_-)$

Za otopine slabih elektrolita u slučaju vrlo velikog razrjeđenja srednji aktivitetni koeficijenti se ne računaju jer su ioni međusobno jako udaljeni pa nema interakcija, kao ni u slučaju jako koncentriranih otopina, jer je slabi elektrolit u tom slučaju praktički nedisociran!

Debye-Hückel zakon ili teorija se primjenjuje na slabe elektrolite kad su oni više disocirani!

Prošireni Debye-Hückel zakon

Kada je ionska jakost otopine previsoka za valjanost D-H graničnog zakona, srednji se aktivitetni koeficijenti procjenjuju iz proširenog Debye-Hückelovog zakona koji glasi:

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A \cdot |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{I_m}}{1 + B \cdot \sqrt{I_m}}$$

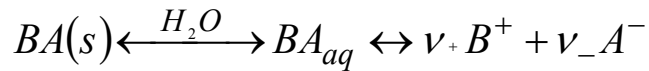
gdje je B- bezdimenzijska konstanta.

Iako se B može interpretirati kao mjera približenosti iona, bolje ga je smatrati kao podesivi empirički parametar .

Primjer slabo topljivog elektrolita

Topljivost je definirana produktom topljivosti!

Radi se o otopinama jakih elektrolita pri čemu treba računati aktivitetni koeficijent preko D-Hovog zakona!



Riječ je o teško topljivoj soli, koja se djelomično otapa, a ono što se otopi u potpunosti disocira!

Istovremeno se radi o dvije ravnoteže:

1. fazna ravnoteža (topljivosti)
2. kemijska ravnoteža disocijacije!

Ravnoteža: $G_{BA(s)} = \Sigma G_{\text{iona}}$, $p, T = \text{konst.}$, (iako T povećava topljivost pa onda imamo više disociranih iona)

$\mu_{BA(s)} = \nu_+ \mu_{B^+} + \nu_- \mu_{A^-}$ kemijski potencijal neotopljenog elektrolita

Kemijski potencijal krute faze- nema utjecaja koncentracije!

$$\mu_{BA(s)} = \mu^{\ominus}_{BA(s)}$$

$$\mu_{B^+} = \mu^{\ominus}_{B^+} + RT \ln a_{B^+}$$

$$\mu_{A^-} = \mu^{\ominus}_{A^-} + RT \ln a_{A^-}$$

Kemijski potencijali iona ovise i o koncentraciji!

$$\mu_{BA(s)}^{\ominus} = \nu_+ \mu_{B^+}^{\ominus} + \nu_+ RT \ln a_{B^+} + \nu_- \mu_{A^-}^{\ominus} + \nu_- RT \ln a_{A^-}$$

$$\frac{\mu_{BA(s)}^{\ominus} - \nu_+ \mu_{B^+}^{\ominus} - \nu_- \mu_{A^-}^{\ominus}}{RT} = \nu_+ \ln a_{B^+} + \nu_- \ln a_{A^-}$$

$$K = \ln(a_{B^+}^{\nu_+} a_{A^-}^{\nu_-}) \quad / \text{antilog}$$

$$K_{pt} = a_{B^+}^{\nu_+} \cdot a_{A^-}^{\nu_-} \quad \text{Konstanta produkta topljivosti}$$

$$K_{pt} = a_{B^+}^{\nu_+} \cdot a_{A^-}^{\nu_-} = m_{B^+}^{\nu_+} \cdot \gamma_{B^+}^{\nu_+} \cdot m_{A^-}^{\nu_-} \cdot \gamma_{A^-}^{\nu_-}$$

Kako se $\gamma_{B^+}^{\nu_+}$ i $\gamma_{A^-}^{\nu_-}$ ne mogu se izmjeriti već se moraju izraziti srednjim

aktivitetnim koeficijentom:

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_{B^+}^{\nu_+} \cdot \gamma_{A^-}^{\nu_-} \quad (\nu = \nu_+ + \nu_-)$$

$$K_{pt} = m_{B^+}^{\nu_+} m_{A^-}^{\nu_-} \cdot \gamma_{\pm}^{\nu}$$

Kod svakog teško topljivog elektrolita može se izračunati K_{pt} iz produkta koncentracija i srednjeg aktivitetnog koeficijenta, koji se računa iz Debye-Hückelovog zakona: $\ln \gamma_{\pm} = -1,172 \cdot |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{I_m}$ te ga se ne može i ne smije izbjeći jer ti ioni značajno utječu jedni na druge!

Na topljivost teško topljivih soli, npr. Ag_2S , AgCl , Ag_2S , HgS , CaSO_4 , BaSO_4 , CaCO_3 , može se djelovati dodatkom neke druge soli, indiferentnim elektrolitom, npr. NaCl , čime se mijenja (povećava) ionska jakost otopine, a smanjuje srednji aktivitetni koeficijent. Da bi konstanta produkta topljivosti ostala konstanta, onda će se nešto više soli npr. Ag_2S otopiti jer se mora povećati koncentracija $m(\text{Ag}^+)$ i $m(\text{S}^{2-})$

Utjecaj aktivitetnih koeficijenata, tj. Debye-Hückelovog zakona i teorije na prijenosne fenomene

Ioni putuju, gibaju se u otopini, provode električnu struju pod utjecajem električnog polja, pri čemu su brzine putovanja iona različite, a to ovisi o njihovoj veličini. Ako uzmemo u obzir da D-H jednadžba odražava prisutnost ionskih oblaka, da oblak mijenja dimenzije iona prilikom njihovog gibanja, tj. to je sad veća čestica te će sporije putovati!

Lars **Onsager** (1928) i Raymond **Fuoss** (1955) primijenili su Debye-Hückelovu teoriju za objašnjenje vodljivosti, a koju je prvi mjerio Kohlrausch pri čemu je primijetio pad, blagi nagib pravca s povećanjem koncentracije elektrolita!

Do vodljivosti dolazi kad je električna pogonska sila (razlika napona između elektroda) dovoljno jaka da prevlada otpore u otopini. Pod djelovanjem električne struje, dakle uslijed razlike napona, ioni putuju, a brzina im između

ostalog ovisi i o veličini ionskog oblaka! Pri tome se javljaju 3 efekta (3 otpora):
efekt trenja, efekt relaksacije i elektroforetski efekt.

Efekt trenja

Otpor zbog trenja ovisi i o mediju i o veličini čestica koje putuju u tom mediju. Nije svejedno da li je taj ion mali (reda veličine nm) ili je okružen ionskim oblakom! Otpor koji medij pruža gibanju čestica izražava se Stockes-ovim zakonom:

$$\varphi = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v$$

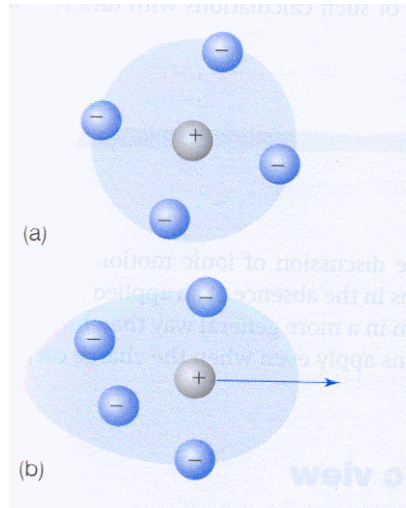
gdje je: r- radijus iona (što je veći radijus i otpor je veći!), $r \rightarrow \kappa^{-1}$, $\kappa^{-1} > r$ pa je i otpor veći, v- brzina gibanja i η - viskoznost medija.

Efekt asimetrije ili relaksacije posljedica je tromosti ionske atmosfere!

Ako je voda npr. medij, zamišljamo ga kao kontinuum. Međutim čak ni voda nije kontinuirana, to je asociirani skup molekula povezanih vodikovim vezama, ali tu postoje i praznine; u takvoj vodenoj strukturi vodikov ion se giba preskačući iz jedne u drugu šupljinu u smjeru elektrode suprotnog predznaka! Dakle gibanje nije pravocrtno u mediju!

Zamislimo preskakanje ionskog oblaka iz jedne praznine u drugu, da bi preskočio centralni simetrični raspored se mora razgraditi i na drugom mjestu ponovno se izgraditi, a za to treba neko vrijeme! Dakle, ionski oblak teže pronalazi šupljine u koje će skočiti, a kad skoči njegova se struktura deformira,

dolazi do asimetrije i treba neko izvjesno vrijeme da se vrati početna sferična struktura (vrijeme relaksacije). Često se taj efekt naziva asimetrični efekt.



Sl. 50. Efekt asimetrije ionskog oblaka U odsutnosti električnog polja ionska je atmosfera sferično simetrična (sl.a). U prisutnosti el.polja ta se struktura razara i postaje asimetrična, centri pozitivnog i negativnog naboja više se ne poklapaju (sl.b)
Privlačenja između suprotnih naboja

3.elektroforetski efekt

U okruženju centralnog iona prvenstveno se nalaze protuioni koji žele putovati u suprotnome smjeru od centralnog iona.

Osim toga svaki je ion okružen i molekulama otapala pa to gibanje povlači i gibanje otapala. Stoga se centralni ion giba protiv struje otapala.

Onsager i Fuoss su ova tri efekta numerički riješili, odnosno ta su tri otpora zbrojili pri čemu je pogonska sila procesa (električno polje, odnosno razlika potencijala) jednaka je sumi ta tri otpora:

$$\lambda = \lambda_0 - [A \cdot \lambda_0 + B] \cdot m^{1/2} \quad \text{Onsagerova jednadžba}$$

Dakle, izračuna se mobilnost, pokretljivost iz čega se može dobiti vodljivost i to onda objašnjava blagi pad. Jednadžba koja uveliko podsjeća na Kohlrauschov zakon, a u kojoj se pojavljuju A i B (tablica 13) veličine proizašle iz otpora i funkcija su: A i $B=f(\eta, \epsilon, z_+, z_-, T)$. Ta jednadžba vrijedi za razrijeđene otopine kojima je $m < 0,01$ i izvedena je iz D-H teorije

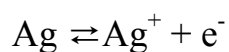
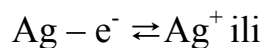
Tablica 15. Debye-Hückel-Onsager koeficijenti za (I-I) elektrolit pri 298 K

Otapalo	$A/\text{mS m}^2 \text{mol}^{-1}/(\text{mol dm}^{-3})^{1/2}$	$B/(\text{mol dm}^{-3})^{1/2}$
Metanol	15,61	0,923
Propanon	32,8	1,63
Voda	6,02	0,229

ELEKTROKEMIJSKI ČLANCI

(heterogene elektrokemijske ravnoteže)

Debye Hückelova teorija može se prenijeti i na elektrokemijski sustav koji se sastoji od dvije faze, krute i kapljevite pri čemu se također uspostavlja ravnoteža! Pogledajmo što se događa kada se čisti metal uroni u otopinu njegovih iona, npr Ag/AgNO₃, odnosno što se događa na faznoj granici takvog heterogenog sustava?



Metalno srebro relativno lako otpušta elektron.

Općenito se može napisati :



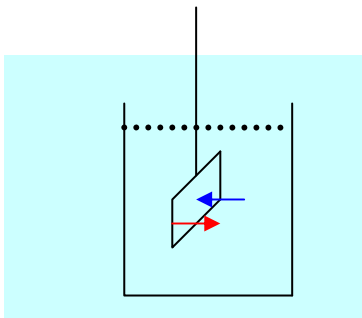
RAVNOTEŽA na granici metala

uronjenog u otopinu vlastitih iona Me/Me^{z+}

↓ fazna granica

Može se to gledati i kao ravnoteža otapanja i taloženja, a ne samo kao redoks proces!

Kako dugo idu ti procesi? Do uspostavljanja ravnoteže, dok se te brzine otapanja i taloženja, oksidacije i redukcije ne izjednače!



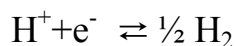
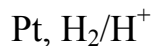
Sl. 51. Sustav elektroda /otopina

U momentu ravnoteže, zbog toga što je srebro otpustilo elektron, ono ima drugo stanje potencijala nego otopina! Pod pojmom elektrodnog potencijala podrazumijeva se razlika potencijala između metala (elektrode) i otopine. Važno je napomenuti ili istaknuti da se elektrodni potencijal ne može izravno mjeriti, jer da bi se to moglo trebao bi se voltmetar spojiti na dvije točke: na metal i u otopinu, a otopina se ne može spojiti na voltmetar! Potencijalna razina otopine ne može se mjeriti jer bi se morala uroniti druga žicu, a to je onda već druga elektroda. Proizlazi da se elektrodni se potencijal mora neizravno mjeriti!

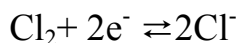
Vrste elektroda

a) Elektrode I. vrste

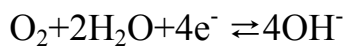
Plemeniti metali se ne otapaju u otopinama elektrolita, ali ponekad sudjeluju u gradnji takvih sustava, jer se na njima mogu adsorbirati neke druge tvari, npr. plinovi! **Vodikova** (plinska) elektroda je kationska plinska elektroda, a izvedena je tako da se na platinsku elektrodu kroz cjevčicu dovodi plin vodik koji sudjeluje u ravnoteži, a ne platina kao metal



Halogene elektrode, npr. klorova elektroda (Pt, Cl₂/Cl⁻) je anionska plinska elektroda na kojoj postoji ravnoteža između klora i klorida



Kisikova elektroda (Pt, O₂/O²⁻), također anionska plinska elektroda I. vrste:



Kod elektroda I. vrste prisutna je samo jedna ravnoteža!

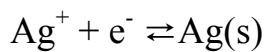
b) Elektrode II. vrste

Nastaju kada se na metalnu površinu istaloži teško topljiva sol i sve zajedno je uronjeno u otopinu jakog elektrolita.

Primjer srebrne elektrode, Ag/AgCl

Događaju se dvije ravnoteže:

1. otapanje srebra u Ag^+ i
2. fazna ravnoteža topljivosti soli AgCl

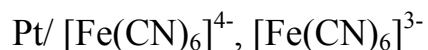
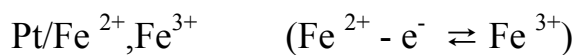


Slične srebrnoj elektrodi su Ag/AgI; Ag/AgBr, kalomelova elektroda i njoj slične Hg/Hg₂Cl₂; Hg/Hg₂SO₄; Hg/HgO.

Elektrode II. vrste su zanimljive jer razlika potencijala između metala na kojem je istaložena teško topljiva sol i otopine u kojoj se ta elektroda uranja ima stalnu vrijednost pa se koriste kao referentne elektrode!

c) Redoks elektrode

Treća vrsta reverzibilnih elektroda! To su elektrode koje su napravljene tako da se elektroda od plemenitog metala, najčešće je to platinska elektroda, uroni u otopinu koja sadrži katione, anione ili molekule različitih stupnjeva oksidacije:



Pt/kinon, hidrokinon:

Ime redoks elektroda je pomalo apsurdno jer se na svakoj elektrodi događa oksidacija ili redukcija!

Zbirni prikaz elektroda, njihove oznake redoks para i reakcije elektrodi dan je kako slijedi.

Vrsta elektrode	Oznaka elektrode	Redoks par	Reakcija na polučlanku
Metal/ metalni ion	$\text{M(s)} \mid \text{M}^+(\text{aq})$	M^+/M	$\text{M}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{M(s)}$
Plinska elektroda	$\text{Pt(s)} \mid \text{X}_2(\text{g}) \mid \text{X}^+(\text{aq})$	X^+/X_2	$\text{X}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{X}_2(\text{g})$
	$\text{Pt(s)} \mid \text{X}_2(\text{g}) \mid \text{X}^-(\text{aq})$	X_2/X^-	$1/2\text{X}_2(\text{g}) + \text{e}^- \rightarrow \text{X}^-(\text{g})$
Metal/ netopljiva sol	$\text{M(s)} \mid \text{MX(s)} \mid \text{X}^-(\text{aq})$	$\text{MX}/\text{M}, \text{X}^-$	$\text{MX(s)} + \text{e}^- \rightarrow \text{M(s)} + \text{X}^-(\text{aq})$
Redoks el.	$\text{Pt(s)} \mid \text{M}^+(\text{aq}), \text{M}^{2+}(\text{aq})$	M^{2+}/M^+	$\text{M}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{M}^+(\text{aq})$

Svaka elektroda ima svoj karakterističan potencijal, koji se izravno ne može mjeriti, ali se može izračunati i neizravno mjeriti! Ravnotežni potencijal se uspostavlja kad se metal otapa i kad njegova vlastita otopina daje ione određenog naboja.

Termodinamički izvod elektrodnog potencijala

Diferencijalna promjena Gibbsove energije fizikalno kemiskog sustava elektroda /otopina sastoji se od 5 doprinosa energije i dana je izrazom:

$$\underline{d\bar{G}_i = \bar{V}_i \cdot dp - \bar{S}_i \cdot dT + d\mu_i + \frac{d\sigma}{dn_i} dA + z_i \cdot F \cdot dE}$$

1. član govori o promjeni tlaka I praktički je zanemarljiv.
2. član daje promjenu temperature, koja može znatno utjecati, dakle nije zanemarljivo, ali ako se dogovori da je to 298 K i taj je onda član fiksiran.
3. član opisuje utjecaj kemijskog potencijala, (aktiviteta, koncentracije otopljenih tvari) i vrlo je značajan.
4. član govori o utjecaju površine i zanemarljiv je ako se ne radi o velikim površinama.

5. član je utjecaj električne energije i daje vrlo velik doprinos promjeni Gibbsove energije.

Dakle ostaju dva člana važna za ukupnu promjenu Gibbsove energije: promjena kemijskog potencijala i promjena električnog potencijala!

Dakle pri uvjetima $p, T, A = \text{konst.}$ vrijedi $d\overline{G}_i = d\mu_i + z_i \cdot F \cdot dE$

Definirajmo ravnotežu! $d\overline{G}_i = 0$

$$d\mu_i + z_i \cdot F \cdot dE = 0 \quad | \int$$

$$\mu_i + z_i \cdot F \cdot E = \text{konst.}$$

$$\mu'_i + z_i \cdot F \cdot E' = \mu''_i + z_i \cdot F \cdot E''$$

$$\text{-----} \downarrow \text{-----} \quad \text{-----} \downarrow \text{-----}$$

otopina

metal

$$\mu'_i - \mu''_i = z_i \cdot F (E'' - E') \quad | : z_i F$$

$$\frac{\mu'_i - \mu''_i}{z_i \cdot F} = E'' - E' \equiv E$$

Elektrodni potencijal je razlika potencijala metala i potencijala otopine, pri

čemu se potencijal otopine ne može se mjeriti.

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i$$

$$E = \frac{\mu_i'^\ominus - \mu_i''^\ominus}{z_i \cdot F} + \frac{RT}{z_i \cdot F} \ln \frac{a_i'}{a_i''}$$

($a_i''=1$ aktivitet čistog metala)

—↓—

numerička veličina-standardne vrijednosti kemijskog potencijala i metala su konstante kao i $z_i F$

$$E_{Me^{z+}/Me} = E^\ominus_{Me^{z+}/Me} + \frac{RT}{z_i \cdot F} \ln a_i'$$

Termodinamički dobiven izraz za potencijal jedne elektrode!

Standardni elektrodni potencijali, $E^\ominus_{Me^{z+}/Me}$ su tabelirane vrijednosti.

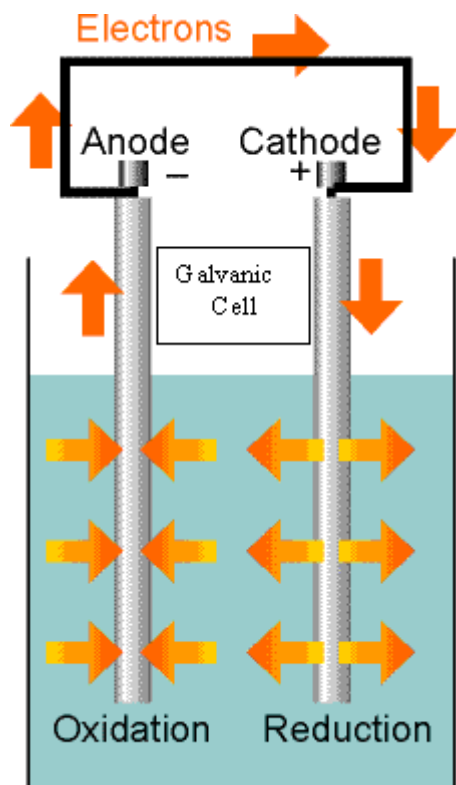
Dakle ravnoteža elektrode uronjene u otopinu vlastitih iona definirana je gornjom jednažbom.

Što se događa kada su dvije različite elektrode uronjene u otopinu? Na svakoj elektrodi postoji ravnoteža, dakle dva potencijalna skoka! Spoje li se vanjskim vodičem, između dva različita potencijala poteći će električna energija! Tako se formira **galvanski članak** - pretvornik kemijske u električnu energiju! Galvanski članak se dakle sastoji od dvije elektrode (metalni vodiči) koje su u

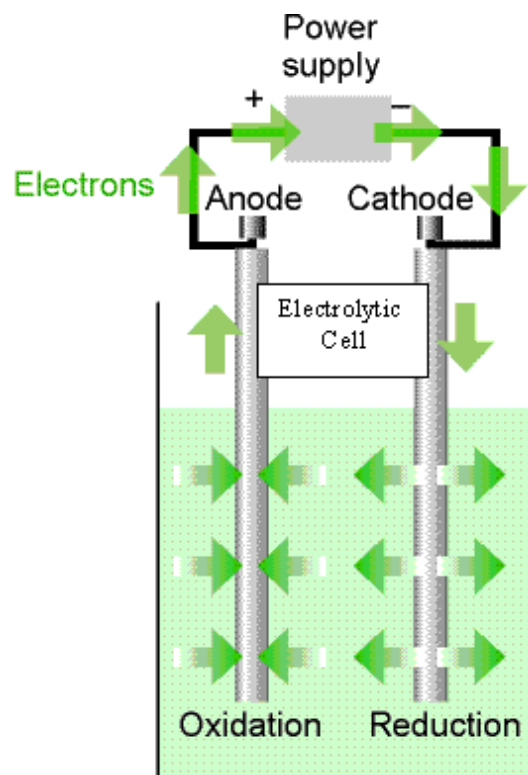
kontakta s elektrolitom (ionski vodič). Elektroda i njezin elektrolit čine elektrodni odjeljak tzv. elektrodni polučlanak, s time da dvije elektrode mogu zajedno dijeliti isti odjeljak. Ako su elektroliti različiti, dva su odjeljka povezana elektrolitskim mostom ("salt bridge", npr. KCl).

Galvanski članak je elektrokemijski članak koji stvara struju na račun spontane kemijske reakcije koja se događa unutar članka. Električni (elektrolitički) članak je elektrokemijski članak u kojem se događa nespontana reakcija pod djelovanjem vanjskog električnog izvora!

Dakle, u galvanskom se članku događa spontana reakcija, a kod elektrolize proces je nespontan!



Sl. 52: Galvanski članak



Sl. 53. Elektrolitički članak

U galvanskom se članku odvija spontana reakcija, dolazi do depozicije elektrona (na strani oksidacije, na anodi) koji se skupljaju s druge elektrode (mjesto redukcije, katoda) i dolazi do protoka struje koja se može iskoristiti kao rad. Pozitivan predznak katode interpretira se kao elektroda na kojoj elektroni ulaze u članak, a negativan predznak anode kao mjesto gdje elektroni napuštaju, izlaze iz članka. U elektrolitičkom članku elektroni putuju kroz strujni krug tjerani vanjskim izvorom struje. Iako je katoda opet mjesto gdje se odvija redukcija, ona je sada negativna elektroda, dok je anoda, mjesto oksidacije sada pozitivna elektroda.

U galvanskom članku, katoda ima viši potencijal od anode, čestice se podvrgavaju redukciji, povlače elektrone s te elektrode te tako ona postaje pozitivno nabijena, što odgovara višem potencijalu! Na anodi oksidacija rezultira prijenosom elektrona na elektrodu dajući joj tako negativan naboj, što odgovara nižem elektrodnom potencijalu! Drugim riječima, kada se događa spontana reakcija u galvanskom članku, elektroni se talože na anodi- elektrodi na kojoj se događa oksidacija i skupljaju s druge elektrode, katode na kojoj se odvija redukcija! Oznaka (+) za katodu znači da na toj elektrodi elektroni ulaze u članak, a oznaka (-) za anodu mjesto gdje elektroni napuštaju članak.

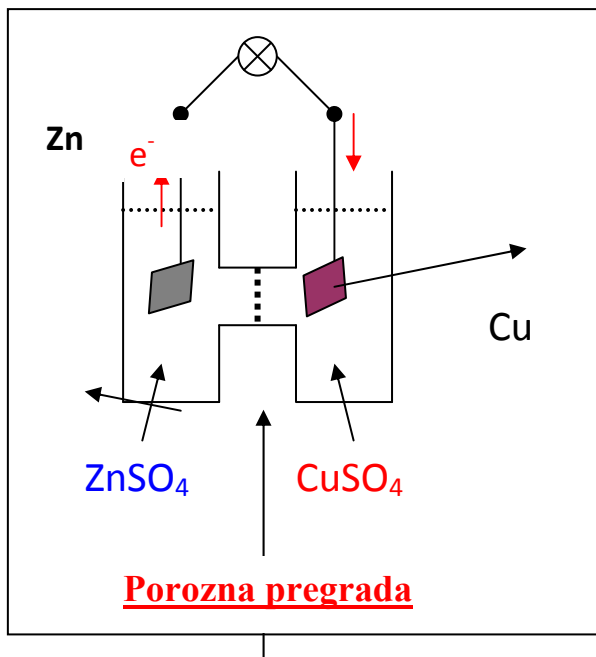
Na elektrodama se događaju dvije ravnoteže (otapanje i taloženje, odnosno oksidacija i redukcija); ako se elektrode spoje, struja teče s jedne elektrode na drugu. Elektroda na kojoj se događa oksidacija (otpuštanje elektrona) zove se

anoda, a elektroda na kojoj se događa redukcija (primanje elektrona) zove se katoda.

Primjer: DANIELOV galvanski članak (nema tehničku primjenu)

Kod Danielovog članka lijeva je elektroda cinkova, a desna bakrena, na lijevoj, Zn elektrodi spontano se događa oksidacija, otpuštanje elektrona, a na desnoj, Cu elektrodi spontano se događa redukcija!

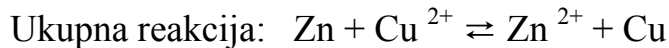
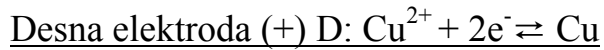
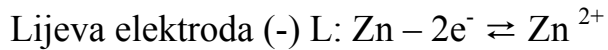
Drugim riječima, cink se otapa, a bakreni, Cu^{2+} ioni iz otopine primaju te elektrone i talože se na Cu elektrodi.



Sl. 53. Danielov članak

Elektroni putuju s lijeva na desno preko trošila i na *desnoj* se elektrodi taloži bakar!

Kemijske reakcije u Danielovom članku:



Reakcija ide sve dok postoji razlika potencijala, uz uvjet da su elektrode naravno spojene! $\Delta V = V_D - V_L$

Potencijal desne minus potencijal lijeve elektrode jednak je razlici potencijala!

1953. je u Stockholmu dogovoreno pitanje predznaka, tj. što je desna elektroda, a što lijeva. Na lijevu se stranu galvanskog članka stavlja elektroda na kojoj se događa oksidacija, koja daje elektrone, a na desnoj strani se nalazi elektroda koja prima elektrone.

Kako se piše Danielov članak?



↓

↓oznaka za faznu granicu da se

oznaka za faznu

otopine ne miješaju (porozna

granicu metal-otopina stijenka ili salt bridge)

Dogovoreno je da je desna elektroda je katoda, a lijeva elektroda anoda.

Razlika napona ima jednu vrijednost kada članak radi, kada daje struju, kada su elektrode spojene, a drugu kada ne radi, kada miruje, kada ne daje struju, kada elektrode nisu spojene. Razlika potencijala istog članka dakle može se mijenjati ovisno o radnim uvjetima, npr. kada startamo motor $\Delta V = 12 \text{ V}$, nakon toga ΔV padne!). Budući je ΔV promjenljiva veličina, onda se ta razlika potencijala karakterizira **elektromotornom silom!**

Kada galvanski članak ne daje struju, kada nema trošila, maksimalna vrijednost razlike potencijala između dviju elektroda zove se **elektromotorna sila galvanskog članka:**

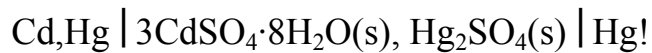
$$\Delta E = (\Delta V)_{i=0}$$

Elektromotorna sila se mjeri metodom kompenzacije, npr. Pogendorfovom metodom, što je bolje od izravne voltametrijske metode. Na slici je prikazana Pogendorfova metoda kompenzacije.

Standardni elektrokemijski članci

Karakterizira ih stalna razlika elektrodnih potencijala i služe za baždarenje elektromotornih sila drugih članaka pomoću metode kompenzacije

WESTONOV članak- sastoji se od dvije elektrode (dva polučlanka) II.vrste (metal presvučen s teško topljivom soli) koje su karakteristične po stalnom elektrodnom potencijalom:



$$\Delta E(\text{W})=1.01865 \text{ V pri } 293 \text{ K}$$

Kada znamo elektromotornu silu galvanskog članka, možemo dobiti ili izračunati električnu energiju koju nam daje taj članak, dakle EMS je mjera za iznos energije koju možemo dobiti iz članka

Električna energija = $z_i \cdot F \cdot \Delta E$ je umnožak naboja i razlike potencijala ($C \equiv A \cdot s$; $C \cdot V = J$).

Budući da je galvanski članak pretvornik (a ne izvor) energije, električna energija se dobiva iz energije kemijske reakcije (to je ona raspoloživa energija koju možemo iskoristiti i pretvoriti)!

$$\Delta G = -z_i \cdot F \cdot \Delta E \quad \begin{array}{l} \text{Trošenje jednog oblika energije je} \\ \text{dobivanje drugog oblika energije} \end{array}$$

Ovdje se troši električna energija, a dobiva Gibbsova (kemijska) energija

Negativna vrijednost Gibbsove energije ukazuje na spontanost kemijske reakcije!

Kad je $\Delta G > 0$ (tj. $\Delta E < 0$), ne događa se spontana kemijska reakcija!

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -z_i F \Delta E$$

ΔE u vezi s ΔG , tj. s ΔH i ΔS !

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = z_i \cdot F \left[\frac{d(\Delta E)}{dT} \right]_p$$

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S = -z_i \cdot F \cdot \Delta E + T \cdot z_i \cdot F \left[\frac{d(\Delta E)}{dT} \right]_p$$

ΔH je teško mjeriti pa mjerimo elektromotornu silu članka i promjenu EMS s temperaturom te na taj način dolazimo do promjene entalpije!

Primjer: Westonov članak: $\Delta E(W) = 1.01832$ V pri 298 K

$$\frac{d(\Delta E)}{dT} = -5,0 \cdot 10^{-5} \frac{V}{K}$$

EMS Westona malo ovisi o temperature!

$$\Delta G = -2 \cdot 96\,485 \cdot 1,01832 = -196\,505$$

$$\Delta S = 2 \cdot 96\,485 \cdot (-5,0 \cdot 10^{-5}) = -9,65 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta H = \underline{-196\,505} + 298 \cdot (-9,65) = -196\,505 - 2876 = -199\,381 \text{ J}$$

iskoristivi dio neiskoristi dio energije

U Westonovom članku toplinski je učinak egzoterman, egzotermna reakcija. Ta velika razlika između iskoristivog i neiskoristivog dijela energije govori da su

galvanski članci izvršni pretvornici energije: $\eta = \frac{-196505}{-199381} = 0,986$

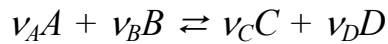
Prednosti galvanskih članaka su brojne, oni su prije svega izvršni pretvornici energije, mogu se mnogo puta puniti i prazniti (nakon što se isprazne, potroše, možemo ih dovesti u prvobitno stanje, obrnutom reakcijom), ekološki prihvatljivi. Usporedba faktora iskorištenja (pretvorbe energije): $\eta(\text{benzinski motor})=0,38 \rightarrow$ samo 38 % toplinske energije dobivene iz benzina možemo pretvoriti u rad, $\eta(\text{parni stroj})=0,20 \rightarrow$ tek 20 % energije pare pretvorimo u mehaničku energiju. Glavni nedostaci galvanskih članaka su male vrijednosti EMS galvanskih članaka su, pa bismo puno takvih članaka trebali povezati, a to je onda poteškoća jer su često vrlo teški (olovni akumulator) pa bismo silnu energiju trošili da ih uopće nosimo.

Veza konstante kemijske ravnoteže i elektromotorne sile

EMS se mjeri ili se pak može dobiti iz izraza koji je povezuje s promjenom Gibbsove energije:

$$\Delta G = -z_i F \Delta E$$

Podsjetimo se kako se definira kemijska energija pri nekoj kemijskoj reakciji oblika:



$$(\Delta G_m)_{p,T} = \Delta G_m^\ominus + RT \ln \frac{a_C^{v_C} a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} a_B^{v_B}}$$

$$\Delta E = -\frac{\Delta G}{zF}$$

$$\Delta E = -\frac{\Delta G_m^\ominus}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^{v_C} a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} a_B^{v_B}}$$

Dvočlani izraz gdje se u 1. članu pojavljuju samo numeričke veličine za neku reakciju

$$\Delta E = \Delta E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^{v_C} a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} a_B^{v_B}} \quad \text{Walter Nernst-ova jednadžba}$$

Jednadžba s kraja 19. st., a 20.-tih godina 20. st stavljeni su u izraz aktiviteti umjesto koncentracija!

ΔE^\ominus je povezano s konstantom kemijske ravnoteže jer je

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K_a \rightarrow \Delta E^\ominus = -\frac{\Delta G^\ominus}{zF} = \frac{RT}{zF} \ln K_a$$

Nernstova jednadžba najčešće služi za izračunavanje *EMS* članka (sustava s dvije elektrode), uvijek je u praksi lakše računati nego mjeriti!

EMS je razlika potencijala dviju elektroda i da bi se odredila mora se mjeriti ili imati standardne elektrodne potencijale.

Budući da nismo uvijek u mogućnosti izmjeriti sve veličine, onda računanje znatno olakšava stvari.

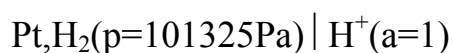
S obzirom da se apsolutna vrijednost elektrodnog potencijala ne može izmjeriti (potencijal metala u odnosu na potencijal otopine) trebao je dogovor među fizikalnim kemičarima za mjerenje ili računanje potencijala svake elektrode!

Do vrijednosti elektrodnih potencijala došlo se neizravnim mjerenjem! Sva su mjerenja napravljena u odnosu na jednu elektrodu, tzv. **referentnu elektrodu**.

$$\Delta E^{\ominus} = E_D^{\ominus} - E_L^{\ominus}$$

Dogovoreno je da referentna elektroda bude standardna vodikova elektroda!

Izvedba referentne (standardne) vodikove elektrode: u otopinu vodikovih iona, H^+ aktiviteta $a=1$ uronjena je platinska žica (plemeniti metal koji se ne otapa) na koju se cjevčicom dovodi plinoviti vodik pod tlakom od 101 325 Pa i koji se adsorbira na Pt. Adsorpcija je bolja ako se Pt presvuče Pt-crn timer (pomoću platinske klorovodične kiseline i Pb-acetata)!



Tako pripremljena elektroda prema dogovoru ima vrijednost elektrodnog potencijala: $E^\ominus=0$ V

Ako je to tako dogovoreno onda se može prema njoj mjeriti svaki drugi potencijal, jednostavno nasuprot referentne vodikove elektrode stavi se neka druga elektroda i mjeri se *EMS*!

npr. Pt, H₂(p=101 325Pa) | H⁺(a=1) || Cu²⁺(a=...) | Cu

↓pregrada koja

omogućava prijenos naboja ali sprječava miješanje elektrolita

$$\Delta E = E_D - E_L$$

ΔE možemo izmjeriti, a $E_L=0$ pa možemo izračunati potencijal desne elektrode E_D !

Dakle, može se odrediti potencijal svake elektrode u odnosu na referentnu (standardnu) vodikovu elektrodu mjerenjem EMS članka u kojem je jedna elektroda vodikova!

Kad je $a(\text{Cu}^{2+})=1 \rightarrow E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}=E^\ominus_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$

To je napravljeno za svaki metal!

Sve te dobivene vrijednosti su tabelirane kao standardni elektrodni potencijali pri 298 K!

Tablica 16. Standardni redoks potencijali nekih elektroda

Elektroda	Reakcija na katodi (redukcija)	E° / V
Li ⁺ /Li	Li ⁺ (aq) + e ⁻ -> Li(s)	-3.04
K ⁺ /K	K ⁺ (aq) + e ⁻ -> K(s)	-2.92
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ (aq) + 2e ⁻ -> Ca(s)	-2.76
Na ⁺ /Na	Na ⁺ (aq) + e ⁻ -> Na(s)	-2.71
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ (aq) + 2e ⁻ -> Zn(s)	-0.76
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ (aq) + 2e ⁻ -> Cu(s)	0.34
O ₃ /O ₂	O ₃ (g) + 2H ⁺ (aq) + 2e ⁻ -> O ₂ (g) + H ₂ O(l)	2.07
F ₂ /F ⁻	F ₂ (g) + 2e ⁻ -> 2F ⁻ (aq)	2.87

Te su tabelirane vrijednosti dane pri standardnoj temperaturi od 298 K (jer potencijal ovisi o temperaturi) i odnose se na aktivitet iona jednak jedinici!

Primjer:

$$E = E^{\ominus}_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{RT}{zF} \ln a_{Cu^{2+}}$$

↓

Izraz za potencijal elektrode

to je tabelirano

Na potencijal elektrode utječe i koncentracija, tj. aktivitet Cu^{2+} iona

neka je $a(Cu^{2+})=0,01$ ($a = m \cdot \gamma$)

ili $a(Zn^{2+})=0,01$

γ -se računa iz Debye-Huckelove teorije

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34 + \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \ln 0,01 = 0,281 \text{ V}$$

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,793 + \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96485} \ln 0,01 = -0,852 \text{ V}$$

Potencijal tih elektroda u otopini aktiviteta $a=0,01$ je 0,281V, odnosno -0,852 V u odnosu na referentnu vodikovu elektrodu!

To je zapravo vrijednost elektromotorna sila članka sastavljenog od referentne vodikove elektrode, a druga elektroda je Cu ili Zn!

Koji se problemi pojavljuju pri mjerenjima?

Problem predstavlja referentna vodikova elektroda koju je teško precizno izvesti, odnosno referentnu vodikovu elektrodu nije jednostavno pripremiti jer postupak pripreme zahtijeva pripravu Pt, koju treba presvući Pt-crninom da se na njoj što bolje adsorbira vodik te pripravu otopine $a = 1$! I na kraju uvođenje plinovitog vodika na Pt pod tlakom od 101 325 Pa!

Zato se mjerenja potencijala neke nepoznate elektrode ne rade u odnosu na referentnu vodikovu elektrodu, već u odnosu na standardnu elektrodu, elektrodu karakterističnu po stalnom, standardnom elektrodnom potencijalu!

Takve su elektrode elektrode II. Vrste, metalne elektrode na kojima je istaložena teško topljiva sol i koje su uranjene u otopinu teško topljive soli

Ako znamo koji je odnos standardnih elektroda prema referentnoj vodikovoj elektrodi, onda je lako preračunati!

Potencijal standardnih elektroda je u svim uvjetima isti osim što se malo mijenja s promjenom temperature, primjerice kalomel elektroda $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, ili srebrna elektroda Ag/AgCl . Njihove su vrijednosti $E^{\ominus}_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-} = 0,268\text{V}$ i

$E^{\ominus}_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 0,2224\text{V}$ pri 298 K i obje pozitivnije od referentne vodikove elektrode!

Zašto je njihov potencijal stalan?

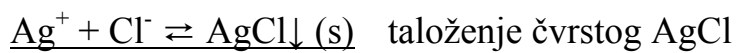
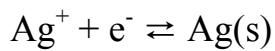
Dokaz!



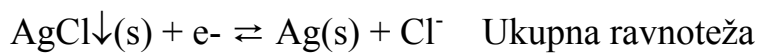
Na toj se elektrodi događaju dvije ravnoteže:

1. otapanje srebra u Ag^+ i

2. ravnoteža topljivosti soli AgCl



(1)-(2)



$$E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} = E^{\ominus}_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}, \quad K_{\text{pt}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

$$a_{\text{Ag}^+} = K_{\text{pt}} / a_{\text{Cl}^-}$$

$$E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} = E^{\ominus}_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\text{pt}}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

$$E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} = E^{\ominus}_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{pt}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

—————↓—————

$$E_{\text{AgCl} / \text{Ag}, \text{Cl}^-} = E^{\ominus}_{\text{AgCl} / \text{Ag}, \text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

KCl zasićena otopina, ispod te otopine nalazi se talog KCl soli kojemu je $a=1$, ukoliko se nekim slučajem u zasićenoj otopini promjeni koncentracija Cl^- iona, odmah će se iz taloga otopiti nešto klorida, dakle a_{Cl^-} iona je stalan i ovisi samo o temperature. Dakle srebrna i kalomel elektroda služe za određivanje potencijala nekih drugih elektroda mjerenjem elektromotorne sile!

Mjerenje elektromotorne sile jedno je od najčešćih mjerenja u fizikalnoj kemiji, tj. elektrokemiji- naročito se koristi za mjerenje pH otopina! Koje se elektrode koriste za takva pH mjerenja?

Najčešće se koriste dvije elektrode:

1. elektroda je kalomel ili srebrna, koja zamjenjuje referentnu vodikovu elektrodu

2. elektroda je staklena, ona koja reagira na najmanje promjene kiselosti medija, tj. osjetljiva je na aktivitet H^+ iona.

STAKLENA elektroda je specifična i nije standardna. Mjerimo razliku potencijala staklene elektrode u otopini nepoznatog pH u odnosu na standardnu elektrodu (kalomel ili srebrnu). Potencijal staklene elektrode proporcionalan je pH! Staklena se elektroda sastoji od staklenog balončića u kojem se nalazi otopina HCl ili neka druga otopina, npr. otopina fosfatnog pufera koja sadrži Cl^- ione i dogovorno ima $E=0$ kad je u vanjskom mediju pH=7! Kalibrira se s

otopinom poznatog pH! Dakle spojimo staklenu i kalomel elektrodu preko voltmetra i uronimo ih u otopinu nepoznatog pH te mjerimo EMS tog članka Pogendorfovom metodom kompenzacije!

$$\Delta E = E_{\text{stakl.el.}} - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg,Cl}^-}$$

Neka je npr. izmjerena vrijednost $\Delta E = 2 \text{ V}$

$$2 \text{ V} = E_{\text{stakl.el.}} - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg,Cl}^-} = E_{\text{stakl.el.}} - 0,268$$

$$E_{\text{stakl.el.}} = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{m_{\text{H}^+}^\ominus}$$

↓ to je otopina u koju smo uronili elektrodu,

dakle ispitivana otopina nepoznatog pH!

$$pH = -\log \left[\frac{a_{\text{H}^+}}{m_{\text{H}^+}^\ominus} \right]$$

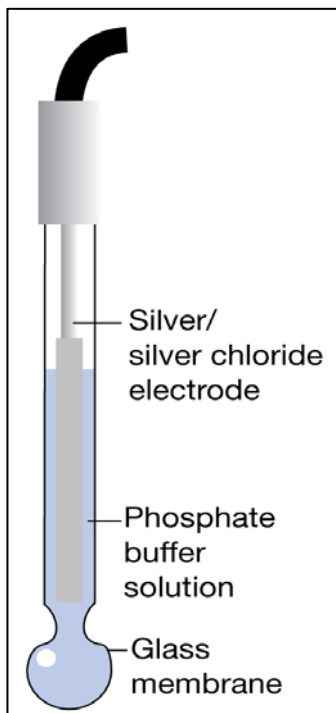
$$E_{\text{stakl.el.}} = E^\ominus - \frac{2,303RT}{F} \log \frac{a_{\text{H}^+}}{m_{\text{H}^+}^\ominus}$$

$$E_{\text{stakl.el.}} = E^\ominus + \frac{2,303RT}{F} \log pH$$

↓ standardni potencijal staklene elektrode-to moramo znati!

Svaki stakleni balončić ili membrana napravljen je od druge vrste stakla, odnosno debljina i poroznost staklene membrane nije nikada ista pa se prema tome i potencijali između staklenih elektroda razlikuju.

Kako onda doznati potencijal staklene elektrode? To se rješava jednostavno kalibracijom, baždarenjem s otopinom točno određenog pH!



Sl. 54. Staklena elektroda koja se sastoji od srebrne elektrode 2. vrste uronjene u otopinu fosfatnog pufera pri čemu je stakleni balončić permeabilan za Li^+ i Na^+ ione

Staklo staklene elektrode vrlo je inertno, netopljivo u pH području od 0-12, tek u jako alkalnom mediju iznad pH 12 se svojstva staklene membrane, balončića mijenjaju jer dolazi do otapanja. Specijalna stakla podnose medij čiji je pH=13!

Vrlo zahvalna elektroda kojoj ništa ne smeta, ni mutnoća, ni boja (tek jaka lužnatost) te se koristi za mjerenje pH najrazličitijih fluida na principu mjerenja EMS galvanskog članka napravljenog kombinacijom staklene i standardne (kalomel ili srebrne) elektrode. Ugrađuju se u kemijske reaktore na različita mjesta i tako se mjeri pH.

Osjetljivost staklene elektrode na aktivitet H^+ iona rezultat je kompleksnog procesa na granici staklene membrane i otopina s unutarne i s vanjske strane balončića! Sama membrana je permeabilna za Na^+ i Li^+ ione, ali ne i za H^+ ione. Zbog toga potencijalna razlika kroz staklenu membranu mora proizlaziti iz mehanizma drukčijeg od onog koji je odgovoran za biološke transmembranske potencijale. Naime staklena membrana debljine oko $50 \mu m$ i propusna za Na^+ i K^+ ione, presvućena je s unutarne i s vanjske strane slojem hidratizirane silike. H^+ ioni u test otopini (s unutarne strane membrane) modificiraju taj sloj do mjere koja ovisi o njihovoj aktivnosti u otopini, a izmjena naboja s vanjskog sloja prenosi se u unutarnji sloj preko Na^+ i Li^+ iona u staklu. Aktivnost H^+ iona podiže membranski potencijal neizravnim mehanizmom!

Sistematizacija galvanskih članaka

Nemjerljiv je broj mogućnosti kombiniranja polučlanaka u članke!

Po namjeri ili po procesu koji se događa članku članke dijelimo na

Kemijske

Koncentracijske



s prijenosom bez prijenosa s prijenosom bez prijenosa

Kemijski članci su oni reverzibilni članci u kojima je razlika elektrodnih potencijala rezultata izravne kemijske reakcije u članku.

U **koncentracijskim člancima** ΔE nastaje na račun promjene Gibbsove energije uslijed promjena koncentracija na elektrodama.

I kemijski i koncentracijski članci mogu biti sa i bez prijenosa!

Članci bez prijenosa sastoje se od dvije elektrode uronjene u istu kapljevину (otopinu) pa nema prijenosa naboja preko treće fazne granice.

U **člancima s prijenosom** svaka se elektroda stavlja u svoju otopinu, dakle imamo dvije otopine koje su da se ne miješaju odvojene pregradom preko koje ide naboj!

Svaki od članaka služi drugoj svrsi, neki za mjerenje EMS, entalpije, Gibbsove energije, aktiviteta,...ili pak za dobivanje električne energije gdje zahtjevi nisu preveliki!

I. Kemijski članci

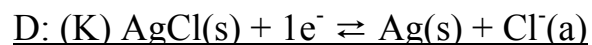
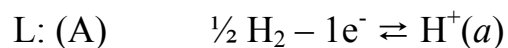
I.I. Kemijski članci bez prijenosa

Po definiciji to su članci u kojima se razlika elektrodnih potencijala javlja kao rezultat izravne kemijske reakcije u članku pri čemu su elektrode uronjene u istu otopinu!

Na jednoj elektrodi događa se reakcija u kojoj sudjeluje kation otopine elektrolita, a na drugoj elektrodi sudjeluje anion tog elektrolita!

Primjer: Pt(s) | H₂(g,p) | HCl(aq)(a) | AgCl(s) | Ag(s)

Lijeva elektroda je vodikova, a desna srebrna!



$$\Delta E = \Delta E^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Ag}, s) \cdot a(\text{H}^+) \cdot a(\text{Cl}^-)}{a(\text{H}_2)^{1/2} \cdot a(\text{AgCl}, s)}$$

↓

$$\Delta E^{\ominus} = E_{\text{D}}^{\ominus} - E_{\text{L}}^{\ominus} = E_{\text{AgCl/Ag, Cl}^-}^{\ominus} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\ominus}$$

$$= 0,224 - 0 = 0,224 \text{ V}$$

$$(a(\text{H}^+) \cdot a(\text{Cl}^-)) = a_{\pm}^2(\text{HCl})$$

$$\Delta E = \Delta E^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{Cl}^-)}{p^{1/2}(\text{H}_2)}$$

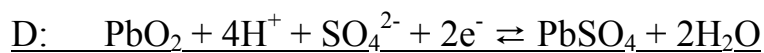
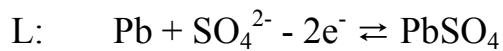
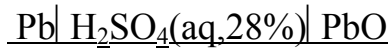
$$\Delta E = \Delta E^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a^2(\text{HCl})}{p^{1/2}(\text{H}_2)}$$

Dakle mjerenjem EMS ovog članka možemo dobiti aktivitet kloridne kiseline!

$$a_{\pm} = m \gamma_{\pm}$$

Mjerenjem EMS ovog kemijskog galvanskog članka bez prijenosa dobije se a_{\pm} . Kako se zna koncentracija, tj. m lako se može izračunati srednji aktivitetni koeficijent γ_{\pm} . Drugim riječima do aktivitetnog koeficijenta kloridne kiseline dolazi se mjerenjem EMS članka, to je eksperimentalna vrijednost koja se onda uspoređuje s teorijski dobivenom vrijednošću γ_{\pm} preko Debye-Huckelove teorije!

Najpoznatiji tehnički primjenljivi kemijski članak bez prijenosa je **olovni akumulator!**



$$\Delta E = \Delta E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2(\text{PbSO}_4) \cdot a^2(\text{H}_2\text{O})}{a(\text{Pb}) \cdot a(\text{PbO}_2) \cdot a^2(\text{H}_2\text{SO}_4)} \cong 2,07V$$

S vremenom se na obje elektrode taloži PbSO₄ i opada koncentracija H₂SO₄, čime pada vrijednost EMS akumulatora. Dozvoljen je pad razlike potencijala do vrijednosti od 1,8 V i tada se akumulator suprotnom reakcijom od trošenja, treba puniti.

Ciklus pražnjenja i punjenja možemo ponavljati, ali ne ipak u beskonačnost jer dolazi do ljuštenja olovnih elektroda!

(u autu- 6 serijski spojenih olovnih akumulatora, 12 V, kad auto radi imamo neprestane cikluse pražnjenja i punjenja!)

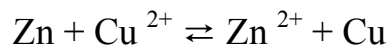
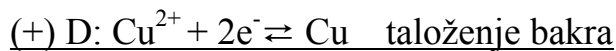
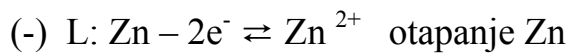
I.II. Kemijski članak s prijenosom

Po definiciji to je članak u kojem dolazi do kemijske reakcije koja onda uzrokuje razliku elektrodnih potencijala pri čemu su elektrode uronjene svaka u svoju otopinu.

Primjer: Daniellov članak:



Dvije su otopine odvojene faznom granicom –poroznom pregradom (||), koja omogućava prijenos naboja, ali ne i miješanje elektrolita!



$$\Delta E = \Delta E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})}$$

$$\Delta E^\ominus = E^\ominus_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\ominus_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,344 - 0,763 = 1,09V$$

$$\Delta E = 1,09 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})}$$

_____ ↓ _____ to raste s napredovanjem

reakcije pa ΔE relativno brzo pada te Daniellov članak nema praktičnu vrijednost

Zadržimo se na trenutak na faznoj granici, mjestu koje označavamo s " | " na kojem dolazi do potencijale razlike, tj. potencijalnog skoka ("liquid junction potential")

Porozna pregrada koju označavamo s " || " također je fazna granica pa tu imamo i treći potencijalni skok (uz ona dva koja postoje na elektrodama uronjenim u otopine).

Taj treći potencijalni skok označen s " || " zanemarujemo jer je po iznosu veoma mali, svega 0,001-0,040 V, a osim toga radi se i tekućinskoj faznoj granici pa ga je i teško izmjeriti!

Eksperimentalno taj tekućinski skok potencijala može se smanjiti tekućinskim elektrolitskim mostovima "salt bridge". Naime kroz tu faznu granicu događa se prijenos iona difuzijom, difundiraju Cu^{2+} , Zn^{2+} i SO_4^{2-} ioni, koji ne putuju, tj. ne difundiraju istim brzinama, Zn^{2+} nešto brže od Cu^{2+} iona. Zbog različitih brzina se onda uspostavlja razlika potencijala koju smanjujemo na minimum tako da formiramo elektrolitski most s otopinom KCl ili KNO_3 , čiji ioni K^+ , Cl^- i NO_3^- difundiraju jednakim brzinama i time smanjuju potencijalni skok na minimum.

Teorijski se potencijal tekućinske fazne granice može izračunati HENDERSON-ovom jednadžbom

$$E_{t.f.g.} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{u_+ \cdot u'_-}{u_+ \cdot u_-} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda'}{\lambda} \quad \text{Hendersonova jednadžba}$$

gdje je u'_- brzina aniona u elektrolitskom (salt bridge) mostu, Cl^- iz KCl)

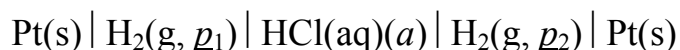
II. Koncentracijski članci

II.I. Koncentracijski članci bez prijenosa

Po definiciji to su članci kod kojih razlika elektrodnih potencijala nastaje na račun promjene Gibbsove energije zbog promjena koncentracija na elektrodama koje su uronjene u jednu otopinu!

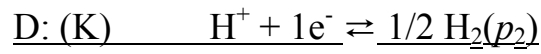
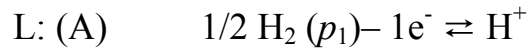
Naizgled EMS je rezultat razlike koncentracija, ali i tu postoje kemijske reakcije!

Primjer: 2 vodikove elektrode uronjene u istu otopinu, ali na koje se vodik dovodi pod različitim tlakovima !



ili $\text{ZnHg(s}, a_1) \mid \text{Zn}^{2+}(\text{a}) \mid \text{ZnHg(s}, a_2)$

Zn-amalgamske elektrode različite koncentracije Zn



$1/2 \text{H}_2(p_1) \rightleftharpoons 1/2 \text{H}_2(p_2)$ Iz te se reakcije vidi zašto

je članak koncentracijski!

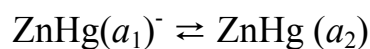
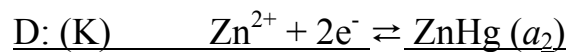
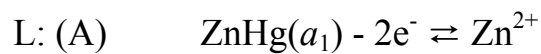
No kada pogledamo elektrodne reakcije vidi se da dolazi do redoks reakcije, dakle kemijska reakcija se ipak događa!

Prema tome, izraz “koncentracijski članak” nije baš egzaktan!

$$\Delta E = \Delta E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{p_2^{1/2}(\text{H}_2)}{p_1^{1/2}(\text{H}_2)}$$

↓=0!

Izravan utjecaj tlaka na EMF, nikakav utjecaj otopine H^+ iona u koju su elektrode uronjene!



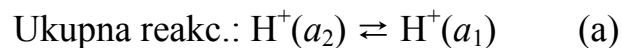
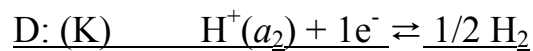
$$\Delta E = \Delta E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

Nema utjecaja otopine Zn^{2+} iona na EMS!!!

II.II. Koncentracijski članci s prijenosom

Po definiciji to su članci kod kojih se razlika elektrodnih potencijala javlja kao posljedica promjene Gibbsove energije uslijed promjene koncentracije pri čemu je svaka elektroda u svojoj otopini, a međusobno su odvojene poroznom pregradom ili “salt bridgeom”

Primjer:



$$\Delta E = \Delta E^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1(\text{H}^+)}{a_2(\text{H}^+)}$$

$$\downarrow \Delta E^{\ominus} = 0$$

Kod koncentracijskog članka s prijenosom koji je konstruiran s dvije vodikove elektrode pri istom tlaku uronjene u otopine HCl različite koncentracije, prijenos struje s lijeva na desno vrši se pomoću H^+ iona, a s desna na lijevo pomoću Cl^- iona.

DIFUZIJA

Pitanje vremena odvijanja nekog procesa veoma je važna varijabla!

Za neku kemijsku reakciju potrebno je izvjesno vrijeme da se uspostavi kemijska ravnoteža, neke su reakcije vrlo brze, druge pak vrlo spore, događaju se godinama, stoljećima.

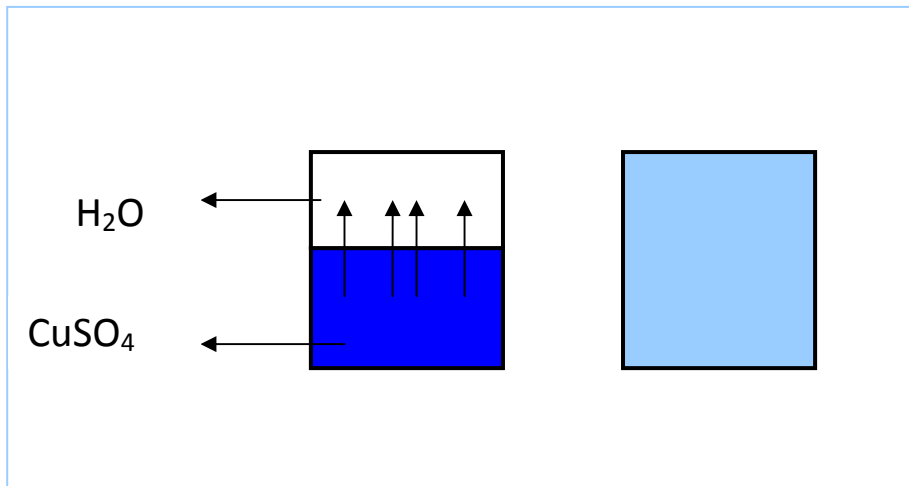
(npr. polovično vrijeme $t_{1/2}$ radioaktivnih elemenata vrlo je različito i kreće se između nekoliko milijardi godina i dijelova jedne sekunde!)

Za proces je vrlo važno da se reakcija odvija brzo, ali ne i prebrzo. Kada se reakcije odvijaju prebrzo tada dolazi do eksplozije, do raspada sustava!

Problem brzine reakcije veoma je važan; osim toga važno je razlikovati kemijsku od fizikalne kinetike, jer to baš nije isto!

Npr. ionska gibljivost ili pokretljivost, $u = v/E$ ($\text{m s}^{-1} / \text{V m}^{-1} = \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) jest brzina gibanja iona u jediničnom električnom polju, te brzine gibanja nisu iste u električnom polju- to je tipična fizikalno kemijska veličina! Difuzija je tipični fizikalni kinetički fenomen, a definira se kao težnja molekula da se jednolično raspodijele u prostoru, da se njihova koncentracija izjednači u cijelom sustavu!

Primjer: miješanje otopine modre galice i vode, čisto otapalo vodu stavimo oprezno iznad modre galice tako da ne dođe do mehaničkog miješanja- modra galica će početi difundirati u čisto otapalo i s vremenom će se koncentracije o oba sloja izjednačiti!



Sl. 55. Otapanje modre galice

Da bi došlo do kemijske reakcije njoj prethodi vrlo često difuzija, približavanje jednih k drugima i na taj način dolaze u položaj kako bi mogle reagirati!

Difuzija je vrlo važan za brzinu reakcije- utječe na brzinu reakcije, a matematički je komplicirana budući da čestice difundiraju u svim smjerovima.

Difuziju bi trebalo trodimenzijski definirati no često se uvode pojednostavljena gibanja **u jednom smjeru**, npr. u horizontalnom cilindru u kojem se difuzija događa s lijeva na desno, iz područja više u područje niže koncentracije.

Zanima nas broj čestica koje difundiraju s lijeva na desno.

$$dn_i = A \cdot dx \cdot a_i$$

Promjena broja molova ovisi o udaljenosti, a_i - aktivitetu i površini A

$$v_i = \frac{dx}{dt} \quad \text{brzina difuzije,} \quad dx = v_i dt, \quad dn_i = A \cdot v_i \cdot dt \cdot a_i$$

Fali nam pokretačka sila procesa, a to je razlika koncentracija na lijevoj i desnoj strani zamišljenog cilindra! Do difuzije naravno može doći i zbog promjene temperature ili pak promjene tlaka (plinovi)!

Neka nam tlak, p i temperatura, T budu konstantni: $p, T = \text{konst.}$

Difuzija je brzina gibanja čestica u polju kemijskog potencijala!!!

$$v \sim \frac{d\mu_i}{dx}; \quad v = -b \frac{d\mu_i}{dx}, \quad (-) \text{ idemo u smjeru manje koncentracije!}$$

b - konstanta karakteristična za sustav, o kakvom se mediju radi!

$$dn_i = A \cdot \left(-b \frac{d\mu_i}{dx} \right) \cdot dt \cdot a_i$$

Promjena broja molova ovisi o promjeni potencijala (pokretačke sile)!

$$d\mu_i = R \cdot T \cdot d \ln a_i = RT \frac{da_i}{a_i}$$

$$\frac{dn_i}{dt} = -A \cdot b \cdot R \cdot T \frac{da_i}{a_i \cdot dx} \cdot a_i$$

$$\frac{dn_i}{dt} = -A \cdot b \cdot R \cdot T \frac{da_i}{dx}$$

Broj molova koji u jedinici vremena prolazi

s lijeva na desno!

$$D_i = b \cdot R \cdot T$$

Konstanta karakteristična za tvar i medij u

kojem dolazi do difuzije

$$\frac{da_i}{dx} \text{ -gradijent aktiviteta}$$

$$J_i \equiv \frac{dn_i}{dt} = -D_i \cdot A \frac{da_i}{dx}$$

I. Fickov zakon

$$J_i \equiv \frac{dn_i}{dt} = -D_i \cdot A \frac{dc_i}{dx}$$

I. Fickov z. za razrijeđene otopine

$J_i \equiv \frac{dn_i}{dt}$ - difuzijski fluks, proporcionalan koncentracijskom gradijentu, ovisi

dakako o veličini površine i o karakteristikama tvari koja difundira i medija u kojem se zbiva difuzija!

Uvijek kad postoji gradijent koncentracija doći će do difuzije. S napretkom difuzije, tj. izjednačavanjem koncentracija mijenja se gradijent koncentracije, gradijent potencijala. Dakle postoji vremenska ovisnost pogonske sile pa je i efekt difuzije s vremenom manji- difuzija je u početku brža, a kad se smanji pogonska sila uslijed izjednačavanja koncentracija, difuzija biva sve manja, sve manje izražena!

Ako promatramo difuziju s lijeva na desno, onda kroz lijevi presjek uđe više tvari nego što kroz desni izađe! Kako utječe taj višak koncentracije na difuzijski fluks, odnosno kako se mijenja koncentracija u tom volumenu, između x i $x+dx$, dakle u volumenu $A dx$?

Količina tvari koja je ušla u ploščaju x umanjena za količinu tvari koja je izašla u ploščaju $x+dx$:

$$(x) - J_i(x+dx) \rightarrow$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{1}{A dx} [J_i(x) - J_i(x + dx)] / d$$

Difuzija ovisi i o mjestu i o vremenu!

$$J_i(x + dx) = J_i(x) + \frac{\partial J_i}{\partial x} dx \frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{1}{A dx} \left[J_i(x) - J_i(x) - \frac{\partial J_i}{\partial x} dx \right] = - \frac{\partial J_i}{A \partial x}$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = - \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial x} \left[- D_i \cdot A \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} \right]$$

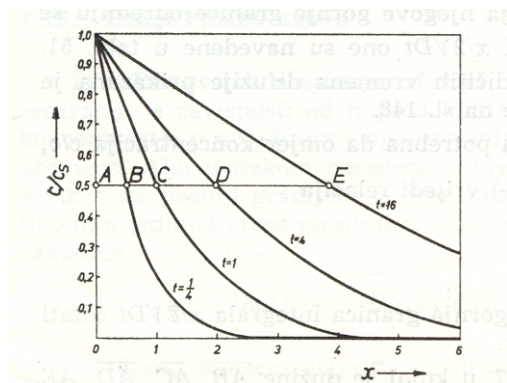
$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad \text{II. Fickov zakon}$$

II. fickov zakon govori o promjeni koncentracije tvari tijekom difuzije na nekom određenom mjestu! Radi se o homogenoj parcijalnoj diferencijalnoj jednadžbi II. reda, koja se rješava na način da se definiraju početni i granični uvjeti, koji mogu biti različiti, ovisni o eksperimentu, geometrijskim karakteristikama sustava, koncentracijskoj situaciji na pojedinom mjestu. Dakle može se riješiti na puno načina za različite situacije, za različite tipove difuzije, primjerice elektrodu koja se otapa-promjena koncentracije s vremenom, otapanje kristala-modra galica ili obična kuhinjska sol-sol dovedemo u kontakt s vodom, ioni soli difundiraju na desno, početni i granični uvjeti se za takvu difuziju lako definiraju.

Da bismo mogli riješiti ovu diferencijalnu jednadžbu moramo definirati početne i granične uvjete, tj. definirati koncentracije na određenom mjestu x i u vremenu t ; $c_i(x, t)$

$c_i(0, t) = c_{i,s}$ na mjestu $x=0$ u bilo kojem vremenu postoji zasićena otopina $c_i(x, 0) = 0$ na bilo kojem mjestu x u vremenu $t=0$ je čista voda

Raspodjela koncentracija kod difuzije neke otopljene tvari u zavisnosti od udaljenosti x u različitim vremenima t grafički se prikazuje na sljedeći način:



Sl. 56. Odnos koncentracija kao funkcija položaja

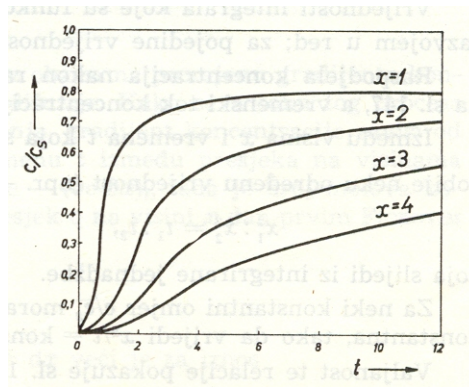
Između udaljenosti x i vremena t koja su potrebna da omjer koncentracija $c_i/c_{i,s}$ dobije neku vrijednost npr. $1/2$ vrijedi relacija: $x_1^2 : x_2^2 = t_1 : t_2$ koja slijedi iz integrirane jednadžbe. Za neki konstantni omjer $c_i/c_{i,s}$ mora gornja granica

integrala $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ ostati konstantna tako da vrijedi $x^2/t = \text{konst.}$

$$(\overline{AB} : \overline{AC} = \sqrt{\frac{1}{4}} : \sqrt{1} = \frac{1}{2} : 1)$$

Drugim riječima nakon $1/4$ sata radi se o jednoj koncentraciji, za 1 sat imamo više tvari na tom mjestu, za 4 sata još više.

Raspodjela koncentracija kod difuzije otopljene tvari u zavisnosti od vremena t na različitim udaljenostima x grafički se može prikazati na sljedeći način:



Sl. 56. Odnos koncentracija kao funkcija vremena

Nakon npr. $\frac{1}{4}$ sata na mjestu, udaljenosti, $x=1$ bit će puno otopljene tvari, na mjestu $x=2$ bit će nešto manje, na mjestu $x=3$ još manje.

Difuzijski koeficijent pojavljuje se i u 1. i u 2. Fickovom zakonu i karakteristika je svih prisutnih komponenata u sustavu, tvari koja difundira i medija u kojem se događa difuzija. Neke od izmjerenih vrijednosti difuzijskih koeficijenata prikazane su u tablici 17. Vidi se da su vrijednosti difuzijskih koeficijenata veoma male i da veličina molekule utječe na difuzijski koeficijent!

S makromolekulskog stanovišta difuzija je odraz Brownovog gibanja.

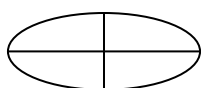
$$D = \frac{kT}{\varphi} \quad \text{Stokes-Einsteinova jednadžba}$$

gdje je φ koeficijent, faktor trenja, otpor na koji molekule nailaze pri gibanju

$$\text{za sferične čestice } \varphi = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \text{ pa je } D = \frac{kT}{6\pi\eta r} = \frac{RT}{6N_A\pi\eta r}$$

D je obrnuto proporcionalan s radijusom čestice i viskoznošću medija

Za čestice koje nisu kuglastog oblika teško je definirati radijus



$r=b/a$ molekula se “tumba” i izaziva veći otpor pa je D manji.

Tablica 17. Difuzijski koeficijenti

<u>Pri T=298 K</u>	$D/10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	ioni	$D/10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
		u H ₂ O	
J ₂ u heksanu	4,05	K ⁺	1,96
J ₂ u benzenu	2,13	H ⁺	9,31
CCl ₄ u heptanu	3,17	Li ⁺	1,03
Dekstroza u H ₂ O	0,673	Na ⁺	1,33
Sukroza u H ₂ O	0,5216	Br ⁻	2,08
H ₂ u CCl ₄ (l)	9,75	Cl ⁻	2,03
O ₂ u CCl ₄ (l)	3,82	F ⁻	1,46
N ₂ u CCl ₄ (l)	3,42	I ⁻	2,05
Ar u CCl ₄ (l)	3,63	OH ⁻	5,03
CH ₄ u CCl ₄ (l)	2,89		
CH ₃ OH u vodi	1,58		
C ₂ H ₅ OH u vodi	1,24		
Polistiren u vodi	0,05		

Polimeri (npr. polistiren) su velike molekule (makromolekule), koje se sklupčaju u statistički najvjerojatnije klupko koje kao takvo putuje u određenom mediju vrlo vrlo sporo, D je jako mali !

Nadalje, utjecaj nabijenih čestica (iona) je također bitan pogotovo kada se ioni gibaju između elektroda pa umjesto r_{ion} imamo $r_{ionski\ oblak}$, koji zapravo definiramo debljinom ionskog oblaka, κ^{-1} .

Difuzijski se koeficijenti mjere različitim tehnikama, odnosno kapilarnom metodom, metodom dijafragme te metodom rasipanja svjetlosti

KEMIJSKA KINETIKA

Dok se termodinamika bavi sustavima u stanju koje se ne mijenja u zavisnosti od vremena i određuje ravnotežne uvjete s energetskeg stanovišta reakcija, kemijska se kinetika bavi promjenama sustava u zavisnosti od vremena i istražuje brzine kojima pojedine komponente sustava teže stanju ravnoteže. Dakle termodinamički zakoni ništa ne govore o putu kojim se iz početnog dolazi u konačno stanje sustava, tj. iz reaktanata u produkte kao ni o vremenskom odvijanju kemijske reakcije. Reakcije mogu biti što se tiče vremenskog odvijanja vrlo brze ili pak veoma spore, neke se odvijaju u dijelicu sekunde, druge traju godinama, milijunima godina, što znači da reakcije treba usporiti ili pak ubrzati, drugim riječima, kemijske reakcije je dobro imati pod kontrolom. Problem reakcijske kinetike bitno je kompliciraniji od istraživanja ravnoteže, jer promjena sustava s vremenom nije određena samo njegovim početnim i konačnim stanjem već ovisi i o reakcijskom mehanizmu koji dovodi do ukupne kemijske pretvorbe.

Eksperimentalna osnova za istraživanje reakcijskog mehanizma je mjerenje brzina reakcija, i to u ovisnosti o koncentraciji ili tlakova tvari koje reagiraju i u zavisnosti od temperature.

Brzina kemijskih reakcija ovisi o:

-prirodi reaktanata i o njihovoj koncentraciji, c (tlaku, p)

- o temperaturi, T (povišenjem temperature brzina se reakcije povećava 2-4 puta)
- o prisutnosti drugih tvari: katalizatora (tvari koje ubrzavaju) ili retardatora (tvari koje usporavaju reakciju) ili inhibitora (tvari koje na neko vrijeme zaustavljaju reakciju, pa kad se potroše reakcija se nastavlja),
- o svjetlosti- fotokemijske reakcije, ozračivanje s najrazličitijim tipovima elektromagnetskih zračenja)-organske reakcije
- o homogenosti/heterogenosti sustava, reakcije na faznoj granici su brže jer je tu energetska stanje drukčije!

Istraživanje brzine reakcije obično je otežano time što u jednom sustavu istovremeno teku dvije ili više reakcija (složenom reakcije), odnosi se znatno pojednostavljaju u sustavima u kojima se praktično odvija samo jedan kemijski proces (izolirane reakcije).

Pri izvođenju kinetičkih relacija reakcije se klasificiraju prema **molekularnosti** i prema **redu reakcije**.

Molekularnost reakcije se definira brojem čestica (molekula, atoma, iona, radikala) koje istovremenim međudjelovanjem (interakcijom) kemijski reagiraju. Tako razlikujemo **monomolekularne reakcije**, reakcije koje se zasnivaju na samostalnom raspadu pojedinih molekula (ili radioaktivnih atoma), čija je brzina često proporcionalna koncentraciji samo tih molekula ili atoma, pa se označuje kao reakcija prvog reda, **bimolekularne reakcije**, u kojima

međusobno reagiraju dvije čestice iste ili različite vrste (ako je brzina reakcije proporcionalna koncentracijama obiju vrsta čestica, odnosno kvadratu koncentracije jedne vrste čestica, tada se govori o reakciji drugog reda), i **trimolekularne reakcije** u kojima do kemijske pretvorbe dolazi istovremenom interakcijom tri čestice, od kojih dvije ili čak sve tri čestice mogu biti iste vrste (vrlo rijetke reakcije jer je istovremeni sudar triju čestica malo vjerojatan, što znači da molekularnosti veće od 3 nema jer je istovremeni sudar više od tri čestice nije praktički moguć).

Red reakcije ovisi o funkcionalnoj ovisnosti brzine reakcije o koncentraciji odnosno parcijalnim tlakovima tvari koje učestvuju u reakciji.

Dok parcijalni procesi neke homogene reakcije uvijek teku prema jednom od tih jednostavnih tipova, tako da su red i molekularnost reakcije u pravilu identični, to kod složenih reakcija najčešće nije tako. Općenito se iz stehiometrijske jednadžbe neke reakcije ne može ništa zaključiti ni o redu ni o molekularnosti reakcije, a isto tako se iz eksperimentalno određenog reda reakcije ne može izvesti zaključak o molekularnosti reakcija. Naprotiv kombinacijom nekoliko parcijalnih procesa mogu se dobiti viši redovi reakcije (pojam molekularnosti ukupne reakcije tada gubi smisao). Osim toga mogu se naći razlomljeni ili negativni redovi reakcije. Prema tome teče li kemijski proces unutar jedne ili između više faza razlikujemo homogene ili heterogene reakcije.

Definiranje brzine kemijske reakcije

Uzmimo reakciju sljedećeg oblika: $v_A A + v_B B \rightleftharpoons v_C C + v_D D$

gdje su: v_A, v_B, v_C i v_D - stehiometrijski koeficijenti

Neka reakcija ide s lijeva na desno za infinitezimalni dio $d\xi$, za vrlo vrlo malo se pomakne s lijeva na desno (doseg reakcije).

$$n_A = (n_0)_A - v_A \cdot \xi \quad \rightarrow \quad \text{nakon nekog vremena imat ćemo manje tvari ili}$$

reaktanta A jer se dio potrošio

$$\text{ili} \quad n_D = (n_0)_D + v_D \cdot \xi \quad \rightarrow$$

$(n_0)_A, (n_0)_D$ - početne koncentracije

Takvi izrazi nam daju mogućnost da definiramo diferencijalnu promjenu dosega reakcije ξ !

Sasvim općenito:

$$n_i = (n_0)_i - v_i \cdot \xi \qquad dn_i = v_i \cdot d\xi$$

$$d\xi = \frac{dn_i}{v_i} \qquad \text{Promjena dosega dana je promjenom broja molova!}$$

$$\text{Reakcijski fluks: } J_i = \frac{d\xi}{dt}$$

Brzina kemijske reakcije \equiv reakcijski fluks je promjena broja molova s vremenom.

$$J_i = \frac{d\xi}{dt} = \frac{dn_i}{v_i dt}$$

Reakcijski fluks možemo napisati, dati za svaki reaktant i svaki produkt:

$$J_i = -\frac{dn_A}{v_A dt} \equiv -\frac{dn_B}{v_B dt} \equiv +\frac{dn_C}{v_C dt} \equiv +\frac{dn_D}{v_D dt}$$

(-) → jer nestaju reaktanti

(+) → jer nastaju produkti

Ako želimo dobiti brzinu kemijske reakcije dovoljno je da mjerimo bilo koji gornji kvocijent!

Često se zapravo brzina kemijske reakcije izražava promjenom koncentracije s vremenom jer se brzina mjeri u posudama konstantnog volumena!

$$J_i = \frac{dn_i}{V v_i dt} \quad \frac{dn_i}{V} = dc_i$$

Za slučaj dakle izohornog procesa: $J_i = \frac{dc_i}{v_i dt}$

Primjer: $A + 2B \rightleftharpoons 3C + D$

$$J_i \equiv v = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{d[D]}{dt} \equiv \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} \equiv -\frac{d[A]}{dt} \equiv -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt}$$

Što mjerimo i kako mjerimo?

Mjeri se promjena broja molova (koncentracije) bilo kojeg reaktanta ili produkta. Reaktanti se prirede, stave u posudu (reaktor) i reakcija kreće.

Katkada se na sobnoj temperaturi neće ništa dogoditi u smislu nastajanja produkata jer smo rekli da osim o prirodi reaktanata i njihovoj koncentraciji, brzina reakcije ovisi i o temperaturi i čitavom nizu drugih parametara (katalizator, svjetlost,..). Stoga treba sustav zagrijati na višu temperaturu ili na neki drugi način potaknuti kemijsku reakciju! Moramo znati početnu koncentraciju jednog reaktanta (to je dovoljno), a s vremenom kako reakcija napreduje mjerimo promjenu te koncentracije! Mjerenja se provode kemijski (titracijom) pri čemu se iz sustava (reaktora) uzima malo uzorka, ali je puno bolje uopće ne izdvajati čak niti male količine tvari već mjeriti neko fizikalno svojstvo kao što je kut polarizirane svjetlosti, promjena obojenja, indeks loma svjetlosti, ili pak fizikalno kemijski, npr. mjerenje vodljivosti ako nastaje ion.

Prikaz promjene količine tvari (koncentracije) s vremenom!

$$\frac{dc_i}{dt} = f(c_A, c_B, \dots, T)$$

za reakcije u plinskoj fazi: $\frac{dc_i}{dt} = f(p_A, p_B, \dots, T)$

Ako je $T = \text{konst}$ $\frac{dc_i}{dt} = f(c_A, c_B, \dots)$

$\frac{dc_i}{dt} = k \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta$ Diferencijalna jednačba koja prikazuje promjenu

koncentracije s vremenom

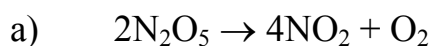
U diferencijalnoj se jednačbi pojavljuje konstanta brzine reakcije, k koja je neovisna je o koncentraciji, ali ovisi o temperaturi!

Može se reći da je brzina kemijske reakcije često proporcionalna koncentraciji na neki eksponent. Red reakcije je suma eksponenata iznad koncentracija (r.r.= $\alpha+\beta$) i isključivo je eksperimentalna veličina.

Red reakcije i konstanta brzine reakcije su veličine koje definiraju brzinu kemijske reakcije v ili reakcijski fluks, J_i !

Zakon brzine neke reakcije se određuje eksperimentalno i općenito se ne može predvidjeti iz stehiometrijske jednadžbe kemijske reakcije! Dakle obje veličine v i k i red reakcije su eksperimentalne veličine (iako se k katkada može teorijski predvidjeti).

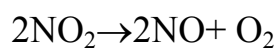
Primjeri:



$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

Mjerenjem je ustanovljeno da je to reakcija prvog reda

b) slična toj reakciji jest reakcija raspada dušik (IV) oksida:



$$-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k''[\text{NO}_2]^2$$

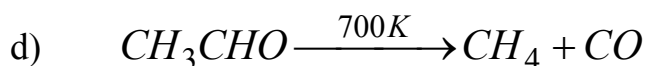
Mjerenjem se pokazalo da je to reakcija drugog reda.

Različito red ne može se naizgled zaključiti iz stehiometrijskih odnosa!



$$-\frac{d[C_2H_5Br]}{dt} = k' \cdot [C_2H_5Br] \cdot [(C_2H_5)_3N]$$

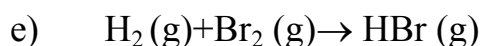
Ovo je reakcija 1. reda s obzirom na C_2H_5Br i 1. reda s obzirom na $(C_2H_5)_3N$, ali ukupno je to reakcija 2. reda!



raspad etanala (acetaldehida)

$$-\frac{d[CH_3CHO]}{dt} = k' \cdot [CH_3CHO]^{3/2}$$

Ovdje se vidi da red reakcije uopće nije cijeli broj!



$$v = \frac{k \cdot [H_2] \cdot [Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + k' \cdot [HBr]}$$

Stehiometrijski vrlo jednostavna reakcija ali kinetički vrlo komplicirana, tj. zakon brzine te reakcije je vrlo kompliciran!

Određivanje reda reakcije i konstante brzine reakcije

1. Metoda probanja je računaska metoda, a ne probanje eksperimentom pri čemu se iz mjernih podataka računom isprobava, tj. određuje konstanta brzine i red reakcije.

Zamislimo da imamo reakciju tipa: $A \rightarrow B + C$

Ako želimo definirati konstantu brzine i red reakcije postavlja se pitanje kako ćemo eksperimentalne rezultate (izmjerene koncentracije reaktanta ili nekog produkta u različitim vremenskim trenucima) primjeniti na ovu jednadžbu?

Zamislimo da je napisana reakcija reakcija prvog reda!

Diferencijalna jednadžba reakcije prvog reda sljedećeg je oblika:

$$\frac{dc}{dt} = k \cdot c_A$$

Ako nestaje reaktant A :

$$\frac{dc_A}{dt} = -k \cdot c_A \text{ tj,}$$

$$-\frac{dc_A}{dt} \equiv \frac{dc_B}{dt} = k \cdot c_A$$

Često se to malo drukčije piše:

Ako je koncentracija reaktanta A, c_A u vremenu $t=0$ bila a

	A	→	B	+	C
t=0	a/mol dm ⁻³		0		0
t=t	a - x		x		x

$$-\frac{dc_A}{dt} \equiv -\frac{d(a-x)}{dt} \equiv \frac{dx}{dt} = k \cdot (a-x)$$

Brzina smanjenja koncentracije reaktanta (A) jednaka je brzini nastajanja produkta (B)

$$\frac{dx}{(a-x)} = k \cdot dt \quad / \int$$

$$-\ln(a-x) = kt + C \quad \text{gdje je } C \text{ - integracijska konstanta}$$

Uz početne uvjete: $t=0 \rightarrow x=0$ slijedi da je

$$-\ln a = C$$

$$-\ln(a-x) = kt - \ln a$$

$$\ln a - \ln(a-x) = kt$$

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt \quad \Rightarrow \quad \frac{a}{a-x} = e^{kt}$$

Dakle, dobili smo da je $\frac{a}{a-x} = e^{kt}$ uz pretpostavku da je reakcija prvog reda.

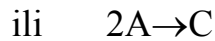
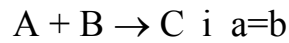
U različitim vremenima t mjeri se koncentracija x ! Iz mjernih podataka ovisnosti koncentracije o vremenu možemo računati k za svako vrijeme!

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad \text{Integralni oblik konstante brzine reakcije 1. reda}$$

Za svaki set podataka moramo dobiti istu vrijednost k i to je konstanta brzine reakcije! Ako obradom mjernih podataka dobijemo konstantu vrijednost k , onda je to reakcija prvog reda, kao što smo pretpostavili tj. probali.

Ako se to ne slaže i k poprimi za svaki set podataka drugu vrijednost, onda je pretpostavka o redu reakcije bila kriva i mora se probati s drugom pretpostavkom, npr. da je reakcija drugog reda!

Dakle neka je reakcija drugog reda, i to simetrična reakcija 2. reda kod koje su obje koncentracije reaktanata iste:



$$\frac{dx}{dt} = k' \cdot (a-x)(b-x) = k'(a-x)(a-x) = k'(a-x)^2$$

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = k'dt \quad / \int$$

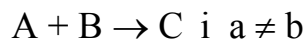
$$\frac{1}{a-x} = k't + C$$

Ako je $t=0, x=0 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{a} = C$

$$\frac{1}{a-x} = k't + \frac{1}{a}$$

$$\frac{x}{a(a-x)} = k't \quad \Rightarrow \quad k' = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$$

Slučaj asimetričnih reakcija 2. reda:



$$\frac{dx}{dt} = k' \cdot (a-x)(b-x) \quad / \int$$

$$k' = \frac{1}{t(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$$

Dakle potrebno je imati integriranu jednadžbu iz koje se može računati konstanta brzine reakcije i isprobavati red reakcije, odnosno potrebno je imati niz integriranih jednadžbi pomoću kojih se isprobava red reakcije.

Red reakcije	Diferencijalni oblik jednadžbe	Integralni oblik jednadžbe
0.	$\frac{dx}{dt} = k$	$k = \frac{x}{t} \quad t_{1/2} = \frac{a}{2k}$
1/2.	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{1/2}$	$k = \frac{2}{t} \left[a^{1/2} - (a-x)^{1/2} \right]$
1.	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$
	(A → reakcijski produkti)	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
3/2.	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{3/2}$	$k = \frac{2}{t} \left[\frac{1}{(a-x)^{1/2}} - \frac{1}{a^{1/2}} \right]$
2.	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$	$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$ (simetrične)
	(2A → reakcijski produkti)	$t_{1/2} = \frac{1}{ka}$

Red	Diferencijalni oblik	Integralni oblik
reakcije	jednadžbe	jednadžbe

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad k = \frac{1}{t(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} \text{ (asim.)}$$

(A + B → reakcijski produkti)

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad k = \frac{1}{t(b-2a)} \ln \frac{a(b-2x)}{b(a-x)}$$

(A+2B → reakcijski produkti)

$$\frac{dx}{dt} = kx(a-x) \quad k = \frac{1}{t(a+x_0)} \ln \frac{a(x_0+x)}{x_0(a-x)}$$

3.
$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3 \quad k = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]$$

(3A → reakcijski produkti)

$$\frac{dx}{dt} = k(a-2x)^2(b-x)$$

(2A+B → reakcijski produkti)

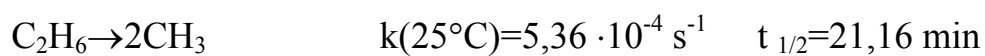
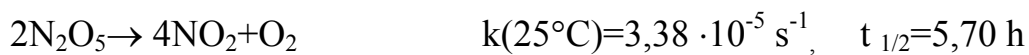
$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)(c-x)$$

(A+B+C → reakcijski produkti)

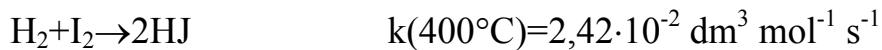
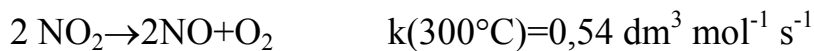
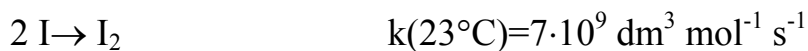
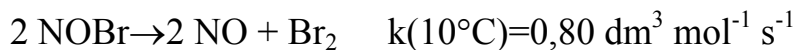
Primjeri reakcija:

Reakcije 0. reda ne ovisi o koncentraciji reaktanta, $v=k \cdot x/t$. To su najčešće heterogene reakcije, npr. katalitički raspad fosfina PH_3 na vrućem wolframu pri visokim tlakovima.

Reakcije 1. reda:

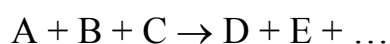


Reakcije 2. reda:



Metoda probanja je istovremeni način određivanja konstante brzine i reda reakcije. Nekad je to bila vrlo spora metoda no danas se uz pomoć računala vrlo brzo dolazi do traženih veličina, k i $t_{1/2}$!

2. eksperimentalna metoda, predložio ju je Wilchem Ostwald kao univerzalnu metodu određivanja reda reakcije, poznata je kao metoda izolacije pri čemu se sukcesivno jedan za drugim određuje utjecaj reaktanta na brzinu i red reakcije.



$$\frac{dc}{dt} = k(a-x)^{n_1} \cdot (b-x)^{n_2} \cdot (c-x)^{n_3}$$

gdje su a, b, c- početne koncentracije reaktanata A,B,C

Treba odrediti eksponente, n_1, n_2, n_3 te ih zbrojiti da bismo došli do reda

reakcije : r.r.= $n_1+n_2+n_3$

Primjer određivanja konstante brzine reakcije metodom razrjeđenja je reakcija inverzije saharoze, saharozu otopimo u velikom suvišku vode.

u 1. pokusu će biti mjerodavna samo saharoza, a vode će biti jako puno tako pa se njezina koncentracija neće mijenjati

$$\frac{dc}{dt} = k(a-x)^{n_1} \cdot b^{n_2} \cdot c^{n_3} = k'(a-x)^{n_1} \Rightarrow n_1$$

b, c, n_2 i n_3 su sve konstante i dobijemo n_1 !

u 2. pokusu napravimo takvu smjesu reaktanata da su A i C u velikom suvišku, a B je mjerodavan reaktant

$$\frac{dc}{dt} = k \cdot a^{n_1} (b-x)^{n_2} \cdot c^{n_3} = k'(b-x)^{n_2} \Rightarrow n_2$$

u 3. pokusu A i B u suvišku , mjerodavan C

$$\frac{dc}{dt} = k \cdot a^{n_1} \cdot b^{n_2} (c-x)^{n_3} = k'(c-x)^{n_3} \Rightarrow n_3$$

$$n_1+n_2+n_3 = \text{r. r.}$$

U prvom smo pokusu izolirali utjecaj tvari A, u drugom utjecaj tvari B i u trećem utjecaj tvari C- metoda izolacije! No ipak u ovom konkretnom primjeru

vidi se da se radi o tri pokusa, dakle metoda koja vremenski dugo traje pa se izbjegava!

Kinetički mehanizam kemijskih reakcija

Poznavajući k i red reakcije ne znači da se zna sve o kinetičkoj shemi neke reakcije! Brzina i red reakcije nisu jedine veličine koje treba i koje je dovoljno poznavati u kemijskoj kinetici. Red reakcije nije povezan sa stehiometrijskom jednadžbom već ga moramo eksperimentalno odrediti i vidjeli smo kako se to radi. Ne možemo znati da li je reakcija jednostavna ili složena. Da bismo mogli utjecati na kemijsku reakciju, moramo znati što se događa, odnosno moramo znati kinetički mehanizam reakcije. Mnoge reakcije se sastoje od niza elementarnih reakcija, od kojih svaka uključuje samo mali broj molekula ili iona.

Tipična elementarna reakcija je :
$$\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$$

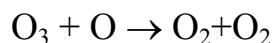
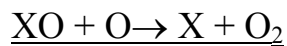
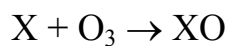
(U kemijskoj jednadžbi elementarne reakcije ne specificiramo faze čestica!)

Ova jednadžba označava da H atom napada Br₂ molekulu stvarajući HBr molekulu i Br atom. Većina reakcija su ipak složene reakcije kojima treba odrediti sve elementarne reakcije. Elementarne reakcije su one kod kojih se ne može napisati ništa drugo od sudara molekula.

Postulat: Ako je reakcija elementarni bimolekularni proces, onda ima kinetiku 2. reda, ali ako je reakcija kinetički drugog reda, onda reakcija može biti

kompleksna! Tako je reakcija $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$ dugo vremena smatrana kao elementarna bimolekularna reakcija, a zapravo se radi o vrlo složenoj reakciji koja se sastoji od nekoliko elementarnih reakcija, a svakoj od njih se može pripisati neka molekularnost! Dakle treba pronaći kinetički mehanizam reakcije, a svakoj elementarnoj reakciji treba odrediti molekularnost.

Primjer: Reakcija raspada ozona u plinskoj fazi: $2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$. Ova je reakcija kompleksna vrlo nepovoljna, i katalizirana sintetičkim proizvodima, pri čemu katalizatori mogu biti $\text{X}=\text{H}, \text{OH}, \text{NO}$ ili Cl . Događa se sljedeće:

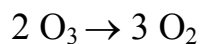


Cl atomi nastaju fotolizom CH_3Cl , koji je nusprodukt reakcije Cl^- iona i raspada vegetacije u oceanima, NO nastaje u stratosferi reakcijom između ekscitiranog kisika i NO_2 koji se stvara u troposferi, hidroksil radikal kao i metil radikal jest produkt reakcije ekscitiranog kisika i metana, koji je nus produkt mnogih prirodnih industrijskih procesa. Fotokemijske reakcije tzv. CHAPMANovog modela uzimaju u obzir apsorpciju značajnih količina sunčevog ultravioetnog zračenja u stratosferi. Površina Zemlje izložena je niskoj energiji zračenja, koje ne uništava biološke vrste. Ipak neka zagađivala mogu smanjiti koncentraciju ozona u stratosferi, npr. klor-fluor ugljikovodici CFC koji se koriste kao pogonski plinovi za raspršivanje ili kao sredstava za hlađenje. Kad molekula

klorfluor ugljikovodika dospije, difundira u stratosferu, ona se fotolizira pomoću ultraljubičastog zračenja:

$\text{CF}_2\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow \text{CF}_2\text{Cl} + \underline{\text{Cl}}$ pri čemu dakle nastaje klor koji uništava ozon! U posljednjih 30 godina koncentracija ozona je bitno smanjena i ozonski je omotač opasno stanjen što rezultira povećanim ultraljubičastim zračenjem na površini Zemlje. Fiziološke posljedice prolongiranoj izloženosti ultravioletnom zračenju jesu oštećenje DNA, genetske mutacije, razaranje stanica, sunčeve opekline i rak kože. Dakle reakcija raspada ozona je definitivno kompleksna reakcija kojoj moramo odrediti kinetički mehanizam. Ono što se prvo htjelo je bilo da se odredi brzina i red reakcije.

Na prvi pogled red reakcije nema nikakve veze sa stehiometrijskom jednačbom

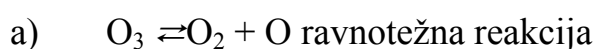


$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k' \cdot \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]} = k'[\text{O}_3]^2 \cdot [\text{O}_2]^{-1}$$

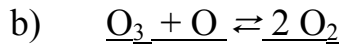
red reakcije=2+(-1)=1! To je dobiveno mjerenjem!

Mislilo se naime da je to bimolekularna ili čak monomolekularna reakcija, međutim ovaj nalaz je doveo je do zaključka da se zaista radi o složenoj reakcija, pa je trebalo otkriti kinetički mehanizam.

Zamišljena je ovakva shema reakcije:



↓taj kisik napada drugu molekulu ozona!



Da bi se utvrdilo da je to tako, trebalo je mjeriti što nije bilo teško!

Reakcija pod a) je ravnotežna reakcija kojoj nije teško definirati konstantu

ravnoteže: $k_1 \cdot [O_3] = k_2 \cdot [O_2] \cdot [O]$

iz čega možemo izračunati kolika je koncentracija elementarnog kisika koji je odgovoran za reakciju b).

$$[O] = \frac{k_1 [O_3]}{k_2 [O_2]} = K \frac{[O_3]}{[O_2]}$$

Za b) reakciju diferencijalna jednačba brzine nestajanja ozona glasi:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_3 \cdot [O][O_3] = k_3 \cdot \frac{k_1 [O_3]^2}{k_2 [O_2]} = k' \frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

Dobili smo ono što se mjerilo, dobilo pokusom! Mjerene su konstante brzina k_1 ,

k_2 , k_3 i utvrđeno je da je njihov produkt jednak $k_3 \cdot \frac{k_1}{k_2} = k'!$ Kad imamo

kinetički mehanizam možemo kontrolirati kemijsku reakciju, tj utjecati na konstante brzine reakcije k_1 , k_2 , k_3 !

Dakle određujemo konstante brzina elementarnih reakcija od kojih se sastoji kinetički mehanizam neke najčešće složene reakcije. Velika većina reakcija su dakle složene reakcije!

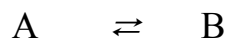
Tipovi složenih reakcija:

1. Povratne reakcije, one koje vode do neke ravnoteže,
2. Paralelne reakcije, od istih reaktanata nastaju različiti produkti,
3. Slijedne reakcije (uzastopne, konsekutivne), koje slijede jedna iza druge.

1. Kinetika povratnih reakcija

Povratne reakcije su one koje vode ravnotežnom stanju i naizgled jednostavne!

No u kinetici je gotovo uvijek sve komplicirano pa se vrlo često moraju uvoditi pojednostavljenja. Zamislimo povratnu reakciju sljedećeg oblika i pretpostavimo da su obje reakcije s lijeva na desno i s desna na lijevo reakcije 1. reda (do čega se dolazi eksperimentalnim putem!)



$$t=0 \quad a/\text{mol} \quad 0$$

$$t=t \quad (a-x)/\text{mol} \quad x/\text{mol}$$

$$-\frac{d(a-x)}{dt} \equiv \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}x$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1a - k_1x - k_{-1}x$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K \quad \text{odnos konstanti brzina dan je ravnotežnom konstantom!}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{K} [K \cdot a - K \cdot x - x]$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{K} [K \cdot a - x(K + 1)]$$

Brzina reakcije ovisi o konstanti k_1 i ravnotežnoj konstanti K , naravno i o koncentraciji!

Diferencijalnu jednadžbu trebamo prirediti za integraciju i integrirati!

$$\frac{dx}{K \cdot a - x(K + 1)} = \frac{k_1}{K} dt \quad / \int \quad \text{metoda supstitucije}$$

$$-\frac{1}{K + 1} \ln[K \cdot a - x(K + 1)] = \frac{k_1}{K} t + C$$

$$\text{Za početne uvjete } t=0 \text{ i } x=0 \Rightarrow C = -\frac{1}{K + 1} \ln K \cdot a$$

$$-\frac{1}{K + 1} \ln[K \cdot a - x(K + 1)] = \frac{k_1}{K} t - \frac{1}{K + 1} \ln K \cdot a$$

$$\frac{1}{K + 1} \ln \frac{K \cdot a}{K \cdot a - x(K + 1)} = \frac{k_1}{K} t \quad / \cdot \frac{K}{t}$$

$$k_1 = \frac{K}{t(K + 1)} \ln \frac{K \cdot a}{K \cdot a - x(K + 1)}$$

Ako znamo k_1 lako je dobiti k_{-1} !

$$k_{-1} = \frac{k_1}{K} = \frac{1}{t(K + 1)} \ln \frac{K \cdot a}{K \cdot a - x(K + 1)}$$

Do ovih smo izraza lako došli uz pretpostavku da su reakcije s lijeva na desno i s desna na lijevo reakcije 1. reda!

Primjer povratne reakcije 1. reda:

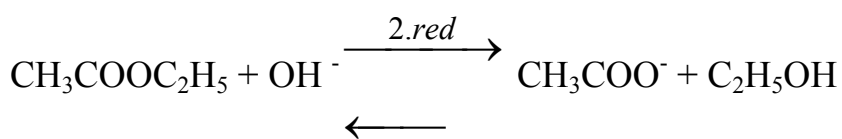
Hidroliza estera u kiseljoj i neutralnoj sredini, reakcija u desno



Povratna reakcija je esterifikacija octene kiseline



Ova reakcija u suvišku vode i alkohola prividno teče kao monomolekularna reakcija. U alkalnoj sredini ta ista reakcija je s lijeva na desno reakcija 2. reda jer su promjenjeni uvjeti!

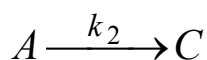
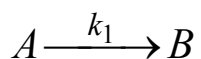


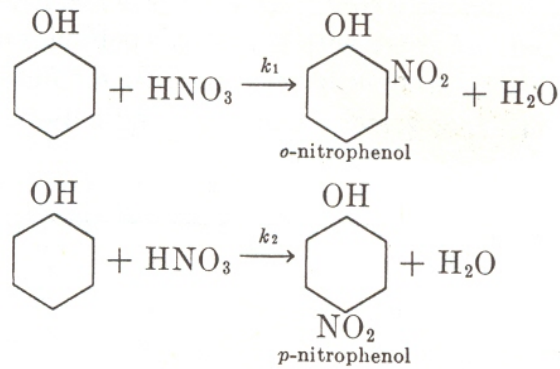
Za povratne reakcije 2. reda kinetičke relacije su nešto kompliciranije.

2. Kinetika paralelnih reakcija

Vrsta reakcija kod kojih iz jednog reaktanta istovremeno (paralelno) nastaju dvije grupe produkata. Klasičan primjer paralelne reakcije je reakcija nitriranja benzojeve kiseline ili fenola u prisustvu sulfatne kiseline pri čemu nastaju orto- i para-izomeri čije koncentracije odgovaraju omjeru konstanta brzina reakcija. Kako se reakcija provodi u suvišku dušične kiseline, ove paralelne reakcije teku prema jednadžbi 1. reda!

Shema:





Sl. 57. Nitriranje fenola, primjer paralelne reakcije

Brzina nastajanja produkata (nastaju dva produkta, ali su brzine različite):

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2(a - x)$$

Dakle pretpostavili smo da su obje reakcije 1. reda ili smo mjerenjem utvrdili da su 1. reda.

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2(a - x) = (k_1 + k_2)(a - x)$$

Konstante brzina k_1 i k_2 zbrajamo jer reakcije idu istovremeno!

$$\frac{dx}{a - x} = (k_1 + k_2)dt \quad / \int$$

$$\ln \frac{a}{a - x} = (k_1 + k_2)t$$

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}$$

Imamo sumu konstanti, ne znamo kolika je k_1 , kolika je k_2 . Produkti *o*- i *p*-nastaju stalno u istom omjeru u bilo kojem vremenu, samo se mijenja količina

(nastaje više jednog nego drugog produkta) pa je omjer njihovih koncentracija proporcionalan odnosu brzina,

$$\frac{c_{para}}{c_{orto}} = \frac{k_2(a-x)}{k_1(a-x)} = \frac{k_2}{k_1} = P$$

$$\text{npr: } P = \frac{6}{4} = \frac{k_2(a-x)}{k_1(a-x)} \quad \text{pa je } k_2 = k_1P$$

$$k_1 + Pk_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

$$k_1(1+P) = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

$$k_1 = \frac{1}{(1+P)t} \ln \frac{a}{a-x}$$

$$k_2 = \frac{P}{(1+P)t} \ln \frac{a}{a-x}$$

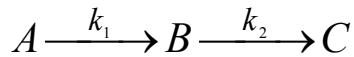
Ako je jedna od reakcija koje se događaju paralelno npr. 2. reda:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^2 + k_2(a-x) \quad \text{tada je numerički to složenije za riješiti!}$$

Paralelne reakcije nisu česte, ali se ipak događaju!

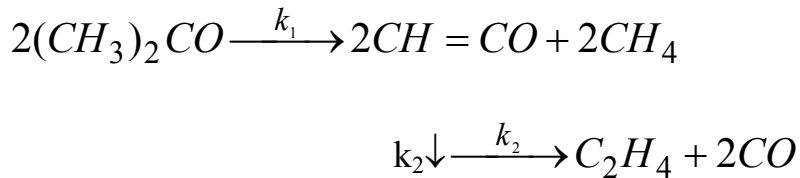
3. Slijedne reakcije

Najčešći tip složenih reakcija i s najviše varijacija, sastoje se od najmanje 2 procesa koji slijede jedan za drugim, a do konačnog produkta dolazi se preko međuprodukta!



Primjeri slijednih reakcija:

Piroliza acetona:

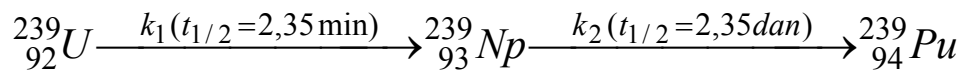


gdje su metan i ugljični monoksid dodatni produkti

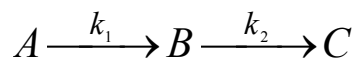
Radioaktivni

raspad

urana:



Definirajmo na temelju opće sheme kemijsku kinetiku. Pretpostavimo da su reakcije koje slijede jedna za drugom reakcije 1. reda, što i jest slučaj za navedene primjere.



t=0

a

t

c_A

c_B

c_C

Bilanca koncentracija: $a = c_A + c_B + c_C$

Ovisno o vremenu c_A , c_B i c_C su različite, u početku imamo najviše c_A , a pretkraj procesa c_C pa je potrebno odrediti njihove koncentracije tvari u vremenu t

1.korak:

Brzina pretvorbe tvari A određena je normalnom jednađžbom prvog

$$\text{reda: } -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A, \quad \frac{dc_A}{c_A} = -k_1 dt \quad / \int$$

$$\int_a^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = - \int_{t=0}^t k_1 dt$$

$$\ln \frac{c_A}{a} = -k_1 t \quad \rightarrow \quad \underline{c_A = a \cdot e^{-k_1 t}}$$

2. korak: Međuprodukt B nastaje iz reaktanta A, ali se i troši jer nastaje konačni produkt C:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B, \quad \text{uvrstimo } c_A \text{ iz 1. koraka}$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 \cdot a \cdot e^{-k_1 t} - k_2 \cdot c_B$$

$$\frac{dc_B}{dt} + k_2 c_B = k_1 \cdot a \cdot e^{-k_1 t}$$

Integracijom ove jednađžbe s obzirom na granice (za $t=0$, $c_A=a$) dobivamo da je

$$c_B = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Koncentracija međuprodukta ovisi o početnoj koncentraciji a, ali i o obje konstante brzina k_1 i k_2 !

3. korak: određivanje koncentracije produkta C

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B \quad \text{Može se uvrstiti } c_B \text{ iz prethodne jednačbe, ali to je onda}$$

komplikirano za rješavanje, bolje je uvrstiti c_C iz bilančne jednačbe!

$$c_C = a - c_A - c_B$$

$$\frac{dc_C}{dt} = \frac{d(a - c_A - c_B)}{dt} = k_2 c_B c_C = a - a \cdot e^{-k_1 t} - \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$c_C = a \left(1 - e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right)$$

$$c_C = a \left[1 - e^{-k_1 t} \left(1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right]$$

=====

$$\square = \frac{k_2 - k_1 + k_1}{k_2 - k_1}$$

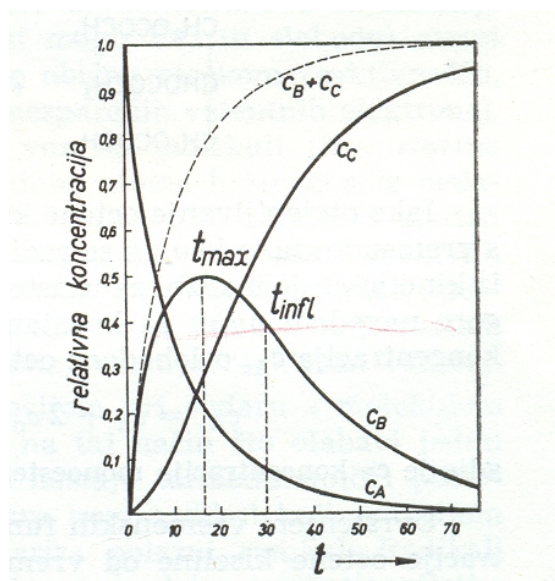
$$c_C = a \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right]$$

$$c_C = a \left[1 - \frac{1}{k_2 - k_1} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right] \quad \text{sigmuida}$$

(razvučena sinusoida)

Izraz za koncentraciju tvari C u ovisnosti o vremenu.

Ovisnost koncentracije o vremenu za sve tri tvari može se prikazati grafički!



Sl. 57. Koncentracijski profili (relativna koncentracija) slijednih reakcija, slučaj kada je $k_1 > k_2$!

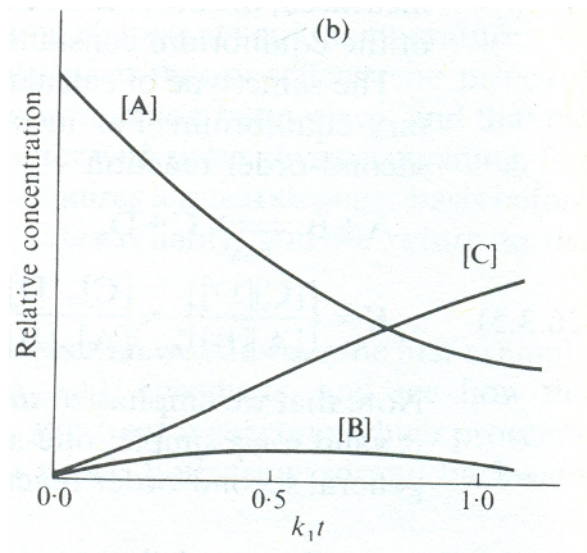
Slika prikazuje slučaj slijedne reakcije kada je $k_1 > k_2$. U početku je početna koncentracija reaktanta A velika pa c_B raste, a još se ne stvara produkt C, krivulja raste do nekog maksimuma, a onda slijedi pad jer počne prevladavati druga reakcija za koju je odgovorna konstanta brzine k_2 ! Koncentracija međuprodukta B postiže maksimum u onom trenutku kad je brzina njegova stvaranja jednaka brzini njegova raspadanja, tj. kad je: $dc_B/dt=0$!

Dakle izraz za koncentraciju c_B : $c_B = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$ treba izderivirati i

izjednačiti s 0 da se dobije vrijeme postizanja maksimalne koncentracije B!

$$t_{maks.c_B} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \text{ i ono ovisi samo o konstantama brzina } k_1 \text{ i } k_2!$$

U slučaju kada je $k_1 < k_2$ relativno sporo nastaje međuprodukt, a sva količina međuprodukta odmah izreagira u konačni produkt C, dakle međuprodukt se neće nakupljati već će biti permanentno mali (sl. 58.).



Sl. 58. Krivulja s razvučenim maksimumom za međuprodukt, $k_1 \ll k_2$!

Dakle visina maksimuma koji naznačuje maksimalnu koncentraciju međuprodukta ovisi o omjeru konstanta brzine ta dva procesa ili reakcije!

U 1. slučaju, kada je $k_1 > k_2$, koncentracija međuprodukta se povećava, k_2 je spori proces pa o njemu ovisi ukupna brzina reakcije!

U 2. slučaju, kada je $k_1 < k_2$, ukupna brzina reakcije ovisi o sporijem procesu, a to je k_1 !

U oba slučaja mjerodavna je sporija reakcija. Prema tome najsporija reakcija tzv. **usko grlo procesa** (engl. "rate determining stape", "rate determining process") definira ukupnu brzinu procesa neke slijedne reakcije!

Matematički opis navedenih situacija odnosa brzina k_1 i k_2 .

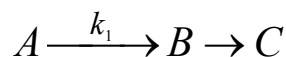
$$c_C = a \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right]$$

iz koje se može analizirati koja je reakcija usko grlo procesa!

a) $k_2 \gg k_1 \Rightarrow e^{-k_2 t} \ll e^{-k_1 t} \Rightarrow$

$$c_C = a \left[1 - \frac{1}{k_2} \cdot k_2 \cdot e^{-k_1 t} \right] = a(1 - e^{-k_1 t})$$

$$c_C = f(k_1) !!!$$



b) $k_2 \ll k_1 \Rightarrow e^{-k_2 t} \gg e^{-k_1 t}$

$$c_C = a \left[1 - \frac{1}{-k_1} \cdot (-k_1) \cdot e^{-k_2 t} \right] = a(1 - e^{-k_2 t})$$

$$c_C = f(k_2) !!!$$

Usko grlo procesa jest $A \rightarrow B \xrightarrow{k_2} C!$

Usko grlo procesa jest izuzetno važan pojam jer na njega, tj. na reakciju koja jest usko grlo procesa možemo utjecati, ili pak moramo uvesti neko usko grlo procesa u slučaju kada je reakcija jako brza pa postoji velika vjerojatnost da dođe do eksplozije, što naravno ne želimo!

Velika većina reakcija, skoro 2/3 reakcija u praksi pripada slijednim reakcijama, a kad to nisu još reakcije 1. reda teško je računati čak uz pomoć kompjutora!

Zato se vrlo često uvode pojednostavljenja. Jedno od takvih pojednostavljenja dolazi u drugom našem slučaju kad je $k_2 > k_1$ npr. 3-5 puta (sl. 58.)

Međuprodukt se vrlo brzo raspada u produkt pa je njegova koncentracija niska, i u jednom velikom području vremena (ne na početku i ne na kraju) praktički se ne mijenja i zapravo je konstantna. To se stanje u kojem je $dc_B/dt \cong 0$ zove stacionarno stanje i ono nam znatno pojednostavljuje situaciju!

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1c_A - k_2c_B = 0$$

Umjesto diferencijalne sada imamo algebarsku jednadžbu!

$$k_1c_A = k_2c_B \quad c_B = \frac{k_1}{k_2}c_A$$

Za slučaj stacionarnog stanja:

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2c_B = k_2 \frac{k_1}{k_2}c_A = k_1c_A$$

Dakle kad je $k_2 > k_1$ i kad se uspostavi stacionarno stanje procesa, što se tiče međuprodukta, brzina nastajanja produkta ovisi samo o konstanti k_1 i naravno koncentraciji!

Uopće ne trebamo računati koncentraciju međuprodukta, iz koncentracije reaktanta odmah dobijemo koncentraciju produkta kad je $k_2 \gg k_1$! To je vrlo često pojednostavljenje u analizi kemijske kinetike. Brzine mnogih slijednih

reakcija nastoje se voditi tako da se uspostavi stacionarno stanje, pa je onda relativno lako analizirati kinetiku!

Stacionarno stanje



dva procesa jednaka po

iznosu, ali idu u istom smjeru

Ravnotežno stanje

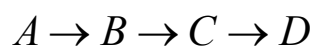


dva procesa jednaka po

iznosu ali idu jedan nasuprot drugom

Kinetika lančanih reakcija

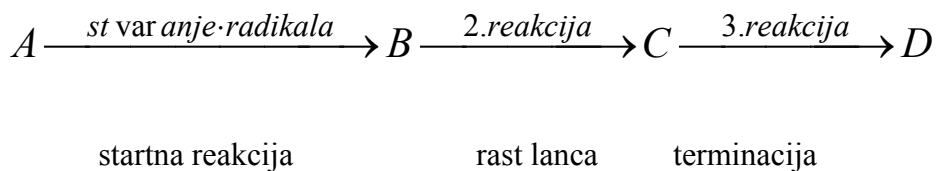
Lančane reakcije podvrsta su slijednih reakcija gdje imamo najmanje tri reakcije u nizu i sve su one kemijske reakcije. Svaka od tih reakcija može utjecati na ukupnu brzinu, a osim toga unaprijed već znamo gdje se može očekivati usko grlo procesa.



Lančane reakcije su dobro studirane, a pojavljuju se u vrlo brzim reakcijama kao što su eksplozije, ili u reakcijama polimerizacije. Lančane se reakcije događaju posredstvom radikala, koji mogu biti ili slobodni atomi ili atomne grupe! Slobodni radikali karakteristični su po svojoj visokoj aktivnosti jer imaju jedan ili više nesparenih valentnih elektrona. Oni nastaju najčešće razaranjem kovalentne veze u molekuli, tzv. startnom reakcijom. Razaranje kovalentne veze zahtijeva znatan utrošak energije (200-400 i više kJ mol^{-1}), što je veza jača treba

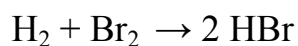
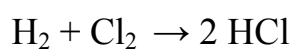
više energije uložiti za njezino kidanje, ali time nastaje reaktivniji radikal! Radikal svojom slobodnom valencijom napada neku drugu molekulu, dolazi do pregrupacije elektrona, nastaje termodinamički postojaniji reakcijski produkt uz istovremeno stvaranje novog radikala.

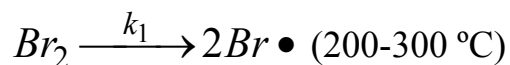
Dakle u prvoj reakciji u reakcijskom sustavu moramo kreirati radikale, a onda dalje slijedi reakcija vrlo brzo.



Startna reakcija je reakcija u kojoj se kreiraju radikali tako što se kida kovalentna veza neke od molekule reaktanta. Radikale možemo kreirati termički, fotokemijski (doziramo energiju točno određene količine), ili dodavanjem treće komponente, inicijatora, tvari koja se spontano raspada u radikale.

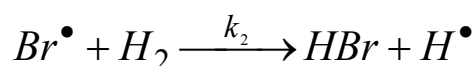
Primjer: Reakcija stvaranja klorovodične ili bromovodične kiseline (Nernst, 1917.) teče kao lančana reakcija:



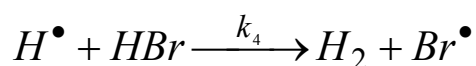
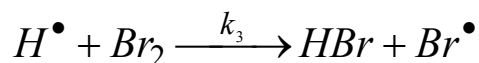


Treba uložiti dosta energije (energetski zahtjevno), npr. zagrijavanjem, no nije u potpunosti kontrolirano pa takva startna reakcija za klor nije najzgodnija već se stvaranje radikal postiže apsorpcijom određenog kvanta energije). Kreiranjem radikala uložili smo energiju u sustav koja je u radikalima koji su energetski moćni, tj. aktivni i oni su nosači lanca.

a) lančana reakcija-reakcijski ciklus



Nastaje vodikov radikal koji je također jako reaktivan, malo manje od Br



H• može napasti i HBr pa imamo ponovno generiranje radikala od kojih smo počeli. Taj sklop od 3 reakcije zovemo **reakcijski ciklus**. Kod lančane reakcije klora za razbijanje molekule klora trebamo uložiti oko 300 kJ mol^{-1} energije dok za reakciju $Cl \bullet + H_2 \xrightarrow{k_2} HCl + H \bullet$ treba 10 puta manje (oko 30 kJ mol^{-1}) energije). Reakcijski se ciklus mnogo puta ponavlja, ako imamo 100 ciklusa onda se dogodilo 300 reakcija. Te su reakcije vrlo brze i očito nisu usko grlo

procesa. Nakon 100-tog ciklusa radikali ipak izgube na energiji, ne reagiraju više s drugim molekulama već međusobno te dolazi do završne reakcije.

b) Završna reakcija, reakcija prekida ili reakcija terminacije



Nakon dugog trošenja u reakcijskim ciklusima radikali se nastoje povezati u neaktivnu molekulu. To se obično događa uz stijenke reaktora, toplina koja se oslobađa prilikom njihovog vezanja u neaktivne molekule odvede se na stijenke reaktora pa se molekule npr. broma, klora ne mogu raspasti na reaktivne radikale Br^\bullet .

Reakcijski produkt ove lančane reakcije je HBr.



Zanima nas kojom brzinom nastaje taj produkt!

Porast koncentracije HBr s vremenom (HBr nastaje u reakcijskom lancu, a ne u startnoj reakciji) jednak je:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2[Br^\bullet] \cdot [H_2] + k_3[H^\bullet] \cdot [Br_2] - k_4[H^\bullet] \cdot [HBr]$$

Moramo odrediti koncentracije $[Br^\bullet]$ i $[H^\bullet]$!

Koncentracija $[Br^\bullet]$ dana je startnom reakcijom:

$$K = \frac{[Br \bullet]^2}{[Br_2]}$$

Koncentraciju $[H \bullet]$ radikala možemo odrediti iz tri reakcije pod b) (reakcije u reakcijskom ciklusu)



$$[H \bullet] = \frac{k_2[Br \bullet] \cdot [H_2]}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]}$$

i

$$[Br \bullet] = \sqrt{K \cdot [Br_2]}$$

Te izraze za koncentraciju radikala treba uvrstiti u kinetičku diferencijalnu jednažbu!

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2k_3 \cdot \sqrt{K \cdot [Br_2]} \cdot [Br_2]^{3/2}}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]}$$

Ta je jednažba u skladu s jednažbom koju su M. Bodenstein i S. C. Lind (1906) empirijski izveli iz eksperimentalnih podataka u obliku:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k \cdot [H_2] \sqrt{[Br_2]}}{k' + [HBr]/[Br_2]}$$

gdje su $k = \frac{2k_2k_3\sqrt{K}}{k_4}$ i $k' = \frac{k_3}{k_4}$.

Dakle reakcija stvaranja HBr ili HCl uopće nije jednostavna, polazimo od startne reakcije preko niza reakcijskih ciklusa do završne reakcije terminacije, gašenja radikala. Reakcije s lančanim mehanizmom vrlo su raširene, te se može tvrditi da one pretežu u plinskoj fazi. Vrlo često javlja se taj mehanizam i u fotokemijskim reakcijama.

Pojam dužine lanca

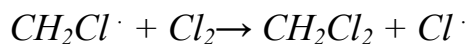
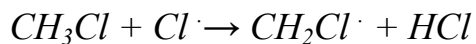
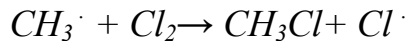
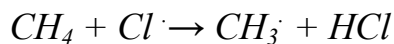
Pod dužinom lanca podrazumijeva se prosječan broj reakcijskih ciklusa prouzročenih jednim primarno nastalim radikalom. Ona je naravno veća što je radikal reaktivniji, tj. bogatiji energijom. Dužina lanca može se eksperimentalno odrediti kao omjer ukupne brzine reakcije prema produktu brzine stvaranja primarnih radikala i broja molekula one tvari koje porast koncentracije s vremenom definira ukupnu brzinu reakcije. U slučaju stvaranja HCl dužina lanca iznosi 70-100, a računa se preko izraza:

$$\text{dužina lanca} = \frac{dc_{HCl} / dt}{2(dc_{Cl\cdot} / dt)_{stvaranje}} \cong 70 - 100$$

Lančane reakcije dijele se u dvije glavne skupine:

1. lančane reakcije s nerazgranutim lancem, iz jednog radikala nastaje samo jedan radikal, niti se povećava niti se smanjuje broj radikala

Primjer kloriranje metana:

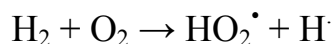


2. lančane reakcije s razgranatim lancem, iz jednog radikala nastaje više radikala pa su to znatno kompliciranije reakcije. Otkrio ih je teoretski i eksperimentalno istraživao N.N. Semjonov 1926. sa suradnicima. Diješe se na:

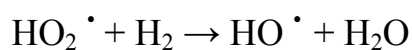
- a) reakcije s neprekidnim grananjem
- b) reakcije s rijetko razgranatim lancem
- c) reakcije s degeneriranim razgranatim lancem

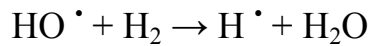
a) Reakcije s neprekidnim grananjem karakteristične su po grananju lanca u svakom ciklusu i to su najopasnije reakcije.

Primjer: oksidacija vodika pri niskim tlakovima i temperaturi od oko 500 C (reakcija plina praskavca):

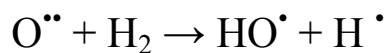
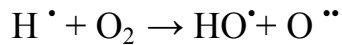


HO₂· reagira po nerazgranutom principu:





H[•] reagira drukčije (tipičnom reakcijom s razgranatim lancem) pri čemu nastaje još reaktivniji kisikov radikal:



Taj radikal reagira geometrijskom progresijom, enormno brzo- eksplozivno! Od 1 nastaju 2, od 2 nastaju 4 radikala itd...sve su to plinovi čiji se broj povećava i dolazi do eksplozije.

b) Rijetko razgranati lanac, do grananja dolazi samo u nekim ciklusima, npr. u svakom 3-4 ciklusu nastaju 2 radikala.

Primjer: oksidacija kisika ali pri visokim tlakovima pri čemu nastaje peroksid

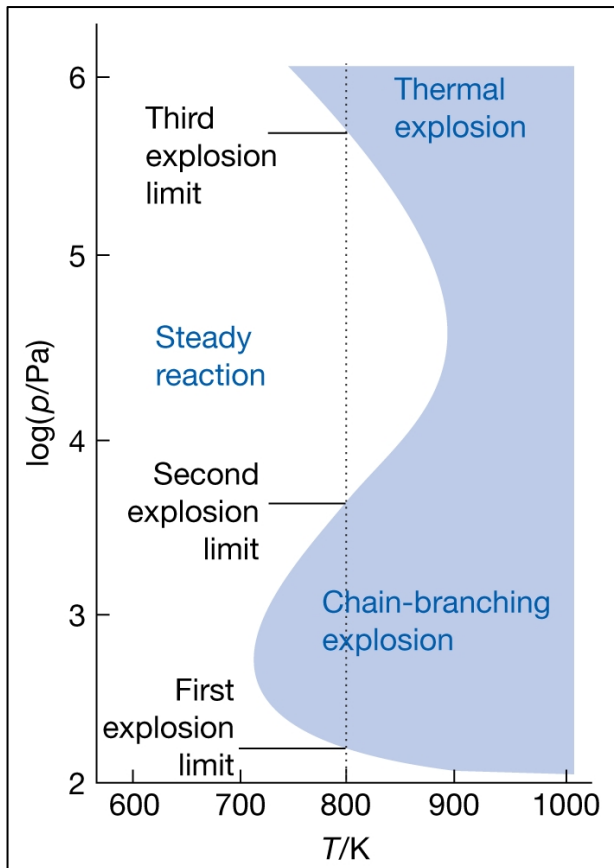
c) Degenerirani razgranati lanac, s napredovanjem ciklusa sve se više smanjuje broj radikala, a do toga smanjenja dolazi jer radikali reagiraju s nečistoćama ili dolazi do tro- sudara. To je zanimljivo jer mi dodajemo nešto što će usporiti reakciju, tj. degenerirati je.

Karakteristika razgranatih lančanih reakcija u plinskoj fazi je postojanje određene granice tlaka koje odjeljuje područje sporih reakcija od područja vrlo brzih reakcija koje teku često eksplozivno! Ta je granica osobito oštra kod reakcija s razgranatim lancem, gdje je često dovoljno samo neznatno povišenje tlaka da se reakcijska smjesa u djeliću sekunde dovede do eksplozije. Granični tlak, prirodno, ovisi o apsolutnoj temperaturi kao i o veličini posude i kvaliteti

stijenka. Temperatura ispod koje pri određenom tlaku eksplozija nije moguća zove se kritična temperatura i ovisi o karakteru reakcijske smjese. Start nema u tim reakcijama značenja, jer u slučaju da se sustav nalazi na prikladnoj temperaturi i pri prikladnom tlaku, dovoljan je samo jedan jedini primarni radikal da se reakcija pokrene poput lavine.

Ovisnost graničnog tlaka o veličini posude i strukturi stijenka prouzrokovana je time što slobodni radikali pretežno nestaju deaktiviranjem na stijenkama posude. Pri nižim tlakovima gdje je srednji život radikala razmjerno dugačak oni pretežno dolaze na stijenkama prije nego što mogu dalje reagirati, pa se grananje lanca u potpunosti kompenzira reakcijama prekinutim na stijenci.

Povišenjem tlaka iznad određene granice srednji život radikala skraćuje se u tolikoj mjeri da se brzina grananja više ne kompenzira deaktiviranjem na stijenci, pa dolazi do brze reakcije.



Sl. 59. Prikaz granica eksplozija reakcije $\text{H}_2 + \text{O}_2$, osjenčano područje predstavlja eksplozije uzrokovane grananjem lanca (chain-branching), odnosno termički uzrokovane eksplozije (thermal explosion)

Reakcije polimerizacije

Posebna vrsta lančanih reakcija su reakcije polimerizacije kojima nastaju makromolekulne tvari - polimeri. Njihov se mehanizam ne razlikuje bitno od općih lančanih reakcija (startne reakcije, reakcijskog lanca-lančane reakcije i prekidne reakcije terminacije) i koje su vrlo osjetljive na utjecaj inhibitora te u pravilu teku preko slobodnih radikala. Međutim reakcije polimerizacije se razlikuju od običnih lančanih reakcija po tome što se tijekom reakcijskog ciklusa

prvobitni radikal ne regenerira, već nastaje radikal veće molekularne mase.

Polimeri u pravilu nastaju na dva načina:

- a) Kondenzacijskom polimerizacijom. Riječ je o stupnjevitom polimerizaciji koja se odvija reakcijom kondenzacije, u kojoj se u svakom koraku oslobađa mala molekula (obično H₂O).

Kondenzacijskom polimerizacijom nastaju poliamidi, npr nylon-66.



Slično nastaju poliesteri i poliuretani. Iz jednog monomera nastaje dimer, trimer itd.

- b) Adicijska polimerizacija (lančana polimerizacija)

Lančana se polimerizacija događa adicijom monomera rastućem polimeru, često radikalnim lančanim procesom. To rezultira brzim rastom individualnog polimernog lanca za svaki aktivirani monomer. Polimeri se češće dobivaju adicijom pri čemu dakle radikali napadaju dvostruku vezu i adiraju se.

Primjeri adicijske polimerizacije:

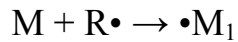
Polimerizacija etena, metilmetakrilata, stirena.

Adicijska se polimerizacija sastoji od najmanje tri reakcije :

1. startne reakcije (inicijacija, aktiviranje)
2. propagacije- porast lanca
3. prekidne reakcije –terminacije

Startna reakcija

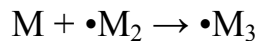
Može se izazvati fotokemijski ili pak dodavanjem inicijatora.



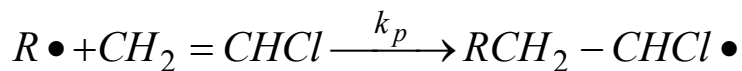
gdje su I-inicijator, $R\cdot$ - radikalni oblik inicijatora, $\cdot M_1$ - monomerni radikal.

Reakcija propagacije

Radikal sada napada monomere koje želimo polimerizirati.

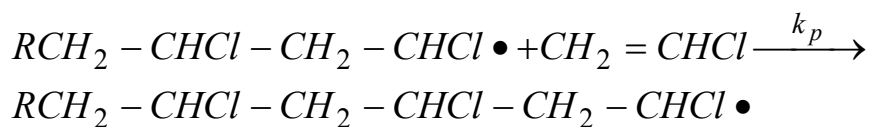
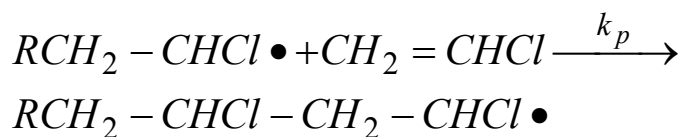


Konkretan primjer:



vinilklorid

Radikal napada dvostruku vezu i adira se pri čemu se aktivno radikalno mjesto pomakne na kraj lanca, nastaje novi radikal koji dalje reagira s vinilkloridom dajući još veću molekulu

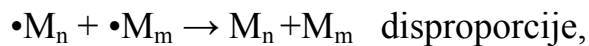
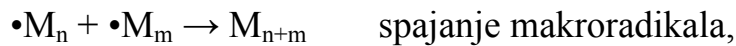


Konstanta brzine k_p je ista, a lanac postaje sve dulji i dulji, 200-300 monomera pa i na tisuće. Analiza se provodi svako toliko vremena, nakon $\frac{1}{2}$, 1, 1 $\frac{1}{2}$ sata. Imamo vrlo velike radikale ali i neizreagirane radikale, to ide tako dugo dok radikalsko mjesto ne izgubi svoju energiju. Tada nastupa treća reakcija.

3. reakcija prekida ili terminacija

Dva radikala reagiraju.

Sasvim općenito i ovisno o uvjetima može doći do



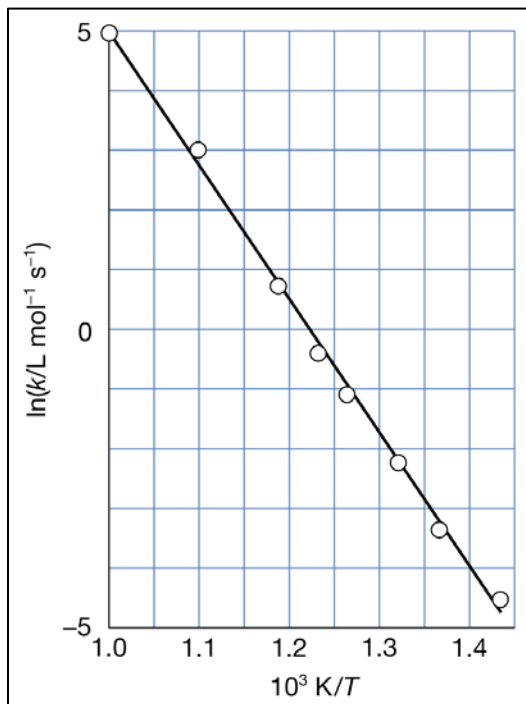
ili pak reakcije: $M + \bullet M_n \rightarrow \bullet M + M_n$ kada neki od radikala može, osim sa monomerom, reagirati i s molekulom otapala, pri čemu nastaje manja molekula, a radikalsko se mjesto pomakne na otapalo. To je reakcija prijenosa aktivnog mjesta koja se nastoji izbjeći.

Teorija brzine reakcije

Ovisnost brzine reakcije o temperaturi

Utjecaj temperature na brzinu reakcije može se ocijeniti iz vrijednosti konstanta brzine reakcije pri različitim temperaturama. Taj je utjecaj obično znatan i konstanta brzine reakcije raste gotovo kod svih reakcija s povećanjem temperature. Povišenjem temperature za 10 °C konstanta brzine reakcije u pravilu se poveća za 2-4 puta, što ovisi prirodi o tvari koje reagiraju. Stoga

mnoge tvari koje su pri sobnoj ili niskoj temperaturi gotovo inertne reagiraju znatnom brzinom ako se dovoljno zagriju! Empirička relacija između brzine reakcije i temperature dobivena je iz dijagrama koji prikazuje ovisnost logaritma konstante brzine reakcije o recipročnoj vrijednosti apsolutne temperature.



Sl . 60. Empirička ovisnost konstante brzine reakcije o temperaturi

Ta je ovisnost linearna i matematički se da izraziti jednadžbom:

$$\ln k = a - \frac{b}{T}$$

Što znače konstante a i b?

Svante Arrhenius krajem 19.st. prvi je pokušao objasniti fizikalno značenje ove jednadžbe. On je tu empirijsku jednadžbu derivirao po temperaturi te primijetio

analogiju s van't Hoffovom jednadžbom ovisnosti konstante kemijske ravnoteže o temperaturi te postavio sljedeću jednadžbu:

$$k = A \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad \text{Arrheniusova jednadžba koja}$$

Arrhenius povezuje konstantu brzine reakcije s recipročnom temperaturom u kojoj je posebno značajna toplina (entalpijska promjena) reakcije, ali i član A. Ta jednadžba ima veliko praktično značenje jer omogućava izračunavanje topline reakcije. Arrhenius je toplini i faktoru A dao i posebna imena:

A je faktor učestalosti sudara ili faktor frekvencije

ΔH predstavlja energiju aktivacije, koju je Arrhenius označio kao E_a

S tim je veličinama *A* i E_a Arrhenius je pokušao protumačiti mehanizam reakcije, dakle to je temeljna jednadžba koja opisuje kako dolazi do reakcije, teorija sudara- sudarom molekula dolazi do kemijske reakcije! Kasnije se brzina kemijske reakcije objasnila teorijom prijelaznog stanja- moderniji pristup (1935).

Arrheniusova teorija sudara

Arrhenius i njegovi sljedbenici razvili su teoriju sudara prema kojoj do kemijske reakcije dolazi zbog sudara. Jednadžba se sastoji od produkta dvaju faktora: ukupnog broja sudara (ali nisu svi sudari uspješni!) i Boltzmannovog eksponencijalnog člana, koji govori o energetskej razini pojedinih čestica. Čestice koje imaju veću energiju, koje su na višoj energetskej razini brojčano su manje, dakle ih ima manje. Kako to da neke čestice imaju visoku energiju, a druge nemaju? Arrhenius je to objasnio kinetičko molekularnom teorijom prema kojoj se čestice pri određenoj temperaturi u određenom sustavu gibaju i sudaraju (uslijed translacijskog gibanja) pri čemu mijenjaju smjer ali i energiju. Ako se čestice sudare pod zgodnim kutom, zgodnim geometrijskim okolnostima, one prime dovoljno energije da pri sudaru reagiraju. Pri takvim sudarima dolazi do preraspodjele energija. Postavlja se pitanje koji je to broj čestica koje su sposobne reagirati, koje imaju dovoljno energije za da reagiraju? To je broj aktivnih molekula. Pogledajmo koja veličina ili koji član u Arrheniusovoj jednadžbi više utječe na konstantu brzine! A jest velik broj, ali dosta konstantan, na njega malo utječe promjena temperature! $e^{-E_a/RT}$ je mnogo osjetljiviji na promjenu temperature!

Primjer: Neka je $E_a \cong 100\,000 \text{ J mol}^{-1}$ i $T = 300 \text{ K}$

$$\underline{e^{-E_a/RT} = e^{-100000/8,314 \cdot 300} = 3,871 \cdot 10^{-18}}$$

ili ako je $T=400$ K

$$\underline{e^{-E_a/RT} = e^{-100000/8,314 \cdot 400} = 8,7 \cdot 10^{-14}}$$

$$\text{Povišenje temperature za 100 K : } \frac{8,7 \cdot 10^{-14}}{3,871 \cdot 10^{-18}} = 2,25 \cdot 10^4$$

Što to znači? Povišenjem temperature sustava (zagrijavanjem) za 100 K, povećao se broj aktivnih molekula za 10^4 puta! Prema tome faktor frekvencije sudara malo se mijenja s povišenjem temperature, ali zato zagrijavanjem povećavamo broj aktivnih molekula pa se reakcija ubrzava, tj. konstanta brzine reakcije se povećava.

Arrheniusova je teorija sudara eksperimentalno provjeravana.

Početakom 20. st. (1908.) Nijemac M. Bodenstein mjerio je A i $e^{-E_a/RT}$ za reakciju raspada jodovodika i bar principijelno dokazao ispravnost Arrheniusove teorije



$$\text{Ako se uzme da je } -\frac{dc_{\text{HJ}}}{dt} = k \cdot c_{\text{HJ}}^2$$

pri 556 K izmjerio je da je $k= 3,52 \cdot 10^{-7} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i $E_a= 184 \text{ 100 J mol}^{-1}$.

Otuda izlazi da je $e^{-E_a/RT} = 5,06 \cdot 10^{-18}$ i $A = k \cdot e^{E_a/RT} = 7,06 \cdot 10^{10}$ mol / s dm³.

Vrijednost konstante brzine htjela se provjeriti računom, tj. teorijom. A možemo izračunati na temelju kinetičko molekularne teorije plinova. Ako je Z broj dvostrukih sudara u jedinici vremenana jedinicu volumena, tada vrijedi relacija: $2 Z/N_A = A c_{HJ}^2$. Faktor 2 se javlja zbog toga što se pri svakom sudaru raspadaju 2 molekule HJ, a Avogadrov broj se javlja za preračunavanje broja sudara na broj molova sudara: $N/c=N_A$

$$\text{Sudar istih molekula} \quad Z_{1,1} = \sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma^2 \cdot v \cdot N^2$$

Sudar različitih molekula:

$$Z_{1,2} = \sqrt{8\pi RT \frac{(M_1 + M_2)}{M_1 M_2}} \cdot \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}\right)^2 \cdot N_1 N_2$$

gje je: σ –efektivni promjer molekule plina, ako je veći mogućnost sudara je veća, v - srednja aritmetička brzina, a N - broj molekula.

Broj Z je zapravo broj A - faktor frekvencija!

$$\text{Za HJ:} \quad \sigma = 3,5 \cdot 10^{-9} \text{ dm, } v = 0,921 \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$v(556 \text{ K}) = 3,04 \cdot 10^4 \text{ cm s}^{-1}$$

$$n = 1 \text{ mol, } M(\text{HJ}) = 0,1279 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$Z \equiv A = \sqrt{2} \cdot \pi \cdot (3,5 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 0,921 \sqrt{\frac{3 \cdot 8,314 \cdot 556}{0,1279}} \cdot (6,023 \cdot 10^{23})^2 =$$

$$= 5,94 \cdot 10^{34} \text{ sudara/s dm}$$

Dakle:

$$k' = A \cdot e^{-E_a/RT} = 5,94 \cdot 10^{34} \cdot 5,06 \cdot 10^{-18} \cong 30 \cdot 10^{16} \text{ sudara / dm}^3 \text{ s}$$

$$k = \frac{k'}{N_A} = \frac{30 \cdot 10^{16}}{6,023 \cdot 10^{23}} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol / dm}^3 \text{ s}$$

$$k_{\text{eksp}} = 3,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol / dm}^3 \text{ s}$$

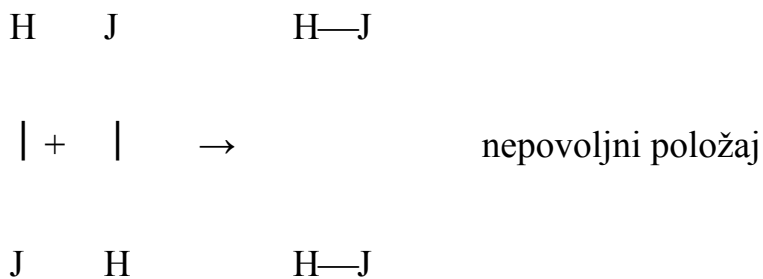
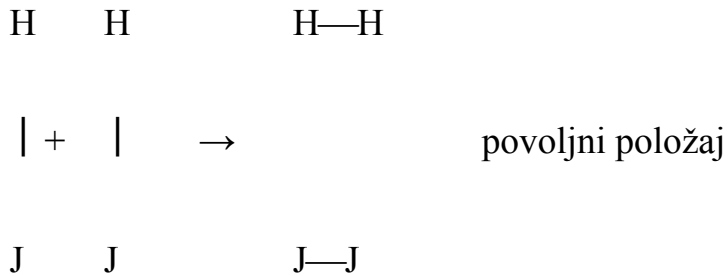
Za jodovodik odnos eksperimentalnog nalaza s teorijom sudara pokazao je dobro i to je bilo jako veliko ohrabrenje toj teoriji. Međutim, za druge reakcije ovakvo se slaganje nije pokazalo (ispalo je igrom slučaja da je izabrana baš reakcija gdje se to tako dobro složilo, eksperiment i teorija!).

Reakcije idu ipak puno sporije i pokazalo se da teorija sudara obilno zakazuje, da se eksperimentom dobiva manja vrijednost konstante brzine reakcije, k za čak 10^5 do 10^8 , odnosno račun teorije brzine daje toliko puta veće brzine. Dakle svi sudari molekula s visokom energijom ne dovode ipak do plodonosnog sudara.

Pojavljaju se 2 škole, jedna koja je pokušala poboljšati Arrheniusovu teoriju sudara, i druga koja postavlja novu teoriju.

Pretpostavilo se i razmišljalo da uspješni sudari ne ovise samo o energetskej razini čestica koje reagiraju već i o položaju čestica, molekula pri sudaru:

Primjer:



Zbog toga se uvodi još jedan faktor u izraz koji definira konstantu brzine reakcije: $k = z \cdot q$, $z \equiv A$, $q \equiv e^{-E_a/RT}$,

z -broj sudara, a q -udio od ukupnog broja molekula koje su aktivirane.

Dakle dolazi se do modificirane jednadžbe

$$k = P \cdot z \cdot q = P \cdot A \cdot e^{-E_a/RT}$$

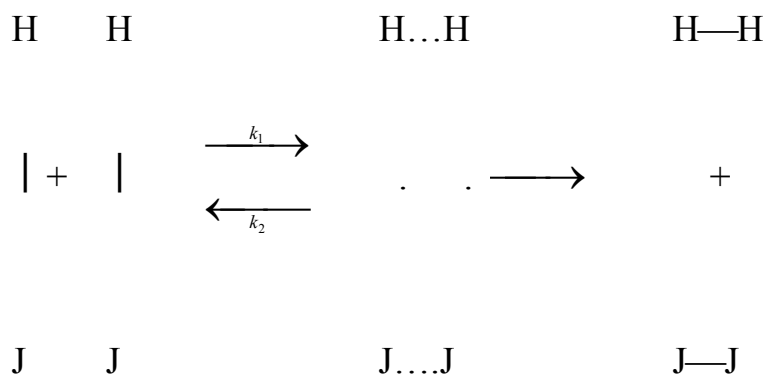
U kojoj se pojavljuje orijentacijski faktor, P . To je empirijska veličina, koja se nikako ne može izračunati pomoću teorijskog računa, već se samo može mjeriti.

Zapravo imamo kombinaciju teorije i empirije, dakle teorija sudara ne odgovara sasvim.

Pojavljuje se i drugi problem s teorijom sudara koja kaže da su sudari rezultat translacijskog gibanja ili energije u prostoru. Energija se ne pojavljuje samo u translacijskom već i u oscilacijskom (vibracijskom) i rotacijskom obliku, a to nije uzeto u obzir.

Teorija aktiviranog kompleksa, tj. prijelaznog stanja (1933-35.- H. Eyring, K. J. Laidler, S. Glasstone

Ta je teorija uzela u obzir kinetička zbivanja u sustavu statistički gledajući i povezujući ih sa termodinamičkim znanjima. Kod povoljnog sudara- formira se aktivirani kompleks, prijelazno stanje koje se onda raspada u konačni produkt.



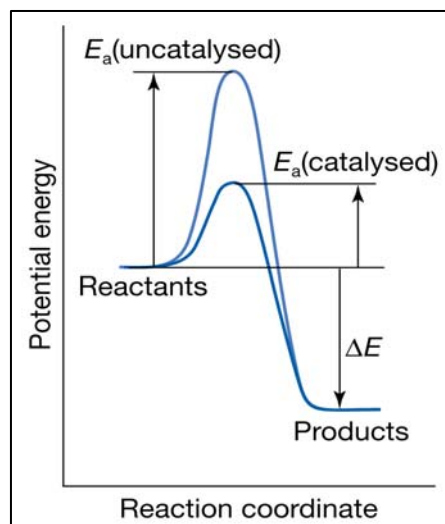
prijelazno stanje- nisu formirane

veze, dolazi do preraspodjele energije!

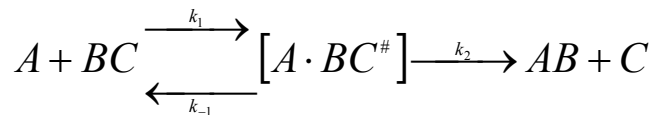
Prva reakcija može biti povratna, a druga je reakcija spora, usko grlo procesa, diktira ukupnu brzinu reakcije. Napišimo reakcijku shemu na sljedeći način:



Reaktant A približavanjem (translacijom) k BC (reaktant B vezan na katalizator) spoju utječe na kovalentnu vezu BC spoja pri čemu se mijenjaju vibracije, dakle translacijom se utječe na vibraciju. U jednom momentu A postane dio jedinke aktiviranog kompleksa koji je sada na visokoj energetskej razini pa se želi spustiti na nižu energetskej razinu dajući produkt AB i oslobođeni katalizator C, pri čemu je to najsporiji proces - usko grlo koje karakterizira k_2 . Kvalitativna ilustracija na energetskej dijagramu:



Sl. 61. Shematski prikaz energije aktivacije katalitički i nekatalitički provedene reakcije



Shematski prikazana reakcija je slijedni proces s povratnom reakcijom, i reakcijom u jednom smjeru. Iz povratne reakcije možemo napisati izraz za konstantu ravnoteže:

$$K^\# = \frac{[A \cdot BC^\#]}{[A] \cdot [BC]}$$

iz čega možemo izračunati koncentraciju aktiviranog kompleksa:

$$[A \cdot BC^\#] = K^\# \cdot [A] \cdot [BC]$$

Brzina nastajanja konačnog produkta AB jednaka je:

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_2 \cdot [A \cdot BC^\#] = k_2 \cdot K^\# [A] \cdot [BC]$$

gdje je umnožak $k_2 \cdot K^\#$ ukupna konstanta brzine.

O tim konstantama $K^\#$ i k_2 nam teorija aktiviranog kompleksa mora nešto reći.

Zahvaljujući statističkoj termodinamici koja govori o k_2 i klasičnoj termodinamici koja govori o $K^\#$ možemo razumijevati ukupnu konstantu brzine.

Standardna Gibbsova energija aktiviranog kompleksa jednaka je:

$$\Delta G^{\ominus\#} = -RT \ln K_a^\# \equiv \Delta H^{\ominus\#} - T\Delta S^{\ominus\#} / \text{antiln}$$

$$K^{\#} = e^{-\Delta H^{\ominus\#} / RT} \cdot e^{\Delta S^{\ominus\#} / R}$$

Prvi član govori kako $K^{\#}$ ovisi o aktivacijskoj energiji, a drugi kako ovisi o entropiji.

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_2 \cdot [A \cdot BC^{\#}] = k_2 \cdot e^{-\Delta H^{\ominus\#} / RT} \cdot e^{\Delta S^{\ominus\#} / R} [A] \cdot [BC]$$

Entropijski član govori o stupnju reda, poretku u sustavu, odnosno taj faktor govori o onoj trećoj veličini P -prostornoj orijentaciji u sustavu.

Aktivirani kompleksi imaju vrlo visoku vibracijsku energiju i zbog tih se vibracijskih energija kompleks raspada. Vibracijska energija sada prelazi u translacijsku energiju, k_2 se dovodi u vezu s djelotvornošću pretvorbe vibracijske u translacijsku energiju. k_2 je funkcija različitih formi energije u aktiviranom kompleksu!

$$k_2 \cong \kappa \left(\frac{kT}{h} \right)$$

Gdje je κ -faktor iskorištenja ili transmisijski koeficijent koji govori o količini aktiviranog kompleksa koji se raspada u smislu nastajanja produkata

kT - translacijska energija, h -Plankova konstanta.

Ne pretvori se sva vibracijska energija u translacijsku već dijelom i u rotacijsku. Ukupno gledajući brzina nastajanja produkata u ovakvoj shemi gdje je k_2 usko grlo procesa jednaka je:

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_2 \cdot [A \cdot BC^\#] = \kappa \cdot \left(\frac{kT}{h}\right) \cdot e^{-\Delta H^\ddagger / RT} \cdot e^{\Delta S^\ddagger / R} [A] \cdot [BC]$$

Vidljivo je da brzina stvaranja produkata AB ovisi o koncentraciji reaktanata, energiji aktivacije nastajanja aktiviranog kompleksa, ΔH^\ddagger , povoljnoj orijentaciji pri stvaranju aktivnog kompleksa, ΔS^\ddagger i pretvorbi vibracijske u translacijsku energiju.

Dakle ova je teorija uzela u obzir prikladnu orijentaciju i uzela je u obzir sve vrste energija i njihove optimalne raspodjele. Do danas ništa se bitno nije promijenilo osim možda modifikacije od slučaja do slučaja prvog člana $\kappa\left(\frac{kT}{h}\right)$.

Kemijska kinetika s obzirom na agregatno stanje

Reakcije u kapljevinama i u čvrstim stanjima

Na prvi pogled moglo bi se očekivati da će reakcije u kondenziranim i čvrstim sustavima biti mnogo sporiji procesi nego li u plinskim sustavima, no tomu ipak nije tako. Brzine u kondenziranim sustavima jesu sporije zbog veće gustoće. Njima prethodi i slijedi spori proces difuzije između same reakcije kod sudara. Naime molekule u kondenziranoj fazi kad dođu u kontakt dugo vremena ostanu

zajedno na mjestu reakcije kao što se zbog spore difuzije dugo pomiču do mjesta reakcije. Kada se molekule približe, ne mogu se brzo ni odmaknuti pa imaju šansu mnogo puta se sudariti (efekt kaveza) i na taj način ukupna brzina reakcija u kondenziranoj stanju nije puno sporija od one u plinskoj fazi.

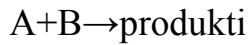
Situacija je još složenija kad se radi o reakcijama na granici faza jer svojstva granične površine utječu na brzinu kemijske reakcije. Čitava reakcija se sastoji od 5 elementarnih procesa:

1. difuzija i adsorpcija plina na čvrstoj površini
2. adsorpcije molekula reaktanata na aktivnoj površini
3. sudar i reakcija reaktanta na površini čvrste faze- najsporiji proces
4. desorpcija nastalih produkata s površine katalizatora
5. difuzija nastalih produkata daleko od površine.

Svaki od ovih koraka mogu utjecati na brzinu kemijske reakcije. Na treći proces, sudare i reakciju na površini čvrste faze ne utječe koncentracija u plinskoj fazi već koncentracija reaktanata adsorbiranih na površini pa se moraju koristiti adsorpcijske izoterme (Freundlich, Langmuir, B.E.T., ..) kojima se određuje njihova koncentracija. Količina adsorbirane tvari govori o stvarnoj koncentraciji reaktanata koji reagiraju.

$$\text{Langmuir: } \Theta = \frac{bp}{1+bp}$$

Ukupnu brzinu reakcije kontrolira Θ !



Smanjenje koncentracije tvari A (ako je to plin):

$$-\frac{dp_A}{dt} = k \cdot \Theta = k \cdot \frac{bp}{1+bp}$$

Pretpostavke: vrlo mali tlak, $bp \ll 1$

$$-\frac{dp_A}{dt} = k \cdot bp = k'p$$

Tipična reakcija 1. reda $k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_{A,0}}{p_{A,t}}$

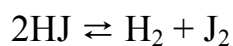
Ako je p velik, $bp \gg 1$,

$$-\frac{dp_A}{dt} = k \quad \text{radi se o reakcija nultog reda!}$$

$$\text{Općenito: } -\frac{dp_A}{dt} = k \cdot p_A^\alpha \quad \alpha=0-1$$

Ova jednadžba vrijedi za čitav niz reakcija na površini katalizatora.

Pogledajmo ponovno reakciju disocijacije HJ:



u homogenom sustavu : $E_a=184,0 \text{ kJ mol}^{-1}$

+ Au - u heterogenom sustavu: $E_a=105,0 \text{ kJ mol}^{-1}$

+ Pt u heterogenom sustavu: $E_a=59,0 \text{ kJ mol}^{-1}$

Rekli smo da što je E_a veća reakcija je sporija. U ovom slučaju čvrsta površina pomaže ubrzanje reakcije, razlog je prvenstveno u adsorpciji reaktanata (HJ), koji onda postanu prikladniji za kemijsku reakciju jer pri adsorpciji često dolazi do disocijacije, pa fragmenti lakše reagiraju. Radi se dakle o katalizi. Katalizatori su tvari koje znatno smanjuju aktivacijsku energiju.

Kriteriji katalitičkih reakcija:

1. procjena količine katalizatora (katalizator se ne troši u reakciji i ostaje kemijski nepromijenjen, ponekad se izmjeni samo fizički)
2. vrlo mala količina katalizatora je dovoljna za postizanje visokog dosega reakcije (npr. 1 mol katalizatora na milijun m^3 otopine može jako ubrzati reakciju)
3. katalizatori ne mijenjaju ravnotežno stanje reakcije

Katalizatori utječu na Boltzmanov član: $e^{-\Delta H^\# / RT}$

Raspad H_2O_2 u prisutnosti KJ je 2000 puta brža reakcija nego bez katalizatora.

Literatura

1. P. Atkins, J. de Paula, Atkin's Physical Chemistry, 8th Ed. Oxford University Press, Oxford 2006.
2. W. J. Moore, Physical Chemistry, Longman group Ltd, London 1974.
3. R. Brdička, Osnove fizikalne kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1969.