

FIZIKALNA KEMIJA II

**Zbirka nastavnih tekstova za studente Fakulteta
kemijskog inženjerstva i tehnologije
dodiplomskog studija**

Prof dr. sc. Krešimir Košutić

UVOD

Fizikalna kemija je egzaktna znanost koja teoretski objašnjava eksperimentalne nalaze i formulira opće zakonitosti.

Ova znanstvena disciplina 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, a najvrjedniji fizikalno kemijski zakoni su oni koji se mogu primijeniti na sva tri agregatna stanja.

Fizikalna kemija je esencijalna znanost za kemijsko inženjerstvo, za inženjerstvo materija, primijenjenu kemiju pa je razumijevanje i primjena temeljnih principa, zakona i teorija fizikalne kemije ključno u kemijsko inženjerskoj praksi separacijskih procesa, površinskih fenomena, u elektroinženjerstvu, a temeljna znanja iz kemijske kinetike nužna su pri praćenju brzine odvijanja reakcija u kemijskim reaktorima. Cilj kolegija

je isto tako razvijanje sposobnosti logičkog rješavanja problema i izvođenja jednadžbi usko povezanih s kemijskim inženjersvom, razvojem, karakterizacijom i sintezom materija.

Fizikalna kemija na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije programski je obrađena kroz Fizikalnu kemiju I, u kojoj se opisuju agregatna stanja materije (posebno plinovito agregatno stanje), termodinamika, te fizikalno kemijska ravnoteža jednokomponentnih, dvokomponentnih i trokomponentnih fizikalno kemijskih sustava, dok se u Fizikalnoj kemiji II obrađuje kemijska ravnoteža, ravnoteža na granici faza (površinski) fenomeni, elektrokemijska ravnoteža u otopinama elektrolita te kemijska kinetika.

Ravnoteže s obzirom na homogenost sustava dijele se na homogene i heterogene, ovisno o tome da li sustav obuhvaća jednu ili više faza.

Promatrane samo s gledišta broja faza i komponenata fazne su ravnoteže heterogene ravnoteže:

- ravnoteža na određenoj temperaturi između kapljevine i njezine pare, krutine i njezine pare,
- ravnoteža između otopine i para otapala,
- ravnoteža čvrste tvari sa svojom talinom na talištu, led u vodi na ledištu, alotropske modifikacije u točki pretvorbe.

Ravnoteže na površini, u koje spadaju adsorpcijske ravnoteže, su poseban slučaj heterogenih ravnoteža.

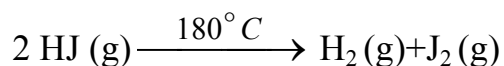
Kemijske reakcije, npr. termičke disocijacije plinova ili pak disocijacije slabih elektrolita opisuju se pripadajućom kemijskom ravnotežom.

Elektrokemijske ravnoteže događaju se u otopinama elektrolita (heterogene ravnoteže) ili na faznoj granici-metal-otopina (heterogena ravnoteža).

KEMIJSKA RAVNOTEŽA

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

Uzmimo reakciju termičke disocijacije HJ pri 180 °C:



Raspadanje HJ primjećuje se po ljubičastom obojenju koje potječe od para joda uz istovremeno oslobađanje vodika!

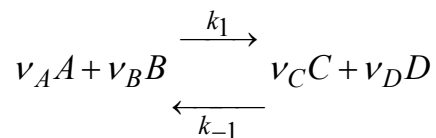
Pri temperaturi od 180°C u nekom zatvorenom sustavu raspast će se svega 13% HJ, te se postignuta ravnoteža između svih reakcijskih komponenata ne mijenja više s vremenom.

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 neizreagirano.

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

Dakle, kemijske reakcije u pravilu gotovo nikada 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.



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

Kada su te dvije brzine jednake uspostavljena je kemijska ravnoteža!

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

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

Međutim, to je bilo pojednostavljeno tumačenje konstante kemijske ravnoteže.

Ponovimo:

GIBBSova energija (*Josiah Willard Gibbs, 1839.-1903. New Haven, Connecticut, USA*))

$$G = H - TS$$

definicijaska jednadžba koja govori da Gibbsova energija sadrži energiju (entalpiju) i entropiju te **definira smjer procesa (spontanost) i konačno stanje (ravnotežu) sustava!**

Ta jednadžba sadrži u sebi temelje I. i II. zakona termodinamike, te definira spontanost procesa i ravnotežno stanje u **ZATVORENIM** sustavima.

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

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

↓ ↳ 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:

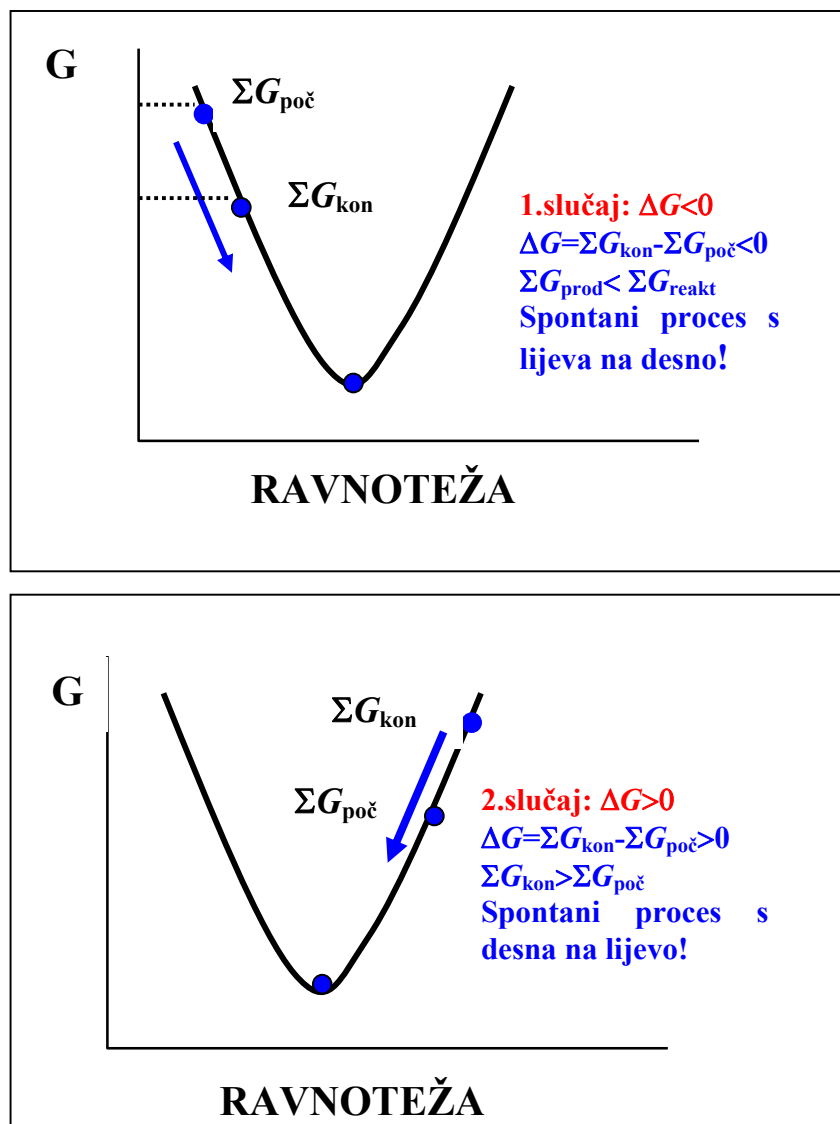
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

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

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



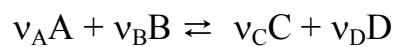
Sl. 1. Ravnoteža u zatvorenim sustavima definirana preko Gibbsove energije

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

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

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

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.

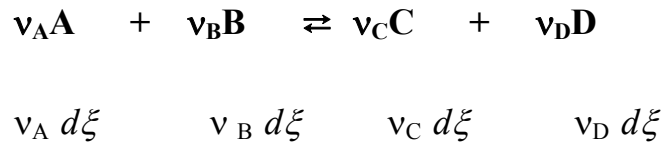
Zamislit ćemo da se u ovom sustavu ništa drugo ne događa osim ili isključivo ta kemijska reakcija, te da ona ide s lijeva na desno za infinitezimalni dio $d\xi$, što znači da se za vrlo mali iznos reakcija pomakne s lijeva na desno!

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:

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

$(dG/d\xi)_{p,T} \equiv$ 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:

$$(\Delta G_m)_{p,T} = \sum \mu_i \nu_i$$

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!

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

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

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

$$a_i = x_i \gamma_i$$

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 preko 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 koji uzima u obzir međumolekulska djelovanja (privlačenja pri srednjim vrijednostima tlakova ili odbijanja pri visokim tlakovima).

$\gamma_{f,i} = f_i / p_i$ – koficijent fugacitivnosti, a predstavlja mjeru odstupanja plina od idealnog ponašanja, težnja nekog sustava da izađe iz nekog termodinamičkog stanja

Kada se tlak približava nuli $\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1$ fugacitivnost je jednaka tlaku.

Ako je $\frac{f}{p} \neq 1$ onda se radi o realnom plinu pa se mora uzimati koeficijent

fugacitivnosti: $f = p \cdot \gamma_f$

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 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, $\Delta G_m^\ominus = \sum \nu_i \mu_i^\ominus$

2. član sadrži aktivite (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.

Jednadžba (*) se stoga može napisati u obliku:

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

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 aktiviteta produkata i reaktanata postaje ravnotežni kvocijent i nazvan je konstantom kemijske ravnoteže:

$$\left[\frac{\left(\frac{a_c}{a_c^\ominus}\right)^{\nu_c} \left(\frac{a_D}{a_D^\ominus}\right)^{\nu_D}}{\left(\frac{a_A}{a_A^\ominus}\right)^{\nu_A} \left(\frac{a_B}{a_B^\ominus}\right)^{\nu_B}} \right]_{\text{ravn.}} = K_a$$

To vrijedi u stanju ravnoteže!

Kako je prvi član u jednadžbi (**) standardna molarna Gibbsova energija, ΔG_m^\ominus , a drugi član u toj jednadžbi je u stanju ravnoteže postao ravnotežni, dolazi se do veze između konstante kemijske ravnoteže i standardne molarne Gibbsove energije: $0 = (\Delta G_m^\ominus)_{p,T} + RT \ln K_a$

Slijedi da je veza između promjene standardne molarne Gibbsove energije i konstante kemijske ravnoteže oblika:

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

iz kojeg se može računati K_a !

Kvocijent koji u izrazu $(\Delta G_m)_{p,T}$ nije ravnotežni, tj. koji je promjenljiv, u literaturi se često označava skraćeno kao:

$$\prod \left(\frac{a_i}{a_i^\ominus} \right)^{\nu_i} \quad \text{tj.} \quad RT \ln \prod \left(\frac{a_i}{a_i^\ominus} \right)^{\nu_i}$$

Iako simbol Δ općenito predstavlja razliku dviju vrijednosti, ovdje predstavlja derivaciju Gibbsove funkcije, nagib G s obzirom na ξ

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} \equiv \Delta_r G = \mu_{prod} - \mu_{reakt}$$

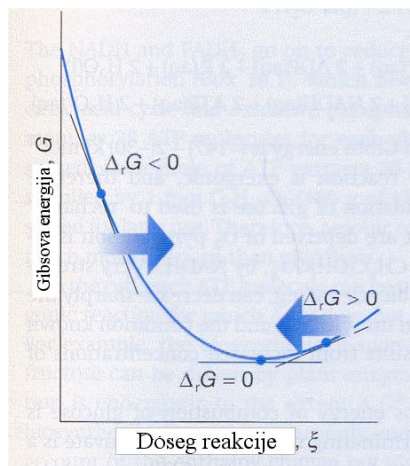
$$1. \Delta_r G < 0 \Rightarrow \Sigma G_{prod.} - \Sigma G_{reakt.} < 0, \text{ tj. } \Sigma G_{prod.} < \Sigma G_{reakt.}$$

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!



Sl 2. Gibbsova energija kemijske reakcije kao funkcija dosega reakcije

U tablici 1 dani su primjeri kemijski reakcija te utjecaj promjene sastava na ravnotežu.

Tablica 1: Utjecaj promjene kvantitativnog sastava reakcije na pomak uspostavljene ravnoteže

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.
$\text{NaCl}(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) + \text{HCl}(\text{g})$	Reakcija se odvija u otvorenoj reakc. posudi	HCl je plin koji izlazi iz sustava, pomak u desno. Ovo je osnova komercijalne proizvodnje HCl.
$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	Voda isparava iz otvorene posude	Kontinuirano uklanjanje vodene pare forsira reakc. u desno tako da se ravnoteža nikada ne uspostavlja
$\text{HCN}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{CN}^-(\text{aq})$	Otopina je razrijeđena	Pomak u desno, produkt $[\text{H}^+][\text{CN}^-]$ smanjuje se puno brže od $[\text{HCN}]$
$\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	Dodano nešto NaCl u otopinu	Pomak u lijevo zbog povećanja koncentracije klorida. Učinak zajedničkog iona.
$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$	Dodan katalizator da ubrza reakciju	Nema promjene. Katalizator utječe samo na brzinu reakcije.

Računski primjer:

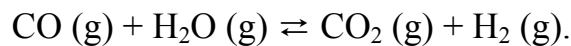
Reakcija vodenog plina (stara preko 200 g.) koristi se za dobivanje H₂, koji služi za različite sinteze (npr. NH₃), a osim toga vodik je ekološki čisto gorivo pa je time ta reakcija još zgodnija. Ni ova reakcija kao ni većina drugih ne ide u potpunosti u desno, ali ni potpuno u lijevo.

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:

	$X_{i,rav}$
CO	$(1-y)/2=(1-0,43)/2=0,285$
H ₂ O	$(1-y)/2=(1-0,43)/2=0,285$
CO ₂	$y/2=0,43/2=0,215$
H ₂	$y/2=0,43/2=\underline{0,215}$

$$\Sigma=1$$

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:

$$\Delta G_m = \Delta G_m^\theta + RT \ln \left(\frac{\frac{p_{CO_2}}{p^\theta_{CO_2}} \cdot \frac{p_{H_2}}{p^\theta_{H_2}}}{\frac{p_{H_2O}}{p^\theta_{H_2O}} \cdot \frac{p_{CO}}{p^\theta_{CO}}} \right)$$

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?

$$\begin{aligned} \Delta G_m &= \Delta G_m^\theta + RT \ln \left(\frac{p_{CO_2}}{p^\theta_{CO_2}} \cdot \frac{p_{H_2}}{p^\theta_{H_2}} \right) = \\ &= 6075 + 8.314 \cdot 1300 \ln \frac{\frac{0.28 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} \cdot \frac{0.32 \text{ bar}}{1 \text{ bar}}}{\frac{0.15 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} \cdot \frac{0.25 \text{ bar}}{1 \text{ bar}}} = \\ &= 6075 + 9414 = 15489 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

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

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

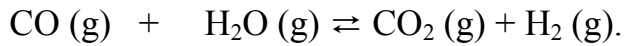
$$= 6075 + (-19509) = -13424 \text{ J mol}^{-1}$$

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

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

$$K_p = 0.57 = \frac{\left(\frac{y}{4} \cdot 1\right)\left(\frac{y}{4} \cdot 1\right)}{\left(\frac{1-y}{4} \cdot 1\right)\left(\frac{3-y}{2} \cdot 1\right)} = \frac{y^2}{(1-y)(3-y)}$$

y=0.666 Konverzija se povećala, dobije se više produkta, veći dio CO (66.6 %) je pretvoren u H₂!

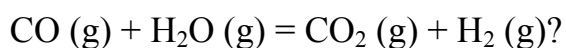
Vježba (zadatak):

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}^θ	$\Delta G_{298\text{K}}^\theta$
	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

$$K_a = \frac{\left(\frac{a_c}{a_c^\ominus}\right)^{\nu_c} \left(\frac{a_D}{a_D^\ominus}\right)^{\nu_D}}{\left(\frac{a_A}{a_A^\ominus}\right)^{\nu_A} \left(\frac{a_B}{a_B^\ominus}\right)^{\nu_B}}$$

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!

$p^\ominus = 1 \text{ bar}$, standardno stanje je dano preko 1 bar (odbacuje se 1 atm)

Idealni plin: $a_i \equiv p_i / \text{bar}$

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

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 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: $a_i = m_i \text{ mol kg}^{-1}$

Neidealne otopine: $a_i \equiv f_i = \gamma_i \cdot m_i \text{ mol kg}^{-1}$

pa je:

$$K_a = \frac{\left(\frac{a_c}{m_c}\right)^{\nu_c} \left(\frac{a_D}{m_D}\right)^{\nu_D}}{\left(\frac{a_A}{m_A}\right)^{\nu_A} \left(\frac{a_B}{m_B}\right)^{\nu_B}} \left[\frac{\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}} \right] = 1$$

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.

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

i

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

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

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 komponenata, sustav će reagirati tako da poništi učinak tih promjena, princip akcije i reakcije!

Nama treba egzaktan 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:

$$0 = 0 - \Delta S dT + RT d \ln \left[\frac{\left(\frac{a_c}{\ominus}\right)^{v_c} \left(\frac{a_D}{\ominus}\right)^{v_D}}{\left(\frac{a_A}{\ominus}\right)^{v_A} \left(\frac{a_B}{\ominus}\right)^{v_B}} \right]_{\text{ravn.}}$$

$$RT d \ln K_a = \Delta S dT$$

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

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

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

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

(reakcijska jer se odnosi na reakciju)

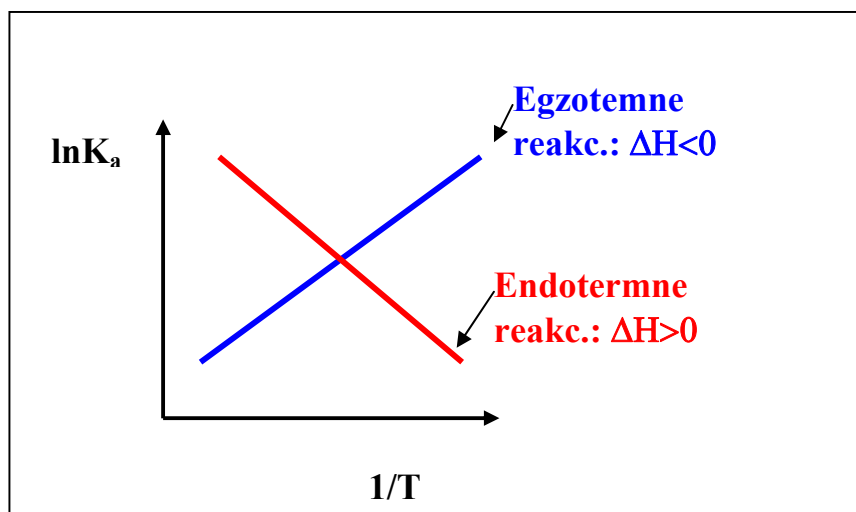
Ovu ćemo relaciju malo matematički preurediti jer nije zgodno imati temperaturu na obje strane jednadžbe, tj. pod diferencijalom i na desnoj strani u nazivniku.

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

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

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

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



Sl. 3. 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 ($T_2 - T_1 \leq 50 \text{ K}$) entalpija se ne mijenja ,
 $\Delta H = \text{konst.}$, 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 mijenjau 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 2 dani su primjeri utjecaja promjene temperature na konstantu kemijske ravnoteže.

Tablica 2: Značajke brojčanih vrijednosti K_a u ovisnosti o temperaturi

Reakcija	K_a	Primjedba
$N_2(g)+O_2(g)\rightleftharpoons 2NO(g)$	$5 \cdot 10^{-31}$ 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
$3H_2(g)+ N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$	$7 \cdot 10^5$ pri 25 °C 56 pri 1300°C	Egzotermna reakcija
$H_2(g) \rightleftharpoons 2H(g)$	$1 \cdot 10^{-36}$ 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.
$H_2O(g)\rightleftharpoons H_2(g)+1/2O_2(g)$	$8 \cdot 10^{-41}$ pri 25 °C	Voda nije dobra sirovina za dobivanje kisika pri normalnoj temperaturi
$CH_3COOH(l)\rightleftharpoons 2H_2O(l)+2C(s)$	$K_c=1 \cdot 10^{13}$ pri 25°C	Octena kiselina ima veliku tendenciju raspadanja na C, ali nije pronađeno da se dijamant ili grafit stvaraju u boci s octom. Odličan primjer kinetički inhibirane reakcije

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.

Indeks "a" u K_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:

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

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: $a_C = a_{C,rav}$, $a_D = a_{D,rav}$, $a_A = a_{A,rav}$,

$a_B = a_{B,rav}$

Stoga kvocijent aktiviteta postaje ravnotežni:

$$\frac{\left(\frac{a_c}{p_c}\right)^{v_c} \left(\frac{a_D}{p_D}\right)^{v_D}}{\left(\frac{a_A}{p_A}\right)^{v_A} \left(\frac{a_B}{p_B}\right)^{v_B}} = K_a$$

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

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

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

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

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

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

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 jednačba koja univerzalno opisuje ovisnost V o p pri nekoj T .

Stoga taj integral na desnoj strani gornje jednačbe 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!

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

Po definiciji K_a 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:

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

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:

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

↓

↓

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

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

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	$\frac{y}{2}$	$\frac{y}{2(2-y)}$	$\frac{y}{2(2-y)} \cdot p$

$$\Sigma n = 2-y$$

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

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

$$x(\text{NH}_3) = \frac{y}{2 - y}$$

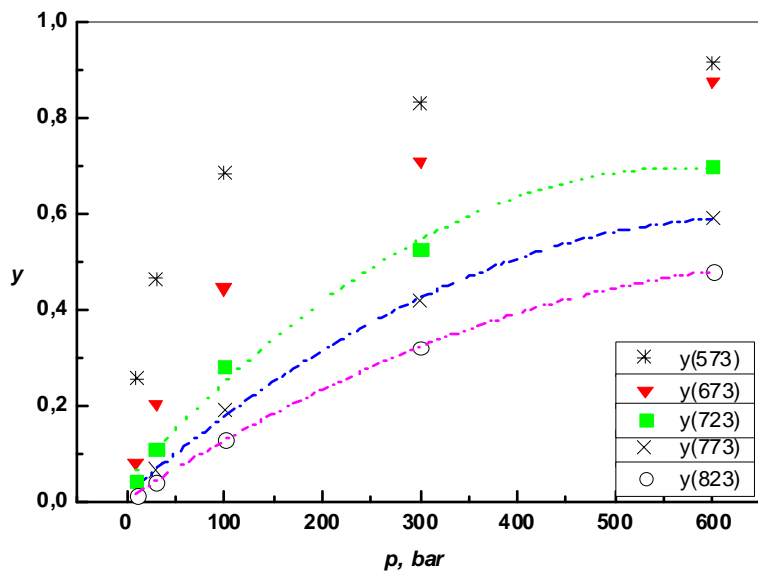
To je mjereno pri različitim p i T što je poslužilo za računanje konverzije, y !

$$\Rightarrow (2 - y) \cdot x(\text{NH}_3) = y \quad \Rightarrow y = \frac{2 \cdot x(\text{NH}_3)}{1 + x(\text{NH}_3)}$$

Tablica 3: Ovisnost molarnog udjela amonijaka, $x(\text{NH}_3)$ o p i T

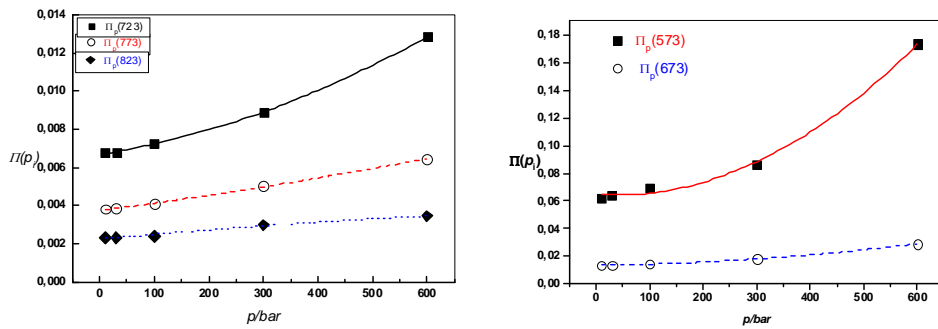
	10 bar	30 bar	100 bar	300 bar	600 bar
573 K (300°C)	0.1473	0.3025	0.5204	0.7096	0.8421
673 K (400°C)	0.0385	0.1015	0.2512	0.4700	0.6520
723 K (450°C)	0.0211	0.0586	0.1643	0.3582	0.5371
773 K (500°C)	0.0121	0.0349	0.1061	0.2644	0.4215
823 K (550°C)	0.0076	0.0218	0.0682	0.1913	0.3163

$x(\text{NH}_3)$ je to veći što je veći p i manji T !

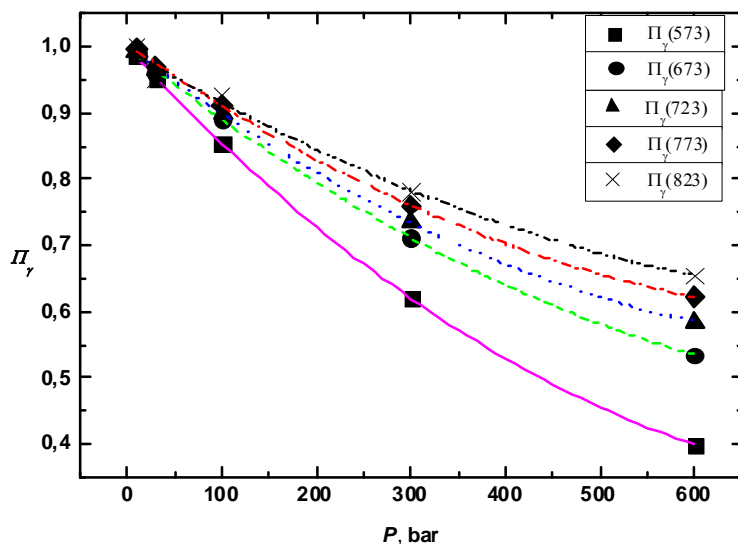


Sl. 4 .Grafički prikaz konverzije o tlaku za različite temperature za reakciju sinteze amonijaka!

Porast tlaka rezultira većom konverzijom, većim dosegom reakcije!



Sl. 5. Grafički prikaz ravnotežnog kvocijenta parcijalnih tlakova



Sl. 6. Grafički prikaz ravnotežnog kvocijenta koeficijena fugacitivnosti (oni se moraju izmjeriti)

Tablica 4: Konstanta ravnoteže $K_a = \Pi (p_i)_r \cdot \Pi (\gamma_i)_r$ HABER-ove vrijednosti

	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

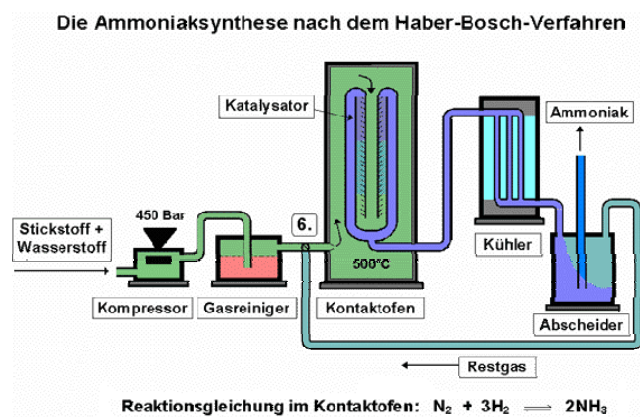
Sve ovo je poslužilo za optimalno projektiranje procesa sinteze amonijaka:

$p_{opt.}=300-400$ 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 $T = 700\text{K}$!

Uvjeta rada u Petrokemiji (Kutina): $p=350$ bar , $T=723$ K



Sl. 7. Sinteza amonijaka po Haber-Bosch postupku : Stickstoff= N_2 , Wasserstoff= H_2 ;

Kompressor=kompresor; Gasreiniger =pročišćivač plinova; Kontaktoven=kontaktna peć ;

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:

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

\Downarrow
 standardni
 član

\Downarrow
 modificirajući član

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 jednačba (*) 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 jednadžbu riješiti pri ovim uvjetima: $p = 1 \text{ bar}$ i $T = 1073 \text{ K}$ (800 °C)

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

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

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



Prvo moramo znati K_a , a onda izračunati modificirani član u jedn. (*)

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

$$\text{Standardna stanja: } m^\ominus_{\text{CaCO}_3} = m^\ominus_{\text{CaO}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$p^\ominus_{\text{CO}_2} = 1 \text{ bar}.$$

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 CO₂ ponaša kao idealni plin!

$$K_a = \left[\frac{p_{CO_2}}{p^{\ominus}_{CO_2}} \right] = \left[\frac{0,220 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} \right]_{\text{rav.}} = 0,220$$

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

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

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

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

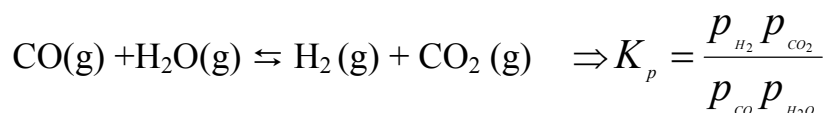
$$d \ln K_a / dp = -\Delta V / RT = -1 / RT$$

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

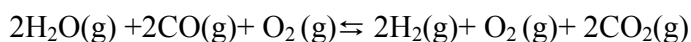
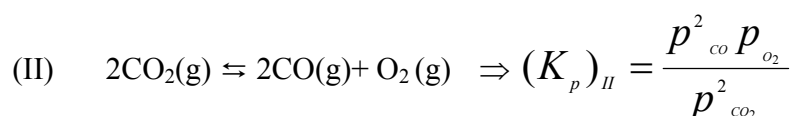
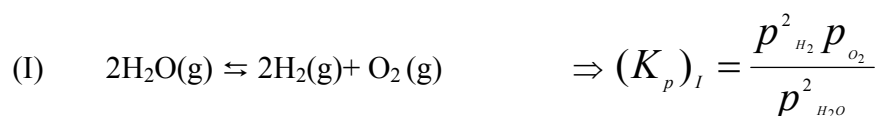
Sastavljene ravnoteže

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:

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

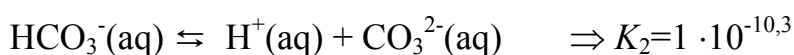
Pri $T= 2000 \text{ K}$ konstante ravnoteže reakcija (I) i (II) imaju ove vrijednosti:

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

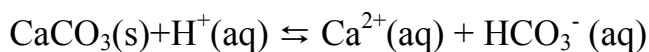
između CO i vodene pare na toj temperaturi ima vrijednost:

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

Vježba: Pomoću sljedećih ravnotežnih konstanta:



izračunajte K za reakciju :



POVRŠINSKI FENOMENI

1. POVRŠINSKA NAPETOST

Do sada smo govorili o faznim ravnotežama i kemijskoj ravnoteži.

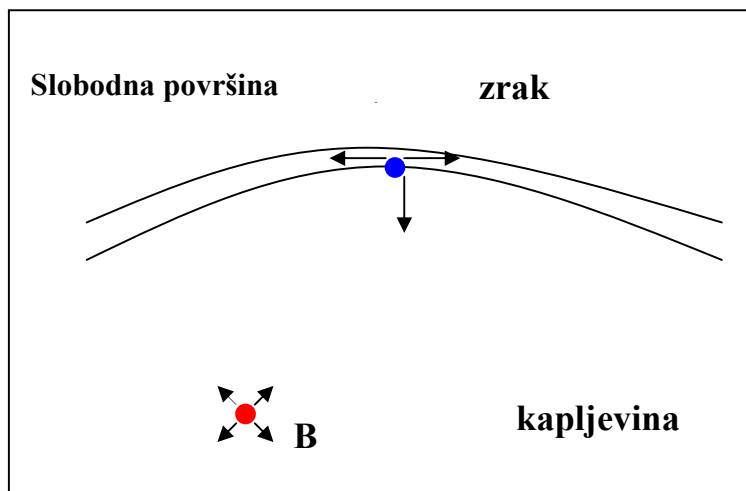
Pitanje:

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!

Pogledajmo što se događa s česticom na površini neke kapljevine koja je u dodiru s zrakom, i nekom drugom česticom, molekulom koja se nalazi u masi kapljevine, odnosno u unutrašnjosti kapljevine!



Sl. 9. Granica faza kapljevina-plin

Svaka čestica u unutrašnjosti (B) okružena je sa susjednim molekulama (različitog koordinacijskog broja) i između njih djeluju privlačne sile, međusobne interakcije.

Sile **kohezije** (sile privlačenja između istovrsnih čestica, npr. molekule vode su povezane vodikovim vezama).

Dakle molekula B u unutrašnjosti kapljevine npr. vode energetski je u pravilu uravnotežena!

Energetsko stanje molekula (A) koje se nalaze u površinskom sloju kapljevine, tj. na granici faza kapljevina – plin drukčije je od energetskog 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.

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.

KOLOIDI

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.

Klasifikacija koloida

Ovisno o kojim je fazama riječ, koloide razvrstavamo u:

Solove - disperzija krute faze u kapljevinu (npr. nakupina atoma zlata u vodi) ili krutina u krutini (staklena vuna)

Aerosolove - disperzija kapljevine u plinu (magla ili mnogi sprejevi) ili disperzija krutine u plinu (dim): čestice su često dovoljno velike da se mogu vidjeti mikroskopom;

Emulzije- disperzija kapljevine u kapljevinu (mlijeko).

Daljnja klasifikacija koloida:

Liofilni koloidi- oni koji privlače otapalo

Liofobni koloidi- koji odbijaju otapalo.

Ako je voda otapalo, odnosno disperzno sredstvo onda govorimo o **hidrofilnim i hidrofobnim** koloidima.

Liofobni koloidi uključuju metalne solove, dok su **liofilni** koloidi kemijski slični otapalu, tako su OH grupe sposobne stvarati vodikove veze. Gel je polučvrsta masa liofilnog sola u kojem je cijelo disperzno sredstvo penetriralo u čestice sola.

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 *kapljevina-plin i kapljevina kapljevina*, dok je adsorpcija pojava nagomilavanja molekula na površini krute faze pri čemu se uspostavlja adsorpcijska ravnoteža.

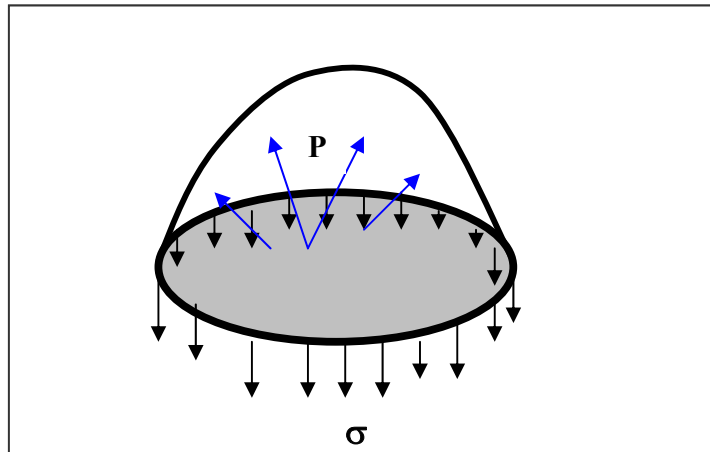
Adsorpcija je tipična za pojave na granici faza: čvrsto-plin i čvrsto-kapljevina.

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 kapljevina da zauzmu minimalnu površinu kapljice, dakle kapljevine nastoje zauzeti sferičan oblik da bi

minimizirale površinu. Za ovakvu malu kapljicu površinska napetost će uzrokovati povećanje unutarnjeg tlaka da bi se izbalansirale površinske sile.



Sl. 10. Sile unutar kapljice kapljice oblika polukugle radijusa r :

Iznos Δ (Δp) kojim tlak u unutrašnjosti kapljice kapljevine radijusa r premašuje tlak u okruženju zraka dobit ćemo izjednačavanjem sila na kapljici oblika polukugle.

$$\Delta p = p_{\text{unut}} - p_{\text{vanjski}}$$

$$\Delta p \cdot \pi \cdot r^2 = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \sigma \quad \Rightarrow \quad \Delta p = 2\sigma / r$$

Primjetimo da unutarnji tlak p nastoji razdvojiti dvije polukugle dok ih površinska napetost σ nastoji držati zajedno i zato vrijedi gornja jednačba:

$$\Delta p = 2\sigma / r !$$

Za **čiste kapljevine** (npr. H₂O, Hg, MeOH, EtOH, C₆H₆) vrijedi:

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

↳ **površinska energija**

sila kojom nastojimo promijeniti, smanjiti površinu za jedinični iznos!

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 kapljevinu 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

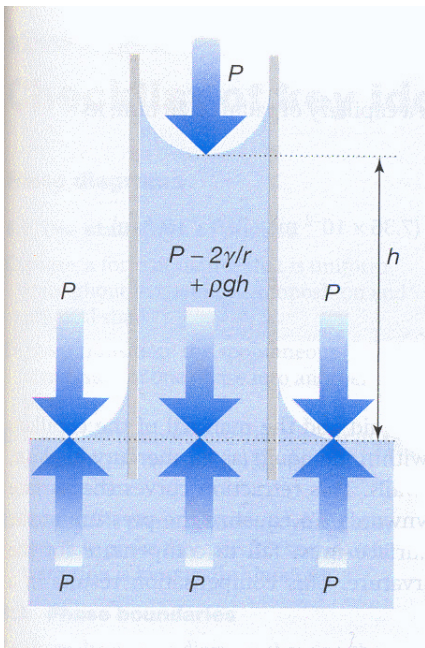
1. Kapilarna ascenzija (elevacija), kapilarna depresija

Kapljevina se dignu 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.

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

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



Sl. 11. Raspodjela tlakova unutar i van 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 kvazi 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:

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

$$2r\pi\sigma_2b_2 = V\rho_2 \quad \Rightarrow \sigma_1 = \sigma_2 \cdot \frac{\rho_1}{\rho_2} \cdot \frac{b_2}{b_1}$$

Relativna metoda!

Kod tog mjerenja faktor pogreške eliminiramo baždarenjem s standardnom kapljevino.

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. N₂ blagim prettlakom, na dnu kapilare stvaraju se mjehurići, mjerimo pri kojem se tlaku otkidaju mjehurići!

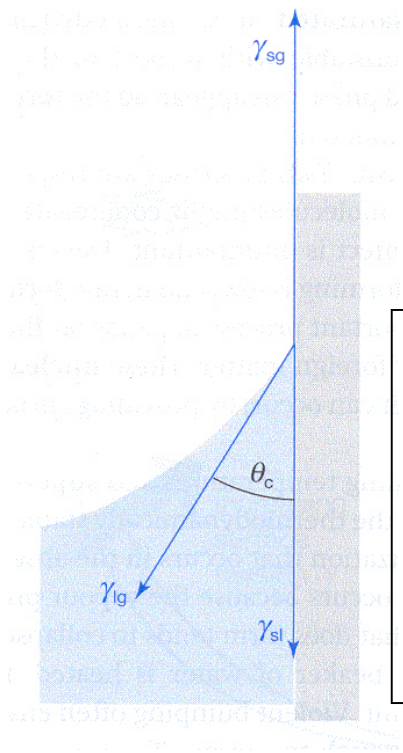
Ni jedna od metoda nije apsolutno zadovoljavajuća!

Kontaktni kut

U mnogim slučajevima kut između ruba meniskusa i stijenke npr. kapilare nije jednak 0! Ako je taj kontakti kut θ_c , onda se desna strana

jednadžbe $h = \frac{2\sigma}{\rho g r}$ mora pomnožiti s $\cos \theta_c$, pa se dobije novi

$$\text{izraz: } h = \frac{2\sigma}{\rho g r} \cdot \cos \theta_c$$



Sl. 12. Kontakti kut proizlazi iz ravnoteže sila na kontaktnoj liniji između kapljevine i krutine. Okomite sile (površinske napetosti σ_{sg} i σ_{lg}) su u ravnoteži kada vrijedi:

$$\sigma_{sg} = \sigma_{sl} + \sigma_{lg} \cdot \cos \Theta$$

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lg}}$$

Ako je rad adhezije kapljevine prema krutini po jedinici površine kontakta jednak:

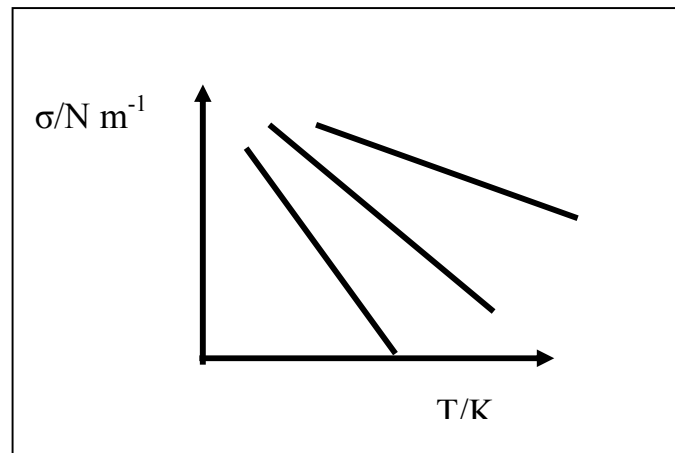
$$W_{ad} = \sigma_{sg} + \sigma_{lg} - \sigma_{sl},$$

slijedi da je kontaktni kut jednak: $\cos \Theta_c = \frac{W_{ad}}{\sigma_{lg}} - 1$

1. Kada je $0^\circ < \theta < 90^\circ$ slijedi da je $1 < W_{ad}/\sigma_{lg} < 2$ -tekućine moće površinu
2. Kada je $90^\circ < \theta < 180^\circ$ slijedi da je $0 < W_{ad}/\sigma_{lg} < 1$ -tekućine ne moće površinu

Kontaktni kut Hg sa staklom je $\theta_c=140^\circ$ što odgovara $W_{ad}/\sigma_{lg}=0.23!$ To upućuje na relativno mali rad adhezije žive prema staklu na račun jakih sila kohezije unutar žive.

Ovisnost površinske napetosti o temperaturi



Sl. 13. 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

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{2,12}{V^{2/3}}$$

Diferencijalni oblik- nagib pravca

$$\sigma = -\frac{2,12}{V^{2/3}}(T - T_k)$$

Integralni oblik s fiksnom temperaturom T_k !

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

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

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

$$V_m^{2/3} \equiv A_m \quad (\text{m}^3)^{2/3} = \text{m}^2$$

Sve tri jednadžbe su linearne i jednako valjane!

Tablica 5: Vrijednosti površinske napetosti nekih kapljevina

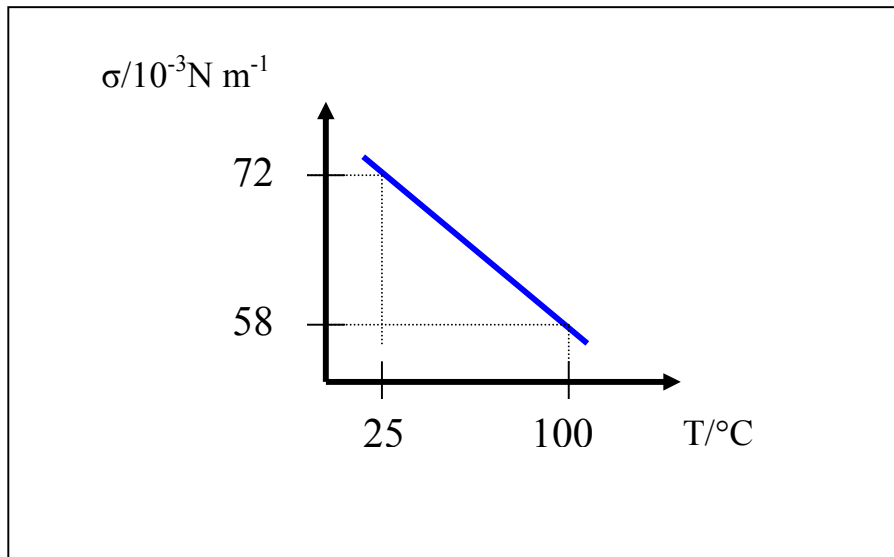
	$\sigma \cdot 10^3 / \text{N m}^{-1}$ pri T=273 K
izopentan	13,72
heksan	18,4
etanol	22,75
metanol	22,61
aceton	23,71
benzen	28,86
glicerol	63,40
H ₂ O	72,75
	72,0 pri 25 °C
	58,0 pri 100 °C
živa	472 → 6,5 x > $\sigma(\text{H}_2\text{O})$

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 nanesimo 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. 14. $\sigma = f(T)$ 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 6. 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 $350 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$.

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

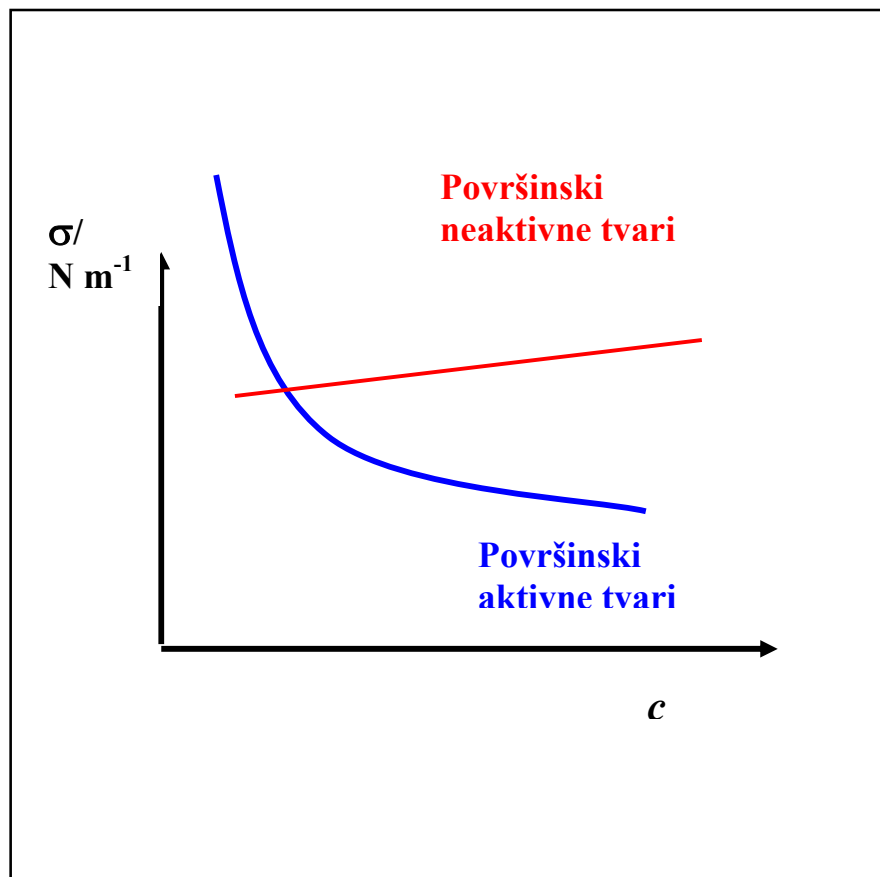
Klinički test za žuč - normalni urin ima površinsku napetost oko 66 mN m^{-1} , no ako je prisutna žuč u urinu površ. napetost će pasti na vrijednost od 55 mN m^{-1} . U tzv. Hay testu, praškasti sumpor se rasprši po površini urina te pluta ako se radi o normalnom urinu ili tone ako je σ niža zbog prisutne 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.15. Ovisnost površinske napetosti o koncentraciji tvari $\sigma=f$

(c)

2 grupe tvari:

1. grupa tvari vrlo malo mijenja površinsku napetost - tu spadaju anorganske kiseline, baze i soli pa čak i soli organskih kiselina - to su tzv. **površinski**

neaktivne tvari

2. grupa tvari jako smanjuju površinsku napetost - organske kiseline i baze i druge tvari (ali ne i org. soli), a naročito jako smanjuju površinsku napetost

sapuni i detergentski- **površinski aktivne tvari**

Zašto je tomu tako?

I jedne i druge tvari ćemo opravdati s termodinamičkog stajališta, promjenom Gibbsove energije!

Parcijalna promjena Gibbsove energije:

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

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 kapljevina, dok T značajno utječe na σ !

2. Ravnoteža: $dG_{m,i} = 0!$

Slijedi:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial n_i} dA = -RT d \ln a_i$$

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, $\Gamma_i!$**

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

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).

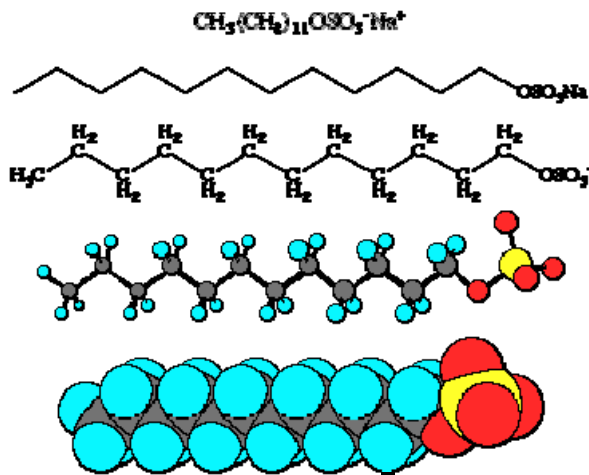
2. Ako smo u vodi otopili npr. NaCl, Na-acetat, nagib pravca $\frac{d\sigma}{dc_i} > 0$, ioni

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

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!**

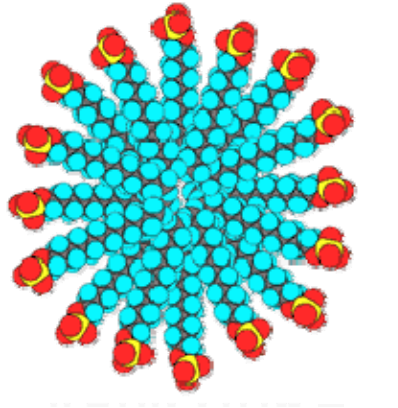
Alkoholi, organske kiseline, baze – građeni su od **hidrofilnog** dijela, dakle imaju hidrofilnu skupinu koja može biti npr. -OH, -COOH, -NH₃⁺, -PO₄⁻ (CH₂)₂NH₃⁺ itd. i **hidrofobnog dijela** koji je obično ugljikov lanac (slika)



Sl.16. Na-lauril sulfat

POVRŠINSKI FILMOVI

Površinski aktivne tvari (tzv. surfaktanti) češće tvore drukčije strukture od 3-dim. struktura micela (agregata).



Sl. 17. Trodimenzionalna struktura površinski aktivne tvri u obliku micela

Podsjetimo se da se molekula surfaktanta sastoji od hidrofobnog (nepolarnog) dijela i hidrofilnog (polarnog) dijela molekule.

Hidrofobni dio molekule surfaktanta obično je ugljikov (C-) lanac alifatskog ili aromatskog karaktera, dok hidrofilni dio takve molekule može biti neka od grupa koja ima dovoljno veliki dipolni moment (polarni karakter)

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 aktivne tvari radije stvaraju površinske filmove, tzv. monoslojeve debljine molekule (molekulne monoslojeve)!

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 raspoređuje po površini vode i stvori, nakon isparavanja benzena, monomolekulni sloj.

Korisnost površinskih filmova je višestruka!

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 spriječavaju 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.



Sl. 18. Langmuirova vaga za mjerenje površinski filmova

Na površinu vode nanese se vrlo malo površinski aktivne tvari, npr. netopljive masne kiseline otopljene u prikladnom nepolarnom otapalu, koje imaju više od 12 C atoma, tj. $(\text{CH}_2)_n$, $n > 12$.

Ako je lanac kraći, pa čak i netopljiv u vodi, amfiličnost na površini vode nastoji stvoriti micelle, trodimenzionalnu strukturu, micelle su u vodi topljive i ne stvaraju se monosloj na površini vode.

Ako pak je C-lanac predugačak, doći će do kristalizacije na površini vode.

Optimalnu duljinu lanca teško je odrediti jer sposobnost stvaranja filma ovisi o polarnom karakteru površinski aktivne tvari, tj. o polarnosti hidrofilne skupine surfaktanta.

Dakle, fizikalno-kemijska svojstva surfaktanta odgovorna su za njihovo ponašanje u otopinama (da li će stvarati micelle, dvoslojeve, mjehuriće) ili njihovu akumulaciju na površini, granici faza (zrak-voda, ulje-voda)

Oblik i duljina (veličina) C-lanca hidrofobnog dijela surfaktanta) s jedne strane i veličina, naboj, dipolni momenti i hidratacija hidrofilne skupine, s druge strane, od najveće su važnosti za stvaranje površinski aktivnih filmova.

Irwing Langmuir je konstruirao tzv. Langmuirovu vagu za proučavanje površinskih filmova (sl. 18.).

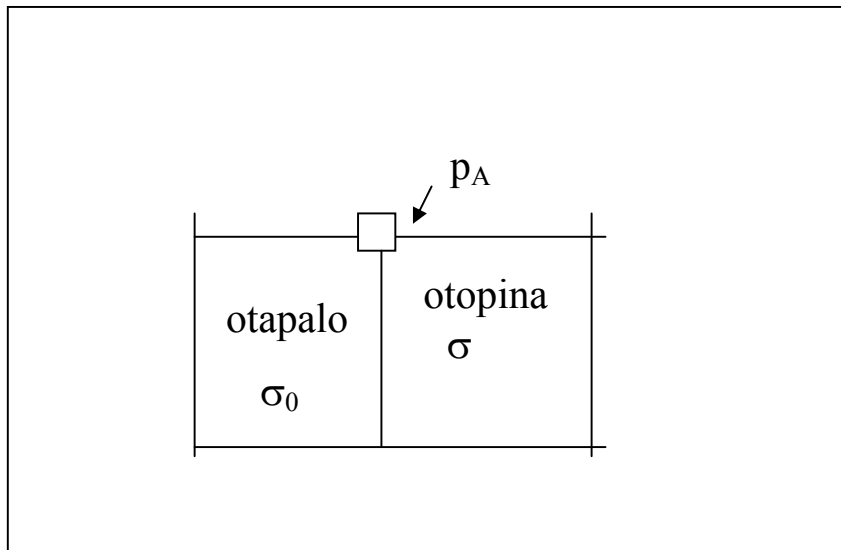
To je plitka kada u kojoj se nalazi voda i na nju se nanese tanki sloj druge kapljevine (više masne kiseline, esteri viših masnih kiselina s 12-36 C atoma, viši alkoholi). Taj je sloj toliko tanak, debljine molekule, do nekoliko nm, da gravitacijska sila nema nikakvog utjecaja na molekule.

Do izražaja dolazi samo utjecaj termičkog gibanja (2 stupnja slobode $2 \cdot \frac{1}{2} kT$). Radi se dakle o dvodimenzionalnom gibanju, gibanju u dvodimenzionalnom sloju, površini, ne u dubinu (prema trećoj koordinati)

Plitka kada koja je do ruba napunjena vodom, a na površini vode ograniči se površina filma (surfaktanta) određene veličine pomoću dvije parafinirane vrpce papira ili tinjca. Jedna vrpca npr. A je pokretljiva, a druga je pričvršćena pomoću uređaja kojim se mjeri tlak koji se stvara pomicanjem vrpce A uzduž površine pokriveno filmom. Parafinirane vrpce zadržavaju film unutar površine koju ograničavaju.

U prvim pokusima s višim masnim kiselinama i alkoholima 13-34 C atoma Langmuir je našao da se mjerljivi tlak pojavljuje tek onda kada na jednu molekulu otpada površina od nekih 22 Å. Daljnom kompresijom, kad se površina koju zauzima 1 molekula smanji na 20,5 Å tlak znatno naraste, dok na kraju ne dođe do pomicanja dijelova filma jednih preko drugih.

Matematički opis površinskog tlaka



Sl. 19. 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.

$$p_A = \sigma_0 - \sigma$$

$$*\sigma = \sigma_0 - b \cdot c_i \quad / d$$

b-nagib krivulje,

c- konc. površ. aktivne tvari

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

Derivacijom jednadžbe (*) slijedi:

$$d\sigma = -bdc_i$$

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

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

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

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

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

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

$p_A \cdot A_m = RT$ Jednadžba za idealne površinske filmove

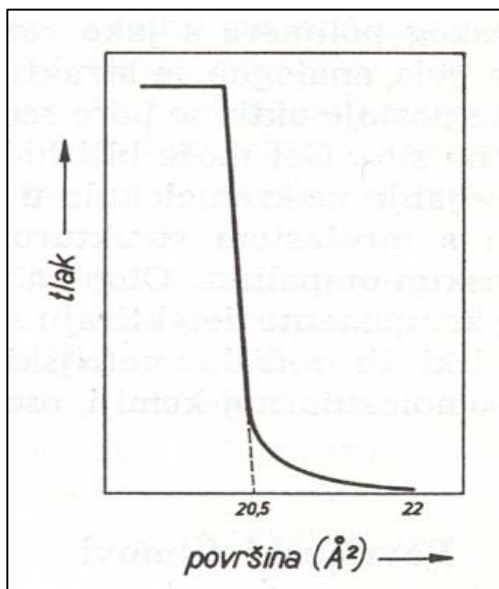
Ova jednadžba podsjeća na jednadžbu idealnog plina, s tom razlikom da ovdje imamo molarnu površinu i površinski tlak.

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

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

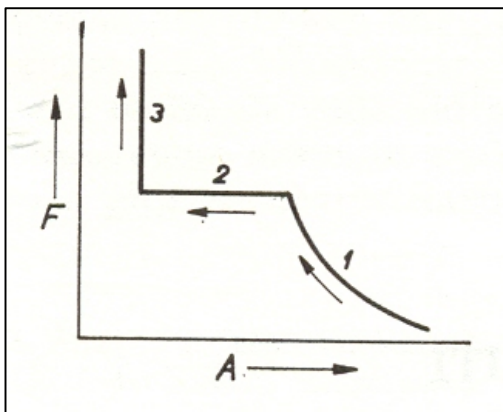
Situacija kada se molekule više ne gibaju samo termički, dolazi do međusobnih interakcija, utječu jedne na druge kada im povećamo tlak i smanjimo površinu. Kao da se ponašaju po van der Waalsovoj jednadžbi kao realni plin pa se stanje molekula u takvom sloju onda opisuje analognom jednadžbom realnog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



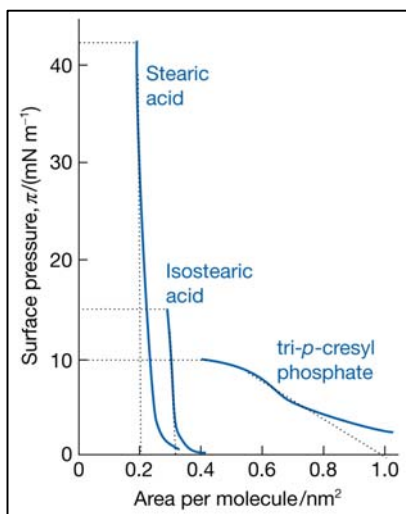
Sl. 21. Realni površinski filmovi, $p_A(F)-A_m$

Zanima nas kolika je površina koju zauzima 1 molekula (a znamo broj molekula).

Primjer:

Stearinska kiselina: $C_{17}H_{35}COOH$, izostearinska kiselina: $C_{17}H_{35}COOH$ i Tri-p-krezilfosfat:

Površine koje zauzimaju te tri molekule su bitno različite, čak su različite za stearinsku i izostearinsku kiselinu, koje su linearne molekule.



Sl. 22. Površinski tlakovi sličnih molekula

Stearinska i izostearinska kiselina zauzimaju značajno različite površine u monosloju, ali dakako puno manje od tri-p-krezilfosfata. Izoterma tri-p-krezilfosfata je manje strma od stearinske što znači da je tri-p-krezilfosfat jače kompresibilan. Pojava kolabrirajućeg tlaka koji predstavlja najveći površinski tlak, pri čemu se dolazi do savijanja monofilma u film debljine nekoliko molekula.

2. ADSORPCIJA

2. grupa površinskih pojava karakteristična je za sustave:

kruto-plinovito

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 površina 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 ispremijesaju 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. Adsorbensi 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 energetskih promjena 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- do 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.

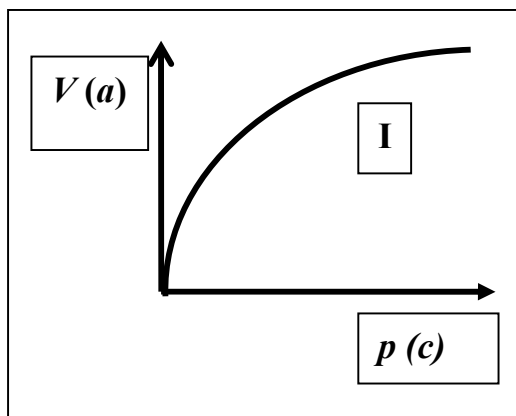
Elektrostatska adsorpcija (ionska)

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 ovakvim 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 izotermi

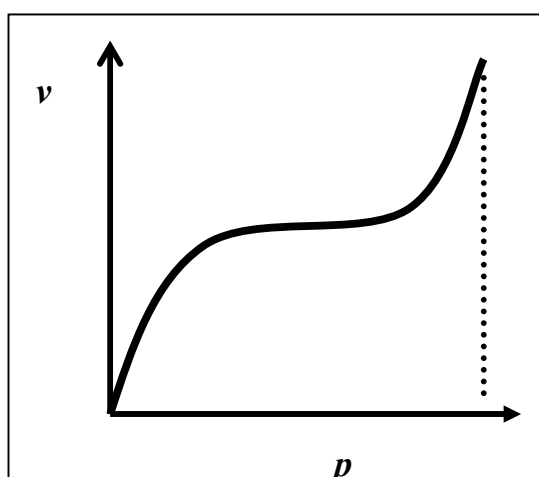
1.



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

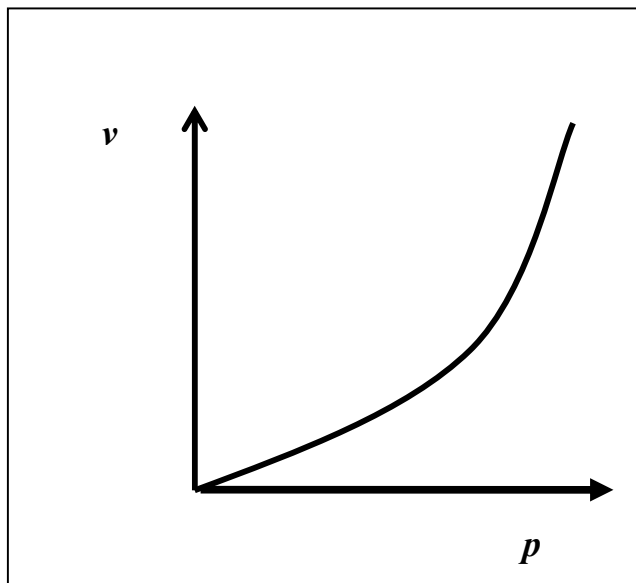
2.



Sl. 23. II. tip adsorpcijske izoterme

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

3.



Sl. 24. III. tip adsorpcijske izoterme u kojem se povećanjem tlaka višestruko se povećava volumen plina!

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

Freundlichova adsorpcijska izoterma

Empirijski postavljena jednačba (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 jednačinom:

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 jednadžba ovisnosti volumena o tlaku (sl. 25.)!

Koji je to tip krivulje?

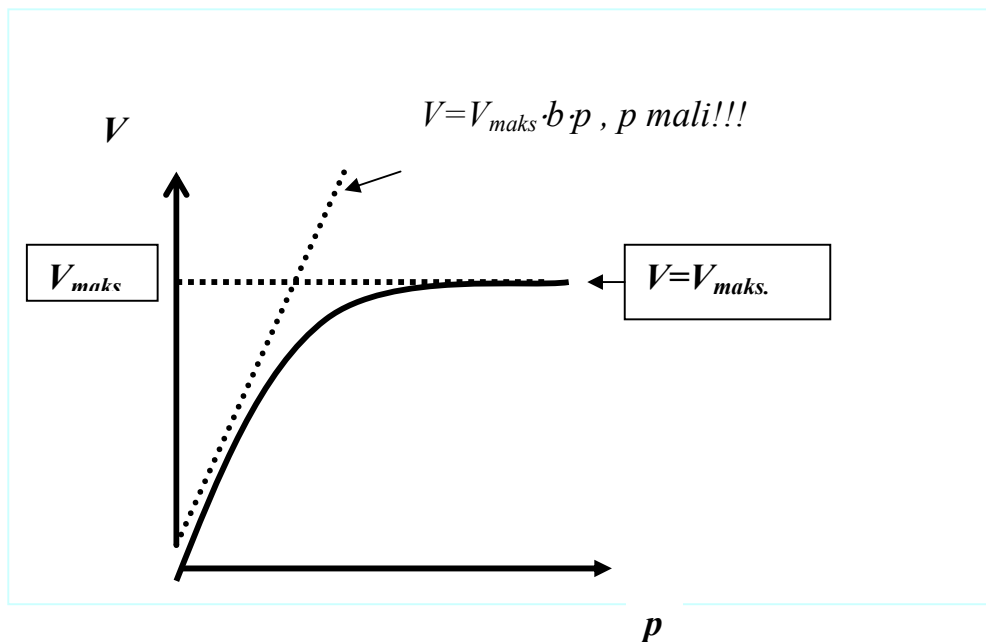
$$1. \quad p = \text{mali} \rightarrow bp = \text{malo} \rightarrow bp \ll 1$$

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

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

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

Dakle radi se o 1. tip adsorpcijske izoterme!



Sl. 25. Langmuirova izoterma

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 (slika).

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.

Ravnoteža 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 $e^{-E_1/RT}$

$$k_{A,1.sl.} \cdot A_0 \cdot p = k_{D,1.sl.} \cdot A_1 \cdot e^{-\frac{E_1}{RT}}$$

gdje je:

A_0 -slobodna površina čiste, gole krutine (broj slobodnih mjesta $\equiv (1-\Theta)$ - nepokrivenost površine, A_1 - površina 1. sloja, E_1 - energija adsorpcije, privlačenja čestica, pri stvaranju 1. sloja, promjenljiva veličina

Molekule se najčvršće, najjače vežu u prvom sloju, (na goloj krutini), a energija vezanja u drugom i višim slojevima je znatno niža!

Općenito možemo napisati:

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

Koliko slojeva, toliko takvih ravnoteža!

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!

Tlak pare cjelokupne površine A tekuće faze dostiže ravnotežnu vrijednost p_0 onda kad je brzina kondenzacije molekula na toj površini jednaka njihovoj brzini isparavanja s iste površine!

$$k_A \cdot A \cdot p_0 = k_D \cdot A \cdot e^{-\frac{E_{isp}}{RT}}$$

gdje je:

A -ukupna površina osim prvog sloja, p_0 -ravnotežni tlak iznad zadnjeg sloja o kojem ovisi kondenzacija i isparavanje

Dakle:
$$p_0 = \frac{k_D}{k_A} \cdot e^{-E_{isp}/RT}$$

analogno
$$p_0 = \frac{k_{isp}}{k_{kond}} \cdot e^{-E_{isp}/RT}$$

gdje k_D odgovara konstanti brzine isparavanja, a k_A odgovara konstanti brzine kondenzacije.

Postavljanjem omjera površina $\frac{A_i}{A_{i-1}}$ za drugi sloj i slojeve iznad, konstante

brzine adsorpcije i desorpcije te energija E imaju druge vrijednosti nego za prvi sloj i one se više, počevši od drugog sloja, ne mijenjaju:

$\frac{A_i}{A_{i-1}}$ ima dakle za sve $i \geq 2$ istu vrijednost x !

$$\frac{A_i}{A_{i-1}} = x = \frac{k_{A,i}}{k_{D,i}} \cdot \frac{p}{e^{-E_i/RT}} = \frac{p}{p_0} \quad \text{za } i \geq 2$$

Za 1. sloj: $\frac{A_1}{A_0} = x \cdot c$

gdje je: c - koeficijent, konstanta uvedena radi razlike konstanata $k_{A,1}$, $k_{D,1}$ i

E_1 za prvi sloj od konstanata k_A , k_D i E_i za daljnje slojeve.

$$c = \frac{k_{A,1}}{k_{D,1}} \cdot \frac{k_{D,i}}{k_{A,i}} \cdot e^{-\frac{E_1 - E_{isp}}{RT}}$$

c -govori o razlikama u energijama isparavanja, o razlikama brzina isparavanja!

Za drugi sloj:

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{p}{p_0} \equiv x$$

$$\frac{A_3}{A_2} = \frac{p}{p_0} \equiv x \text{-neki drugi } x$$

Kako je ukupna površina A adsorbenta jednaka sumi slobodnog dijela površine adsorbenta A_0 i slobodnih dijelova površine na daljnjim adsorbiranim slojevima, tj.

$$A_1 = x \cdot c \cdot A_0$$

$$A_2 = x \cdot A_1 = c \cdot x^2 \cdot A_0$$

Ukupna površina jednaka je :

$$A = \sum_{i=0}^{i=\infty} A_i = A_0 (1 + cx + cx^2 + cx^3 + \dots)$$

Kako je $0 < x < 1$, to geometrijski red u zagradama konvergira!

Brunauer, Emmett i Teller su izračunali tu površinu:

$$A = A_0 + A_1 + A_2 + \dots = A_0 \left(1 + \frac{cx}{1-x}\right)$$

gdje je: $x = p/p_0$.

Osim ukupne površine trebalo je definirati, izračunati ukupnu količinu adsorbirane tvari, tj. volumen:

$$V = V_0 \cdot \sum_{i=1}^{i=\infty(5-6sl)} i \cdot A_i$$

gdje je:

$$\sum_{i=1}^{i=\infty} i \cdot A_i \quad \text{takoder suma članova konvergentnog niza}$$

V_0 -volumen plina adsorbiranog u 1.sloju

$$V \equiv V_0 \cdot A_0 \frac{cx}{(1-x)^2}$$

Dijeljenjem toga izraza sa izrazom za površinu A dobije se:

$$\frac{V}{A} = V_0 \frac{cx}{(1-x)[1+x(c-1)]} \quad (x=p/p_0)$$

$$V = V_0 \cdot A \frac{c \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left[1 + \frac{p}{p_0} (c-1)\right]}$$

Produkt $\frac{V_0 \cdot A}{p_0}$ označava volumen V_m koji bi pokrio površinu A monomolekulnim slojem

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

Linearizirani oblik B.E.T. jednadžbe:

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

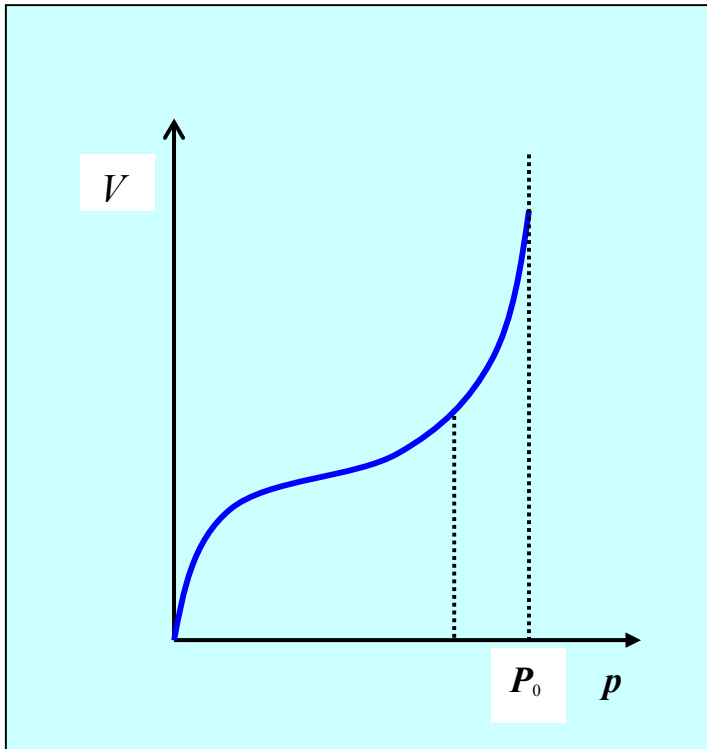
↓ ↓ ↓ ↓

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

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

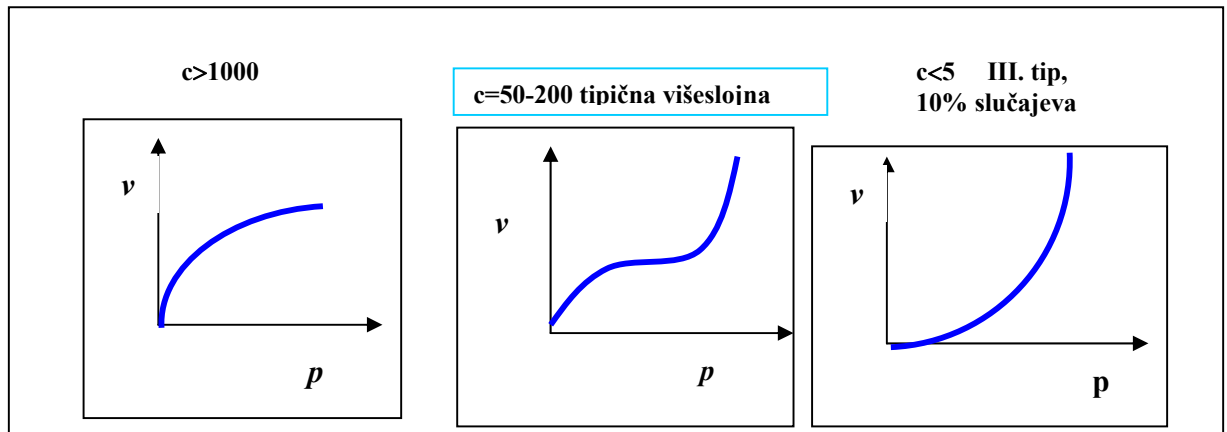
$$V = V_{maks} \cdot \Theta = V_{maks} \cdot \frac{bp}{bp + 1}$$

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. 26. 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. 27.).



Sl. 28. 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 Langmuirovoj 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.

Uređaji za mjerenje, katalizatori, kromatografija, to vrijedi gdje je površina dostupna

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 Waalsove 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 primjenjuje 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. Faraday**, koji se bavio ispitivanjem raspada vodenih otopina soli, kiselina i baza, nekih talina pa čak i vode, električnom strujom. Faraday je kvantitativnim zapažanjima je otkrio egzaktnu i opću valjanu relaciju 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. Faradayev 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 Farradajeva mogu prikazati jednadžbom:

$$Q = F \cdot n$$

Količina električnog naboja, Q izravno je proporcionalna Farradajevoj 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 hidroksoid OH^- iona. Faradajeva konstanta se uvijek pojavljuje kada povežemo 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 mjeren 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 jednadžbe 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 .

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

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 :

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

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 - 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 da se usporedi 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) definira **množinskom (molaranom) vodljivošću**, λ kojom se i dan danas karakterizira sposobnost neke otopine da vodi električnu struju i koja onda doprinosi ukupnom iznosu energije sustava.

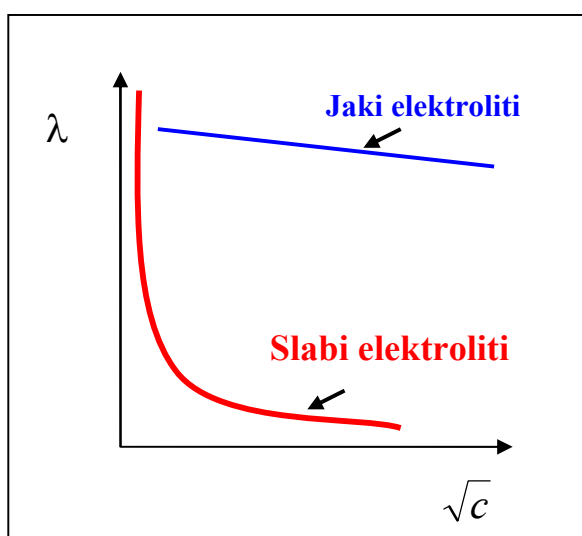
$$\lambda = \frac{\kappa}{c}$$

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

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. 29. Ovisnost množinske provodnosti o koncentraciji

1. grupa tvari– vodiči II. reda (jaki elektroliti)- blagi linearni pad, velika većina anorganskih kiselina, baza i soli

2. grupa tvari (manja), 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:

$$\lambda = \lambda_0 - b\sqrt{c} \quad \text{I. Kohlrauschov zakon}$$

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. $i=2$

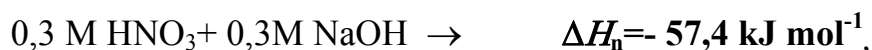
BaCl₂, CaCl₂, K₂SO₄: $i \rightarrow 3$, tj. $i=3$

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

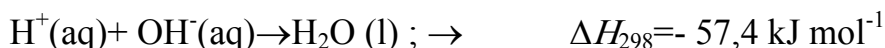
CH₃COOH, NH₄OH $i=1-2$ –nije fiksna vrijednost,

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 :

1. jake vodiče 2. reda, jaki elektroliti koji u potpunosti disociraju na ione, tj. u potpunosti vode struju!

2. slabe vodiče 2. 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!

Postavimom pitanje odakle naboj!

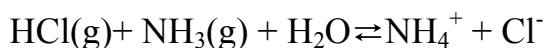
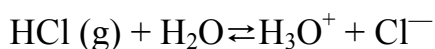
Naboj nastaje disocijacijom elektrolita na ione. Kada otopimo kiselinu, bazu ili sol u otapalu (void), oni disociraju na ione, nabijene čestice između kojih dolazi do električnih interakcija. Arrhenius je nesposobnost slabih elektrolita da u potpunosti disociraju, opisao **stupnjem ili udjelom disocijacije:**

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

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 6. 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	
<u>Na</u> NO ₃	121,55	
	$\Delta=4,90$	
<u>K</u> Cl	149,86	
<u>Na</u> Cl	126,45	
	$\Delta=23,41$	
<u>K</u> NO ₃	144,96	
<u>Na</u> NO ₃	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.

Tablica 6. Množinske provodnosti iona

	$\lambda_0 \cdot 10^4 / \text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$	
K^+	73,52	
Na^+	50,11	
Cl^-	76,34	
NO_3^-	71,44	
H_3O^+	349,82	OH^- 198,00
Ba^{2+}	63,64	
SO_4^{2-}	79,80	
CH_3COO^-	40,91	

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

$$\lambda(0, \text{HAc}) = \lambda(0, \text{NaAc}) - \lambda(0, \text{NaCl}) + \lambda(0, \text{HCl}) =$$

$$= \lambda(0, \text{Na}^+) + \lambda(0, \text{Ac}^-) - \lambda(0, \text{Na}^+) - \lambda(0, \text{Cl}^-) + \lambda(0, \text{H}^+) + \lambda(0, \text{Cl}^-) =$$

$$= \lambda(0, \text{H}^+) + \lambda(0, \text{Ac}^-) = 390,73 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

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) (tablica 6).

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:

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

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

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!

Ako prethodnu tablicu proširimo dodajući još i u_i

Tablica 9. Množinske provodnosti i ionske pokretljivosti iona

	$\lambda_0 \cdot 10^4 / \text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$	$u_i \cdot 10^8 / \text{m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($u_i = \lambda / 96480$)
H_3O^+	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

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! H₃O⁺ 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:

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

gdje je $\lambda_0 = \lambda_{0, \text{kation}} + \lambda_{0, \text{anion}}$

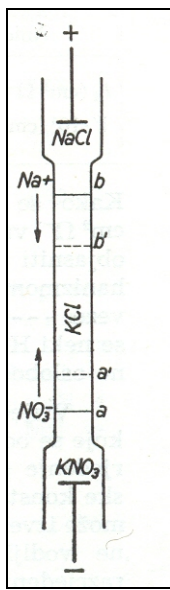
$$u_- = \frac{\lambda_0}{F} \cdot t_-$$

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 .

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



Sl. 30. 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 prienosne 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 $\sum \mu_i \cdot dn_i = 0$ dobiva se relacija za kemijski potencijal i aktivitet elektrolita. Dakle, aktivitet je povezan s kemijskim potencijalom, tj. parcijalnom promjenom Gibbsove energije s promjenom sastava:

Uvjet termodinamičke ravnoteže:

$$(dG)_{p,T} = \sum \mu_i \cdot dn_i = 0$$

Dakle:

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

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 aktivitet" tj. aktivitate 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:

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

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

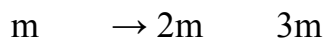
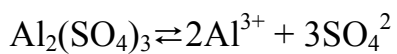
$$\sqrt{m \cdot m} = \sqrt{m^2} = m)$$

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

Slijedi:

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

Tip elektrolita III-II



$$a_{Al_2(SO_4)_3} = a_{Al^{3+}}^2 \cdot a_{SO_4^{2-}}^3 \equiv a_{\pm}^5$$

a je mjerna vrijednost, ono što se mjeri, i to će biti neka srednja vrijednost

$a_{\pm}^5!$

$$a_{Al_2(SO_4)_3} = a_{Al^{3+}}^2 \cdot a_{SO_4^{2-}}^3 = m_{Al^{3+}}^2 \cdot m_{SO_4^{2-}}^3 \cdot \gamma_{Al^{3+}}^2 \cdot \gamma_{SO_4^{2-}}^3 \equiv a_{\pm}^5$$

$$a_{\pm} = (m_{Al^{3+}}^2 \cdot m_{SO_4^{2-}}^3 \cdot \gamma_{Al^{3+}}^2 \cdot \gamma_{SO_4^{2-}}^3)^{1/5}$$

Ovdje koncentracije pa ni koeficijenti aktiviteta nisu jednaki jer ne nastaje isti broj molova!

$$\gamma_{\pm}^5 = \gamma_{Al^{3+}}^2 \cdot \gamma_{SO_4^{2-}}^3$$

↓ Ovo je mjerna vrijednost i pomoću nje zamijenit ćemo definicijske vrijednosti : $\gamma_{Al^{3+}}^2 \cdot \gamma_{SO_4^{2-}}^3$!

$$a_{\pm} = (m_{Al^{3+}}^2 \cdot m_{SO_4^{2-}}^3 \cdot \gamma_{\pm}^5)^{1/5} = (m_{Al^{3+}}^2 \cdot m_{SO_4^{2-}}^3)^{1/5} \cdot \gamma_{\pm}$$

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{(m_{Al^{3+}}^2 \cdot m_{SO_4^{2-}}^3)^{1/5}}$$

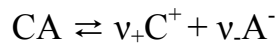
Disocijacijom $Al_2(SO_4)_3 \rightleftharpoons 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$ nastao je jednak broj pozitivnog i negativnog naboja, ali su koncentracije različite, tj. različit je broj kationa i aniona:

$$m(Al^{3+}) = 2m, m(SO_4^{2-}) = 3m$$

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{((2m)^2 \cdot (3m)^3)^{1/5}} = \frac{a_{\pm}}{m \cdot 108^{1/5}},$$

Brojčana vrijednost $108^{1/5} = \underline{2,5508}$, to broj između 2 i 3, i ukazuje na činjenicu da ioni ne pridonose jednako interakcijama (Al^{3+} malo više prevladava), inače bi taj broj bio 2,5!

Općenito vrijedi:



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

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

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

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

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

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.

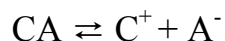
Kad se radi o otopinama elektrolita postoje dvije vrste ravnoteža:

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! Disocijacija 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!

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

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

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

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

Ostwaldov zakon razrjeđenja

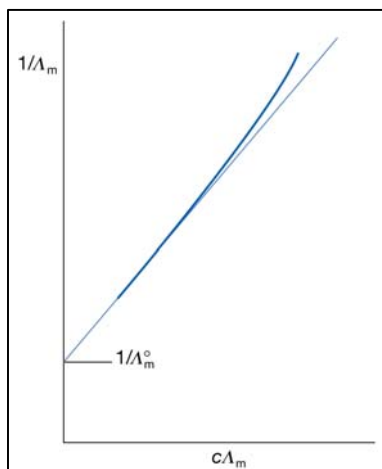
Ostwaldov zakon razrjeđenja povezuje 4 veličine: K_{dis} , m , λ i λ_0 i omogućuje određivanje λ_0 , a da uopće nije potrebno znati o kojem se slabom elektrolitu radi, s obzirom da je određivanje λ_0 slabih elektrolita dugo vremena predstavljao problem, premda i Kohlrauschov II. zakon omogućava određivanje λ_0 , ali pod uvjetom poznavanja iona od kojih se elektrolit sastoji!

Preuređenjem Ostwaldovog zakona dobije se njegov **linearizirani oblik**:

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

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{1}{K_{dis} \lambda_0^2} \cdot m \lambda$$

Jednadžba pravca!



Sl. 31. 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 10. Brojčane vrijednosti K_{dis} kiselina i baza

<u>Kiselina</u>	<u>K_{dis}</u>
HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$
CH ₃ COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$
Propionska kis.	$1,34 \cdot 10^{-5}$
Benzojeva kis.	$6,31 \cdot 10^{-5}$
H ₂ S	$6,30 \cdot 10^{-8}$
HCN	$7,2 \cdot 10^{-10}$
<u>Baza</u>	<u>K_{dis}</u>
NH ₄ OH	$1,74 \cdot 10^{-5}$
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	$4,10 \cdot 10^{-10}$

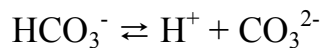
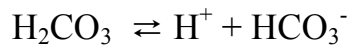
Mravlja je kiselina zapravo jaki elektrolit, a slabi elektroliti imaju vrijednosti konstante disocijacije između 10^{-4} i 10^{-11} . Slabe kiseline i lužine slično disociraju!

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.

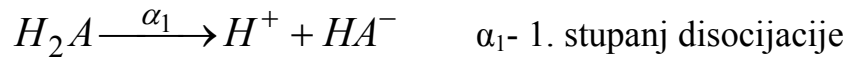
S druge strane benzojeva kiselina, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ima $K=6,31 \cdot 10^{-5}$ i bliže je granici jako-slabo, a o-hidroksi benzojeva kiselina ima $K=1,02 \cdot 10^{-3}$, dok m-hidroksibenzojeva kiselina: $K=8,70 \cdot 10^{-5}$! Utjecaj strukture u gornjim slučajevima (utjecaj supstitucije)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

Ponašanje slabih elektrolita složenijeg tipa (različitog od tipa I-I)

Primjer karbonatne kiseline, H_2CO_3 koja disocira u dva stupnja pa imamo istovremeno 2 ravnoteže, 2 stupnja ravnoteže!



Općenito:



$$K_{dis,1} = \frac{m_{H^+} \cdot m_{HA^-}}{m_{H_2A}}$$

$$K_{dis,2} = \frac{m_{H^+} \cdot m_{A^{2-}}}{m_{HA^-}}$$

Imamo 2 disocijacijske konstante pa je ukupna disocijacijska konstanta jednaka je umnošku pojedinačnih konstanti:

$$K_{dis} = K_{dis,1} \cdot K_{dis,2}$$

Moramo uzeti u obzir da te dvije ravnoteže postoje istovremeno!

1. stupanj: $m(H_2A) = m(1 - \alpha_1)$

$$m(H^+) = m \alpha_1$$

$$\underline{m(HA^-) = m \alpha_1}$$

2. stupanj: $m(\text{HAc}^-) = m \alpha_1(1-\alpha_2)$ -toliko je ostalo nakon
disocijacije u 2. stupnju

$$m(\text{H}^+) = m \alpha_1 \alpha_2$$

$$\underline{m(\text{A}^{2-}) = m \alpha_1 \alpha_2}$$

$$m(\text{H}^+, \text{ukupno}) = m \alpha_1 + m \alpha_1 \alpha_2 = m \alpha_1(1 + \alpha_2)$$

$$m(\text{H}_2\text{A}, \text{ukupno}) = m(1 - \alpha_1)$$

$$m(\text{A}^{2-}, \text{ukupno}) = m \alpha_1 \alpha_2$$

$$m(\text{HA}^-, \text{ukupno}) = m \alpha_1(1 - \alpha_2)$$

Ukupne koncentracije ćemo uvrstiti u konstantu disocijacije:

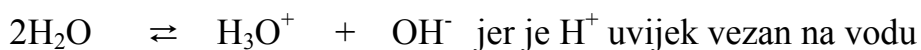
$$K_{dis.} = K_{dis.,1} \cdot K_{dis.,2} = \frac{m \alpha_1^2 (1 - \alpha_2^2)}{1 - \alpha_1} \cdot \frac{m \alpha_1 \alpha_2 (1 + \alpha_2)}{1 - \alpha_2}$$

Disocija vode

Voda je također slabi, tj. veoma slabi elektrolit!



tj. ispravnije je pisati:



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

tj. točnije:

$$K_{dis} = \frac{\left(\frac{a_{H_3O^+}}{m_{H_3O^+}}\right)_r \left(\frac{a_{OH^-}}{m_{OH^-}}\right)_r}{\left(\frac{a_{H_2O}}{m_{H_2O}}\right)_r^2}$$

Voda vrlo slabo disocira, tj. ravnoteža je pomaknuta na lijevu stranu i taj je razlomak u nazivniku dvojnog razlomka $(a_{H_2O}/m_{H_2O})^2$ konstantan!

$$K_w = \left(\frac{a_{H_3O^+}}{m_{H_3O^+}}\right)_r \left(\frac{a_{OH^-}}{m_{OH^-}}\right)_r \text{ Ionski produkt vode}$$

Ionski produkt vode jest umnožak dviju bezdimenzijskih veličina $a(H_3O^+)$ i $a(OH^-)$.

To je isto kao molalne koncentracije pa je $a(H_3O^+) = a(OH^-) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol kg}^{-1}$.

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.

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

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

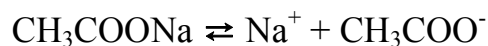
Iz iskustva se zna da se otapanjem različitih soli u vodi može promijeniti neutralna reakcija vode, tj. pH otopina mnogih soli je različit od 7, $pH \neq 7$!

Ovisno o soli njezina otopina može biti neutralna, alkalična ili kisela!

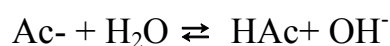
Ukoliko u vodi otopimo sol slabe kiseline i jake lužine (npr. NaAc) njezina će otopina biti lužnata, dok će otapanjem soli jake kiseline i slabe lužine otopina djelovati kiselo (NH_4Cl).

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!

$$K = \frac{a_{HAc} \cdot a_{OH^-}}{a_{Ac^-} \cdot a_{H_2O}} \quad / a_{H_2O}$$

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

$$K \cdot a_{H_2O} = K_{hid} = \frac{a_{HAc} \cdot a_{OH^-}}{a_{Ac^-}}$$

To su opet dvostruki razlomci, da se ne zaboravi!

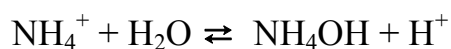
$$a_{OH^-} = \frac{K_w}{a_{H^+}}$$

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

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

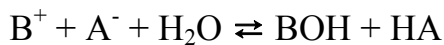
Konstanta hidrolize obrnuto je proporcionalna konstanti disocijacije slabe kiseline, što kiselina jače disocira to je hidroliza slabija! Soli kiseline čija je K_{dis} ispod $1 \cdot 10^{-7}$ jako hidroliziraju!

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

Tablica 11. Pregled najčešće upotrebljivanih pufera.

Komponente pufera	pH
Glicin-HCl	1,04-4,7
Na-citrat-HCl	1,04-4,9
K-citrat-Lim.Kis.	2,2-3,6
K-ftalat-HCl	2,2-3,8
K-ftalat-NaOH	4,0-5,6
K-citrat-boraks	3,8-6,0
K-citrat-NaOH	3,8-6,0
Lim.kis-Na ₂ HPO ₄	2,2-8,0
KH ₂ PO ₄ -boraks	5,8-9,2
Na-veronal-HCl	6,8-9,6
H ₃ BO ₃ -Na ₂ CO ₃	7,4-11,0
NH ₃ -NH ₄ Cl	8-11
Glicin-NaOH	8,6-12,9
Boraks-NaOH	9,2-11
Na ₂ HPO ₄ -Na ₃ PO ₄	11-12

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 ($F = q_1q_2/4\pi\epsilon^0r^2$), 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 12: 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} !

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

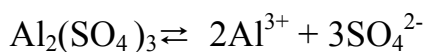
Na ionsku jakost svaka ionska vrsta djeluje svojim nabojem i koncentracijom! Što je veći naboj, utjecaj na ionsku jakost je veći i nelinearan! Lewis i Randall su ustanovili da je negativan logaritam aktivitetnog koeficijenta proporcionalan drugom korijenu iz ionske jakosti!

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

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

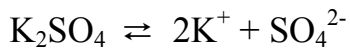
Računanje ionske jakosti:

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



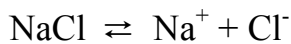
$$I_m = 1/2 (2 \cdot 0,3 \cdot 3^2 + 3 \cdot 0,3 \cdot 2^2) = 1/2 (5,4 + 3,6) = 4,5$$

b) 0,3 m K₂SO₄



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

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 Al₂(SO₄)₃ nego NaCl budući da je

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

Spektroskopski je dokazano da u otopinama jakih elektrolita nema nedisociranih molekula

$$-\ln \gamma_{\pm}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) \approx \sqrt{4,5} = 2,121$$

$$\ln \gamma_{\pm}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) \approx -2,121$$

$$\gamma_{\pm}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) \approx 0,1199$$

$$\gamma_{\pm}(\text{K}_2\text{SO}_4) \approx 0,3872$$

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

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

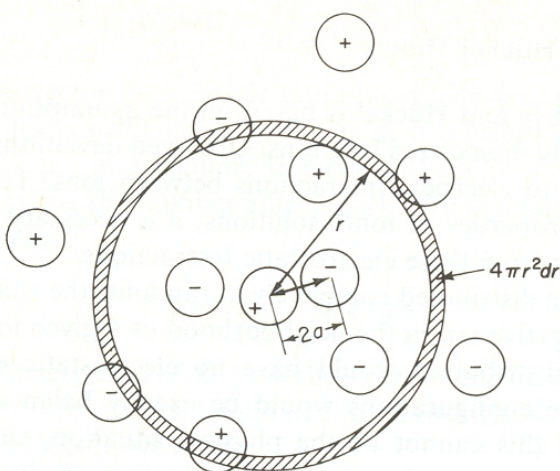
Oni su objasnili značenje, tj. fizikalno kemijski smisao aktivitetnih koeficijenata koji su u izravnoj vezi s ionskim interakcijama, njihovoj hipotezi prethodio je Lewis-Randallov eksperimentalni nalaz.

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**”.

Zamislimo 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.



Sl. 31. 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!

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.

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.

$$dN_i = N_i \cdot \exp^{-ez_i V_r / kT} dv$$

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).

Poissonova jednačba daje vezu između gustoće naboja i elektrostatskog potencijala:

$$\nabla^2 V = -\frac{\rho}{\epsilon_0},$$

gdje je $\nabla^2 = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2$)- Laplaceov operator

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:**

Potencijal centralnog iona:

$$V_{cent.ion} = \frac{z_i \cdot e}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon \cdot a}$$

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?

$$V'_{a=r} = -\frac{z_i \cdot e}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon} \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right),$$

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!

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT \ln \frac{m_i}{m_i^{\ominus}} + RT \ln \gamma_i$$

$$\begin{array}{ccc} \text{-----} & \downarrow & \text{-----} & \downarrow & \text{-----} \\ & & & & \end{array}$$

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} .

$$W_{el} = -\frac{z_i^2 F^2}{8\pi\epsilon} \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa \cdot a} \right) \equiv \overline{G_{i,el}} \equiv \mu_{el}$$

$$RT \ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 F^2}{8\pi\epsilon} \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right)$$

$$\ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 F^2}{8\pi\epsilon RT} \left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right)$$

Debye-Hückelov zakon (opći oblik)

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

$$k = \frac{R}{N_A} \text{ i } F = e \cdot N_A$$

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon RT}{2F^2 I_m \rho_0} \right)^{1/2} \text{ Debljina ionskog oblaka, veza } \kappa^{-1} \text{ s } I_m!$$

To je provjereno eksperimentalno! Debljina ionskog oblaka ovisi o naboju i o koncentraciji!

Tablica 13: Vrijednosti debljine ionskog oblaka o koncentraciji i tipu elektrolita

m	$\kappa^{-1}/10^{-7} \text{ cm}$			
	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 razrijeđenija! 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 $\kappa^{-1} = 10^{-6} \text{ cm}$, tj. $\kappa = 10^6 \text{ cm}^{-1}$! 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 $a \approx 0,1 \text{ nm} = 10^{-8} \text{ cm}$, 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:
$$A = \frac{F^3}{8\pi(\epsilon RT)^{3/2}} \sqrt{2\rho_0}$$

$$\ln \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I_m} \quad \text{Debye-Hückel-ov zakon za}$$

(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} .

IZVOD:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad , \quad \nu = \nu_+ + \nu_- \quad / \ln$$

Logaritmiranjem se dobije:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{1}{\nu} \ln(\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-}) = \frac{1}{\nu} [\nu_+ \ln \gamma_+ + \nu_- \ln \gamma_-],$$

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{1}{\nu} \left[\nu_+ (-A \cdot z_+^2 \sqrt{I_m}) + \nu_- (-A \cdot z_-^2 \sqrt{I_m}) \right],$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{A \sqrt{I_m}}{\nu} \left[\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2 \right],$$

S obzirom da u svakoj otopini elektrolita mora vrijediti uvjet neutralnosti:

$$\nu_+ z_+ + \nu_- z_- = 0$$

Matematičkim preuređenjem:

$$v_+z_+ + v_-z_- = 0 \quad / \cdot z_+ \qquad v_+z_+^2 + v_-z_-z_+ = 0$$

$$v_+z_+ + v_-z_- = 0 \quad / \cdot z_- \qquad v_+z_+z_- + v_-z_-^2 = 0$$

$$v_+z_+^2 + v_-z_-^2 + z_+z_-(v_+ + v_-) = 0$$

$$v_+z_+^2 + v_-z_-^2 = -z_+z_- \cdot v \equiv |z_+z_-| \cdot v$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{A\sqrt{I_m}}{\nu} \left[\nu_+z_+^2 + \nu_-z_-^2 \right] = -\frac{A\sqrt{I_m}}{\nu} |z_+z_-| \cdot \nu$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -A \cdot |z_+z_-| \cdot \sqrt{I_m} \qquad \text{Debye-Hückel granični zakon}$$

D-H granični zakon omogućava izračunavanje srednjih aktivitetnih koeficijenata za razrijeđene otopine jakih elektrolita ($m < 0,01$)

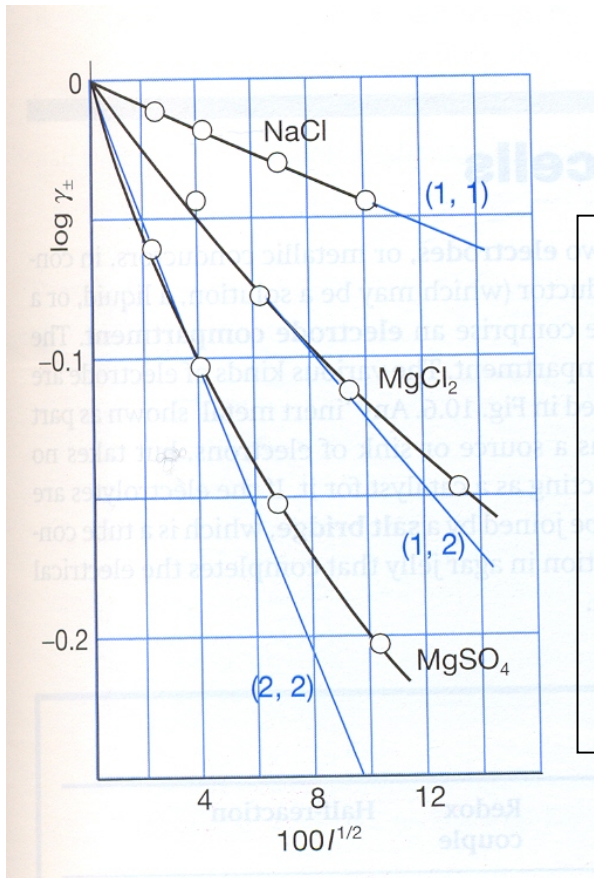
Naboj utječe na apsolutni član gornjeg izraza: $|z_+z_-|$ i na $\sqrt{I_m}$!

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:

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{I_m}$$



Sl. 32. Granični D-H zakon
 Eksperimentalne vrijednosti srednjeg koeficijenta aktivnosti γ_{\pm} nekih elektrolita kao funkcija $\sqrt{I_m}$ u usporedbi s teorijski izračunatim vrijednostima γ_{\pm} prikazanim pravicima!
 Slaganje eksp.vrijednosti γ_{\pm} pri niskim koncentracijama ($m < 0.001 \text{ mol kg}^{-1}$), ovisno o tipu elektrolita jest imperirvano!

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!

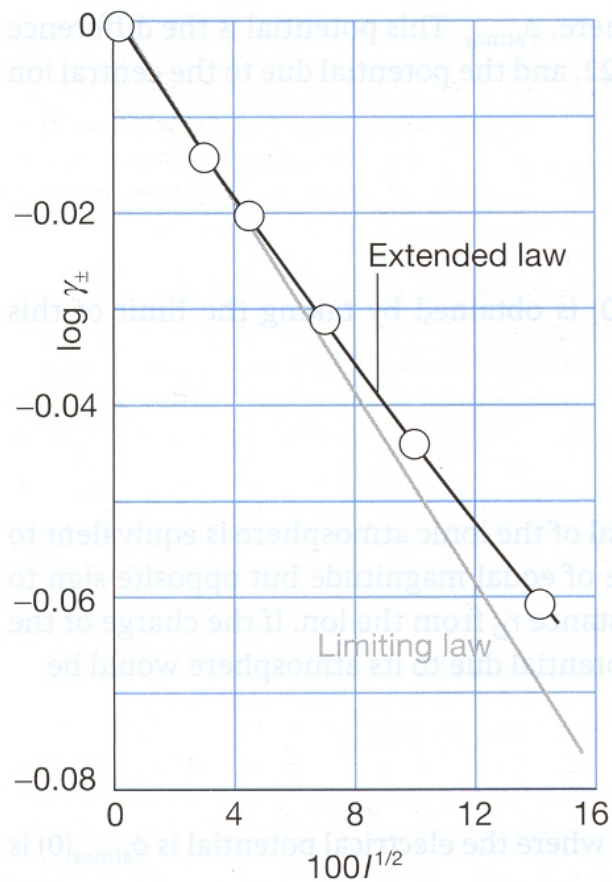
Prošireni Debye-Hückel zakon

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 .

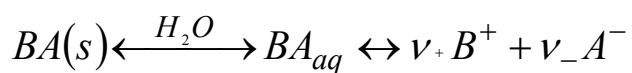


Sl. 33. Prošireni D-H zakon
 Dobro slaganje D-H proširenog zakona s eksperimentalnim podacima za šire područje koncentracija (ovdje za I-I elektrolit), ali pri jako visokim koncentracijama i taj zakon zakazuje!

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!

$$\mu^{\ominus}_{BA(s)} = \nu_+ \mu^{\ominus}_{B^+} + \nu_+ RT \ln a_{B^+} + \nu_- \mu^{\ominus}_{A^-} + \nu_- RT \ln a_{A^-}$$

$$\frac{\mu^{\ominus}_{BA(s)} - \nu_+ \mu^{\ominus}_{B^+} - \nu_- \mu^{\ominus}_{A^-}}{RT} = \nu_+ \ln a_{B^+} + \nu_- \ln a_{A^-}$$

$$K = \ln(a_{B^+}^{\nu_+} a_{A^-}^{\nu_-}) \quad / \text{antilog}$$

$$K_{pt} = a_{B^+}^{v_+} \cdot a_{A^-}^{v_-} \quad \text{Konstanta produkta topljivosti, } K_{pt}$$

K_{pt} je umnožak aktivitetata, a ne koncentracija!

$$K_{pt} = a_{B^+}^{v_+} \cdot a_{A^-}^{v_-} = m_{B^+}^{v_+} \cdot \gamma_{B^+}^{v_+} \cdot m_{A^-}^{v_-} \cdot \gamma_{A^-}^{v_-}$$

Kako se $\gamma_{B^+}^{v_+}$ i $\gamma_{A^-}^{v_-}$ ne mogu se izmjeriti već se moraju izraziti srednjim

aktivitetnim koeficijentom:

$$\gamma_{\pm}^v = \gamma_{B^+}^{v_+} \cdot \gamma_{A^-}^{v_-} \quad (v=v_++v_-)$$

$$K_{pt} = m_{B^+}^{v_+} m_{A^-}^{v_-} \cdot \gamma_{\pm}^v$$

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.

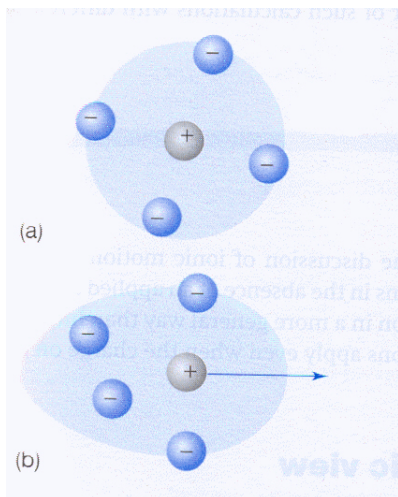
Efekt trenja

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!



Sl. 34. 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

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.

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 $B=f(\eta, \varepsilon, z_+, z_-, T)$. Ta jednadžba vrijedi za razrijeđene otopine kojima je $m < 0,01$ i izvedena je iz D-H teorije

Tablica 14. Debye-Hückel-Onsager koeficijenti za (I-I) elektrolit pri 298

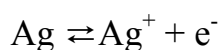
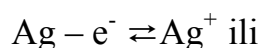
K		
Otapalo	$A/\text{mS m}^2 \text{ mol}^{-1}/(\text{mol dm}^{-3})^{1/2}$	$B/(\text{mol dm}^{-3})^{1/2}$
Metanol	15,61	0,923
Propanon	32,8	1,63
Voda	6,02	0,229

ELEKTROKEMIJSKI ČLANCI

(heterogene elektrokemijske ravnoteže)

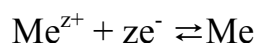
Debye Hückelova teorija može se prenijeti i na elektrokemijski sustav koji se sastoji od dvije faze, krute i kapljevite pri čemu se također uspostavlja ravnoteža!

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

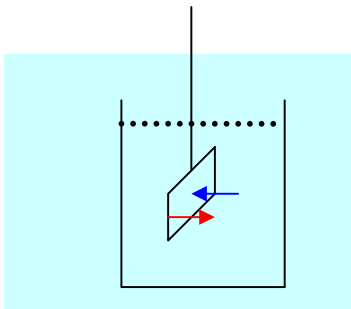
uronjenog u otopinu vlastitih iona

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!



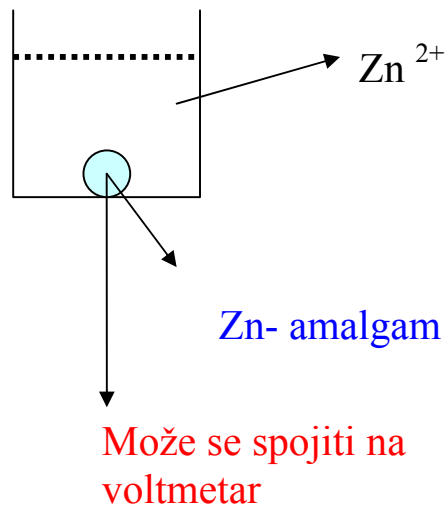
Sl. 35. Sustav elektroda /otopina

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

Pri mjerenju se javlja problem definiranja površine elektrode, npr. amalgamske elektrode: uzmimo otopinu Zn u koju je uronjen Zn-amalgam



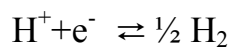
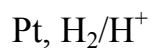
Sl. 36. Amalgamska Zn elektroda

Ako je zasićena otopina tj. zasićeni Zn-amalgam to ima prednost- to je kapljevina pa se može odrediti površina takve elektrode!

a) Elektrode i vrste

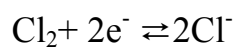
Plemeniti metali se ne otapaju u otopinama elektrolita, ali ponekad sudjeluju u gradnji takvih sustava, jer se na njima mogu adsorbirati neke druge tvari, npr. plinovi!

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

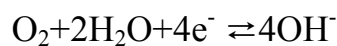


Halogene elektrode:

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!

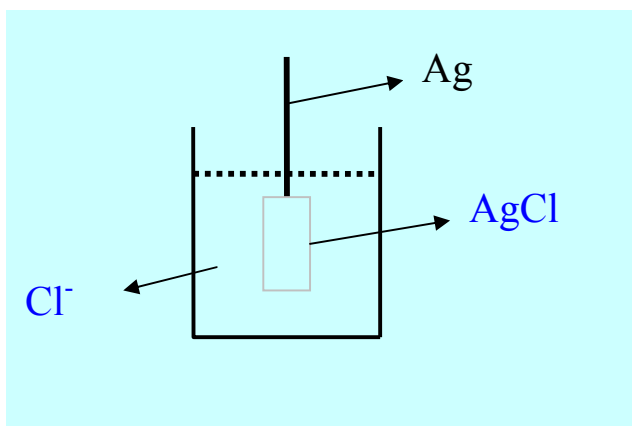
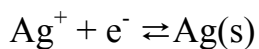
b) Elektrode II. vrste

Nastaju kada se na metalnu površinu istaloži teško topljiva sol i sve zajedno je uronjeno u otopinu jakog elektrolita

Primjer srebrne elektroda, Ag/AgCl

Događaju se dvije ravnoteže:

1. otapanje srebra u Ag⁺ i
2. fazna ravnoteža topljivosti soli AgCl



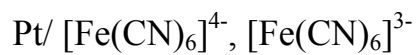
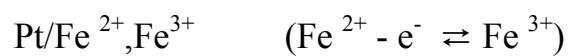
Sl. 37. Srebrna elektroda 2. vrste

Slične srebrnoj elektrodi su Ag/AgJ; 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	$M(s) M^+(aq)$	M^+/M	$M^+(aq) + e^- \rightarrow M(s)$
Plinska elektroda	$Pt(s) X_2(g) X^+(aq)$ $Pt(s) X_2(g) X^-(aq)$	X^+/X_2 X_2/X^-	$X^+(aq) + e^- \rightarrow 1/2X_2(g)$ $1/2X_2(g) + e^- \rightarrow X^-(g)$
Metal/ netopljiva sol	$M(s) MX(s) X^-(aq)$	$MX/M, X^-$	$MX(s) + e^- \rightarrow M(s) + X^-(aq)$
Redoks el.	$Pt(s) M^+(aq), M^{2+}(aq)$	M^{2+}/M^+	$M^{2+}(aq) + e^- \rightarrow M^+(aq)$

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

$$d\bar{G}_i = d\mu_i + z_i \cdot F \cdot dE$$

Definirajmo ravnotežu! $d\overline{G}_i = 0$

$$d\mu_i + z_i \cdot F \cdot dE = 0 \quad / \int$$

$$\mu_i + z_i \cdot F \cdot E = konst.$$

$$\mu'_i + z_i \cdot F \cdot E' = \mu''_i + z_i \cdot F \cdot E''$$

—————↓————— ———↓—————

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 $z_i F$

$$E_{Me^{z+}/Me} = E^{\ominus}_{Me^{z+}/Me} + \frac{RT}{z_i \cdot F} \ln a'_i \quad \text{Elektrodni potencijal}$$

Termodinamički dobiven izraz za potencijal jedne elektrode!

Standardni elektrodni potencijali, $E^{\ominus}_{Me^{z+}/Me}$ su tabelirane vrijednosti.

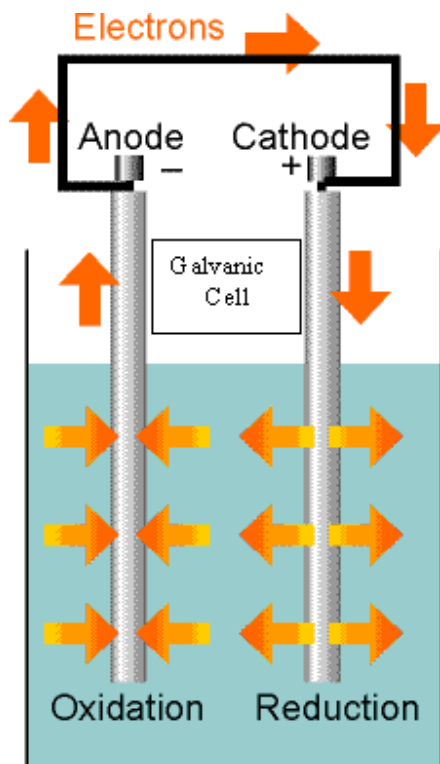
Dakle ravnoteža elektrode uronjene u otopinu vlastitih iona definirana je gornjom jednadžbom.

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!

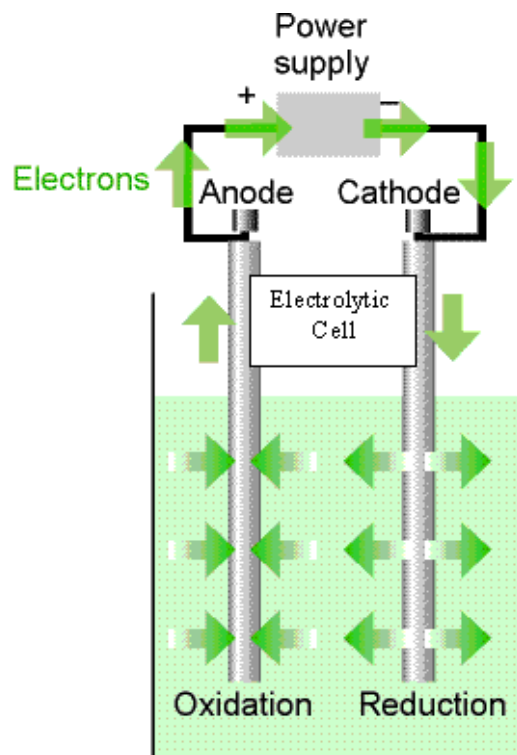
Galvanski članak se dakle sastoji od dvije elektrode (metalni vodiči) koje su u kontaktu s elektrolitom (ionski vodič). Elektroda i njezin elektrolit čine elektrodni odjeljak tzv. elektrodni polučlanak, s time da dvije elektrode mogu zajedno dijeliti isti odjeljak. Ako su elektroliti različiti, dva su 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. 38. Galvanski članak



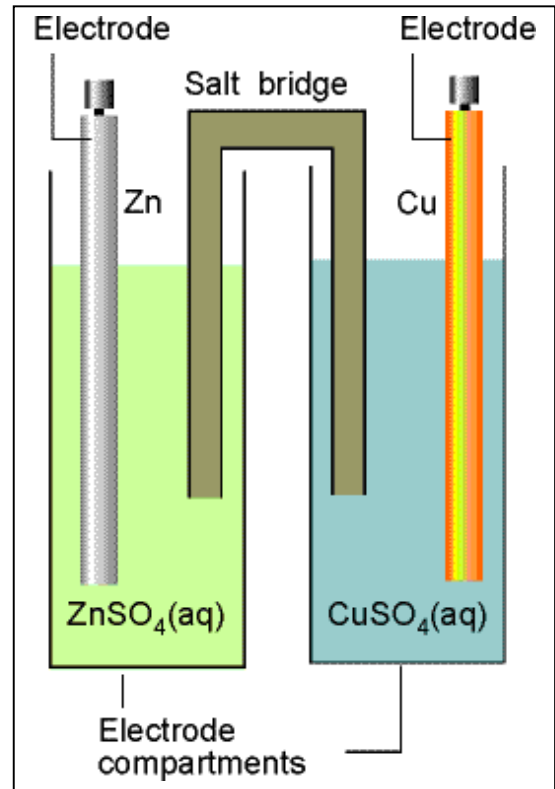
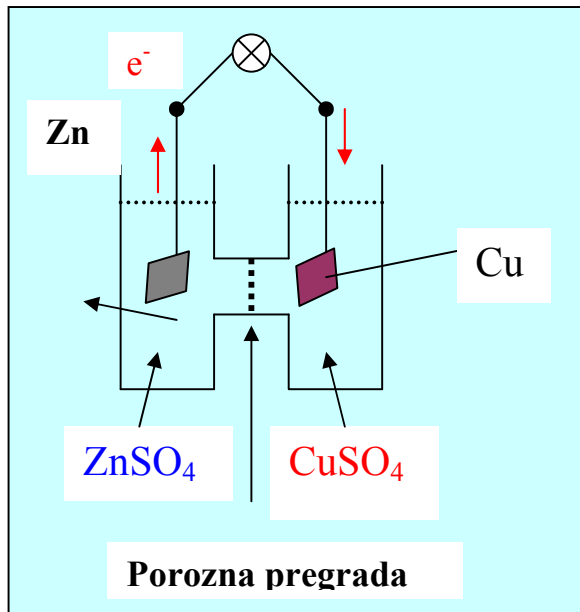
Sl. 39. Elektrolitički članak

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.

Primjer: DANIELOV galvanski članak (nema tehničku primjenu)



Sl. 40. Danielov 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.

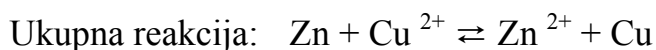
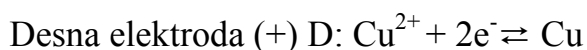
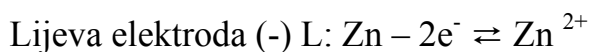
Elektroda na kojoj se događa oksidacija (otpuštanje elektrona) zove se anoda, a elektroda na kojoj se događa redukcija (primanje elektrona) zove se katoda.

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.

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 granicu metal-otopina otopine ne miješaju (porozna 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.

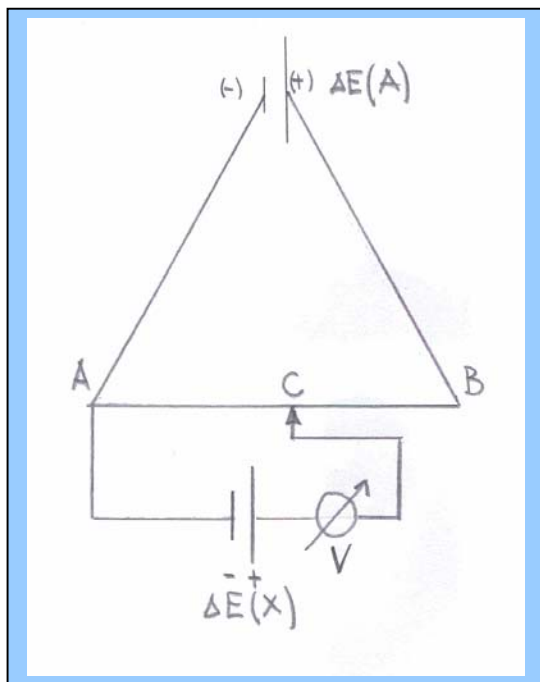
Razlika potencijala istog članka dakle može se mijenjati ovisno o radnim uvjetima, npr. kada startamo motor $\Delta V=12$ V, nakon toga ΔV padne!)

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, što je bolje od izravne voltametrijske metode. Na slici je prikazana Pogendorfova metoda kompenzacije.



Sl. 41. Pogendorfova metoda:

$\Delta E(X)$ -elektromotorna sila nepoznatog članka,

$\Delta E(W)$ -elektromotorna sila standardnog članka, npr.

Westonovog članka AB-potenciometar

Pomicanjem kliznog kontakta može se oduzimati

potencijal od drugog članka dok ne postignemo

stanje kad je $I=0$!

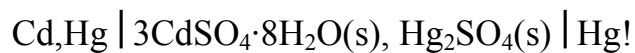
Unutarnji otpor nul instrumenta je vrlo, vrlo mali

$10^{-16} \Omega$!

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)!

$$\Delta G = -z_i \cdot F \cdot \Delta E \quad \text{Trošenje jednog oblika energije je}$$

dobivanje drugog oblika energije

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!

$$\Delta G = -2 \cdot 96485 \cdot 1,01832 = -196505$$

$$\Delta S = 2 \cdot 96485 \cdot (-5,0 \cdot 10^{-5}) = -9,65 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta H = -196505 + 298 \cdot (-9,65) = -196505 - 2876 = -199381 \text{ J}$$

↓

↓ neiskoristivi dio

iskoristivi 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 izvrsni pretvornici energije: $\eta = \frac{-196505}{-199381} = 0,986$

Prednosti galvanskih članaka su brojne, oni su prije svega izvrsni 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

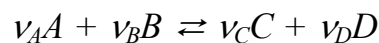
Glavni nedostaci galvanskih članaka su male vrijednosti EMS galvanskih članaka su, pa bismo puno takvih članaka trebali povezati, a to je onda poteškoća jer su često vrlo teški (olovni akumulator) pa bismo silnu energiju trošili da ih uopće nosimo.

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:



$$(\Delta G_m)_{p,T} = \Delta G_m^\ominus + RT \ln \frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}$$

$$\Delta E = -\frac{\Delta G}{zF}$$

$$\Delta E = -\frac{\Delta G_m^\ominus}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}$$

Dvočlani izraz gdje se u 1. članu pojavljuju samo numeričke veličine za neku reakciju

$$\Delta E = \Delta E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}} \quad \text{Walter Nernst-ova jednadžba}$$

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.

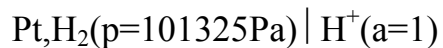
S obzirom da se apsolutna vrijednost elektrodnog potencijala ne može izmjeriti (potencijal metala u odnosu na potencijal otopine) trebao je dogovor među fizikalnim kemičarima za mjerenje ili računanje potencijala svake elektrode!

Do vrijednosti elektrodnih potencijala došlo se neizravnim mjerenjem! Sva su mjerenja napravljena u odnosu na jednu elektrodu, tzv. **referentnu elektrodu**.

$$\Delta E^\ominus = E_D^\ominus - E_L^\ominus$$

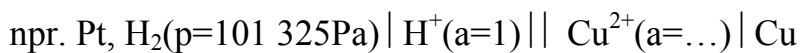
Dogovoreno je da referentna elektroda bude standardna vodikova elektroda!

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-crnolom (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*!



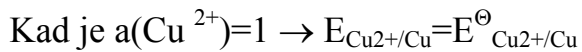
↓pregrada koja

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!



To je napravljeno za svaki metal!

Sve te dobivene vrijednosti su tabelirane kao standardni elektrodni potencijali pri 298 K!

Tablica 15. Standardni redoks potencijali nekih elektroda

Elektroda	Reakcija na katodi (redukcija)	E^{\ominus} /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:

$$E = E^{\ominus}_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{RT}{zF} \ln a_{Cu^{2+}}$$

↓

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 pripremu Pt, koju treba presvući Pt-crnim da se na njoj što bolje adsorbira vodik te pripremu 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 Hg/Hg₂Cl₂, ili srebrna elektroda Ag/AgCl. Njihove su vrijednosti

$E^{\ominus}_{Hg/Hg_2Cl_2, Cl^-} = 0,268V$ i $E^{\ominus}_{Ag/AgCl} = 0,2224V$ pri 298 K i obje pozitivnije od referentne vodikove elektrode!

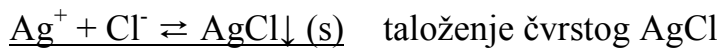
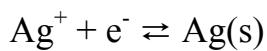
Zašto je njihov potencijal stalan?

Dokaz!

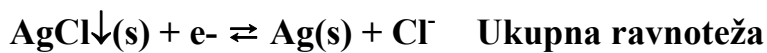


Na toj se elektrodi događaju dvije ravnoteže:

1. otapanje srebra u Ag^+ i
2. ravnoteža topljivosti soli AgCl



(1)-(2)



$$E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} = E^{\ominus}_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}, \quad K_{\text{pt}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

$$a_{\text{Ag}^+} = K_{\text{pt}} / a_{\text{Cl}^-}$$

$$E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} = E^{\ominus}_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\text{pt}}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

$$E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} = E^{\ominus}_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{pt}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

—————
↓

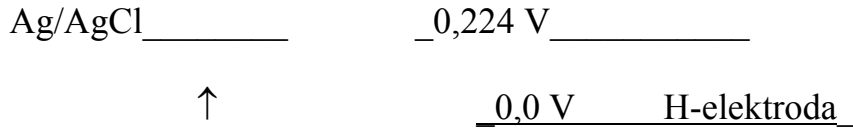
$$E_{\text{AgCl} / \text{Ag}, \text{Cl}^-} = E^{\ominus}_{\text{AgCl} / \text{Ag}, \text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

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!

Primjer:

Spojili smo srebrnu i zinkovu elektrodu i izmjerili smo EMS

Članak: $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}(a=\dots) \mid \text{KCl}_{\text{zas}} \mid \text{AgCl}, \text{Ag}$



$$\Delta E = 0,985 \text{ V} \quad \downarrow 0,985 - 0,224 \cong 0,763 \text{ V}$$



Dakle Zn elektroda ima niži potencijal od referentne vodikove elektrode za iznos od 0,763V, tj.

$$E^{\ominus}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 \text{ V}$$

Prema tome, određivanje potencijala nepoznate elektrode jest u biti mjerenje 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!

$$\text{pH} = -\log \left[\frac{a_{\text{H}^+}}{m_{\text{H}^+}^\ominus} \right]$$

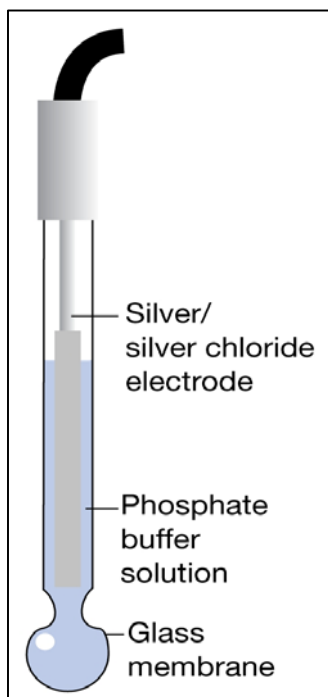
$$E_{\text{stakl.el.}} = E^\ominus - \frac{2,303RT}{F} \log \frac{a_{\text{H}^+}}{m_{\text{H}^+}^\ominus}$$

$$E_{\text{stakl.el.}} = E^\ominus + \frac{2,303RT}{F} \log \text{pH}$$

↓ 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. 42. Staklena elektroda koja se sastoji od srebrne electrode 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 unutarnje 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 unutarnje i s vanjske strane slojem hidratizirane silike. H^+ ioni u test otopini (s unutarnje 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.

Na svakoj se elektrodi događa redoks reakcija!

I kemijski i koncentracijski članci mogu biti sa i bez prijenosa!

Članci bez prijenosa sastoje se od dvije elektrode uronjene u istu kapljevinu (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

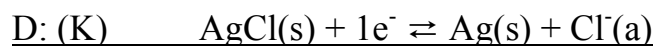
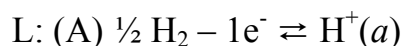
I.I. Kemijski članci bez prijenosa

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!



$$\Delta E = \Delta E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a(Ag, s) \cdot a(H^+) \cdot a(Cl^-)}{a(H_2)^{1/2} \cdot a(AgCl, s)}$$

↓

$$\begin{aligned} \Delta E^\ominus &= E^\ominus_D - E^\ominus_L = E^\ominus_{AgCl/Ag, Cl^-} - E^\ominus_{H^+/1/2H_2} \\ &= 0,224 - 0 = 0,224 \text{ V} \end{aligned}$$

$$(a(H^+) \cdot a(Cl^-)) = a_{\pm}^2(HCl)$$

$$\Delta E = \Delta E^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a(H^+) \cdot a(Cl^-)}{p^{1/2}(H_2)}$$

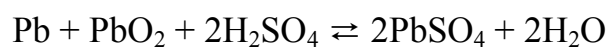
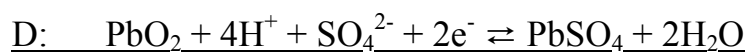
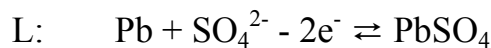
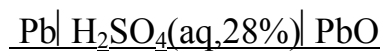
$$\Delta E = \Delta E^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a^2(HCl)}{p^{1/2}(H_2)}$$

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 PbSO_4 i opada koncentracija H_2SO_4 , 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!)

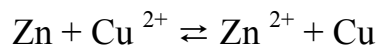
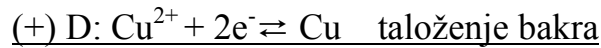
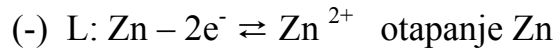
I.II. Kemijski članak s prijenosom

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!



$$\Delta E = \Delta E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})}$$

$$\Delta E^\ominus = E^\ominus_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\ominus_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,344 - 0,763 = 1,09\text{V}$$

$$\Delta E = 1,09 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})}$$

___ ↓ ___ 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

$$E_{t.f.g.} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{u_+ \cdot u'_-}{u_+ \cdot u_-} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda'}{\lambda} \quad \text{HENDERSON}$$

gdje je u'_- brzina aniona u elektrolitskom (salt bridge) mostu, Cl^- iz KCl)

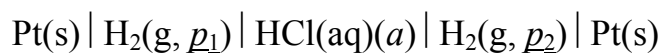
II) Koncentracijski članci

II.I. Koncentracijski članci bez prijenosa

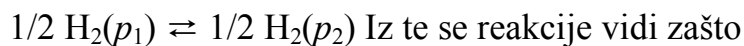
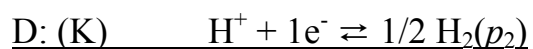
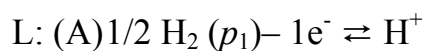
Po definiciji to su članci kod kojih razlika elektrodnih potencijala nastaje na račun promjene Gibbsove energije zbog promjena koncentracija na elektrodama koje su uronjene u jednu otopinu!

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 !



Zn-amalgamske elektrode različite koncentracije Zn



je članak koncentracijski!

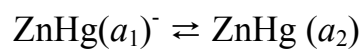
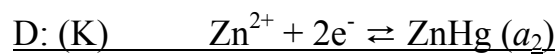
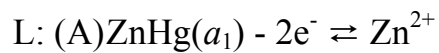
No kada pogledamo elektrodne reakcije vidi se da dolazi do redoks reakcije, dakle kemijska reakcija se ipak događa!

Prema tome, izraz “koncentracijski članak” nije baš egzaktn!

$$\Delta E = \Delta E^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{p_2^{1/2}(H_2)}{p_1^{1/2}(H_2)}$$

↓=0!

Izravan utjecaj tlaka na EMF, nikakav utjecaj otopine H^+ iona u koju su elektrode uronjene!



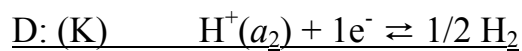
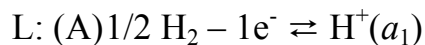
$$\Delta E = \Delta E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

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"

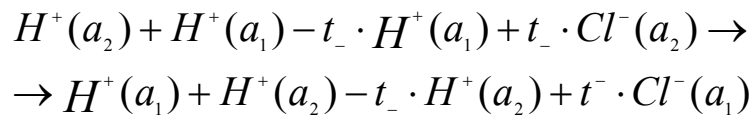
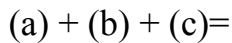
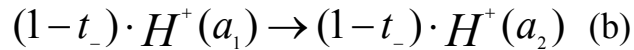
Primjer:



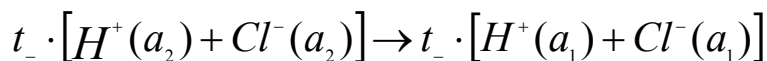
$$\Delta E = \Delta E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1(\text{H}^+)}{a_2(\text{H}^+)}$$

$$\downarrow \Delta E^\ominus = 0$$

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. Udio elektriciteta što ga prenosi vodikov ion bit će veći od onog što ga prenosi kloridov ion.



Ostaju samo članovi koji sadrže prijenosne brojeve!



Ukupna promjena koja se dogodila u članku!

Prema tome elektromotorna sila ovog članka ovisi o koncentraciji jedne i druge otopine HCl I o prijenosnom broju aniona i kationa, tj. iona koji sudjeluju u toj reakciji!

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{[a(H^+)_1 \cdot a(Cl^-)_1]^{t_-}}{[a(H^+)_2 \cdot a(Cl^-)_2]^{t_-}} = -t_- \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_1^2}{(a_{\pm})_2^2}$$

gdje je: $(a_{\pm})^2$ - srednji aktivitet kloridne kiseline

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, 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, i to je tipična fizikalno kemijska veličina!

Difuzija je tipični fizikalni kinetički fenomen, pri čemu se definira kao težnja molekula da se jednolično raspodijele u prostoru, da se njihova koncentracija izjednači u cijelom sustavu!

Tipičan primjer difuzije je 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!

Da bi došlo do kemijske reakcije njoj prethodi vrlo često difuzija, međusobno približavanje reaktanata kojim dolaze u položaj kako bi mogle reagirati! Difuzija je vrlo važan za brzinu reakcije jer utječe na brzinu reakcije

Matematički je difuzija je komplicirana budući da čestice difundiraju u svim smjerovima, te ju treba definirati trodimenzijski.

Pojednostavljeno tumačenje difuzije u jednom smjeru

Ako se uzme npr. horizontalni cilindar u kojem se difuzija događa s lijeva na desno, iz područja više u područje niže koncentracije, pitanje je koji broj broj čestica difundira s lijeva na desno.

$$dn_i = A \cdot dx \cdot a_i$$

Promjena broja molova ovisi o udaljenosti x , aktivitetu a , i površini presjeka

A , pri čemu je brzina difuzije $v_i = \frac{dx}{dt}$, iz čega slijedi da je $dx = v_i dt$

$$dn_i = A \cdot v_i \cdot dt \cdot a_i$$

Fali 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 tlak, p i temperatura, T budu konstantni! **$p, T = \text{konst.}$**

Difuziju možemo definirati kao brzinu gibanja čestica u polju kemijskog potencijala

$$v \sim \frac{d\mu_i}{dx} \quad ; \quad v = -b \frac{d\mu_i}{dx}$$

Predznak (–) označava u smjer odvijanja difuzije u područje niže koncentracije, a b je konstanta karakteristična za sustav (medij).

$$dn_i = A \cdot \left(-b \frac{d\mu_i}{dx} \right) \cdot dt \cdot a_i$$

gdje je A površina.

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!

Umnožak konstanti daje novu konstantu $D_i = b \cdot R \cdot T$ koja je 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. FICK-ov zakon difuzije

$$J_i \equiv \frac{dn_i}{dt} = -D_i \cdot A \frac{dc_i}{dx}$$

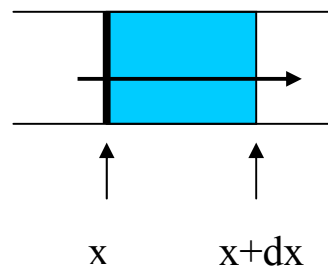
I. Fickov zakon difuzije za razrijeđene otopine

$J_i \equiv \frac{dn_i}{dt}$ - 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. s 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!



Sl. 42. Promjena koncentracije u volumenu između x i $x+dx$

Dakle kako se mijenja koncentracija u tom volumenu u volumenu $A dx$?

Logično je da kroz lijevi presjek uđe više tvari nego što kroz desni da izađe
ša se postavlja pitanjek kako utječe taj višak koncentracije na difuzijski
fluks?

Količina tvari koja je ušla umanjena za količinu koja je izašla jednaka je
višku! $J_i(x) - J_i(x+dx)$.

$$\Rightarrow \frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{1}{A dx} [J_i(x) - J_i(x + dx)] \quad / d$$

Difuzija je ovisna ovisi i o mjestu i o vremenu!

$$J_i(x + dx) = J_i(x) + \frac{\partial J_i}{\partial x} dx$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{1}{A dx} \left[J_i(x) - J_i(x) - \frac{\partial J_i}{\partial x} dx \right] = - \frac{\partial J_i}{A \partial x}$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = - \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial x} \left[- D_i \cdot A \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} \right]$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad \text{II. Fickov zakon}$$

Zakon koji govori o promjeni koncentracije tvari tijekom difuzije na nekom određenom mjestu, a matematički gledajući radi se o homogena parcijalnoj jednadžbi II. reda! Jednadžba se rješava se na način da se definiraju početni i granični uvjeti, koji mogu biti različiti, ovisni o eksperimentu, geometrijskim karakteristikama sustava, koncentracijskoj situaciji na pojedinom mjestu na npr. elektrodi koja se otapa pri čemu se prati promjena koncentracije s vremenom, ili prethodni primjer otapanja soli koju dovedemo u kontakt s vodom, ioni soli difundiraju na desno pa se 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

Za te početne i granične uvjete rješenje druge Fickove jednadžbe daje relaciju:

$$c_i = c_{i,s} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy \right)$$

gdje je y integracijska varijabla; $y = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$

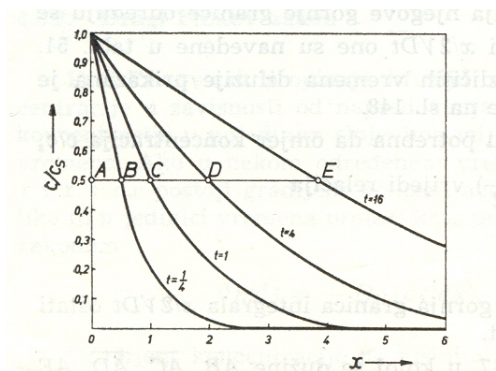
Vrijednosti integrala $\Phi(\xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi} e^{-y^2} dy$ funkcija su njegove gornje

granice $\xi = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ i određuju se razvojem u red;

Za pojedine vrijednosti $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ integral ima ove vrijednosti:

ξ	$\Phi(\xi)$
0	0,00000
0,2	0,22270
0,5	0,52050
1,0	0,84270
1,5	0,96611
2,0	0,99532
3,0	0,99998

Raspodjela koncentracija kod difuzije neke otopljene tvari u zavisnosti od udaljenosti x u različitim vremenima t grafički se prikazuje na sljedeći način:



Sl. 43. Odnos koncentracija o položaju x

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

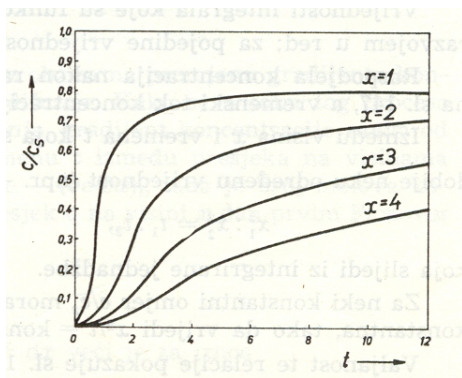
slijedi iz integrirane jednadžbe. Za neki konstantni omjer $c_i/c_{i,s}$ mora gornja

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 $\frac{1}{4}$ 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 je prikazana na slici 44.



Sl. 44. 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.

Za gradijent koncentracije u vremenu t i na udaljenosti x slijedi iz integrirane jednadžbe relacija:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{t,x} = -\frac{c_{i,s}}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt},$$

a na udaljenosti $x=0$ relacija:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{t,x=0} = -\frac{c_{i,s}}{\sqrt{\pi Dt}}$$

Gradijent koncentracije $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{t,x}$ može se odrediti npr. pomoću optičkih mjerenja, te iz njegove promjene na nekom određenom mjestu u otopini u zavisnosti od vremena t može se izračunati vrijednost koeficijenta difuzije D prema posljednjoj navedenoj relaciji.

Za najrazličitije praktične slučajeve rješanjem difuzijskih jednadžbi može se vidjeti kako se koncentracija mijenja s vremenom (jednodimenzijski). No ne smije se zaboraviti da se difuzija zapravo događa trodimenzijski.

Difuzijski koeficijent

Iz 1. i 2. Fickovog zakona vidljivo je da se pojavljuje koeficijent koji je nazvan difuzijskim koeficijentom, a on predstavlja karakteristiku svih

prisutnih komponenata u sustavu, tvari koja difundira i medija u kojem se događa difuzija.

Različite tvari difundiraju u različiti medijima na različite načine što je vidljivo iz razlika u difuzijskim koeficijentima (tablica)

Tablica 16: Vrijednosti difuzijskih koeficijenata su tabelirane:

<u>Pri $T=298\text{ K}$</u>	$D/10^{-9}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$	ioni u H_2O	$D/10^{-9}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$
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_2O	0,673	Na^+	1,33
Sukroza u H_2O	0,5216	Br^-	2,08
H_2 u $\text{CCl}_4(\text{l})$	9,75	Cl^-	2,03
O_2 u $\text{CCl}_4(\text{l})$	3,82	F^-	1,46
N_2 u $\text{CCl}_4(\text{l})$	3,42	I^-	2,05
Ar u $\text{CCl}_4(\text{l})$	3,63	OH^-	5,03
CH_4 u $\text{CCl}_4(\text{l})$	2,89		
CH_3OH u vodi	1,58		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ u vodi	1,24		
Polistiren u vodi	0,05		

Iz tablice je vidljivo da su vrijednosti difuzijskih koeficijenata veoma male i da veličina molekule utječe na difuzijski koeficijent!

S makromolekulskog stanovišta difuzija je odraz Brownovog gibanja.

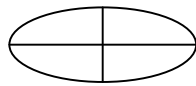
$$D = \frac{kT}{\varphi} \quad \text{STOKES-EINSTEIN-ova jednadžba}$$

gdje je φ koeficijent, faktor trenja, a predstavlja 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

S druge strane npr. polistiren kao makromolekula se sklupča u statistički najvjerojatnije klupko koje kao takvo putuje u određenom mediju vrlo sporo, pa je D jako mali !

Kad pak je riječ o nabijenim česticama (ionima), umjesto r_{ion} imamo r_{ionski} oblak koji je zapravo κ^{-1} , debljina ionskog oblaka.

Metode određivanja (mjerenje) koeficijenta difuzije:

Kapilarnom metodom kapilarna cijev (otvorena na jednom kraju) u kojoj je otopina uroni se u dobro izmiješanu veliku količinu otapala te se promatra promjena koncentracije u cijevi, otopljeni tvar difundira sa otvorenog kraja cijevi brzinom koja se izračuna rješavanjem difuzijske jednačbe uz definirane početne uvjete, te se tako odredi D .

Metodom dijafragme difuzija se dešava kroz kapilarne pore dijafragme od sinter stakla koja dijeli dobro izmiješanu otopinu od otapala. Prati se koncentracija čija se promjena onda uvrštava opet u difuzijsku jednažbu koja se rješava uz definirane uvjete.

U metodi rasipanja svjetlosti difuzijski je koeficijent mjera brzine gibanja polimernih molekula, pri čemu se registrira fluktuacija inenziteta svjetlosti u otopini polimera izloženoj laserskom zračenju.

KEMIJSKA KINETIKA

Dok se termodinamika bavi sustavom 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.

Što se tiče vremenskog odvijanja reakcije mogu biti vrlo brze ili pak veoma spore, neke se odvijaju u dijelicu sekunde, druge traju godinama, milijunima godina, što znači da neke reakcije treba usporiti, a druge ubrzati. Drugim riječima, kemijske reakcije valja 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 neke kemijske reakcije je mjerenje brzina reakcija, i to u ovisnosti o koncentraciji, ili tlakova tvari koje reagiraju, te u zavisnosti od temperature.

Na brzinu reakcije, v utječe:

- priroda reaktanata te njihova koncentracija
- temperatura, T (povišenjem temperature brzina se reakcije povećava 2-4 puta),
- prisutnost 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),
- svjetlosti (fotokemijske reakcije, ozračivanje s najrazličitijim tipovima elektromagnetskih zračenja, organske reakcije),
- 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 (složene reakcije) pa se odnosi 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.

Monomolekularne reakcije su reakcije koje se zasnivaju na samostalnom raspadu pojedinih molekula (ili radioaktivnih atoma), njihova brzina često je proporcionalna koncentraciji samo tih molekula ili atoma, pa se označuje kao reakcija prvog reda.

Kod **bimolekularnih reakcija** međusobno reagiraju dvije čestice iste ili različite vrste, ako je brzina reakcije proporcionalna koncentracijama obje vrste čestica, odnosno kvadratu koncentracije jedne vrste čestica, tada se govori o reakciji drugog reda,

Trimolekularne reakcije su one kada do kemijske pretvorbe dolazi istovremenom interakcijom tri čestice, od kojih dvije ili čak sve tri čestice mogu biti iste vrste. To su vrlo rijetke reakcije jer je istovremeni sudar triju čestica malo vjerojatan, što znači da molekularnosti veće od 3 nema jer istovremeni sudar više od tri čestice nije praktički moguć.

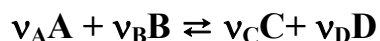
Red reakcije ovisi o funkcionalnoj ovisnosti brzine reakcije o koncentraciji odnosno parcijalnim tlakovima tvari koje učestvuju u reakciji.

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. Molekularnosti veće od tri nema. 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.

Kako definirati brzinu kemijske reakcije, koja je to veličina?

Uzmimo reakciju poznatog nam oblika.



gdje su ν_A , ν_B , ν_C i ν_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 (dosega reakcije – promjena broja molova reaktanata u smislu nastajanja produkata)!

$n_A = (n_0)_A - \nu_A \cdot \xi \rightarrow$ nakon nekog vremena imat ćemo manje tvari ili reaktanta A jer se dio potrošio

ili $n_D = (n_0)_D + \nu_D \cdot \xi \rightarrow$

gdje su $(n_0)_A, (n_0)_D$ su početne količine tvari.

Takvi izrazi nam daju mogućnost da definiramo diferencijalnu promjenu dosega reakcije ξ !

Sasvim općenito: $n_i = (n_0)_i - \nu_i \cdot \xi$ $dn_i = \nu_i \cdot d\xi$

$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$ promjena dosega dana je promjenom broja molova

Definicija **brzine kemijske reakcije ili reakcijskog fluksa**: promjena broja molova s vremenom:

$$J_i = \frac{d\xi}{dt} = \frac{dn_i}{\nu_i dt}$$

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 znati brzinu kemijske reakcije dovoljno je mjeriti samo jedan od bilo kojeg gornjeg kvocijenta!

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: $J_i = \frac{dc_i}{v_i dt}$

Egzaktno je reći da je brzina kemijske reakcije promjena broja molova s vremenom, ali se često rabi pojam, zbog velike količine literaturnih podataka, o promjeni koncentracije s vremenom! Protočni reaktori su kompleksniji jer se brzina kemijske reakcije mijenja s vremenom i s mjestom u prostoru gdje se mjeri.

Primjer: $A+2B \rightleftharpoons 3C+D$

$$J_i \equiv v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{d[D]}{dt} \equiv \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} \equiv -\frac{d[A]}{dt} \equiv -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt}$$

Što se i kako mjeri?

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!

Na početku je potrebno znati početnu koncentraciju jednog reaktanta (to je dovoljno), a kako reakcija s vremenom napreduje mjerimo promjenu te koncentracije!

Metode mjerenja

Kemijska metoda titracije, pri čemu se iz sustava (reaktora) uzima malo uzorka. Puno je bolje uopće ne izdvajati čak niti male količine tvari već mjeriti neko fizikalno svojstvo, npr. kut polarizirane svjetlosti, promjena

obojenja, ili indeks loma svjetlosti. Primjer fizikalno kemijskog način mjerenja je mjerenje vodljivosti ako nastaje ion.

Promjena količine tvari (koncentracije) s vremenom prikazuje se diferencijalnom jednačinom!

$$\frac{dc_i}{dt} = f(c_A, c_B, \dots, T)$$

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 jednačina koja prikazuje promjenu

koncentracije s vremenom

U izrazima se pojavljuje **konstanta brzine reakcije**, k koja je neovisna koncentraciji, ali ovisi o temperaturi!

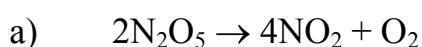
Može se reći da je brzina kemijske reakcije često proporcionalna koncentraciji na neki eksponent pa se sumom eksponenata iznad koncentracija označava **red reakcije**. Red reakcije je isključivo eksperimentalna veličina!

Red reakcije i konstanta brzine reakcije su veličine koje definiraju brzinu kemijske reakcije, *v* tj. reakcijski fluks, J_1 !

Zakon brzine neke reakcije se određuje eksperimentalno i općenito se ne može predvidjeti iz stehiometrijske jednadžbe kemijske reakcije!

Dakle obje veličine i k i red reakcije su eksperimentalne veličine (iako se k katkada može teorijski predvidjeti).

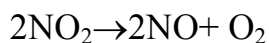
Primjeri:



$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

Mjerenjem je ustanovljeno da je to reakcija prvog reda

b) slična toj reakciji jest reakcija raspada dušik (IV) oksida:



$$-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k''[\text{NO}_2]^2$$

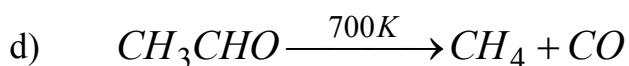
Mjerenjem se pokazalo da je to reakcija drugog reda

Različito red ne može se naizgled zaključiti iz stehiometrijskih odnosa!



$$-\frac{d[C_2H_5Br]}{dt} = k' \cdot [C_2H_5Br] \cdot [(C_2H_5)_3N]$$

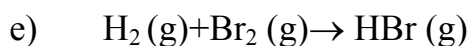
Ovo je reakcija 1. reda s obzirom na C_2H_5Br i 1. reda s obzirom na $(C_2H_5)_3N$, ali ukupno je to reakcija 2. reda!



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

Postoji nekoliko načina određivanja reda reakcije i konstante brzine reakcije.

1. Metoda probanja

To je računsko probanje, 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:

$$\frac{dc}{dt} = k \cdot c_A$$

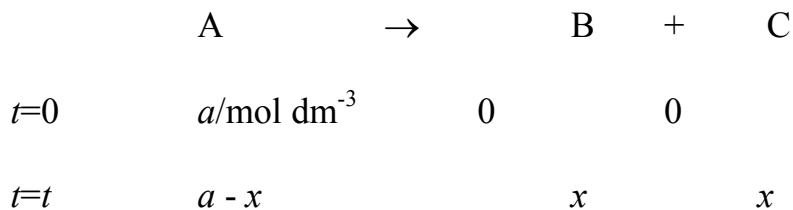
Ako nestaje reaktant A :

$$\frac{dc_A}{dt} = -k \cdot c_A \quad \text{tj,}$$

$$-\frac{dc_A}{dt} \equiv \frac{dc_B}{dt} = k \cdot c_A$$

Često se to malo drukčije piše:

Ako je koncentracija reaktanta A, c_A u vremenu $t=0$ bila a



$$-\frac{dc_A}{dt} \equiv -\frac{d(a-x)}{dt} \equiv \frac{dx}{dt} = k \cdot (a-x)$$

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 !

t/s	x
..	..
..	..
..	..

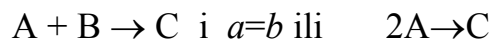
Iz mjernih podataka možemo računati k za svako vrijeme!

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad \text{Integralni oblik konstantne brzine reakcije 1. reda}$$

Za svaki set podataka moramo dobiti istu vrijednost k i to je konstanta brzine reakcije! Ako obradom mjernih podataka dobijemo konstantu 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!

Reakcije 2. reda

Pretpostavimo da je neka reakcija drugog reda, i to simetrična reakcija 2. reda kod koje su obje koncentracije reaktanata iste:



$$\frac{dx}{dt} = k' \cdot (a-x)(b-x) = k'(a-x)(a-x) = k'(a-x)^2$$

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = k'dt \quad | \int$$

$$\frac{1}{a-x} = k't + C$$

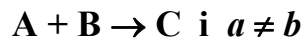
$$\text{Ako je } t=0, x=0 \Rightarrow \frac{1}{a} = C$$

$$\frac{1}{a-x} = k't + \frac{1}{a}$$

$$\frac{x}{a(a-x)} = k't \Rightarrow k' = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} \quad \text{Konstanta brzine simetrične}$$

reakcije 2. reda

Slučaj asimetričnih reakcija 2. reda:



$$\frac{dx}{dt} = k' \cdot (a - x)(b - x) \quad / \int$$

$$k' = \frac{1}{t(b - a)} \ln \frac{a(b - x)}{b(a - x)} \quad \text{Konstanta brzine asimetrične reakcije 2. reda}$$

Prema tome, potrebno je imati integriranu jednačinu iz koje se može računati konstanta brzine reakcije i isprobavati red reakcije, odnosno potrebno je imati niz integriranih jednačina 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)	$t_{1/2} = \frac{1}{ka}$
	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$	$k = \frac{1}{t(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$ (asim.)
	(A + B → reakcijski produkti)	

Red reakcije	Diferencijalni oblik jednadžbe	Integralni oblik jednadžbe
2.	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$	$k = \frac{1}{t(b-2a)} \ln \frac{a(b-2x)}{b(a-x)}$

(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.	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$	$k = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]$
----	----------------------------	---

(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

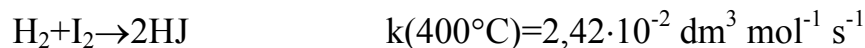
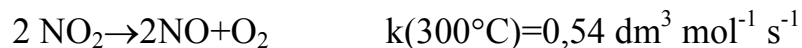
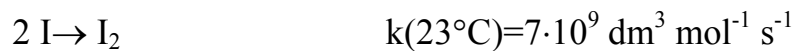
Brzina reakcije 0. reda ne ovisi o koncentraciji reaktanta, $v=k=x/t$, samo heterogene reakcije se ponašaju po nultom redu, npr. katalitički raspad fosfina PH_3 na vrućem wolframu pri visokim tlakovima.



$$t_{1/2} = 5,70 \text{ h}$$



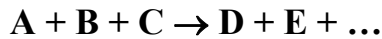
$$t_{1/2} = 21,16 \text{ min}$$



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. metoda je eksperimentalna metoda

Predložio ju je Wilchem Ostwald kao univerzalnu metodu određivanja reda reakcije. Poznata je kao metoda izolacije, sukcesivno jedan za drugim se određuje utjecaj reaktanata 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

Potrebno je odrediti n_1, n_2, n_3 kako bismo ismo došli do reda reakcije :

$$RR = n_1 + n_2 + n_3$$

Primjer: 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

$$\frac{dc}{dt} = k(a-x)^{n_1} \cdot b^{n_2} \cdot c^{n_3} = k'(a-x)^{n_1} \Rightarrow \mathbf{n_1}$$

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

$$\frac{dc}{dt} = k \cdot a^{n_1} (b-x)^{n_2} \cdot c^{n_3} = k'(b-x)^{n_2} \Rightarrow \mathbf{n_2}$$

U 3. pokusu A i B u suvišku , mjerodavan C

$$\frac{dc}{dt} = k \cdot a^{n_1} \cdot b^{n_2} (c-x)^{n_3} = k'(c-x)^{n_3} \Rightarrow \mathbf{n_3}$$

$n_1 + n_2 + n_3 =$ red reakcije

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

Brzina i red reakcije nisu jedine veličine koje treba i koje je dovoljno poznavati u kemijskoj kinetici. Red reakcije nije povezan sa stehiometrijskom jednačbom već ga moramo eksperimentalno odrediti i vidjeli smo kako se to radi. Ne možemo znati da li je reakcija jednostavna ili složena.

Općenito se iz stehiometrijske jednačbe 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.

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 jednačbi elementarne reakcije ne specificiramo faze čestica!)

Ova jednadžba označava da H atom napada Br₂ molekulu stvarajući HBr molekulu i Br atom.

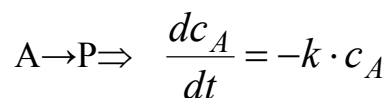
Većina reakcija su ipak složene reakcije kojima treba odrediti sve elementarne reakcije. Elementarne reakcije su one kod kojih se ne može napisati ništa drugo od sudara molekula.

Molekularnost se odnosi na elementarne reakcije i to je veličina koja označava broj molekula koje dolaze u kontakt da bi izreagirale- monomolekularne, bimolekularne i trimolekularne. Monomolekularna reakcija je ona koja se zasniva na samostalnom raspadu pojedinih molekula (ili radioaktivnih atoma):

Primjeri: izomerizacija ciklopropana u 2-propen



Brzina monomolekularne reakcije često je proporcionalna koncentraciji samo tih molekula ili atoma i slijedi kinetiku reakcija 1. reda s obzirom na reaktant

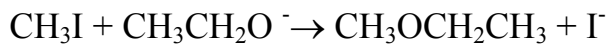


U bimolekularnim reakcijama događa se zapravo ono što se piše kao kemijska reakcija:

Primjeri: $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ dušikovi oksidi vrlo neugodni i ekološki štetni (ovdje razaraju ozon)

reakcije dimerizacije alkena i diena

reakcije u otopini alkohola



$$v = k \cdot c_{\text{CH}_3\text{I}} \cdot c_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-}$$

$$\text{Općenito } \text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P} \quad \Rightarrow \quad \frac{dc_{\text{A}}}{dt} = -k \cdot c_{\text{A}} \cdot c_{\text{B}}$$

Elementarna bimolekularna reakcija je reakcija 2.reda

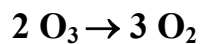
POSTULAT: Ako je reakcija elementarni bimolekularni proces, onda ima kinetiku 2. reda, ali ako je reakcija kinetički drugog reda, onda reakcija može biti kompleksna!

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!

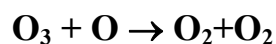
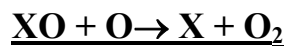
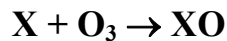
Prema tome može se zaključiti da je potrebno treba pronaći kinetički mehanizam reakcije, a svakoj elementarnoj reakciji treba odrediti molekularnost.

Primjer: reakcija raspada ozona u plinskoj fazi!!

Radi se o vrlo kompleksnoj reakciji koja je vrlo nepovoljna i često - katalizirana sintetičkim proizvodima, pri čemu katalizatori mogu biti X=H, OH, NO ili Cl.

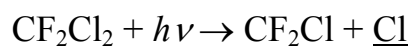


Događa se sljedeće:



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 nusprodukt mnogih prirodnih industrijskih procesa. Fotokemijske reakcije tzv. CHAPMANovog modela uzimaju u obzir apsorpciju značajnih količina sunčevog ultravioletnog zračenja u stratosferi. Površina Zemlje izložena je

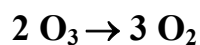
niskoj energiji zračenja, koja ne uništava biološke vrste. Ipak neki zagađivala mogu sniziti koncentraciju ozona u stratosferi, npr. klor-fluor ugljikovodici ClFC koji se koriste kao pogonski plinovi za raspršivanje ili kao sredstava za hlađenje. Kad molekula klorflor ugljikovodika dospije, difundira u stratosferu, ona se fotolizira pomoću ultraljubičastog zračenja:



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.

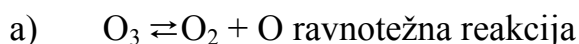


$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k' \cdot \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]} = k'[\text{O}_3]^2 \cdot [\text{O}_2]^{-1}$$

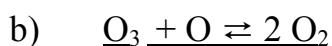
Radi se o reakciji koja slijedi kinetiku 1. reda: $2+(-1)=1!$, dobiveno mjerenjem!

To je navelo na zaključak da se radi o složenoj reakciji, pa je trebalo otkriti kinetički mehanizam. Mislilo se naime da je to bimolekularna ili čak monomolekularna reakcija, no ipak je riječ o složenoj reakciji!

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:

$$k_1 \cdot [\text{O}_3] = k_2 \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{O}]$$

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 diferencijalni jednačba brzine reakcije 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 se utvrdi kinetički mehanizam, onda se kemijska reakcija može kontrolirati, može se utjecati na konstante brzine reakcije.

Dakle određujemo konstante brzina elementarnih reakcija od kojih se sastoji kinetički mehanizam neke najčešće složene reakcije. Velika većina reakcija su dakle složene reakcije!

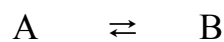
Vrste složenih reakcija:

1. **povratne reakcije**, one koje vode do neke ravnoteže,
2. **paralelne reakcije**, od istih reaktanata nastaju različiti produkti,
3. **slijedne reakcije (uzastopne, konsektivne)**, slijede jedna iza druge.

1. Kinetika povratnih reakcija

One koje vode ravnotežnom stanju i naizgled jednostavne! No u kinetici je gotovo uvijek sve komplicirano pa se vrlo često uvode 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 naravno 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 jednačbu treba prirediti za integraciju i integrirati!

$$\frac{dx}{K \cdot a - x(K+1)} = \frac{k_1}{K} dt \quad / \int \quad \text{metoda supstitucije}$$

$$-\frac{1}{K+1} \ln[K \cdot a - x(K+1)] = \frac{k_1}{K} t + C$$

$$\text{U } t=0 \text{ i } x=0 \Rightarrow C = -\frac{1}{K+1} \ln K \cdot a$$

$$-\frac{1}{K+1} \ln[K \cdot a - x(K+1)] = \frac{k_1}{K} t - \frac{1}{K+1} \ln K \cdot a$$

$$\frac{1}{K+1} \ln \frac{K \cdot a}{K \cdot a - x(K+1)} = \frac{k_1}{K} t \quad / \cdot \frac{K}{t} \text{ da bismo dobili } k_1$$

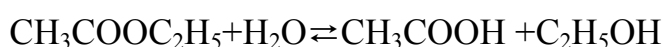
$$k_1 = \frac{K}{t(K+1)} \ln \frac{K \cdot a}{K \cdot a - x(K+1)}$$

Ako se zna k_1 , lako je dobiti k_{-1} !

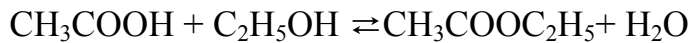
$$k_{-1} = \frac{k_1}{K} = \frac{1}{t(K+1)} \ln \frac{K \cdot a}{K \cdot a - x(K+1)}$$

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 je hidroliza estera u kiseloj i neutralnoj sredini, reakcija u desno

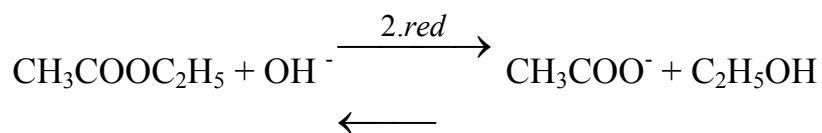


Povratna reakcija je esterifikacija octene kiseline



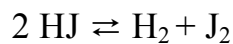
Ova reakcija u suvišku vode i alkohola prividno teče kao monomolekularna reakcija.

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, ali uz pomoć kompjutera do numeričkih se rješenja dolazi vrlo lako i vrlo brzo.

Primjer povratne reakcije 2. reda je disocijacija jodovodika:



za koju je brzina reakcije dana diferencijalnom jednačbom:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^2 - k_{-1}\left(\frac{1}{2}x\right)^2$$

koji treba integrirati da se dobije izraz za konstantu brzine reakcije!

Konstante k_1 i k_{-1} mogu se dobiti i na drugi način tako da se ravnotežno stanje definira ravnotežnom koncentracijom reaktanata i produkata:

$$k_1 \cdot (a - x_r) = k_{-1} \cdot x_r \quad x_r\text{-ravnotežna koncentracija produkta}$$

$$k_1 \cdot a - k_1 \cdot x_r = k_{-1} \cdot x_r$$

$$k_1 \cdot a = k_{-1} \cdot x_r + k_1 \cdot x_r = x_r (k_1 + k_{-1})$$

$$x_r = \frac{k_1 a}{k_1 + k_{-1}} \quad / : k_{-1}$$

$$x_r = \frac{\frac{k_1}{k_{-1}} a}{\frac{k_1}{k_{-1}} + 1} = \frac{K a}{K + 1}$$

$$\Rightarrow \frac{K}{K + 1} = \frac{x_r}{a} \Rightarrow \frac{1}{K + 1} = \frac{x_r}{K a} \text{ to čemo uvrstiti u}$$

$$k_1 = \frac{K}{t(K + 1)} \ln \frac{\frac{K \cdot a}{K + 1}}{\frac{K \cdot a}{K + 1} - x}$$

i

$$k_{-1} = \frac{1}{t(K + 1)} \ln \frac{\frac{K \cdot a}{K + 1}}{\frac{K \cdot a}{K + 1} - x}$$

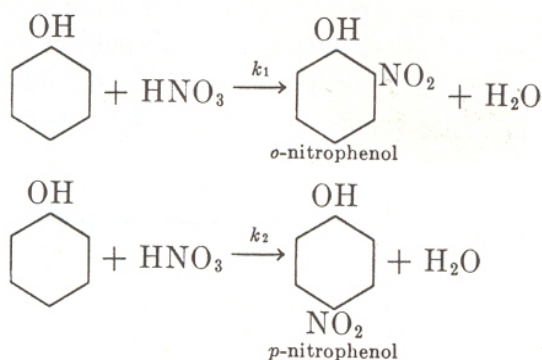
Te smo izraze dobili tako da smo u logaritamskom dijelu izraza za konstante brzina k_1 i k_{-1} podijelili s $K+1$

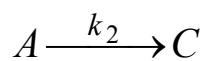
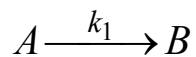
Dakle slijedi da je:

$$k_1 = \frac{x_r}{a \cdot t} \ln \frac{x_r}{x_r - x} \quad \text{i} \quad k_{-1} = \frac{x_r}{K \cdot a \cdot t} \ln \frac{x_r}{x_r - x}$$

2. Kinetika paralelnih reakcija

Vrsta reakcija kod kojih iz jednog reaktanta nastaju paralelno 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 kojih koncentracije odgovaraju omjeru konstanta brzina reakcija. Kako se reakcija provodi u suvišku dušične kiseline, ove paralelne reakcije teku prema jednadžbi 1. reda!





Brzina nastajanja produkata (nastaju dva produkta, ali su brzine različite)

jednaka je:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2(a - x)$$

Dakle prepostavili smo da su obje reakcije 1. reda ili smo mjerenjem utvrdili da su 1. reda.

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2(a - x) = (k_1 + k_2)(a - x)$$

Zbrojili smo te dvije konstante brzina k_1 i k_2 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 u odnosu na drugi produkt) onda je omjer njihovih koncentracija proporcionalan odnosu brzina,

$$\frac{c_{para}}{c_{orto}} = \frac{k_2(a-x)}{k_1(a-x)} = \frac{k_2}{k_1} = P$$

npr: $P = \frac{6}{4} = \frac{k_2(a-x)}{k_1(a-x)}$ pa je $k_2 = k_1P$

$$k_1 + Pk_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

$$k_1(1+P) = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

$$k_1 = \frac{1}{(1+P)t} \ln \frac{a}{a-x}$$

$$k_2 = \frac{P}{(1+P)t} \ln \frac{a}{a-x}$$

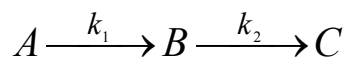
Ako je jedna od reakcija koje se događaju paralelno npr. 2. reda:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^2 + k_2(a-x) \text{ tada je numerički to složenije za riješiti!}$$

Paralelne reakcije nisu česte, ali se ipak događaju!

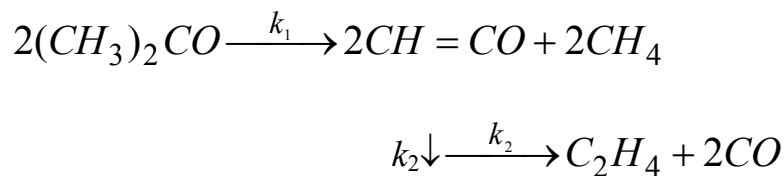
3. Slijedne reakcije

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!



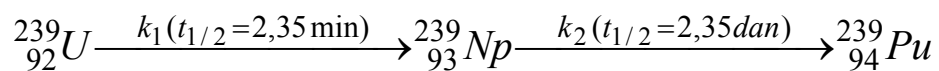
Primjeri slijednih reakcija:

a) Piroliza acetona:



gdje su metan i ugljični monoksid dodatni produkti

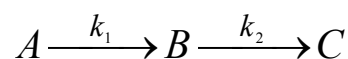
b) Radioaktivni raspad urana:



Definirajmo na temelju opće sheme kemijsku kinetiku, mehanizam:

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

Određivanje koncentracije tvari c_A , c_B i c_C nakon vremena t .

1.korak

Brzina pretvorbe tvari A određena je normalnom jednačbom prvog reda:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A$$

$$\frac{dc_A}{c_A} = -k_1 dt \quad / \int$$

$$\int_a^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = - \int_{t=0}^t k_1 dt$$

$$\ln \frac{c_A}{a} = -k_1 t \quad \rightarrow c_A = a \cdot e^{-k_1 t}$$

2.korak

Potrebno je izračunati koncentraciju međuprodukta B koji 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 jednadžbe s obzirom na granice (za $t=0$, $c_A=a$) dobije se:

$$c_B = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \text{ jednadžba krivulje s maksimumom}$$

Koncentracija međuprodukta ovisi o početnoj koncentraciji a , ali i o obje konstante brzina k_1 i k_2 !

3. korak:

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B$$

Može se uvrstiti c_B iz prethodne jednadžbe, ali to je onda komplicirano za rješavanje, bolje je uvrstiti c_C iz bilančne jednadžbe!

$$c_C = a - c_A - c_B$$

$$\frac{dc_C}{dt} = \frac{d(a - c_A - c_B)}{dt} = k_2 c_B$$

$$c_C = a - a \cdot e^{-k_1 t} - \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$c_C = a(1 - e^{-k_1 t}) - \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t}$$

$$c_C = a \left[1 - e^{-k_1 t} \left(1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right]$$

=====

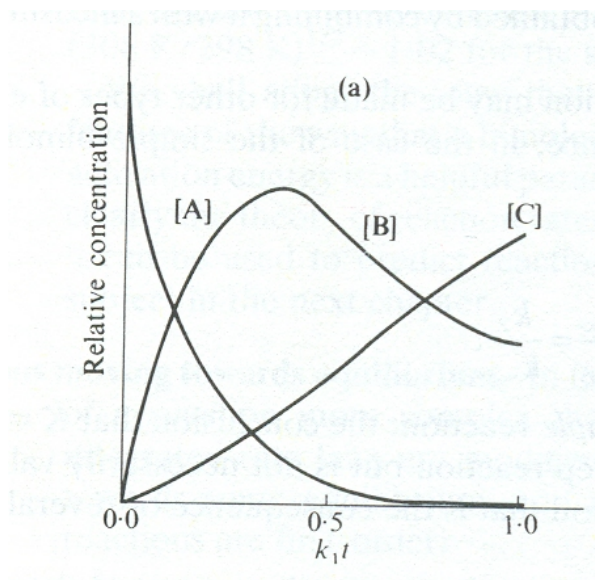
$$\hookrightarrow = \frac{k_2 - k_1 + k_1}{k_2 - k_1}$$

$$c_C = a \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right]$$

$$c_C = a \left[1 - \frac{1}{k_2 - k_1} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right] \text{ razvučena sinusoida-sigmuida}$$

Izraz za koncentraciju tvari C u ovisnosti o vremenu.

Ovisnost koncentracije o vremenu za sve tri tvari može se prikazati grafički!



Sl. 45. Profili relativnih koncentracija sudionika slijedne reakcije ($k_1 \gg k_2$)

Na slici 45. Prikazan je slučaj kad je $k_1 > k_2$! 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 derivirati

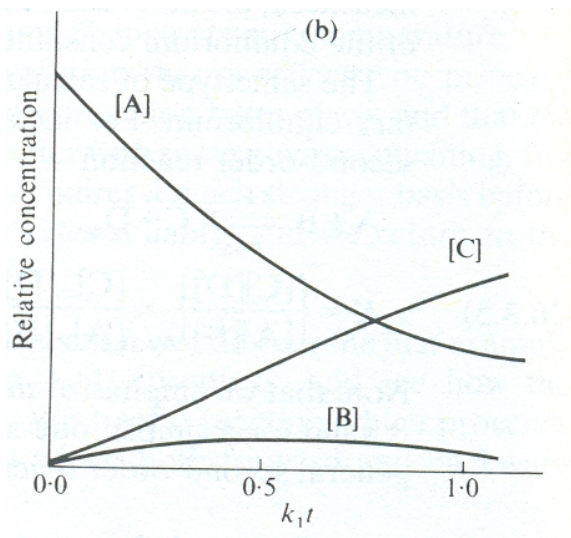
i izjednačiti s 0 da se dobije vrijeme postizanja maksimalne koncentracije B!

$$t_{maks.c_B} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

koje ovisi samo o konstantama brzina k_1 i k_2 !

2. slučaj za koje vrijede te jednadžbe ali 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.

46. Profili relativnih koncentracija sudionika slijedne reakcije ($k_1 \ll k_2$)-

Koncentracija međuprodukta ima oblik krivulje s razvučenim maksimumom!

Visina maksimuma koji naznačuje maksimalnu koncentraciju međuprodukta ovisi o omjeru konstanta brzine ta dva procesa ili reakcije!

U 1. slučaju kad je $k_1 > k_2$ koncentracija međuprodukta se povećava, k_2 je spori proces pa o njemu ovisi ukupna brzina reakcije!

U 2. slučaju kad 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 (“rate determining stape”, “rate determining process”) definira ukupnu brzinu procesa neke slijedne reakcije!

Vratimo se na jednadžbu:

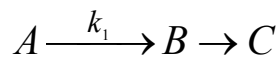
$$c_C = a \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right]$$

iz koje se može analizirati koja je reakcija usko grlo procesa!

a) $k_2 \gg k_1 \Rightarrow e^{-k_2 t} \ll e^{-k_1 t} \Rightarrow$

$$c_C = a \left[1 - \frac{1}{k_2} \cdot k_2 \cdot e^{-k_1 t} \right] = a(1 - e^{-k_1 t})$$

Slijedi da $c_C = f(k_1)$



b) $k_2 \ll k_1 \Rightarrow e^{-k_2 t} \gg e^{-k_1 t}$

$$c_C = a \left[1 - \frac{1}{-k_1} \cdot (-k_1 \cdot e^{-k_2 t}) \right] = a(1 - e^{-k_2 t})$$

Slijedi da $c_C = f(k_2) !$

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 moramo 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! 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 stanje zovemo **stacionarno stanje** kad je $dc_B/dt \cong 0$! To nam znatno pojednostavljuje situaciju!

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1c_A - k_2c_B = 0$$

Umjesto diferencijalne sada imamo algebarsku jednadžbu!

$$k_1c_A = k_2c_B$$

$$c_B = \frac{k_1}{k_2}c_A$$

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!

$$\frac{dc_C}{dt} = k_1 c_A$$

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

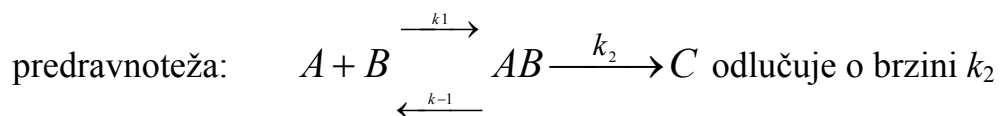
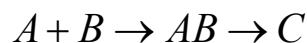
Ravnotežno stanje



dva procesa jednaka po iznosu ali idu jedan nasuprot drugom

Slijedne reakcije posebnog tipa

Također se uvode i druga pojednostavljena u slijednom reakcijama, npr. pojednostavljene gdje se postiže predravnoteža! Jedan dio reakcije je povratni, a drugi slijedni!



Uvodi se pojednostavljene: ako je k_2 mali onda je $AB \xrightarrow{k_2} C$ usko grlo procesa

($k_2 \ll k_1$) ovu reakcijsku shemu u računu možemo značajno pojednostaviti jer možemo izračunati koncentraciju međuprodukta c_{AB} , a onda i konačnog produkta c_C !

Promjena koncentracije međuprodukta s vremenom:

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[AB] - k_2[AB]$$

k_2 je jako mali pa se treći član na desnoj strani jednadžbe ukida.

$$\frac{d[AB]}{dt} \approx k_1[A] \cdot [B] - k_{-1}[AB]$$

Diferencijalna promjena koncentracije međuprodukta jednaka je nuli:

$$\frac{d[AB]}{dt} \cong 0$$

pa slijedi $k_1[A] \cdot [B] - k_{-1}[AB] = 0$

$$[AB] = \frac{k_1}{k_{-1}} [A] \cdot [B]$$

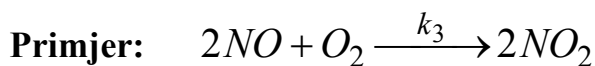
$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K \quad \text{Ravnotežna konstanta predravnoteže}$$

$$[AB] = K[A] \cdot [B]$$

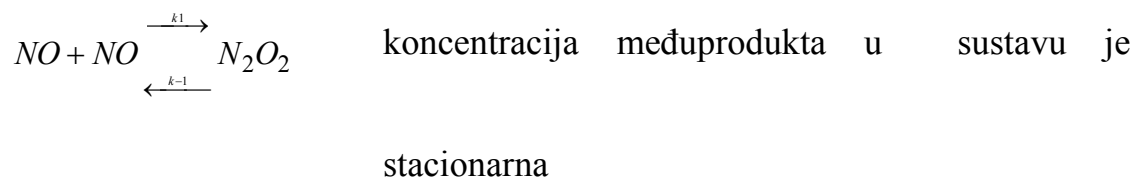
Porast koncentracije tvari C s vremenom:

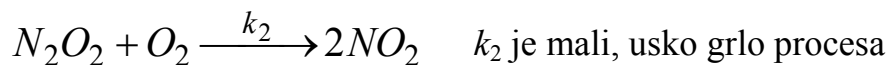
$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[AB] = k_2 \cdot K \cdot [A] \cdot [B] = K'[A] \cdot [B]$$

Dakle ukupna brzina reakcije dana je kao funkcija konstante brzine koja u sebi sadrži $k_2 \cdot K$ i ovisi o koncentraciji reaktanata (nema koncentracije međuprodukta)-



Eksperimentalno je nađeno da je to reakcija 3. reda (da li je ta reakcija trimolekularna?, bila bi ako bi bila elementarna). Brzina ove reakcije pada s povišenjem temperature što ukazuje da mehanizam reakcije nije jednostavan i to je složena reakcija:





$$k_1[NO]^2 = k_{-1}[N_2O_2]$$

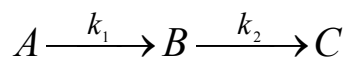
$$[N_2O_2] = \frac{k_1}{k_{-1}} [NO]^2 = K[NO]^2$$

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = k_2[N_2O_2][O_2] = k_2 \cdot K \cdot [NO]^2 \cdot [O_2] = k_3[NO]^2 \cdot [O_2]$$

$$k_3 = k_2 \cdot K$$

Pokazalo se da k_2 raste s temperaturom, ali ravnotežna reakcija je jako egzotermna pa K s porastom temperature pada, tj. pomiče se u lijevo. K pada više nego što k_2 raste pa se sumarna reakcija usporava porastom temperature!

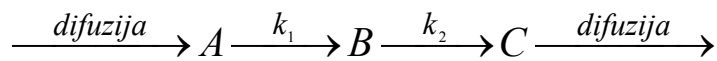
Često nam se može dogoditi da ni jedna od reakcija nije usko grlo reakcije!



dakle ne možemo utjecati na ukupnu brzinu reakcije! Tada je vrlo često usko grlo procesa nešto što prethodi toj slijednoj reakciji, a to može biti difuzija, približavanje molekula reaktanata da bi uopće mogli reagirati, kao spori proces! Čak ni miješanje ne pomaže i ne ubrzava približavanje i sudare čestica!

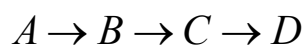
Dakle kako ubrzati fizikalni proces, tj. difuziju da bi slijedna reakcija krenula? Takve se situacije prevladavaju intenzivnim miješanjem! To je posebno čest slučaj u industrijskim reaktorima velikih dimenzija u kojima postoje područja gdje čak ni uz miješanje ne dolazi do uspješnih sudara!

Čak i nakupljanje produkta na jednom mjestu reaktora smeta i bude usko grlo procesa. Ipak takva difuzija nakon reakcije je ipak rijetka.



Kinetika lančanih reakcija

Lančane reakcije podvrsta su slijednih reakcija gdje imamo najmanje tri reakcije u nizu i sve su one kemijske reakcije.

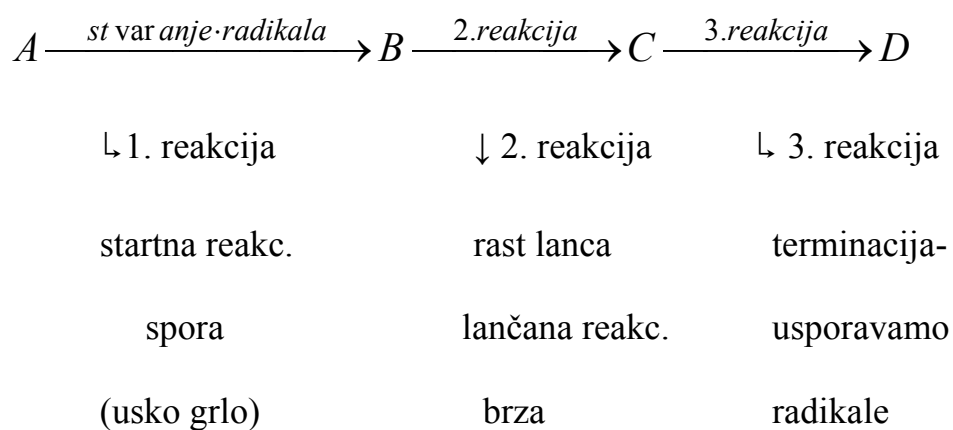


Svaka od tih reakcija može utjecati na ukupnu brzinu, a osim toga unaprijed već znamo gdje se može očekivati usko grlo procesa. Lančane reakcije su dobro studirane, a pojavljuju se u vrlo brzim reakcijama kao što su eksplozije. Veliki dio reakcija polimerizacije su zapravo lančane reakcije, preko 40% industrijskih proizvoda su polimerni materijali! 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 i to je tzv. startna reakcija. Razaranje kovalentne veze zahtijeva znatan utrošak energije (200-400 i više kJ mol⁻¹), što je ona jača, treba više energije uložiti za kidanje veze, a 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.



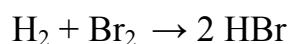
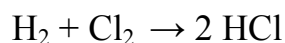
a) Startna reakcija

Startna reakcija započinje kreiranjem radikala, a do radikala se dolazi tako što se kida kovalentna veza neke od molekule reaktanta.

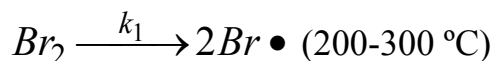
Primjer:

Reakcija stvaranja klorovodične ili bromovodične kiseline (Nernst, 1917.)

teče kao lančana reakcija:



Startna reakcija se svodi na kidanje veze u molekuli klora ili broma



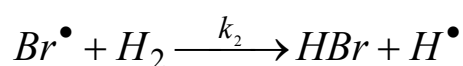
Treba uložiti dosta energije (riječ je jakoj kovalentnoj vezi), npr. zagrijavanjem, no nije u potpunosti kontrolirano pa takva startna reakcija za klor nije najzgodnija već se stvaranje radikal postiže apsorpcijom određenog kvanta energije).

Dakle radikale možemo kreirati:

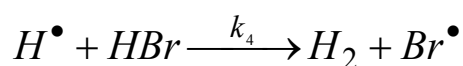
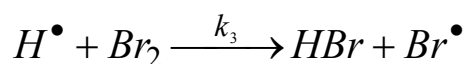
- termički
- fotokemijski, doziramo energiju točno određene količine (Cl_2)
- dodavanjem treće komponente, inicijatora, tvari koja se spontano raspada u radikale

Kreiranjem radikala uložili smo energiju u sustav koja je u radikalima koji su energetske moćni, tj. aktivni i oni su nosači lanca.

b) Lančana reakcija (reakcijski ciklus)



Nastaje vodik koji je također jako reaktivan, ali 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.

c) 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 više molekula broma ne može 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:

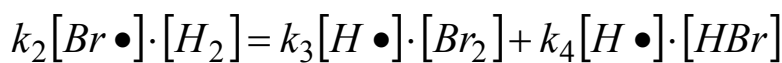
$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2[Br^\bullet] \cdot [H_2] + k_3[H^\bullet] \cdot [Br_2] - k_4[H^\bullet] \cdot [HBr]$$

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 jednadžbu!

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2k_3 \cdot \sqrt{K \cdot [Br_2]} \cdot [Br_2]^{3/2}}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]}$$

Ta je jednadžba u skladu s jednadžbom 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 $k' = \frac{k_4}{k_3}$.

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

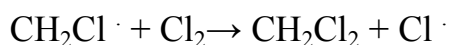
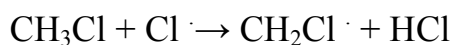
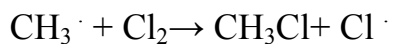
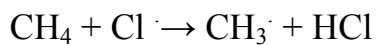
Pod dužinom lanca podrazumijeva se prosječan broj reakcijskih ciklusa prouzročenih jednim primarno nastalim radikalom. Ona je naravno veća što je radikal reaktivniji, tj. bogatiji energijom. Dužina lanca može se eksperimentalno odrediti kao omjer ukupne brzine reakcije prema produktu brzine stvaranja primarnih radikala i broja molekula one tvari koje porast koncentracije s vremenom definira ukupnu brzinu reakcije. U slučaju stvaranja HCl dužina lanca bi bila:

$$\text{dužina lanca} = \frac{dc_{HCl} / dt}{2(dc_{Cl\bullet} / dt)_{\text{stvaranje}}} \cong 70 - 100$$

Lančane reakcije dijele se u dvije glavne skupine:

1. lančane reakcije s nerazgranutim lancem pri čemu 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.

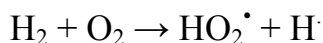
Semjonov 1926. sa suradnicima. Dijele se na:

- a) reakcije s neprekidnim grananjem,
- b) reakcije s rijetko razgranatim lancem,
- c) reakcije s degeneriranim razgranatim lancem.

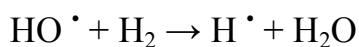
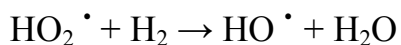
Reakcije s neprekidnim grananjem karakteristične su po grananju lanca u svakom ciklusu i to su najopasnije reakcije.

Primjer: Oksidacija vodika pri niskim tlakovima i temperaturi od oko 500 C

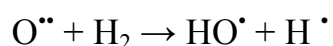
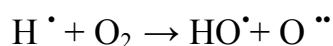
(reakcija plina praskavca):



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.

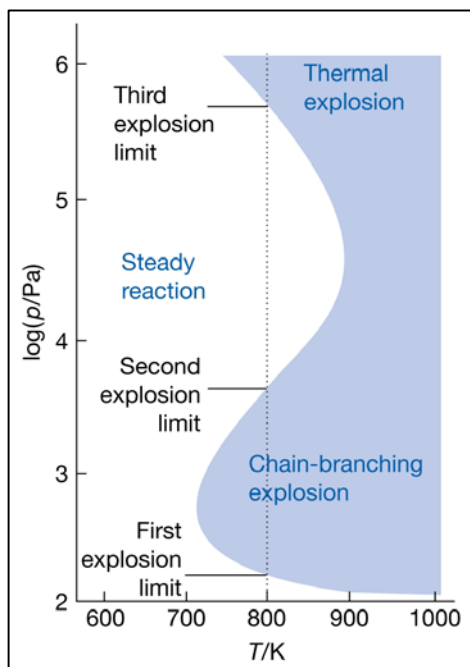
a) Rijetko razgranati lanac, do grananja dolazi samo u nekim ciklusima, npr. u svakom 3-4 ciklusu nastaju 2 radikala.

Primjer: oksidacija kisika ali pri visokim tlakovima pri čemu nastaje peroksid

c) Degenerirani razgranati lanac-što idemo dalje s ciklusima sve se više smanjuje broj radikala, a do toga smanjenja dolazi što radikali reagiraju s nečistoćama ili dolazi do trostrukog 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 koja 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 stijenke reaktora. 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 stijenku 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 skрати se u tolikoj mjeri da se brzina grananja više ne kompenzira deaktiviranjem na stijenci, pa dolazi do brze reakcije.



Sl. 46. Granice eksplozije za reakciju $\text{H}_2 + \text{O}_2$

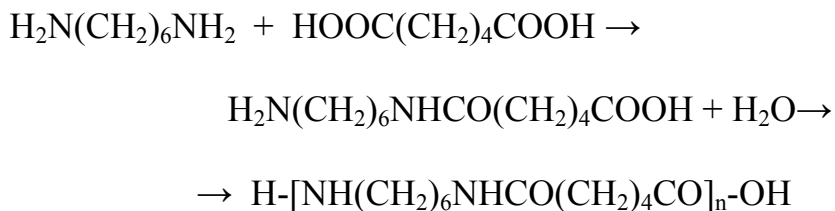
Reakcije polimerizacije- polimeri

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.

a) Kondenzacijska polimerizacija

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.

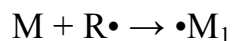
Primjeri adicijske polimerizacije su polimerizacija etena, metilmetakrilata, stirena.

Adicijska se polimerizacija sastoji od najmanje tri reakcije :

1. startne reakcije (inicijacija, aktiviranje)
2. Propagacije, porast lanca
3. prekidne reakcije, terminacije

Startna reakcija

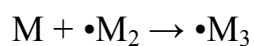
Može se izazvati fotokemijski ili pak dodavanjem inicijatora.



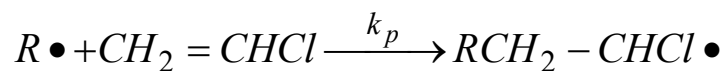
gdje su I-inicijator, R• - radikalni oblik inicijatora, •M₁ - monomerni radikal.

Reakcija propagacije

Radikal sada napada monomere koje želimo polimerizirati.

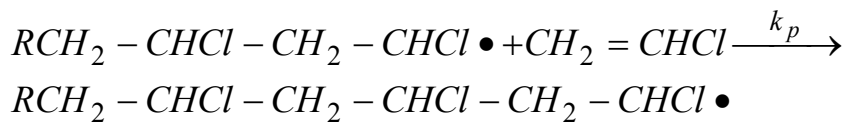
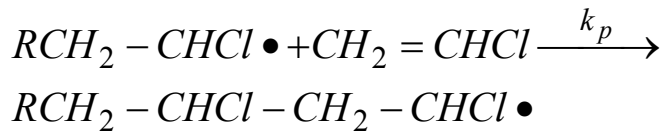


Konkretan primjer:



vinilklorid

Radikal napada dvostruku vezu i adira se pri čemu se aktivno radikalno mjesto pomakne na kraj lanca, nastaje novi radikalkoji dalje reagira s vinilkloridom dajući još veću molekulu

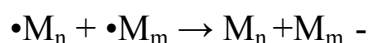
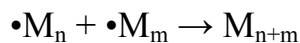


Konstanta brzine k_p je ista, a lanac postaje sve duži i duži, 200-300 monomera pa i na tisuće. Analiza se provodi svako toliko vremena, nakon ½, 1, 1 ½ sata i već imamo vrlo velike radikale ali i neizreagirane radikale - to ide tako dugo dok radikalsko mjesto ne izgubi svoju energiju. Tada nastupa treća reakcija.

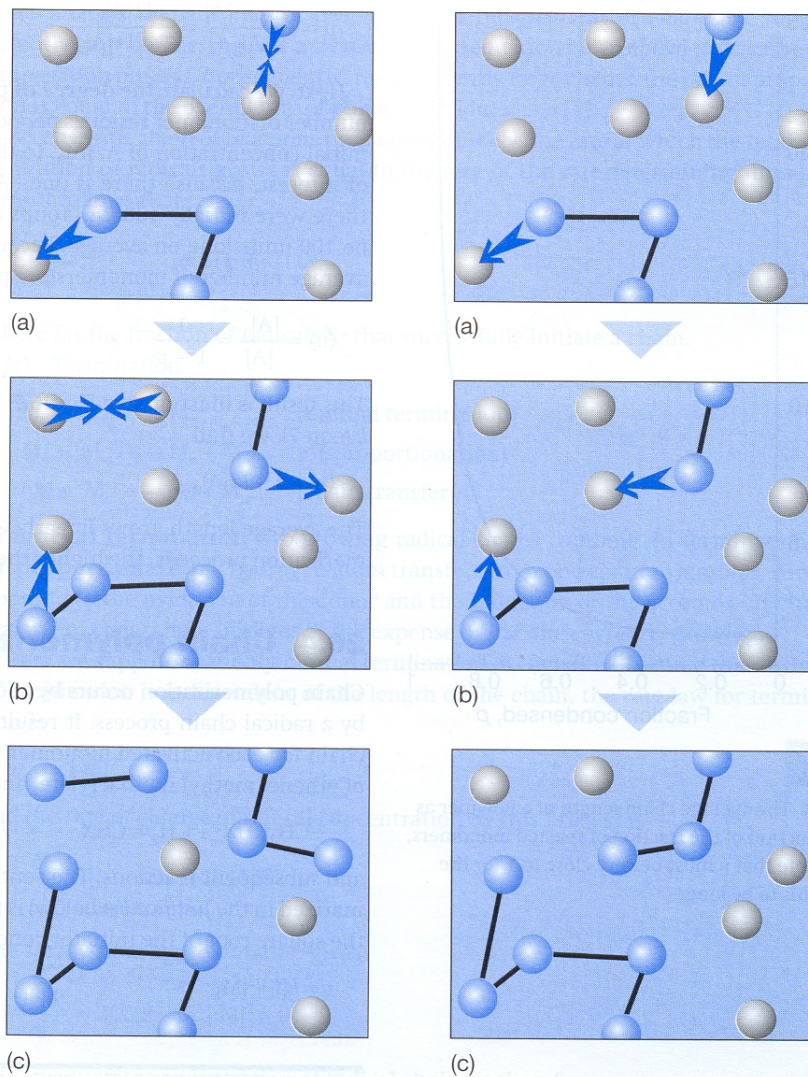
Reakcija prekida ili terminacija

Dva radikala reagiraju.

Sasvim općenito i ovisno o uvjetima može doći do spajanje makroradikala ili disproporcije



ili pak se događa reakcija: $M + \bullet M_n \rightarrow \bullet M + M_n$ kada neki od radikala može osim sa monomerom reagirati i sa molekulom otapala, pri čemu nastaje manja molekula i radikalsko se mjesto pomakne na otapalo. To je reakcija prijenosa aktivnog mjesta koja se nastoji izbjeći.



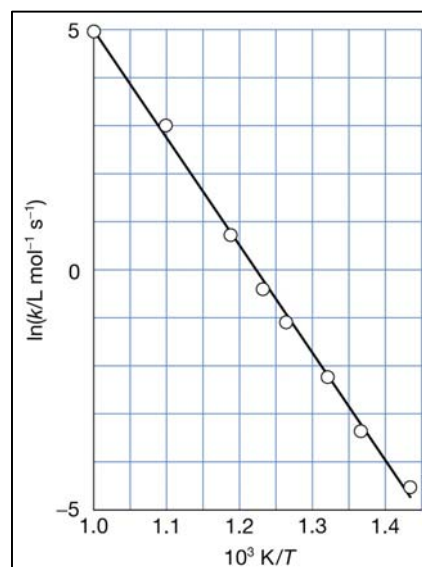
Sl. 47. a) lijevo-prikaz stupnjevite polimerizacije (kondenzacije), rast može početi s bilo kojim parom monomera i tako se novi lanci mogu oblikovati za vrijeme reakcije
 b) Desno: prikaz lančane polimerizacije (adicija), polimerni lanac raste adicijom novog monomera

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. 48. Ovisnost konstante brzine reakcije o temperaturi



Ta je ovisnost linearna i matematički se da izraziti jednadžbom:

$$\ln k = a - \frac{b}{T}$$

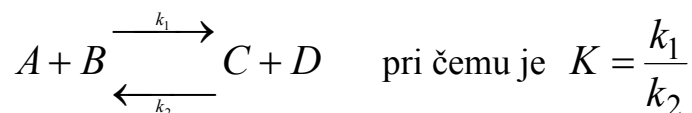
Što znače konstante a i b ?

Svante ARRHENIUS krajem 19.st. prvi je pokušao objasniti fizikalno značenje ove jednadžbe. On je tu empirijsku jednadžbu derivirao po temperaturi:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{b}{T^2} \text{ i primjetio analogiju s van't Hoffovom jednadžbom}$$

ovisnosti konstante kemijske ravnoteže o temperaturi: $\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{R}$

Arrhenius je aplicirao van't Hoffovu jednadžbu pretpostavivši da do kemijske ravnoteže u fizikalno kemijskom sustavu dolazi kad su konstante brzina reakcije k_1 i k_2 jednake:



pa je

$$\frac{d \ln \frac{k_1}{k_2}}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{R}$$

Reakciji s lijeva na desno pripada jedna vrijednost topline, a zdesna na lijevo

druga toplina: $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$

$$\frac{d \ln k_1}{d\left(\frac{1}{T}\right)} - \frac{d \ln k_2}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\left(\frac{\Delta H_1 - \Delta H_2}{R}\right)$$

Za reakciju s lijeva na desno:

$$\frac{d \ln k_1}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_1}{R} + konst.$$

Za reakciju s desna na lijevo:

$$\frac{d \ln k_2}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_2}{R} + konst.$$

Sasvim općenito vrijedi:

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

Separacijom varijabli dobiva se:

$$d \ln k = -\frac{\Delta H}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) \quad / \int$$

Neodređenim integriranjem dobiva se:

$$\ln k = -\frac{\Delta H}{RT} + I$$

Konstantu integracije I dobit ćemo za poznat par vrijednosti k i T pa je $I = \ln A$.

Slijedi da je :

$$\ln k = -\frac{\Delta H}{RT} + \ln A \leftrightarrow \ln k = a - \frac{b}{T} \Rightarrow$$

$$k = A \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad \text{Arrheniusova jednadžba}$$

Arrheniusova jednadžba povezuje konstantu brzine reakcije s recipročnom temperaturom! Značajna je toplina (entalpijska promjena) reakcije i član A .

Ta jednadžba ima veliko praktično značenje jer omogućava izračunavanje topline reakcije. Toplini i članu A Arrhenius je dao i posebna imena:

A -faktor učestalosti sudara ili faktor frekvencije

ΔH - energija aktivacije koju je Arrhenius označio kao E_a

S tim je veličinama A i E_a Arrhenius 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:

A koji predstavlja ukupni broj sudara (ali nisu svi sudari uspješni!) i $e^{-E_a/RT}$, Boltzmannov eksponencijalni član, 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 dobe dovoljno energije da pri sudaru reagiraju. Pri takvim sudarima dolazi do preraspodjele energija. Čestica koje imaju dovoljno energije nema puno, njihov broj eksponencijalno pada s povećanjem energije.

Pitanje: koji je to broj čestica koje su sposobne reagirati, koje imaju dovoljno energije da reagiraju? To je broj aktivnih molekula.

Koja veličina ili koji član u Arrheniusovoj jednadžbi više utječe na

konstantu brzine, k : A ili $e^{-E_a/RT}$?

A jest velik broj, ali dosta konstantan, na njega malo utječe promjena temperature!

$e^{-E_a/RT}$ je puno osjetljiviji na temperaturu!

Primjer: Neka je $E_a \cong 100\,000 \text{ J mol}^{-1}$

$$T = 300 \text{ K}$$

$$\underline{e^{-E_a/RT} = e^{-100000/8,314 \cdot 300} = 3,871 \cdot 10^{-18}}$$

$$T = 400 \text{ K}$$

$$\underline{e^{-E_a/RT} = e^{-100000/8,314 \cdot 400} = 8,7 \cdot 10^{-14}}$$

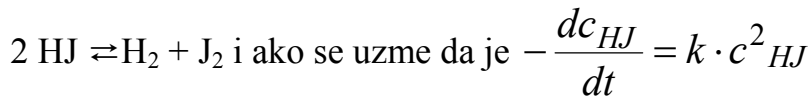
Povišenje temperature za 100 K povećava faktor uspješnost sudra za 4 reda

$$\text{veličine: } \frac{8,7 \cdot 10^{-14}}{3,871 \cdot 10^{-18}} = 2,25 \cdot 10^4$$

Prema tome faktor frekvencije sudara malo se mijenja s povišenjem temperature, ali zato zagrijavanjem bitno povećavamo broj aktivnih molekula pa se reakcija ubrzava, tj. konstanta brzine reakcije se povećava.

Arrheniusova je teorija sudara eksperimentalno provjeravana.

Nijemac M. Bodenstein 1908. mjerio je A i $e^{-E_a/RT}$ za reakciju raspada jodovodika i principijelno dokazao ispravnost Arrheniusove teorije



pri 556 K izmjerio je da je $k = 3,52 \cdot 10^{-7} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i

$$E_a = 184\,100 \text{ J mol}^{-1}.$$

Otuda izlazi da je $e^{-E_a/RT} = 5,06 \cdot 10^{-18}$ i

$$A = k \cdot e^{E_a/RT} = 7,06 \cdot 10^{10} \text{ mol / s dm}^3.$$

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.

$$2 Z/N_A = A c_{\text{HJ}}^2$$

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, $N/c = N_A$

Sudar istih molekula definira se jednažbom: $Z_{1,1} = \sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma^2 \cdot v \cdot N^2$. a

sudar različitih molekula jednažbom : $Z_{1,2} = \sqrt{8\pi RT \frac{(M_1 + M_2)}{M_1 M_2}} \cdot \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}\right)^2 \cdot N_1 N_2$

gdje je σ , efektivni promjer molekule plina (ako je veći, mogućnost sudara je veća), v , srednja aritmetička brzina, N , broj molekula.

Taj Z je zapravo broj A ili faktor frekvencija!

$$Z \equiv A = \sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma^2 \cdot v \cdot N^2$$

Za HJ: $\sigma = 3,5 \cdot 10^{-9} \text{ dm}$

$$v = 0,921 \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$v(556 \text{ K}) = 3,04 \cdot 10^4 \text{ cm s}^{-1}$$

$$n = 1 \text{ mol}, M(\text{HJ}) = 0,1279 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$\begin{aligned} Z \equiv A &= \sqrt{2} \cdot \pi \cdot (3,5 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 0,921 \sqrt{\frac{3 \cdot 8,314 \cdot 556}{0,1279}} \cdot (6,023 \cdot 10^{23})^2 = \\ &= 5,94 \cdot 10^{34} \text{ sudara/s dm}^3 \end{aligned}$$

Dakle:

$$k' = A \cdot e^{-E_a/RT} = 5,94 \cdot 10^{34} \cdot 5,06 \cdot 10^{-18} \cong 30 \cdot 10^{16} \text{ sudara / dm}^3 \text{ s}$$

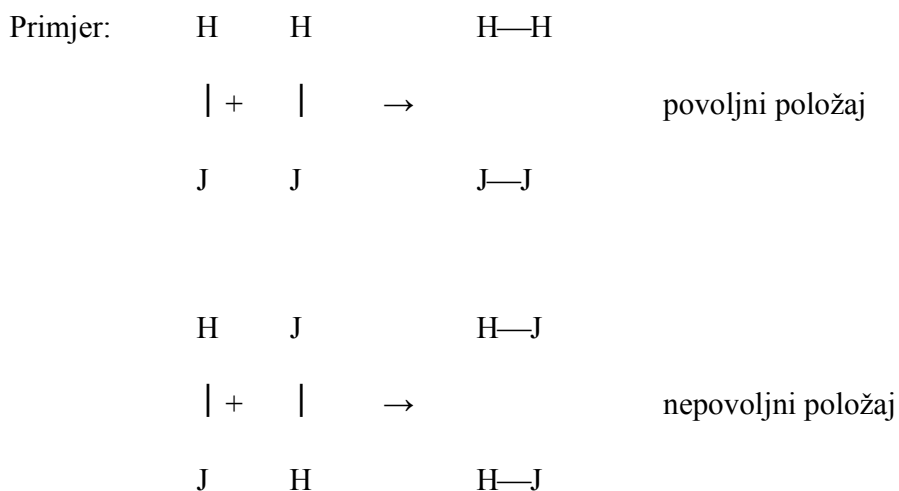
$$k = \frac{k'}{N_A} = \frac{30 \cdot 10^{16}}{6,023 \cdot 10^{23}} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol / dm}^3 \text{ s}$$

$$k_{\text{eksp}} = 3,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol / dm}^3 \text{ s}$$

Za jodovodik odnos eksperimentalnog nalaza s teorijom sudara pokazao je fenomenalno slaganje 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.

Pojavile su se 2 škole, prva koja je pokušala poboljšati Arrheniusovu teoriju, i druga koja je postavila 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:



Zbog toga je uveden još jedan faktor u izraz koji definira konstantu brzine

$$\text{reakcije: } k = z \cdot q, \quad z \approx A, \quad q \approx e^{-E_a/RT},$$

gdje je z , broj sudara, a q , udio od ukupnog broja molekula koje su aktivirane

Dakle: $k = P \cdot z \cdot q = P \cdot A \cdot e^{-E_a/RT}$ - modificirana jednačica

P je orijentacijski faktor, 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.

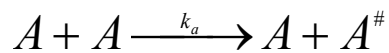
Pojavljuje se i drugi problem s teorijom sudara koja kaže da su sudari rezultat translacijskog gibanja ili energije u prostoru. Energija se ne pojavljuje samo u translacijskom već i u oscilacijskom (vibracijskom) i rotacijskom obliku, a to nije uzeto u obzir. Ta teorija nije na prvi pogled mogla objasniti monomolekularne reakcije, one kod kojih se jedna molekula sama sa sobom može sudariti, tj. aktivirati se. To je otklonio Frederick Lindemann 1921, a elaborirao Cyril Hinshelwood!

Kinetika monomolekularnih reakcija prema Lindemann-Hinshelwoodu

Monomolekularna reakcija je vremenska tj. sastoji se od dvije faze:

1. faza:

Molekula reaktanta A postaje energetski pobuđena sudarom s drugom molekulom reaktanta A

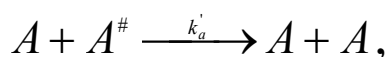


pri čemu je brzina aktivacije $\frac{d[A^\#]}{dt} = k_a [A]^2$ -

a A neaktivirana i $A^\#$ aktivirana molekula.

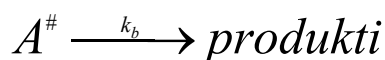
2. faza

Energetski pobuđena molekula može izgubiti višak energije sudarom s drugom molekulom



Brzina deaktivacije jednaka je: $\frac{d[A^\#]}{dt} = -k'_a [A][A^\#]$

Međutim pobuđena molekula sposobna je sama se nezavisno protresti, i stvoriti, preoblikovati se u produkt, dakle dolazi do monomolekularnog raspada, tj. kemijske pretvorbe !



Brzina kemijske pretvorbe ili brzina monomolekularnog raspada jednaka je:

$$\frac{d[A^{\#}]}{dt} = -k_b[A^{\#}].$$

Ako je monomolekularni korak, tj brzina monomolekularnog raspada dovoljno spora da bude determinirajući korak brzine (usko grlo reakcije, najsporija reakcija), ukupna reakcija će imati kinetiku 1. reda, kao što je i primijećeno!

Ovaj se zaključak može demonstrirati eksplicitno primjenom aproksimacije stacionarnog stanja na ukupnu brzinu stvaranja $A^{\#}$.

$$\frac{d[A^{\#}]}{dt} = -k_a[A]^2 - k'_a[A][A^{\#}] - k_b[A^{\#}] \approx 0$$

$$k_a[A]^2 = k'_a[A][A^{\#}] + k_b[A^{\#}]$$

Rješenje jednadžbe glasi:
$$[A^{\#}] = \frac{k_a[A]^2}{k_b + k'_a[A]}$$

tako da je zakon brzine stvaranja produkta P ili brzina kemijske pretvorbe

jednak:
$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[A^{\#}] = \frac{k_a k_b [A]^2}{k_b + k'_a [A]}$$

U ovom stanju zakon brzine ne slijedi kinetiku 1. reda, već 2.

Ako je brzina deaktivacije s ($A^\#$,A) sudarima mnogo veća od brzine monomolekularnog raspada, u smislu da je

$$k'_a[A][A^\#] \gg k_b[A^\#] \quad \text{ili} \quad k'_a[A] \gg k_b$$

tada se k_b može zanemariti u nazivniku gornje jednadžbe pa se dobije:

$$\frac{d[P]}{dt} \approx k[A] \quad k = \frac{k_a \cdot k_b}{k'_a}$$

Pri ovim uvjetima jednadžba slijedi zakon brzine 1. reda!

Dakle pod tim uvjetima Lindemann-Hinshelwood mehanizam može se testirati jer on predviđa da kada se koncentracija (parcijalni tlak) A smanjuje, reakcija bi se trebala ugasiti preko kinetike 2. reda.

Stoga kada je $k'_a[A] \ll k_b$, zakon brzine u jednadžbi

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[A^\#] = \frac{k_a k_b [A]^2}{k_b + k'_a [A]}$$

je
$$\frac{d[P]}{dt} \approx k_a [A]^2.$$

Fizikalni razlog za promjenu reda je taj da pri niskim tlakovima usko grlo reakcije je bimolekularna reakcija stvaranja $A^\#$.

Ako napišemo puni zakon brzine kao

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A], \quad k = \frac{k_a k_b [A]}{k_b + k'_a [A]}$$

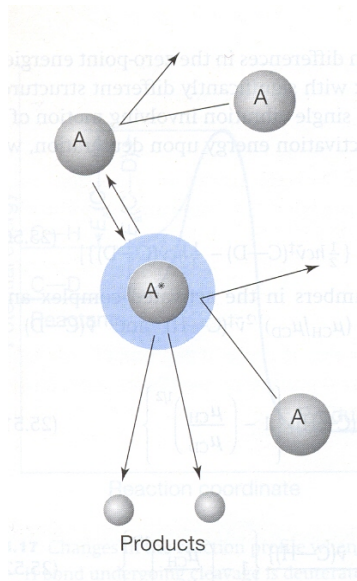
onda se izraz za efektivnu konstantu brzine može preurediti u :

$$\frac{1}{k} = \frac{k'_a}{k_a k_b} + \frac{1}{k_a [A]}$$

Dakle, pri nižim tlakovima život aktivirane molekule kraći je od vremena između dvaju uzastopnih sudara i tako se aktivirana molekula prije raspadne nego što se deaktivira.

Time je dokazano da je termički raspad mnogih spojeva koji je iznad nekoga određenog tlaka monomolekularan, nakon dovoljnog smanjenja tlaka zadovoljava kinetičku jednadžbu 2. reda.

To vrijedi osobito za termički raspad propilaldehida, dietiletera, metiletiletera. Nasuprot tomu može se očekivati da će raspad jednostavnih molekula (npr. HJ) koji teče bimolekularno pri dovoljno visokom tlaku poprimiti karakter monomolekularne reakcije.

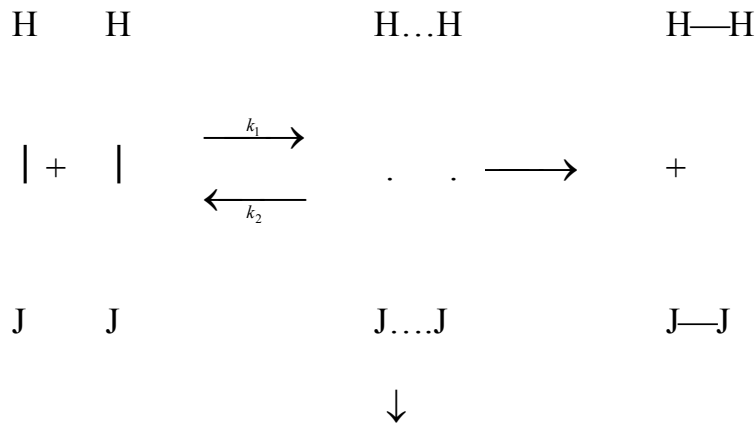


Sl. 49. Prikaz Lindemann-Hinshelwood mehanizma monomolekularnih reakcija. Čestica A je pobuđena uslijed sudara s drugom česticom A, a pobuđena čestica $A^{\#}$ može se deaktivirati sudarom s A, ili se može podvrgnuti raspadu monomolekularnim procesom stvarajući produkte.

Teorija aktiviranog kompleksa, tj. prijelaznog stanja

Ta su teoriju postavili početkom 30-tih g. 20 st. 1933-35. H. Eyring, K.J. Laidler i S. Glasstone, a ona uzima 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.



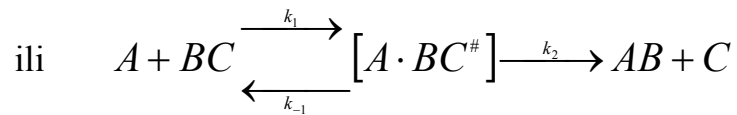
prijelazno stanje u kojem nisu formirane veze, dolazi do preraspodjele energije!

Prva reakcija može biti povratna, a druga je reakcija spora, usko grlo procesa, diktira ukupnu brzinu reakcije.



A približavanjem (translacijom) k BC spoju utječe na kovalentnu vezu BC spoja pri čemu se mijenjaju vibracije, dakle translacijom se utječe na vibraciju, u jednom momentu A postane dio jedinice aktiviranog kompleksa koji je sada na visokoj energetskej razini pa se želi spustiti na nižu

energetsku razinu dajući $AB + C$ pri čemu je to najsporiji proces, usko grlo koje karakterizira k_2 .



Ova 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.

Dakle:

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_2 \cdot [A \cdot BC^{\#}] = k_2 \cdot e^{-\Delta H^{\ominus\#} / RT} \cdot e^{\Delta S^{\ominus\#} / R} [A] \cdot [BC]$$

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, transmisijski koeficijent, i 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:

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_2 \cdot [A \cdot BC^\#] = \kappa \cdot \left(\frac{kT}{h}\right) \cdot e^{-\Delta H^\ddagger / RT} \cdot e^{\Delta S^\ddagger / R} [A] \cdot [BC]$$

Prema tome, brzina stvaranja produkata 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 kapljevini 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. difuzije reaktanata do aktivne površine
2. adsorpcije molekula reaktanata na površini
3. sudara i reakcije reaktanta na površini čvrste faze- najsporiji proces
4. desorpcije nastalih produkata
5. difuzije nastalih produkata daleko od površine

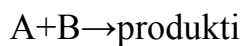
Svaki od ovih koraka mogu utjecati na brzinu kemijske reakcije.

Na treći proces, sudare i reakciju na površini krute faze ne utječe koncentracija u plinskoj fazi već koncentracija reaktanata adsorbiranih na površini.

Primjenom adsorpcijskih izoterma, npr. Langmuirove ili B.E.T. izoterme mogu se tumačiti ovi procesi jer one govore o količini adsorbirane tvari, tj. 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) opisujemo diferencijalom:

$$-\frac{dp_A}{dt} = k \cdot \Theta = k \cdot \frac{bp}{1+bp}$$

Pretpostavimo li da je tlak vrlo mali, $bp \ll 1$

$$-\frac{dp_A}{dt} = k \cdot bp = k'p$$

Dobijemo izraz za tipičnu reakcija 1. reda

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_{A,0}}{p_{A,t}}$$

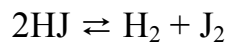
Ako pak je p velik, $bp \gg 1$

$$-\frac{dp_A}{dt} = k \text{ reakcija je nultog reda!}$$

$$\text{Općenito: } -\frac{dp_A}{dt} = k \cdot p_A^\alpha \quad \alpha=0-1$$

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, odnosno o katalizatorima, tvarima koje znatno smanjuju aktivacijsku energiju.

Kriteriji katalitičkih reakcija:

1. Potrebno je procijeniti količinu 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 u milijun m³ otopine može jako ubrzati reakciju)
3. Katalizatori ne mijenjaju ravnotežno stanje reakcije

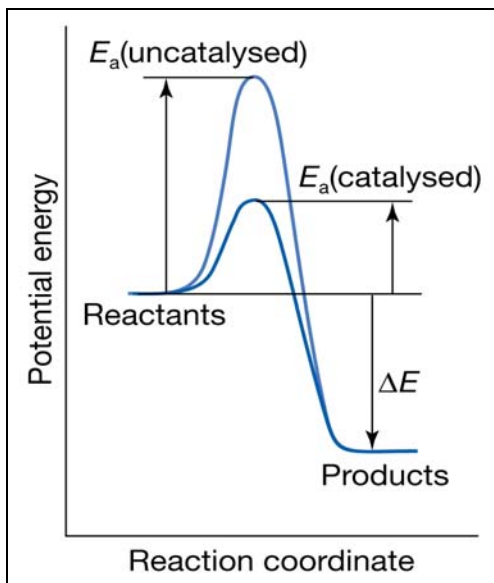
Katalizatori utječu na Boltzmanov član: $e^{-\Delta H^\# / RT}$

Raspad H₂O₂ u prisutnosti KJ je 2000 puta brža reakcija nego bez katalizatora.

Kinetika kompleksnih (katalitičkih) reakcija

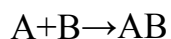
Homogena kataliza

Katalizator (prema BERZELIUSU, 1836) je tvar koja ubrzava kemijsku reakciju pri čemu se sama ne podvrgava kemijskoj promjeni. Katalizatori snižavaju energiju aktivacije osiguravajući alternativni put kojim se izbjegava spori korak ili usko grlo nekatalizirane reakcije (sl. 50)



Sl. 50. Shematski prikaz energije aktivacije katalitički i nekatalitički provedene reakcije

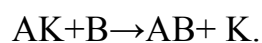
Uzmimo općenito bimolekularnu reakciju



koja zahtijeva znatnu energiju aktivacije, tako da je njezina brzina na sobnoj temperaturi neznatna. Ova se reakcija može bitno ubrzati ako se sustavu doda prikladan katalizator K koji s jednim od reaktanata lako stvara među produkt AK,



te ako taj međuprodukt lako reagira s drugim reaktantom uz stvaranje tvari AB i ponovno stvaranje katalizatora



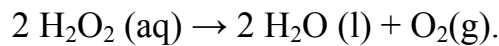
Da bi reakcija tekla brže, parcijalne reakcije moraju imati niže energije aktivacije nego što to odgovara reakciji bez katalizatora.

Katalizatori mogu biti vrlo učinkoviti, npr. energija aktivacije za raspad H_2O_2 u otopini iznosi $E_a = 76,0 \text{ kJ mol}^{-1}$, a sama je reakcija pri sobnoj temperaturi spora. Dodatkom male količine jodid I^- iona, energija aktivacije pada na vrijednost od $E_a = 57,0 \text{ kJ mol}^{-1}$, a vrijednost konstante brzine se poveća za 2 000 x!

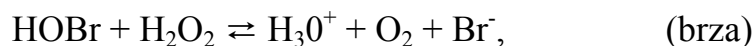
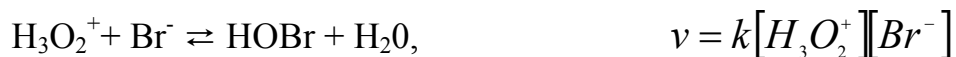
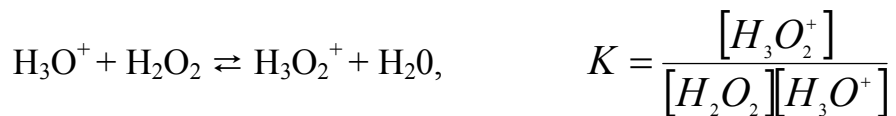
S druge strane enzim katalaza (biološki katalizator) smanjuje aktivacijsku energiju raspada H_2O_2 na 8 kJ mol^{-1} , što odgovara ubrzanju reakcije za faktor 10^{15} pri 298 K! Homogena kataliza je kataliza u istoj fazi kao i reakcijska smjesa, npr. raspad H_2O_2 u vodenoj otopini je katalizirano bromid ionima ili katalazom.

Značajke homogene katalize

Neke se ideje o načinu djelovanja homogene katalize mogu dobiti ispitivanjem kinetike katalitičkog raspada H_2O_2 s bromid ionima, Br^- .



Vjeruje se da se reakcija odvija predravnoteže:



Drugi korak je usko grlo procesa. Stoga možemo dobiti zakon brzine ukupne reakcije na način da ukupnu brzinu izjednačimo s brzinom u drugom koraku i uvrštavanjem konstante ravnoteže za izražavanje koncentracije $H_3O_2^+$.

$$\text{Rezultat je } v = k[H_3O_2^+][Br^-], \quad [H_3O_2^+] = K \cdot [H_2O_2] \cdot [H_3O^+] \Rightarrow$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_{eff} [H_2O_2] \cdot [H_3O^+] \cdot [Br^-], \quad \text{gdje je } k_{eff} = k \cdot K$$

što se slaže s vidljivom ovisnošću brzine o koncentraciji Br^- i pH otopine.

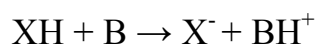
Aktivacijska energija proizlazi iz efektivne konstante $k \cdot K$!

U kiseloj katalizi najvažniji korak je prijenos protona na supstrat:



Kisela kataliza primarni je proces u solvolizi estera i keto-enolne tautomerije.

U baznoj katalizi, proton se prenosi sa substrata na bazu prema reakciji:



Bazna kataliza primarni je korak u izomerizaciji i halogenaciji organskih spojeva te kod Claisenovih i aldolnih reakcija kondenzacije.

Enzimi

Enzimi su homogeni biološki katalizatori. Ovi svuda prisutni spojevi su specijalni proteini ili nukleinske kiseline koji sadrže aktivno mjesto, koje je odgovorno za vezanje na supstrat, reaktant i pretvaranje u produkt. Kao i za druge katalizatore, aktivno se mjesto ponovno vraća u izvorni oblik nakon što se stvori produkt. Struktura aktivnog mjesta je specifična s obzirom na reakciju koja se katalizira. Npr. aktivna mjesta katalaze imaju tzv. *d*-metalne

ione za vezanje supstrata i za posredovanje reakcije prijenosa elektrona koje vodi do raspada H_2O_2 .

Enzimsko katalitičke reakcije sklone su inhibiciji s molekulama koje interferiraju sa stvaranjem produkta. Mnogi lijekovi funkcioniraju inhibicijom enzima. Npr. vrlo važna strategija u postupku savladavanja AIDS-a uključuje čvrsto vođenje specijalno dizajniranog inhibitora proteaze. Lijek inhibira enzim koji je ključni pri stvaranju bjelančevine ovojnice koja okružuje genetski materijal HIV-a. Bez odgovarajuće oblikovane ovojnice, HIV se ne može replicirati u organizmu u kojem se nalazi.

Glavna svojstva mnogih katalitički reakcija su sljedeća:

1. Za danu početnu koncentraciju supstrata $[S]_0$, početna brzina stvaranja produkta proporcionalna je ukupnoj koncentraciji enzima, $[E]_0$.
2. Za danu $[E]_0$ i nisku vrijednost $[S]_0$, brzina stvaranja produkta je proporcionalna $[S]_0$.
3. Za danu $[E]_0$ i visoku vrijednost $[S]_0$, brzina stvaranja produkta postaje neovisna o $[S]_0$, dosežući maksimalnu vrijednost poznatu kao maksimalna brzina, v_{maks} .

Ova svojstva uzima u obzir tzv. **Michaelis-Mentenov (MM)** mehanizam.

Prema tom mehanizmu, kompleks enzim-supstrat formiran je u prvom koraku te će se ili osloboditi nepromijenjeni supstrat ili će se nakon modifikacije formirati produkt.

- $E + S \rightleftharpoons ES$ k_a, k_a'
- $ES \rightarrow P$ k_b

Brzina stvaranja produkta prema tom mehanizmu jednaka je:

$$v = k_b [ES]$$

Koncentracija kompleksa enzim-supstrat može se dobiti pomoću aproksimacije stacionarnog stanja:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_a [E][S] - k_a' [ES] - k_b [ES] = 0$$

$$[ES] = \left(\frac{k_a}{k_a' + k_b} \right) [E][S]$$

gdje su [E], [S] slobodne koncentracije enzima, odnosno supstrata.

Da bi se zakon brzine izrazio preko dodanih koncentracija enzima i supstrata mora se naglasiti da je početna koncentracija enzima jednaka

$$[E]_0 = [E] + [ES]$$

Štoviše, budući da je supstrat obično u suvišku prema enzimu, slobodna koncentracija supstrata približno je jednaka početnoj koncentraciji supstrata:

$$[S] \approx [S]_0$$

$$[ES] = \frac{[E]_0}{1 + \left(\frac{k'_a + k_b}{k_a} \right) \frac{1}{[S]_0}}$$

Slijedi da je brzina stvaranja produkta jednaka:

$$v = \frac{k_b [E]_0}{1 + \left(\frac{k'_a + k_b}{k_a} \right) \frac{1}{[S]_0}} = \frac{k_b [E]_0}{1 + \frac{K_M}{[S]_0}}$$

1. Kada je $[S]_0 \ll K_M$ slijedi da je v proporcionalno $[S]_0$

$$v = \frac{k_a k_b}{k'_a + k_b} [S]_0 [E]_0$$

2. Kada je $[S]_0 \gg K_M$, brzina dostiže maksimalnu vrijednost i neovisna je o

$[S]_0$:

- $v = v_{maks} = k_b [E]_0$
- Supstitucijom definicije K_M i v_{maks} u MM jednadžbu dobije se

$$v = \frac{v_{maks}}{1 + K_M / [S]_0}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{maks}} + \left(\frac{K_M}{v_{maks}} \right) \frac{1}{[S]_0}$$

Autokataliza

Autokataliza je kataliza reakcije sa svojim produktima. Npr. u reakciji



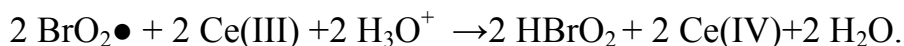
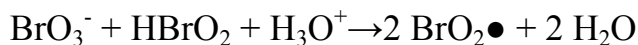
Može se naći da je zakon brzine jednak:

$$v = k[A] \cdot [P]$$

i zakon brzine je proporcionalan koncentraciji produkta P.

Primjer autokatalitičke reakcije je tzv. Belusov-Zhabotinski reakcija (BZ reakcija), jedna od prvih reakcija koje su sistematski studirane. BZ reakcija događa se u smjesi KBrO_3 , malonske kiseline i Ce(IV) soli u kiseloj otopini.

Dva koraka mehanizma pokazuju ulogu HBrO_2 kao katalizatora:



Produkt HBrO_2 je reaktant u prvom koraku i osigurava povratni mehanizam koji povećava brzinu stvaranja HBrO_2 .

Heterogena kataliza, katalitička aktivnost na površinama

Heterogenu katalizu karakteriziraju različite faze katalizatora i reaktanata, npr. sustav plin/kruto: hidrogeniranje etena u etan, plinska reakcija, ubrzava se u prisutnosti krutog katalizatora, kao što je Pa, Pt ili Ni. Metal osigurava površinu na koju se vežu reaktanti, to vezanje olakšava sudare između

reaktanata i povećava brzinu reakcije. Katalizatori djeluju tako da osiguravaju alternativni reakcijski put s nižom energijom aktivacije:

Tablica 17: Energije aktivacije nekih katalitičkih reakcija

Reakcija	Katalizator	$E_a/\text{kJ mol}^{-1}$
$2 \text{HJ} \rightarrow$	-	184
$\text{H}_2 + \text{J}_2$	Au	105
	Pt	59
$2 \text{NH}_3 \rightarrow$	-	350
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2$	W	162

Katalizatori ne narušavaju konačni ravnotežni sastav sustava, već djeluju na brzinu kojom reakcija dopijeva u ravnotežno stanje. Mnogi katalizatori ovise o koadsorpciji, adsorpciji dvije ili više čestica, specija. Jedna od posljedica prisutne druge specije može biti modifikacija elektronske strukture na površini metala. Npr. djelomična pokrivenost *d*-metalnih površina alkalnim metalima ima izrazitoefektna elektronsku raspodjelu i smanjuje radnu funkciju metala. Ovakvi modifikatori djeluju kao promotori

(povećavaju djelovanje katalizatora) ili kao otrovi (inhibiraju katalitičku aktivnost).

Heterogena kataliza prirodno ovisi o najmanje jednom reaktantu koji će se adsorbirati (obično kemisorbirati) i modificirati u oblik u kojem se lako povrgava kemijskoj reakciji. Obično ta modifikacija predstavlja fragmentaciju molekula reaktanata. Praktično, aktivna faza je dispergirana na poroznoj oksidnoj podlozi kao vrlo male čestice linearnih dimenzija manjih od 2 nm. Katalizatori selektivni po obliku, kao što su zeoliti, koji imaju veličinu pora koje mogu razlikovati oblik i veličinu na nanomolekularnoj razini, mogu imati veliku unutarnju specifičnu površinu, reda veličine $100\text{-}500\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$.

Langmuir-Hinshelwoodov (LH) mehanizam katalitičkih reakcija

U LH mehanizmu površinski katalizirane reakcije, reakcije koje se događaju uslijed sudara između molekulnih fragmenata i atoma adsorbiranih na površini. Stoga se očekuje zakon brzine 2. reda u prostoru pokrivenosti površine:



Unošenjem odgovarajuće izoterme za A i B dobije se zakon brzine preko parcijalnih tlakova reaktanata.

Npr. ako A i B slijede Langmuirovu izotermu i adsorbiraju se bez disocijacije tako da je:

$$\Theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad \text{i} \quad \Theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

slijedi da je

$$v = \frac{k K_A K_B p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2}$$

Parametar K u izotermi i konstanta brzine k ovisne su o temperaturi, tako da ukupna ovisnost brzine o temperaturi izrazito nije u skladu s Arrheniusom (dakle brzina reakcije nije proporcionalna $e^{-E_a/RT}$).

LH mehanizam je dominantan za katalitičke oksidacije CO u CO₂.

Eley-Rideal mehanizam katalitičkih reakcija

U ER mehanizmu površinski katalizirane reakcije, molekule plinske faze sudaraju se s drugim molekulama već adsorbiranim na površini. Brzina stvaranja produkta očekivano je proporcionalna parcijalnom tlaku, p_B , neadsorbiranog plina B i stupnju pokrivenosti površine, Θ_A , adsorbiranog plina A. Brzina reakcije trebala bi biti:



Konstanta brzine, k , može biti veća od nekatalizirane reakcije u plinskoj fazi zato što reakcija na površini ima nižu energiju aktivacije i zato što adsorpcija sama po sebi često nije aktivirana.

Ako znamo adsorpcijsku izotermu za A, može se izraziti zakon brzine preko parcijalnog tlaka, p_A . Npr. ako adsorpcija slije Langmuirovu izotermu u području tlakova od interesa, tada zakon brzine glasi:

$$v = \frac{k \cdot K \cdot p_A \cdot p_B}{1 + K \cdot p_A}$$

Prema gornjoj jednadžbi, kada je parcijalni tlak A velik (u smislu da je $Kp_A \ll 1$), pokrivenost površine je gotovo potpuna i brzina je jednaka $v = kp_B$. Sada je determinirajući korak brzine sudar B s adsorbiranim fragmentima.

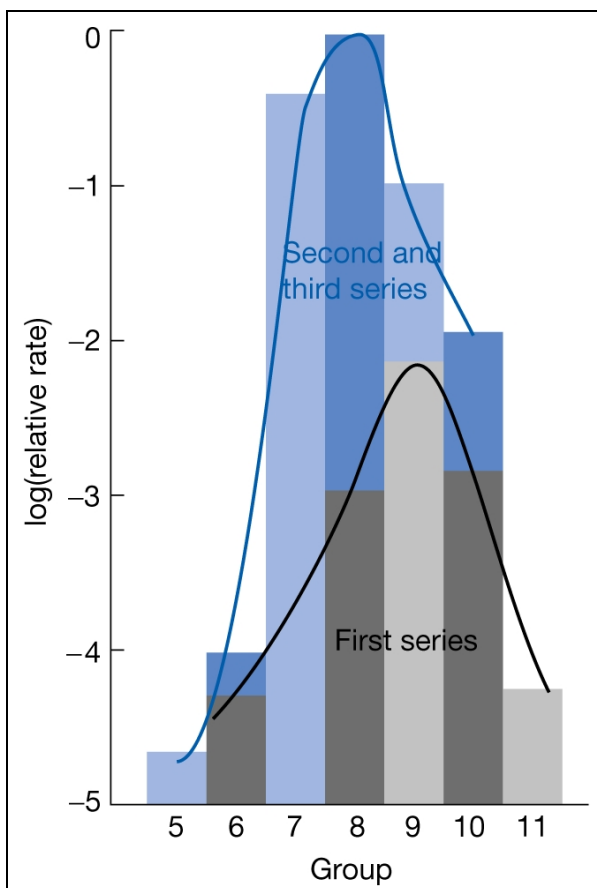
Kada je tlak od A nizak ($Kp_A \gg 1$), moguće zbog same reakcije, brzina je jednaka $v = kKp_A p_B$, sada je opseg pokrivenosti površine važan u određivanju brzine.

Iako se većina termičkih površinski kataliziranih reakcija ponaša po LH mehanizmu, postoje brojne reakcije s ER mehanizmom, koje su identificirane pri molekularnim zračenjima.

Gotovo cijela kemijska industrija ovisi o razvoju, selekciji i primjeni katalizatora. Problem se javljaju pri trovanju katalizatora s nusproduktima ili nečistoćama i ekonomskom sagledavanju koji se odnosi na cijenu i životni vijek katalizatora.

Katalitička aktivnost

Aktivnost katalizatora ovisi o jačini kemisorpcije što se opisuje tzv. vulkanskom krivuljom.



Sl. 51. "Vulkanska" krivulja koja prikazuje aktivnost katalizatora u ovisnosti o jačini kemisorpcije

Da bi katalizator bio aktivan mora biti jako prekriven adsorbatom, što je slučaj kada je kemisorpcija jaka. S druge strane, ako veza supstrat-katalizator i adsorbat postane prejak, aktivnost je slabija zbog toga što druge molekule reaktanata ne mogu reagirati s adsorbatom, ili zbog toga što su adsorbirane molekule nepokretne na površini. Ovaj model ponašanja sugerira da se aktivnost katalizatora treba početno povećati s jakošću adsorpcije (veća vrijednost entalpije adsorpcije), a onda padati, tako bi većina aktivnih katalizatora ležala blizu vrha vulkana, tj. vrha krivulje. Većina aktivnih metala su oni koji se nalaze u sredini d-bloka.

Donja krivulja na sl. 51. odnosi se na 1. seriju d-metala, a gornja na 2. i 3. seriju d-metala, brojevi grupa odnose se periodni sustav.

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.