Fizikalna kemija I

Predavanja :

Dr.sc. Marica Ivanković, red.prof.

Seminar:

Dr.sc. Jelena Macan, docent

Vježbe:

Klaudia Paljar, asistent

Anamarija Rogina, asistent

Emil Dražević, asistent

Predavanja:

Utorkom, 10 -12 (MKV-19)

Srijedom, 11-12 (MKV-20)

-kopija "POWER POINT" prezentacija (www.fkit.hr, Zavod za fizikalnu kemiju, Nastavni materijali)

Seminar: nakon završenih cjelina u satnici predavanja

Vježbe: Čitati oglase !!

Ispit:

Tijekom semestra:

3 kolokvija (međuispita).

Oslobađanje polaganja ispita:

Minimalni uspjeh na sva tri kolokvija (50 % od maksimalnog broja bodova). Položen završni kolokvij iz laboratorijskih vježbi.

Studentima koji ne ostvare minimalni broj bodova na jednom od kolokvija omogućit će se naknadno polaganje tog kolokvija u 1. ispitnom roku nakon završene nastave

U redovnim i izvanrednim ispitnim rokovima:

Ispit se sastoji od pismenog (računskog) i usmenog dijela.

Ak. God.	Položili putem međuispita	Položili na ispitnim rokovima	Nisu položili
2006/07	25/106 24%	34/106 32%	47/106 44%
2007/08	38/92 41%	23/92 25%	31/92 34%
2008/09	40/81 49%	24/81 30%	17/81 21%
2009/10	33/68 49%	24/68 35%	11/68 16%
2010/11	65/114 57%	21/114 18%	28/114 25%

	Max.	Min.
Nazočnost i sudjelovanje u nastavi:	5 bodova	3
Međuispiti :(25+25+25)	75 bodova	37
Laboratorijske vježbe+kolokvij:	20 bodova	10

Ocjene:

60-69 bodova	dovoljan (2)
70-84 bodova	dobar (3)
85-94 bodova	vrlo dobar (4)
95-100 bodova	izvrstan (5)

IZVEDBENI PROGRAM KOLEGIJA

- 1. i 2. tjedan: Uvod; Fazna stanja materije, idealni plin- jednadžba stanja.
  Kinetičko-molekularna teorija , brzina i energija plinskih molekula, Maxwell-Boltzmannov zakon
  Realni plinovi- jednadžbe stanja, ukapljivanje.
- 3.tjedan: seminar
- 4.tjedan: 1.kolokvij (međuispit)

- 5.,6. i 7. tjedan: Termodinamika: toplina i rad, 1. zakon, unutarnja energija, entalpija, toplinski kapaciteti. Termokemija: Hessov stavak, Kirchoffov zakon, Adijabatski procesi. Spontanost procesa i ravnoteža, Carnotov proces, 2.zakon termodinamike, entropija, povrativost procesa. Gibbsova energija, 3. zakon termodinamike, ovisnost Gibbsove energije o temperaturi i tlaku, fugacitivnost
- 8.tjedan: seminar
- 9.tjedan: 2. kolokvij (međuispit)

- 10.-13. tjedan: Smjese:idealne i neidealne, kemijski potencijal, Gibbs-Duhemova jednadžba. Fazne ravnoteže, Clapeyronova i Clausius Clapeyronova jendžba, trojna točka, pravilo faza. Rauoltov zakon; koligativna svojstva smjesa, Henryev zakon, Destilacija, dijagrami tlaka pare, dijagrami vrenja, Osnove faznih ravnoteža trokomponentnih sustava, zakon razdjeljenja, kristalizacija, Osmotska ravnoteža
- 14.tjedan: seminar
- 15.tjedan: 3. kolokvij (međuispit)

Cilj predmeta:

-**razumijevanje** temeljnih principa, zakona i teorija fizikalne kemije nužnih za kemijske inženjere

-razvijanje sposobnosti rješavanja kvantitativnih problema

-**logičko rješavanje** problema i izvođenje jednadžbi

-naučiti **primjenjivati matematiku** u kemiji (jednadžbe jasno opisuju fizikalne fenomene koji se razmatraju)

Kako učiti Fizikalnu kemiju?

Fizikalna kemija –temelji se na rješavanju problema a **ne** na **memoriranju** gradiva

Redovito pohađanje predavanja, seminara i vježbi

Korištenje literature

Konzultacije

LITERATURA:
Peter Atkins, Julio de Paula: ATKINS, Physical Chemistry, Oxford University Press, 2002 (7rd ed)

R.Brdička, Osnove fizikalne kemije, Šk. Knjiga 1972.

www.oup.com/pchem7

▪Fizikalna kemija

-kemijska disciplina kod koje se teorijom objašnjavaju eksperimentalni nalazi

–kvantitativno i teorijski izučava svojstva i strukturu materije, međudjelovanje materije i energije, brzine promjena…

-postavlja određene zakonitosti

"Rođenje " FIZIKALNE KEMIJE

OSTWALD, ARRHENIUS, VAN'T HOFF

1887. -FRIEDRICH WILHELM OSTWALD

-napisao prvi udžbenik fizikalne kemije

-osniva časopis «Zeitschrift für physikalische Chemie»

Fizikalna kemija uključuje brojne discipline:

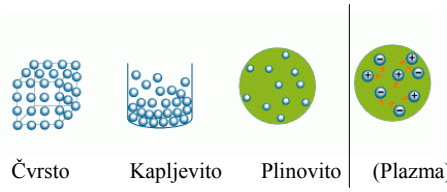
1. **Termodinamika**
   - Bavi se pretvorbama različitih vrsta energije i promjenama fizikalnih svojstava do kojih pritom dolazi
2. **Kinetika**
   - Bavi se brzinama kemijskih procesa.
3. **Kvantna mehanika**
   - Bavi se fenomenima na molekulskoj razini.
4. **Statistička mehanika**
   - Povezuje svojstva individualnih molekula sa svojstvima u masi
   - **Elektrokemija, Spektroskopija, Fotokemija**….

Fizikalno-kemijski sustav

Termodinamičko promatranje sustava
(promatranje sustava kao cjeline)

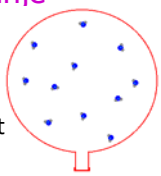
Molekularno-kinetičko promatranje sustava
(promatranje najmanjih elemenata od kojih je sustav sastavljen)

Agregatna stanja materije



Prijelazi iz jednog agregatnog stanja u drugo- promjenom vanjskih uvjeta (npr. tlaka, temperature)

Plinovito agregatno stanje



PLINOVI

- nemaju definiran oblik ni volumen
- razrijeđeni sustavi-velika udaljenost između molekula

$$\rho_{plin} << \rho_{kapljevina} \approx \rho_{krutina}$$

- slabe interakcije između molekula koje se nepravilno i neprestano gibaju
- lako stlačivi
- viša temperatura-jače gibanje čestica



- Tlak

$$p = \frac{F}{A} \qquad \frac{[N]}{[m^2]}$$

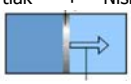
Tlak plina je rezultat bezbrojnih sudara molekula sa stjenkom posude

1 Pa	1 N m^{-2}, 1 kg m^{-1} s^{-2}
1 bar	10^5 Pa
1 atm	101325 Pa
1 Torr	101325/760 Pa = 133.32 Pa
1 mm Hg	133.322 Pa
1 psi	6.894 757 kPa

Pretpostavka:

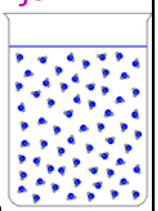
Plinovi- u dva spremnika odvojena pomičnim zidom (klipom)

Visoki tlak klip Niski tlak



Plin pod visokim tlakom pomicat će klip i komprimirati plin pod niskim tlakom sve dok se ne uspostavi ravnotežni tlak (klip je u MEHANIČKOJ RAVNOTEŽI)

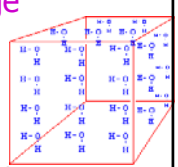
Kapljevito agregatno stanje



KAPLJEVINE

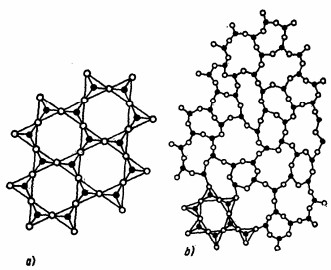
- definirani volumen i nedefinirani oblik
- između molekula postoje dosta velike interakcije
- molekule lako zamjenjuju svoja mjesta
- kapljevine lako mijenjaju oblik
- volumne promjene su ograničene (kapljevine su nestlačive/inkompresibilne)

Čvrsto agregatno stanje



- definirani volumen i oblik
- značajne međumolekulne sile
- ograničeno gibanje molekula -oscilacija oko nekog srednjeg položaja
- materija teško mijenja oblik i volumen

- kristalno-poredak atoma je strogo definiran i ponavlja se
- amorfno-struktura poznata ali ne tako strogo definirana (npr. staklo)



Slika 4.1. Povezanost $[SiO_4]$-tetraedara u kristaliziranom i amorfnom SiO_2

a) Pravilno umrežen je $[SiO_4]$-skupina u kristaliziranom SiO_2 (gorski kristal). Nacrtana su samo tri kisikova atoma $[SiO_4]$-skupine, četvrti kisikov atom treba zamisliti da leži iznad ili ispod ravnine crteža (prema *Zachariasen-Warrenu*[21–22]).

b) Neuređeno umrežen je $[SiO_4]$-skupina u SiO_2-staklu (rastaljeni gorski kristal), prema *Zachariasen-Warrenu*[21–22].

Plinovito agregatno stanje

- Idealni plinovi
  - Plinski zakoni
  - Kinetičko- molekularna teorija plinova
- Realni plinovi
  - Molekularne interakcije
  - Ukapljivanje

Idealni plinovi

- "skup" molekula/atoma koji se kontinuirano i nasumično gibaju
- brzina čestica raste s porastom temperature
- molekule su međusobno jako udaljene (međumolekulne sile-zanemarive)
- interakcije: sudari sa stjenkom spremnika ili s drugim molekulama

- Fizikalno stanje materije definirano je fizikalnim svojstvima
- Stanje idealnog plina definirano je
  - Volumenom, V
  - Količinom, n
  - Temperaturom, T
  - Tlakom, p

- Tvari opisujemo JEDNADŽBAMA STANJA
  - povezuju varijable koje opisuju stanje
  - Npr. Za idealni plin

$$p = f(T,V,n) = \frac{nRT}{V}$$

$$p = f(T,V,n)$$

Ako se mijenjaju sve tri varijable

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{n,T} dV + \left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_{V,T} dn + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{n,V} dT$$

Totalni diferencijal

Parcijalni diferencijalni kvocijenti

$$p = f(T,V,n) = \frac{nRT}{V}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{n,T} = -\frac{nRT}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_{V,T} = \frac{RT}{V}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{n,V} = \frac{nR}{V}$$

n=konst.
V=f (p,T)

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

Plinski zakoni

- Pojedinačni plinovi
  - Boyle-Mariotte-ov zakon
  - Charles-ov ili Gay-Lussac-ov zakon
  - Avogadrov zakon
- Smjese plinova
  - Dalton-ov zakon

Boyle-Mariotte-ov zakon

1661.

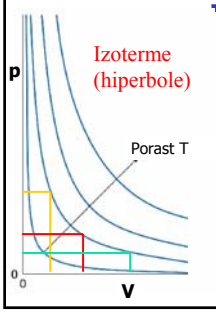


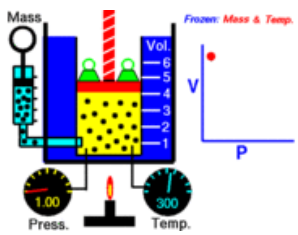
Robert Boyle, (1627-91)

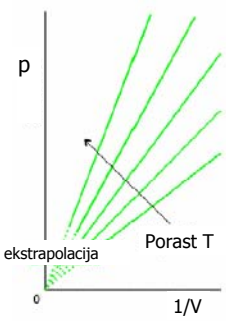
E. Mariotte 1620-1684

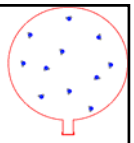
V=f(p)
T=konst.,
n=konst.

- $p_1V_1=p_2V_2=p_3V_3=.....=konst.$
  - Produkt tlaka i volumena neke određene količine plina na određenoj temperaturi je konstantan
  - (Volumen plina je obrnuto proporcionalan tlaku)









V, p

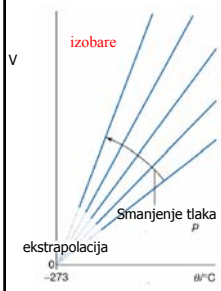
V/2, 2p

Smanjenje V → više sudara sa stjenkom.
Više sudara→ veća sila na stjenku .
Veća sila →veći tlak.

Ograničenje Boyle-Mariotte-ovog zakona: vrijedi samo kad
p→ 0.

V=f(T)
p=konst, n=konst.

Charles-ov ili
Gay-Lussac-ov zakon
1802.



Volumen plina pri konstantnom tlaku povećava se s temperaturom i to kod svih plinova za isti iznos

$$V = V_o\left(1+\alpha\theta\right)$$

- W. Thomson (Lord Kelvin)

–273,15 °C= 0 K

$$V = V_o\left(1+\alpha\theta\right)$$

$$0 = V_o\left(1+\alpha(-273{,}15)\right) \;/\; V_o$$

$$\alpha = \frac{1}{273{,}15} = 0{,}00366099$$

$$\Delta\theta = 1^oC \rightarrow V = V_o \cdot 1{,}00366099$$

$$\Delta\theta = 100^oC \rightarrow V = V_o \cdot 1{,}366099$$

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

$$V = V_{ref}\frac{T}{T_{ref}}$$

V_1, p_1, T_1

p=konst. $\quad V_x = V_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$

V_x, p_1, T_2

T=konst. $\quad V_1\frac{T_2}{T_1}p_1 = V_2p_2$

$$V_x p_1 = V_2 p_2$$

V_2, p_2, T_2

$$\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2} = \ldots\ldots = \frac{pV}{T} = konst$$

$$\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2} = \ldots\ldots = \frac{pV}{T} = konst$$

$$\frac{p\cdot V}{T} = n\cdot konst, \qquad \frac{V}{n} = V_m$$

$$\frac{p\cdot V_m}{T} = konst,$$

1811. Amadeo Avogadro

p=101325 Pa
T=273,15 K
V_m=22,414 dm^3mol^{-1}= 0,022414 m^3mol^{-1}

Avogadrov zakon

Isti volumeni plina sadrže na istoj temperaturi i pri istom tlaku isti broj molekula

$$\frac{p \cdot V_m}{T} = konst.$$

$$\frac{101325Pa \cdot 0{,}022414m^3mol^{-1}}{273{,}15K} = 8{,}314Jmol^{-1}K^{-1}$$

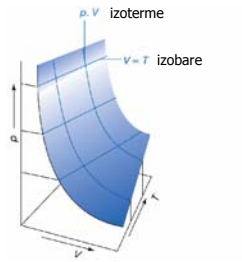
$$\frac{p \cdot V_m}{T} = R$$ Opća plinska konstanta

$$p \cdot V_m = R \cdot T$$
$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Jednadžba stanja idealnog plina

(termodinamički pristup)

- Plin nazivamo idealnim ako se ponaša prema jednadžbi stanja idealnog plina



Površina predstavlja jedino moguća stanja plina.

Molarna masa i gustoća plina

$$pV = nRT$$
$$n = \frac{m}{M}$$
$$pV = \frac{m}{M}RT$$
$$M = \frac{m}{V}\frac{RT}{p}$$
$$M = \rho\frac{RT}{p}$$

p=konst.; T=konst. $M_1 : M_2 : M_3 = \rho_1 : \rho_2 : \rho_3$

Relativna gustoća plina $d = \frac{\rho}{\rho_{ref}} = \frac{M}{M_{ref}}$

Određivanje molarne mase lako hlapivih kapljevina

$$M = \frac{m}{V}\frac{RT}{p}$$

(Zbog odstupanja pare od idealnog ponašanja pogreške su 2-3%)

Dumas –određivao masu pare u poznatom volumenu pri poznatom p i T

Gay-Lussac-određivao p i V točno određene odvage pri poznatoj temperaturi

Victor Mayer-mjerio volumen plina koji poznata količina kapljevine istisne pri konstantnom p i T.

Anomalna gustoća tvari

Molarne mase izračunate iz gustoće mogu:

-odgovarati molarnoj masi očekivanoj prema sastavu molekule

-biti manje od očekivane molarne mase

-biti veće od očekivane molarne mase



Npr. Pare NH_4Cl imaju manju gustoću od one koja odgovara molarnoj masi (53,5 $gmol^{-1}$)

$$NH_4Cl(s) \Leftrightarrow NH_4Cl(g) \Leftrightarrow NH_3 + HCl$$

Raspad→povećanje broja molova→povećanje volumena→smanjenje gustoće (anomalna gustoća)

Potpuni raspad→dvostruko veći volumen→ gustoća smjese NH_3+HCl=1/2 gustoće para NH_4Cl



Djelomični raspad

$$NH_4Cl(s) \Leftrightarrow NH_4Cl(g) \Leftrightarrow NH_3 + HCl$$

1 mol
1-α α α

α-stupanj disocijacije

$\sum 1-\alpha+\alpha+\alpha=1+\alpha$
1mol→(1+α) mol



Mjerenjem gustoće→određivanje stupnja termičkog raspada (disocijacije)

$$\frac{\rho_{teor}}{\rho_{\exp}} = \frac{M_{teor}}{M_{\exp}}$$

$$M_{teor} = \frac{m}{n_{teor}} = \frac{m}{1}$$

$$M_{\exp} = \frac{m}{n_{\exp}} = \frac{m}{1+\alpha}$$

$$\frac{\rho_{teor}}{\rho_{\exp}} = \frac{M_{teor}}{M_{\exp}} = 1+\alpha$$



ν→broj molekula koje nastaju raspadom

$NH_2COONH_4 \Leftrightarrow 2NH_3 + CO_2$ ν=3

1 mol
1-α 2α + α
1-α να

$\sum 1-\alpha+\nu\alpha=1+\alpha(\nu-1)$

$$\frac{M_{teor}}{M_{\exp}} = 1+(\nu-1)\alpha$$



Ako dolazi do disocijacije pri kojoj se ne mijenja broj molekula (a time ni volumen) mjerenjem gustoće nije moguće odrediti stupanj disocijacije

Npr. Disocijacija jodovodika:
$2HJ \Leftrightarrow H_2+J_2$
2 mola
$2(1-\alpha) \rightarrow \alpha+\alpha$
$\sum 2$

Kod asocijacije (npr. S u S_8) →smanjenje volumena →povećanje gustoće (anomalna gustoća)
Mjerenje gustoće →određivanje stupnja asocijacije



Smjese idealnih plinova

Parcijalni volumen plina u smjesi

-volumen koji bi plin imao pri tlaku jednakom ukupnom tlaku

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \cdots + V_n = \sum V_i$$

$$V_i = n_i \frac{R \cdot T}{p}$$

$$V = n_1 \frac{R \cdot T}{p} + n_2 \frac{R \cdot T}{p} + n_3 \frac{R \cdot T}{p} + \cdots + n_n \frac{R \cdot T}{p} =$$

$$= \sum n_i \frac{R \cdot T}{p}$$

Svaki od plinova u smjesi zauzima ukupni volumen V (plinovi se potpuno miješaju)

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i \frac{RT}{p}}{\sum n_i \frac{RT}{p}} = \frac{n_i}{\sum n_i} = x_i$$

Parcijalni tlak

-tlak koji bi plin imao kada bi sam ispunio ukupni volumen V

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots + p_n = \sum p_i$$

(suma parcijalnih tlakova plinova u smjesi=ukupnom tlaku plina)

$$p = n_1 \frac{R \cdot T}{V} + n_2 \frac{R \cdot T}{V} + n_3 \frac{R \cdot T}{V} + \cdots + n_n \frac{R \cdot T}{V} =$$

$$= \sum n_i \frac{R \cdot T}{V}$$

DALTON-ov ZAKON





John Dalton (1766-1844)

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

$$p_i = x_i \sum p_i = x_i p$$

Molarni udjel

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

$$\sum x_i = \frac{n_1}{\sum n_i} + \frac{n_2}{\sum n_i} + \frac{n_3}{\sum n_i} + \cdots + \frac{n_n}{\sum n_i} =$$

$$= \frac{n_1 + n_2 + n_3 + \cdots + n_n}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i}{\sum n_i} = 1$$

$$x_1 + x_2 + x_3 + \cdots + x_n = 1$$

Kinetičko-molekularna teorija plinova

Rudolf Clausius, 1857

Pretpostavke:

- Plinovi se sastoje od velikog broja molekula (ili atoma-u slučaju plemenitih plinova) koje se neprestano gibaju
- Volumen svih molekula plina je zanemariv u usporedbi s ukupnim volumenom spremnika u kojem se plin nalazi
- Privlačne i odbojne sile između molekula plina su zanemarive

- Prosječna kinetička energija molekula se ne mijenja s vremenom (pri konstantnoj temperaturi). Energija se izmjenjuje (prenosi) između molekula tijekom sudara. Sudari su potpuno elastični.
- Prosječna kinetička energija molekula proporcionalna je apsolutnoj temperaturi

Tlak plina-posljedica je sudara molekula sa stjenkom spremnika (Iznos tlaka ovisi o tome kako jako i kako često molekule udaraju u stjenku)



Pretpostavimo :

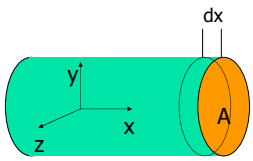
Plin se sastoji od N molekula

(N je veliki broj, reda veličine Avogadrovog broja N_A=6,023 10^{23} molekula/mol

Molekule imaju masu m

Molekule se nalaze u volumenu V i pri temperaturi T

"Brojčana gustoća" N/V



Kako definirati brzinu gibanja u?

Velik broj čestica-čestice se gibaju u smjeru osi x, y i z

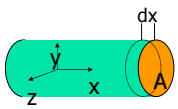
Srednja (prosječna) brzina gibanja može se prostorno rastaviti na tri međusobno okomite komponente:

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

Statistički, u smjeru osi x (y, z) giba se N/3 čestica

1/2 od N/3 (N/6) se giba u desno

N/6 se giba u lijevo



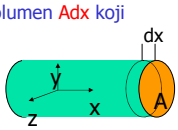
Koliko će molekula udariti u klip u malom odsječku vremena dt?

Udarit će one koje su blizu klipu (volumen na udaljenosti dx)

$$\bar{u}_x = \frac{dx}{dt} \qquad dx = \bar{u}_x dt$$

Udaljenost dx i površina A kreiraju volumen Adx koji sadrži

$$\frac{N}{V} A\bar{u}_x dt$$ molekula



Broj čestica koje u vremenu dt udaraju na površinu klipa

$$\frac{N}{V} A\bar{u}_x dt \cdot \frac{1}{6}$$

Impuls koji klip dobiva od svih molekula u vremenu dt:

$$dI = \frac{N}{V} A\bar{u}_x dt \cdot \frac{1}{6} \cdot 2m\bar{u}_x$$

Elastični sudar: pri sudaru i pri odbijanju molekula predaje klipu impuls mu_x

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

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

$$\bar{u}_x = \bar{u}$$

(Komponente brzine $\bar{u}_y$ i $\bar{u}_z$ za promatrane molekule jednake su nuli)

Tlak

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

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

$$n = \frac{V}{V_m}$$

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

$\rightarrow N_A$

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

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

$$p \cdot V_m = RT$$

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

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

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

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

Srednja kinetička energija 1 mola plina

Dijeljenjem gornje jednadžbe s Avogadrovim brojem dobiva se srednja kinetička energija jedne molekule plina

$$\bar{\varepsilon}_{kin} = \frac{1}{2} m \cdot \bar{u}^2 = \frac{3}{2} kT \rightarrow \frac{R}{N_A} = k$$

Budući da je

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

Vrijedi da je

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

Prema statistici

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

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

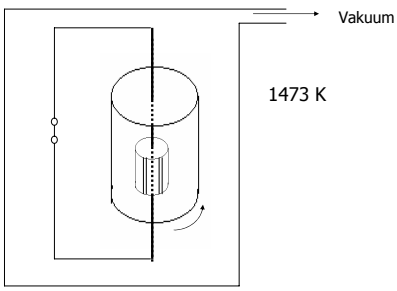
$$\frac{1}{2} M \bar{u}_z^2 = \frac{1}{2} RT$$

Princip ekviparticije energije

Translacijsko gibanje molekula može se rastaviti na tri komponente s istim srednjim sadržajem energije-posjeduje 3 stupnja slobode

1920.

O. Stern





T=1473 K

u(exp)=550 m/s

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

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8{,}314 \cdot 1473}{0{,}109}} = 586 m/s$$

U idealnom plinu molekule (atomi) ne gibaju se istim brzinama



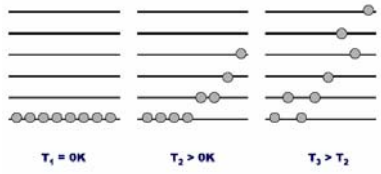
Boltzmann-ova raspodjela



(1844, Beč-1906)

-zakon statističke mehanike koji opisuje raspodjelu energije između molekula plina u termičkoj ravnoteži

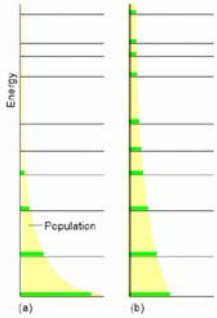
-Molekule se raspodjeljuju po raspoloživim energijskim razinama



$$f(E) = Ae^{-(E_i/kT)}$$

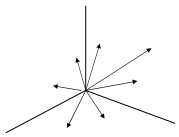
Omjer broja čestica u različitim energijskim stanjima

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{-(E_i - E_j)/kT}$$



1859. J.C. Maxwell-izveo zakon raspodjela brzina

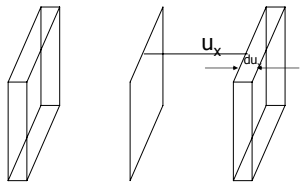




Pretpostavka:

- Sve čestice istovremeno kreću iz ishodišta i gibaju se u svim smjerovima
- Ovisno o njihovoj brzini (odnosno energiji) stići će na određene udaljenosti od ishodišta

Razmatrajmo gibanje (translacijsko) čestica samo uzduž jedne osi (npr.x)



Za plin koji sadrži N čestica, broj čestica koje imaju brzinu u smjeru osi x između u_x i u_x+du_x je $N\, f(u_x)\, du_x$,

Vjerojatnost da komponenta brzine leži u intervalu između u_x i $u_x + du_x$:

$$dW_x = \frac{dN_x}{N} = f(u_x)du_x$$

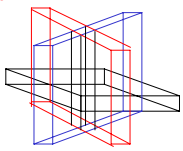
Raspodjela komponente brzine paralelne s osi x

Vjerojatnost da molekula ima brzinu s komponentama brzine u intervalu

u_x do u_x+du_x,

u_y do u_y+du_y,

u_z do u_z+du_z,



(trodimenzijski jedinični element 

$$dW = dW_x \cdot dW_y \cdot dW_z =$$
$$= f(u_x)du_x \cdot f(u_y)du_y \cdot f(u_z)du_z =$$
$$= F(u_x, u_y, u_z)du_x \cdot du_y \cdot du_z$$

Udio molekula s komponentama brzine u_x, u_y, u_z proporcionalan je eksponencijalnoj funkciji njihove kinetičke energije:

$$E_{kin} = \frac{1}{2}m \cdot u_x^2 + \frac{1}{2}m \cdot u_y^2 + \frac{1}{2}m \cdot u_z^2$$

Prema tome, možemo pisati

$$F(u_x, u_y, u_z) = f(u_x) \cdot f(u_y) \cdot f(u_z) = Ae^{-\frac{E}{kT}} =$$

$$= Ae^{-\left(\frac{1}{2}mu_x^2 + \frac{1}{2}mu_y^2 + \frac{1}{2}mu_z^2\right)/kT} = Ae^{-mu_x^2/2kT}e^{-mu_y^2/2kT}e^{-mu_z^2/2kT}$$

Budući su svi smjerovi "ravnopravni"

$$f(u_x) = A^{1/3}e^{-mu_x^2/2kT}$$

$$f(u_y) = A^{1/3}e^{-mu_y^2/2kT}$$

$$f(u_z) = A^{1/3}e^{-mu_z^2/2kT}$$

Kako odrediti konstantu A?

Čestica plina mora imati neku brzinu u intervalu

$$-\infty < u_x < +\infty$$

Ukupna vjerojatnost da su brzine u tom području =1

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(u_x)du_x = 1$$

$$A^{1/3}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mu_x^2/2kT}du_x = 1$$

$$A^{1/3} = \frac{1}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mu_x^2/2kT}du_x}$$

$$I_n = \int_0^{+\infty} x^n e^{-ax^2}$$

$n = 0$

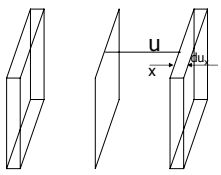
$$a = \frac{m}{2kT}$$

n	0	1	2
I_n	$\frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{a}\right)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{2a}$	$\frac{1}{4}\left(\frac{\pi}{a^3}\right)^{\frac{1}{2}}$

$$A^{1/3} = \frac{1}{2\frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{\frac{m}{2kT}}\right)^{1/2}} = \frac{1}{\left(\frac{2kT\pi}{m}\right)^{1/2}} =$$

$$= \left(\frac{m}{2kT\pi}\right)^{1/2} = \sqrt{\frac{m}{2kT\pi}}$$

$$A = \left(\frac{m}{2kT\pi}\right)^{3/2}$$



$$dW_x = \frac{dN_x}{N} = f(u_x)du_x = \sqrt{\frac{m}{2kT\pi}} \cdot e^{-\frac{mu_x^2}{2kT}} \cdot du_x$$

$$\frac{dW_x}{du_x} = \frac{\frac{dN_x}{N}}{du_x} = f(u_x) = \sqrt{\frac{m}{2kT\pi}} \cdot e^{-\frac{mu_x^2}{2kT}}$$

Raspodjela komponenata brzine koje su paralelne s nekom osi po volji

Vjerojatnost da molekula ima brzinu s komponentama brzine u intervalu

u_x do u_x+du_x,

u_y do u_y+du_y,

u_z do u_z+du_z,

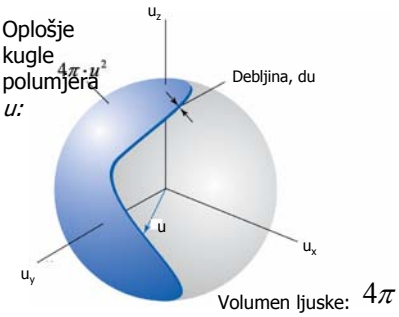
$$dW = \frac{dN}{N} = dW_x \cdot dW_y \cdot dW_z =$$

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

$$= \left(\frac{m}{2kT\pi}\right)^{3/2} e^{-\frac{mu^2}{2kT}} du_x \cdot du_y \cdot du_z$$

? Vjerojatnost da će se čestice jednakih brzina naći u ljusci (jednako udaljeno od ishodišta)

Oplošje kugle polumjera *u*: $4\pi \cdot u^2$

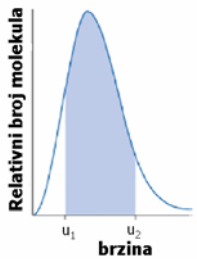


Volumen ljuske: $4\pi \cdot u^2 \cdot du$

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

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

MAXWELL-BOLTZMANN-OVA RASPODJELA BRZINA

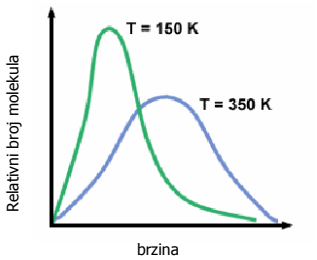


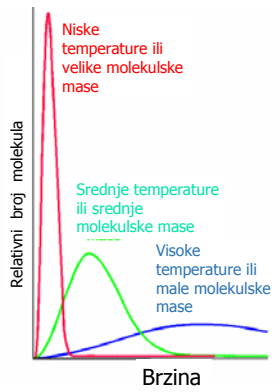
Udio molekula koje imaju brzine u intervalu

u_1 do u_2

jednak je integralu

$$\int_{u_1}^{u_2} F(u)du$$





http://www.chm.davidson.edu/chemistryapplets/KineticMolecularTheory/Maxwell.html

1.Najvjerojatnija brzina

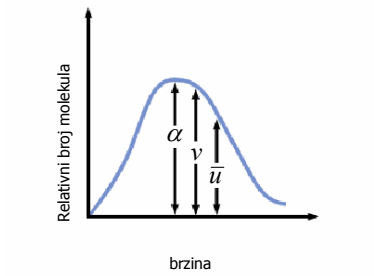
$$\alpha = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \equiv \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

2.Statistički prosjek

$$\sqrt{\overline{u}^2} = \sqrt{\frac{1}{N}\int_0^\infty u^2 dN} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \equiv \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

3.Aritmetički prosjek brzina

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



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

Broj sudara jedne čestice (s ostalim molekulama) u jedinici vremena

$$z_1 = \sqrt{2}\pi \cdot d^2 \frac{N}{V} \cdot v$$

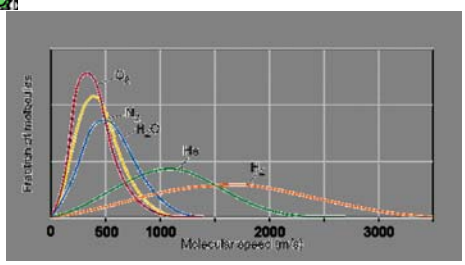
Brojčana gustoća

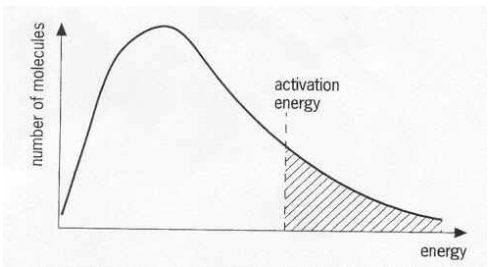
d efektivni promjer molekule

Aritmetički prosjek

Srednji slobodni put-put koji prijeđe molekula između dva sudara

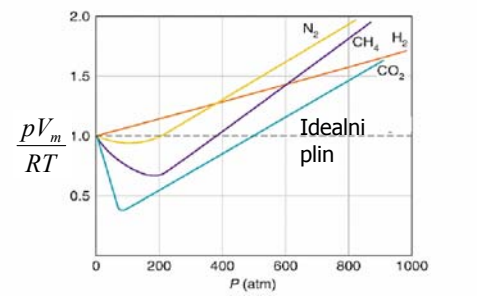
$$l = \frac{1}{\frac{N}{V}\sqrt{2}\pi \cdot d^2}$$

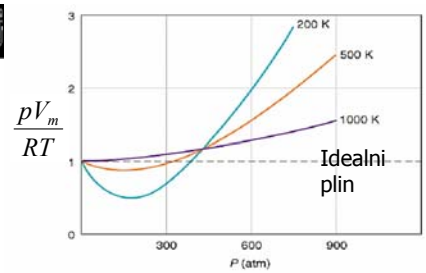




Realni plinovi

- Jednadžba stanja idealnog plina ne opisuje dovoljno dobro P-V- T ponašanje realnih plinova
- Odstupanje od idealnog ponašanja značajno je
  - pri niskim temperaturama
  - pri visokim tlakovima





Boyle-ova temperatura-temperatura iznad koje se minimum više ne pojavljuje

Ispod Boyle-ove temperature realni plinovi se dva puta ponašaju kao idealni

Između molekula postoje interakcije (međudjelovanja)

Odbojne sile između molekula

-značajne kad su molekule gotovo u kontaktu , razmak između molekula reda veličine promjera molekule (vrlo visoki tlakovi)

-plin je manje kompresibilan (od idealnog plina) jer sile pomažu "razdvajanju" molekula

-pogoduju ekspanziji

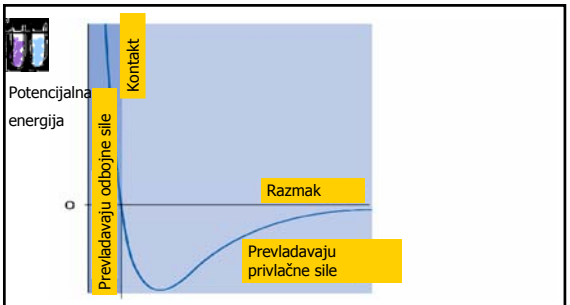
Privlačne sile između molekula

-značajne kad su molekule blizu jedne drugima (ali se u pravilu ne dodiruju)- razmak između molekula reda veličine nekoliko promjera molekula

-plin je kompresibilniji (od idealnog plina) jer sile pomažu "držati" molekule zajedno

-privlačne sile pogoduju kompresiji

- Niski tlakovi-molekule su daleko jedne od drugih, međudjelovanja su zanemariva-plinovi se ponašaju kao idealni plinovi
- Niske temperature-molekule se gibaju sporo (mala srednja brzina) i mogu biti "uhvaćene" od drugih molekula-međumolekularne sile su značajne



Slika: Potencijalna energija između dva atoma ili dvije molekule kao funkcija razmaka

Modifikacije jednadžbe stanja idealnog plina

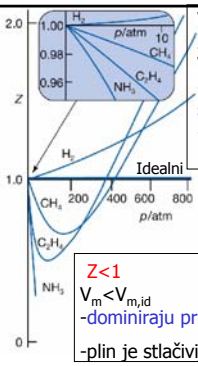
$$pV_m = ZRT$$

Z-koeficijent kompresibilnosti

$$pV_{m,id} = RT$$

- Omjer molarnog volumena plina V_m i molarnog volumena idealnog plina $V_{m,id}$ pri istom tlaku i temperaturi:

$$Z = \frac{V_m}{V_{m,id}}$$



Niski tlakovi: $Z \approx 1$, međudjelovanja zanemariva, idealno ponašanje

Vrlo visoki tlakovi:
$Z > 1$,
$V_m > V_{m,id}$
-dominiraju odbojne sile
-plin je manje stlačiv od idealnog plina

$Z < 1$
$V_m < V_{m,id}$
-dominiraju privlačne sile
-plin je stlačiviji od idealnog plina

Slika: Ovisnost koeficijenta kompresibilnosti, Z, o tlaku za različite plinove pri 0 °C.

Virijalne jednadžbe stanja

Red potencija recipročnog volumena

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \frac{D(T)}{V_m^3} + \ldots$$

Red potencija od tlaka

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + B'(T)P + C'(T)P^2 + D'(T)P^3 + \ldots$$

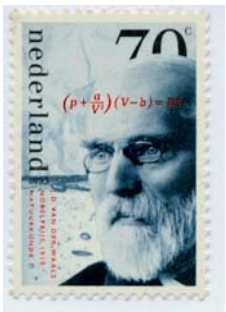
Koeficijenti: B(T),C(T), D(T)

B´(T),C´(T), D´(T)...drugi, treći,četvrti....

virijalni koeficijent

Prvi virijalni koeficijent je jednak 1.

Johannes Diderik van der Waals



Dobitnik Nobelove nagrade za fiziku 1910

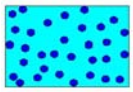
"za njegov rad na jednadžbi stanja za plinove i kapljevine"

Amsterdam University
Amsterdam
1837 - 1923

Van der Waals

- Korekcija jednadžbe stanja idealnog plina uzimajući u obzir:

1) Volumen čestica plina
2) Međumolekularne privlačne sile


Niski tlakovi


Visoki tlakovi

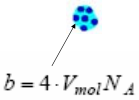
Korekcija volumena:

$V_{\text{praznog prostora}} \neq V_{\text{spremnika}}$

- Stvarni volumen manji je od volumena spremnika, V

$$V_{stvarni} = V - nb$$

- n: broj molova
- b: efektivni molarni volumen molekula
- b ovisi o veličini molekule



Zamjenom V u jednadžbi stanja idealnog plina s $V - nb$:

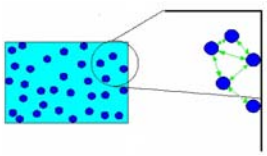
$$p(V - nb) = nRT$$

$$p(V_m - b) = RT$$

Korekcija tlaka

Tlak ovisi o frekvenciji i o intenzitetu sudara molekula sa stjenkom.

Privlačne sile smanjuju frekvenciju i intenzitet sudara.



- Molekula u unutrašnjosti plina jednolično je okružena susjednim molekulama tako da se sile koje djeluju sa svih strana međusobno poništavaju

- Pri sudaru molekule sa stjenkom spremnika prevladavaju privlačne sile usmjerene u unutrašnjost spremnika

(nema kompenzacije od strane stjenke)

Privlačne sile proporcionalne su broju molekula u jedinici volumena

Broj molekula koje udaraju na jedinicu površine također je proporcionalan gustoći plina pa je smanjenje tlaka proporcionalano kvadratu gustoće ili obrnuto proporcionalno V_m^2

$$p(V_m - b) = RT$$

$$p = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2} \qquad -a\rho^2$$

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

a je mjera interakcija između molekula

- Uzimajući u obzir obje korekcije:

$$\left(p + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right)(V - nb) = nRT$$

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

Van der Waals-ova jednadžba

- Nakon preuređenja:

$$p = \frac{nRT}{(V - nb)} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$$

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

Van der Waals-ovi koeficijenti

-karakteristični za svaki plin, neovisni o temperaturi

	$a/(\text{atm L}^2\text{ mol}^{-2})$	$b/(10^{-2}\text{ L mol}^{-1})$
Ar	1.337	3.20
CO_2	3.610	4.29
He	0.0341	2.38
Xe	4.137	5.16

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

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

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

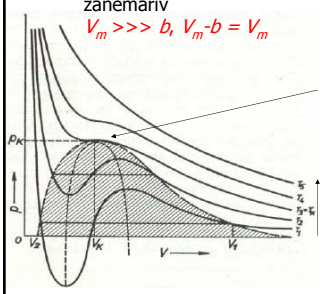
$$V_m^3 - V_m^2(b + \frac{RT}{p}) + V_m\frac{a}{p} - \frac{ab}{p} = 0$$

Van der Waals-ove izoterme

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

Pri visokim *T* i velikim volumenima, član a/V_m^2 zanemariv

$V_m >>> b$, $V_m - b = V_m$

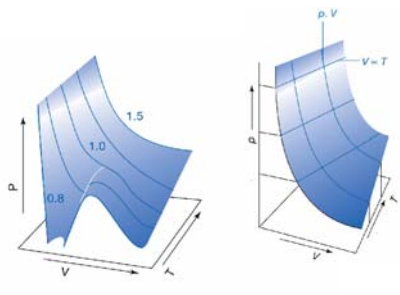


T = T_{kr}

Maksimum i minimum konvergiraju u točku infleksije

T **T < T_{kr}**:

-nerealne oscilacije-(porast tlaka rezultira porastom volumena)

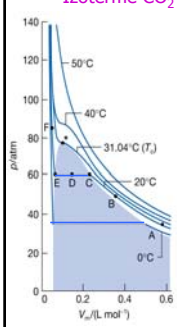


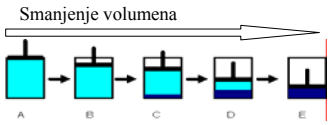
b. Ukapljivanje (Likvefakcija) plinova

M. Faraday (1823)

Andrews (1869)-likvefakcija CO_2

Izoterme CO_2



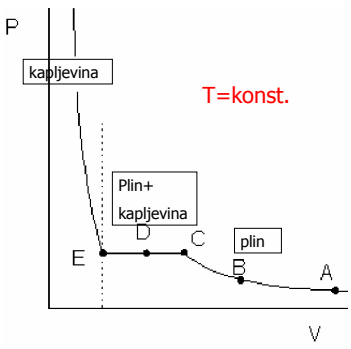


A→B, kompresija plina pomoću klipa, tlak raste

B →C, kompresija plina pomoću klipa, tlak raste sve dok se ne izjednači s tlakom pare kapljevine (početak ukapljivanja, rosište)

C →E, daljnje smanjenje volumena, tlak se ne mijenja, daljnje ukapljivanje

E→ samo kapljevina, klip je u kontaktu s površinom

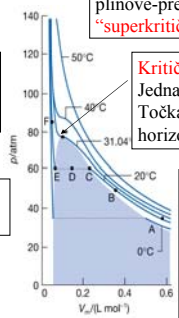


$T > T_{kr}$, nema ukapljivanja jedna faza- može biti puno veće gustoće od gustoće tipične za plinove-prefera se naziv "superkritični fluid"

E-F: Kapljevina je teško stlačiva

E: samo kapljevina

Kritična temperatura, T_{kr}
Jedna faza
Točka infleksije (ne horizontalna linija)



$T < T_{kr}$
kod određenog tlaka plin se ukapljuje, vidljiva je granica faza
E-D-C: tlak= tlaku pare
Plin i kapljevina su u ravnoteži

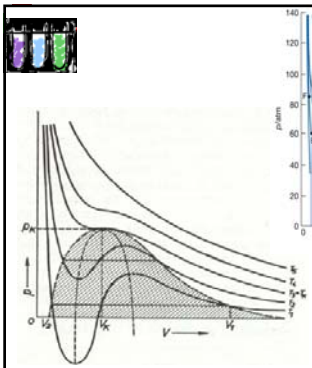
- Kritična temperatura

-za kapljevinu najviša temperatura na kojoj ona još može egzistirati kao kapljevina

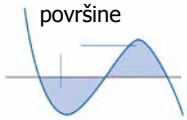
-za plin-najniža temperatura na kojoj on još uvijek egzistira kao plin

- Kritični tlak-tlak kojim se na kritičnoj temperaturi postiže likvefakcija

- Kritični molarni volumen-volumen jednog mola plina pri T_{kr} i p_{kr}



Jednake površine



●Van der Waals-ove konstante, a i b, mogu se povezati s kritičnim veličinama , T_{kr}, p_{kr} i $V_{m,kr}$

●Promatrajmo stanje plina kod T_{kr}

●sva tri rješenja za V_m padaju u jednu točku i jednaka su $V_{m,kr}$ pa slijedi:

$$(V_m - V_{m,kr})^3 = 0$$

$$V_m^3 - 3V_m^2 V_{m,kr} + 3V_m V_{m,kr}^2 - V_{m,kr}^3 = 0$$

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

$$3V_{m,kr} = \left(b + \frac{RT_{kr}}{p_{kr}}\right)$$

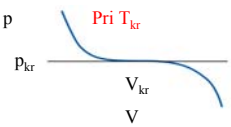
$$3V_{m,kr}^2 = \frac{a}{p_{kr}} \qquad a = 3p_{kr}V_{m,kr}^2$$

$$V_{m,kr}^3 = \frac{ab}{p_{kr}} \qquad b = \frac{V_{m,kr}}{3}$$

$$R = \frac{8}{3}\frac{p_{kr}V_{m,kr}}{T_{kr}}$$

●Određivanje a i b iz uvjeta za točku infleksije:

$$\frac{dp}{dV_m} = \frac{d^2p}{dV_m^2} = 0$$



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

$$\left(\frac{dp}{dV_m}\right)_T = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^{\,3}} = 0$$

$$\left(\frac{d^2p}{dV_m^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^{\,4}} = 0$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{RT_{kr}}{(V_{m,kr} - b)^2} &= \frac{2a}{V_{m,kr}^{\,3}} \\ \frac{2RT_{kr}}{3(V_{m,kr} - b)^3}V_{m,kr} &= \frac{2a}{V_{m,kr}^{\,3}} \end{aligned}\right\} \quad \frac{RT_{kr}}{(V_{m,kr} - b)^2} = \frac{2RT_{kr}}{3(V_{m,kr} - b)^3}V_{m,kr}$$

$$b = \frac{V_{m,kr}}{3}$$

$$a = \frac{RT_{kr}}{2(V_{m,kr} - b)^2}V_{m,kr}^{\,3} = \frac{RT_{kr}V_{m,kr}^{\,3}}{2\left(V_{m,kr} - V_{m,kr}/3\right)^2} = \frac{9RT_{kr}V_{m,kr}^{\,3}}{8V_{m,kr}^2}$$

$$a = \frac{9RT_{kr}V_{m,kr}}{8}$$

$$V_{m,kr} = 3b$$

$$V_{m,kr} = \frac{8a}{9RT_{kr}} \qquad T_{kr} = \frac{8a}{27bR}$$

$$p_{kr} = \frac{RT_{kr}}{V_{m,kr} - V_{m,kr}/3} - \frac{9RT_{kr}V_{m,kr}}{8V_{m,kr}^2} =$$

$$= \frac{3RT_{kr}}{2V_{m,kr}} - \frac{9RT_{kr}}{8V_{m,kr}} = \frac{3}{8}\frac{RT_{kr}}{V_{m,kr}}$$

$$p_{kr} = \frac{a}{27b^2}$$

Kritični koeficijent kompresibilnosti

- prema VdW jednadžbi stanja:

$$Z_{kr} = \frac{p_{kr} V_{m,kr}}{R T_{kr}} = \frac{3}{8} = 0.375$$

(jednak za sve plinove)

Kritične konstante plinova

	p_c/atm	V_c/(cm^3 mol^{-1})	T_c/K	Z_c	T_B/K
Ar	48.0	75.3	150.7	0.292	411.5
CO_2	72.9	94.0	304.2	0.274	714.8
He	2.26	57.8	5.2	0.305	22.64
O_2	50.14	78.0	154.8	0.308	405.9

Ako konstante a i b u VdW-jednadžbi izrazimo preko kritičnih konstanti T_{kr}, p_{kr} i $V_{m,kr}$

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

$$(p + 3p_{kr}\frac{V_{m,kr}^2}{V_m^2})(V_m - \frac{V_{m,kr}}{3}) = \frac{8}{3}\frac{p_{kr}V_{m,kr}}{T_{kr}}T \quad /\div \frac{p_{kr}V_{m,kr}}{3}$$

$$(\frac{p}{p_{kr}} + 3\frac{V_{m,kr}^2}{V_m^2})(\frac{3V_m}{V_{m,kr}} - 1) = 8\frac{T}{T_{kr}}$$

Reducirane veličine

- Reducirani tlak $p_r = \frac{p}{p_{kr}}$
- Reducirana temperatura $T_r = \frac{T}{T_{kr}}$
- Reducirani molarni volumen $V_{m,r} = \frac{V_m}{V_{m,kr}}$

$$(\frac{p}{p_{kr}} + 3\frac{V_{m,kr}^2}{V_m^2})(\frac{3V_m}{V_{m,kr}} - 1) = 8\frac{T}{T_{kr}}$$

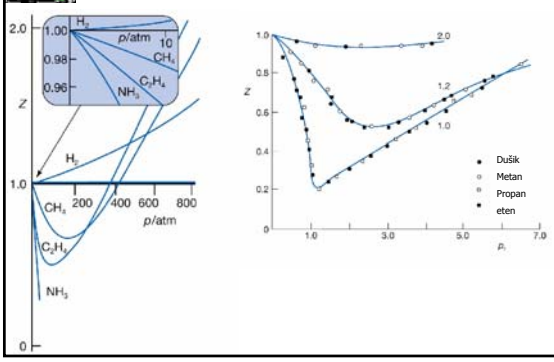
$$\boxed{(p_r + \frac{3}{V_{m,r}^2})(3V_{m,r} - 1) = 8T_r}$$

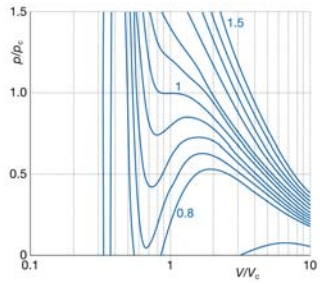
- Reducirana jednadžba stanja

Princip korespodentnih stanja

- Realni plinovi pri istoj reduciranoj temperaturi i pri istom reduciranom tlaku imaju isti reducirani molarni volumen
- Samo aproksimacija: (ne vrijedi npr. za nesferične i polarne molekule).

T_r





1. **Termodinamika**
   - Bavi se pretvorbama različitih vrsta energije

   (električna,mehanička,kemijska,

   toplinska, nuklearna...)

Lord Kelvin of Largs
1824 - 1907





"A theory is the more impressive the greater the simplicity of its premises is, the more different kinds of things it relates, and the more extended is its area of applicability. Therefore the deep impression which classical thermodynamics made upon me. It is the only physical theory of universal content concerning which I am convinced that, within the framework of the applicability of its basic concepts, it will never be overthrown."

Albert Einstein, Autobiographical Notes

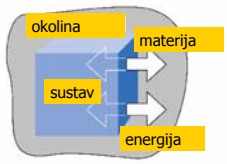
-3(4) temeljna aksiomatska zakona

Sustav
-područje u kojem imamo neki posebni interes
-reaktor (tikvica); motor, elektrokemijska ćelija, biološka stanica...

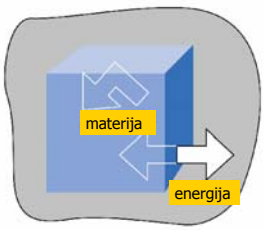
Okolina
-područje izvan sustava u kojem vršimo mjerenja

Vrste sustava
-ovisno o granici koja ga dijeli od okoline

OTVORENI
-moguća razmjena materije i energije s okolinom

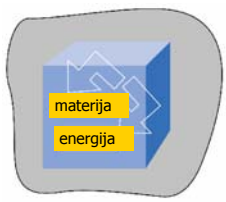


ZATVORENI
-nema razmjene materije s okolinom dok je razmjena svih oblika energije s okolinom moguća



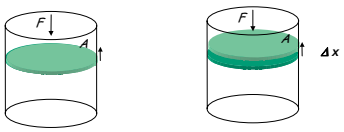
IZOLIRANI

-nema razmjene ni materije niti energije s okolinom



ENERGIJA SUSTAVA
-kapacitet sustava da vrši rad i/ili razmjenjuje toplinu s okolinom

RAD
-savladavanje sile na putu
Npr. ekspanzija plina koji pomiče klip

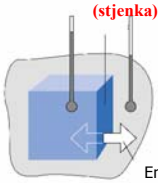


TOPLINA

-energija koja se razmjenjuje zbog temperaturnih razlika između sustava i okoline

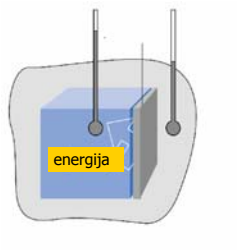
S obzirom da li granica sustav/okolina dozvoljava prijenos energije u obliku topline razlikujemo

"dijatermički zid (stjenka)"



Energija u obliku topline

"Adijabatski zid"



Egzotermni proces

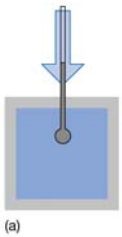
-proces koji oslobađa energiju

(toplinu)

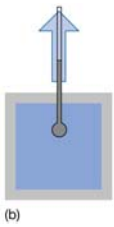
Endotermni proces

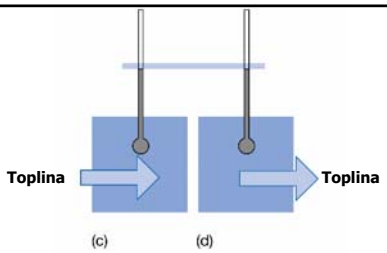
-proces koji apsorbira energiju (toplinu)

Kad se endotermni proces događa u adijabatskom spremniku temperatura sustava se snizuje



Kad se egzotermni proces događa u adijabatskom spremniku temperatura sustava raste





Kad se endotermni proces događa u dijatermičkom spremniku (c) energija (u obliku topline) dolazi iz okoline i sustav ostaje na istoj temperaturi

Ako je proces egzoterman energija odlazi u obliku topline u okolinu (d) i sustav ostaje na istoj temperaturi

Julius Robert Mayer, 1842

-formulira PRINCIP OČUVANJA ENERGIJE:

Energija se može pretvoriti iz jednog oblika u drugi pri čemu ne može nestati ili nastati

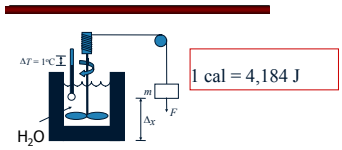
J.Joule, 1847-48.
-eksperimentalno dokazao prvi zakon termodinamike

James Joule
1818 - 1889



Joule-ov eksperiment

Joule-ov mehanički ekvivalent topline
(gotovo 10 godina, na tisuće eksperimenata)



PE padajućih utega ⟶ KE lopatica ⟶ toplina ⟶ porast temperature vode u kalorimetru

HERMAN VON HELMHOLTZ -svakom materijalnom sustavu pripisao neki određeni sadržaj energije koji je funkcija njegova stanja

UNUTARNJA ENERGIJA, U

-ukupna energija sustava (ukupna kinetička i potencijalna energija molekula u sustavu)

Apsolutnu vrijednost unutarnje energije teško je odrediti (izračunati)

PROMJENA UNUTARNJE ENERGIJE
(kad sustav ide iz početnog stanja 1 s unutarnjom energijom U_1 u konačno stanje 2 s unutarnjom energijom U_2

$$\Delta U=U_2-U_1$$

UNUTARNJA ENERGIJA JE FUNKCIJA STANJA

-njezina vrijednost ovisi o trenutnom stanju sustava a ne o putu kojim se je došlo u to stanje

Unutarnja energija sustava može se promijeniti ili vršenjem rada na sustavu ili dovođenjem topline u sustav

W-rad izvršen na sustavu

Q-energija dovedena u sustav u obliku topline

Promjena unutarnje energije izražava se sumom energija koje sustav izmijeni prilikom prijelaza dijelom u obliku rada a dijelom u obliku topline

$$\Delta U=U_2-U_1=Q+W$$

Matematički oblik prvog zakona termodinamike

UNUTARNJA ENERGIJA,TOPLINA I RAD MJERE SE U ISTIM JEDINICAMA

JOULE (J)

Ako je sustav izoliran od okoline ne dolazi do promjene njegove unutarnje energije.

Q=0; W=0

UNUTARNJA ENERGIJA IZOLIRANOG SUSTAVA JE KONSTANTNA.

PRVI ZAKON TERMODINAMIKE

Q i W
-veličine koje govore o putu razmjene energije
(kako se je došlo iz stanja 1 u stanje 2.)
- NISU VELIČINE STANJA

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$$

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

Prema konvenciji:
W>0 i Q>0
ako je energija dovedena sustavu u obliku rada ili topline

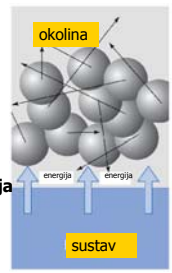
W<0 i Q<0
ako je energija odvedena iz sustava u obliku rada ili topline

Učin, kvaliteta pretvorbe?

-ovisi o obliku energije-neki su prijelazi lakši, neki teži

PUNO JE TEŽE TOPLINU PRETVORITI U MEHANIČKI RAD NEGO OBRNUTO!

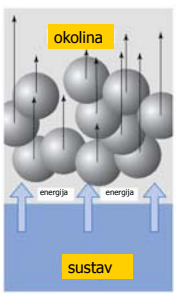
Prema molekularnoj interpretaciji:



TOPLINA
-oblik energije koji je posljedica nasumičnog/neusmjerenog gibanja atoma i molekula (TERMIČKO GIBANJE)

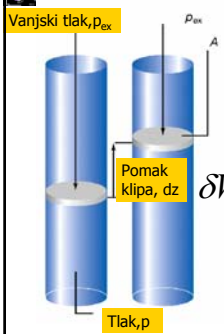
Prijelaz energije iz sustava u okolinu stimulira nasumično gibanje atoma i molekula u okolini i obrnuto

RAD
-«usmjereni» oblik energije, prijenos energije pomoću «organiziranog», «usmjerenog» gibanja atoma



Kad sustav vrši rad stimulirano je usmjereno gibanje atoma u okolini

Rad ekspanzije



$$\delta W = -F dz$$

$$F = p_{ext} A$$

$$\delta W = -p_{ext} A dz = -p_{ext} dV$$

$$W = -\int_{V_{poč}}^{V_{kon}} p_{ext} dV$$

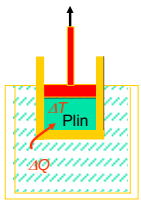
Slobodna ekspanzija

$$p_{ext} = 0$$

$$\delta W = 0 \qquad W = 0$$

Rad se ne vrši pri slobodnoj ekspanziji
(npr. ekspanzija u vakuum)

Ekspanzija pri konstantnom tlaku



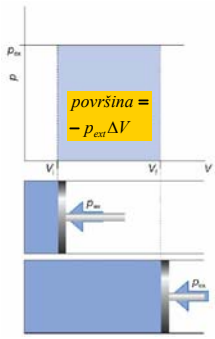
Klip se slobodno giba
p =konst. tijekom ekspanzije od V_1 do V_2

$$W = -p_{ext} \int_{V_{poč}}^{V_{kon}} dV$$

$$W = -p_{ext}(V_{kon} - V_{poč})$$

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

$$Pa \cdot m^3 = \frac{N}{m^2} \cdot m^3 = Nm = J$$



Kako se mijenja iznos rada s promjenom vanjskih uvjeta?

P_{ext}=3 10^{-4} Pa
$V_{poč}$=0,0246 m^3 (prije ekspanzije)
V_{kon}=0,0360 m^3 (poslije ekspanzije)

$$\Delta V = V_{kon} - V_{poč} = 0{,}0114 m^3$$

$$W = -3 \cdot 10^4 Pa \cdot 0{,}0114 m^3 \approx -342 J$$

P_{ext}=5 10^{-4} Pa
$V_{poč}$=0,0246 m^3 (prije ekspanzije)
V_{kon}=0,0360 m^3 (poslije ekspanzije)

$$W = -5 \cdot 10^4 Pa \cdot 0{,}0114 m^3 \approx -570 J$$

Pretpostavimo da je tlak plina u cilindru p jednak vanjskom tlaku p_{ext}.



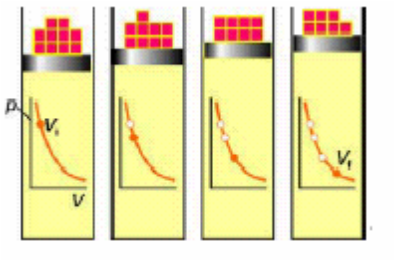
Infinitezimalna promjena vanjskog tlaka uzrokovat će promjenu volumena u suprotnom smjeru

Malo smanjenje p_{ext}→mala ekspanzija

Malo povećanje p_{ext} → mala kontrakcija

p_{int} ≈ili samo malo veći od p_{ext}

→beskonačno sporo pomicanje klipa → reverzibilna (povrativa) promjena



Reverzibilni procesi- mogu se odvijati u oba smjera preko istih međustanja (sustav prolazi kroz niz ravnotežnih stanja)

Ireverzibilni procesi -iz jednog stanja može se prijeći u drugo ali se istim putem ne može vratiti u prvo stanje. Svi realni termodinamički procesi su ireverzibilni

$$\delta W = -p_{ext}dV = -pdV$$

$$W_{rev} = -\int_{V_{poč}}^{V_{kon}} p\ dV$$

Ako znamo jednadžbu stanja plinova, p možemo izraziti preko volumena i odrediti integral.

Pretpostavimo izotermnu, reverzibilnu ekspanziju idealnog plina

$$W_{rev} = -\int_{V_{poč}}^{V_{kon}} p\ dV$$

$$p = \frac{nRT}{V}$$

$$W_{rev} = -nRT\int_{V_{poč}}^{V_{kon}} \frac{dV}{V} = -nRT\int_{V_{poč}}^{V_{kon}} d\ln V$$

$$W_{rev} = -nRT\ln\frac{V_{kon}}{V_{poč}}$$

$p_{ext}=p_{int}$

T=300 K

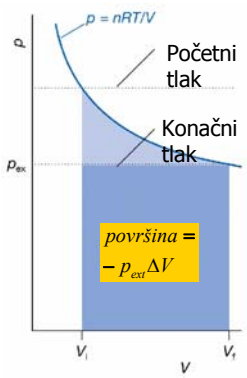
1 mol plina

$V_{poč}$=0,0246 m^3 (prije ekspanzije)

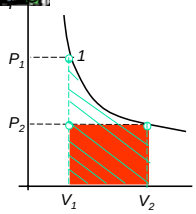
V_{kon}=0,0360 m^3 (poslije ekspanzije)

$$W_{rev} = -nRT\ln\frac{V_{kon}}{V_{poč}}$$

$$W_{rev} = -1mol\cdot 8{,}314 Jmol^{-1}K^{-1}\cdot 300K\ln\frac{0{,}0360}{0{,}0246} = -950J$$



Reverzibilne, povrative promjene daju maksimalni rad



Rad izobarne ekspanzije od V_1 do V_2.

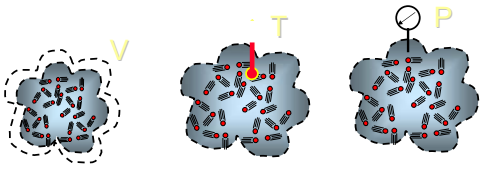
Rad izotermne ekspanzije od V_1 do V_2.

Rad nije funkcija stanja

Unutarnja energija

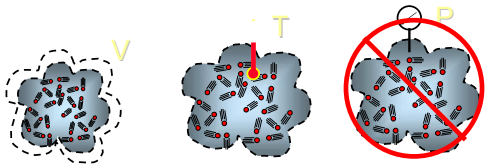
Kako ovisi o:

- Temperaturi?
- Volumenu?
- Tlaku?

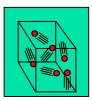


- Jednu od varijabli možemo eliminirati (jednadžba stanja!)

$$p = \frac{nRT}{V}$$

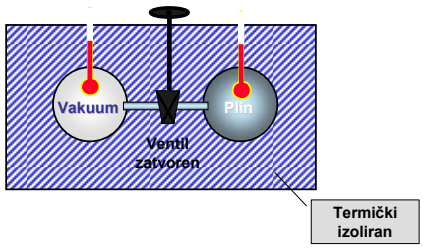


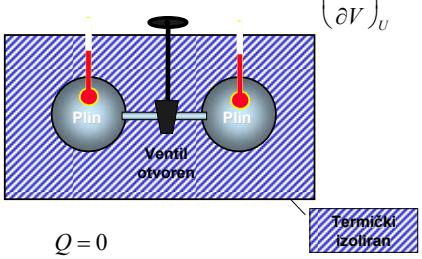
$$U = f(V,T)$$



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

- Joule-ov pokus





$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$$

$$Q = 0$$
$$W = 0$$
$$\Delta U = 0$$

$$dU = 0$$

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

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

Idealni plin!!!

Unutarnja energija idealnog plina je samo funkcija temperature

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T <> 0$$

Realni plinovi!!!

? $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

Konstantni volumen-IZOHORNI SUSTAV

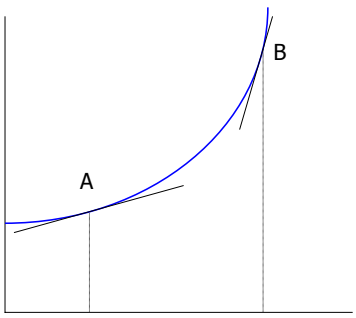
$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta U = Q$$

$$dU = (\delta Q)_V$$

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_V \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = C_V$$

Toplinski kapacitet pri konstantnom volumenu



Nagib tangente na krivulju je toplinski kapacitet sustava, c_v, na danoj temperaturi.

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

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

$$\Delta U_m = \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT$$

Molarni toplinski kapacitet, tablice!

IZOBARNI SUSTAVI

-konstantan tlak

(volumen se može mijenjati -moguća razmjena rada)

Promjena unutarnje energije nije jednaka dovedenoj toplini (dio energije dovedene u sustav u obliku topline vraća se u okoliš kao rad ekspanzije)

Toplina dovedena u uvjetima konstantnog tlaka jednaka je promjeni jedne druge termodinamičke veličine-entalpije

ENTALPIJA-veličina stanja, analogna unutarnjoj energiji ali u uvjetima stalnog tlaka

$$H = U + pV$$

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + pdV + Vdp \qquad dU = \delta Q + \delta W$$

$$dU = \delta Q - pdV$$

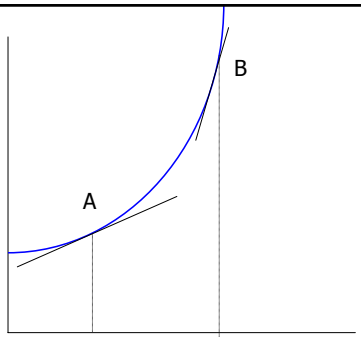
$$dH = \delta Q - pdV + pdV + Vdp$$

$$p = konst. \rightarrow dp = 0$$

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

$$\left(\frac{dH}{dT}\right)_p \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = C_p$$

Toplinski kapacitet pri konstantnom tlaku



Nagib tangente na krivulju je toplinski kapacitet sustava, c_p, na danoj temperaturi.

$$dH = C_p dT \qquad /\int$$

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

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

? Veza između C_p i C_v

$$dU = \delta Q - pdV$$

$$\delta Q = dU + pdV$$

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

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

C_V

$$\delta Q = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \qquad /\div dT$$

$$p = konst.$$

$$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\frac{dV}{dT}$$

$$C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\frac{dV}{dT}$$

$$C_p > C_V$$

Idealni plinovi

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

$$pV = nRT \qquad V = \frac{nR}{p}T$$

$$dV = \frac{nR}{p}dT$$

$$C_p = C_V + p\frac{nR}{p} \qquad /\div n$$

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R$$

Realni plinovi

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T <> 0$$

$$C_{p,m} - C_{V,m} \cong 8$$

Za čvrste tvari i kapljevine:

$$C_{p,m} \approx C_{V,m}$$

$$(C_{p,m} - C_{V,m} < 0{,}02 Jmol^{-1}K^{-1})$$

KINETIČKO-MOLEKULARNO TUMAČENJE TOPLINSKIH KAPACITETA

Tablica. Toplinski kapaciteti plinova

Plin	$C_{v,m}$/JK^{-1}mol^{-1}		$C_{p,m}$/JK^{-1}mol^{-1}	
	300 K	1500 K	300 K	1500 K
He	12,47	12,47	20,78	20,78
Ar	12,47	12,47	20,78	20,78
H_2	20,54	23,96	28,85	32,19
N_2	20,79	26,54	29,10	34,20
O_2	21,05	28,25	29,36	36,16
HCl	21,00	25,65	29,58	34,39
Cl_2	25,44	29,71	34,07	37,91

Tablica. Toplinski kapaciteti plinova, kont.

Plin	$C_{v,m}$/JK^{-1}mol^{-1}		$C_{p,m}$/JK^{-1}mol^{-1}	
	300 K	1500 K	300 K	1500
CO_2	28,87	40,05	37,28	57,02
H_2O(g)	25,15	38,67	33,63	45,98
NH_3	27,2		35,56	67,33
CH_4	27,24		35,87	95,34
SO_2	31,46		39,87	
C_2H_2	35,98		43,93	

Uz pretpostavku da je unutarnja energija približno jednaka E_k translacijskog gibanja:

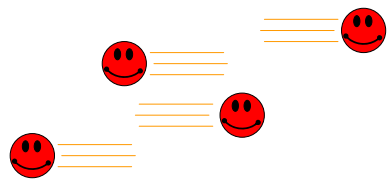
$$U \cong E_k$$

$$E_k = \frac{1}{2}Mu^2 \qquad \bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

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

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

- Monoatomni plinovi
  - Energija je rezultat translacijskog gibanja



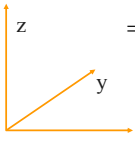
Translacijsko gibanje molekula može se rastaviti na tri komponente s istim srednjim sadržajem energije-tri stupnja slobode

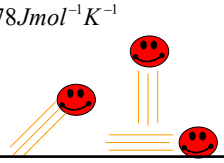
$$U_m \cong \frac{3}{2}RT$$

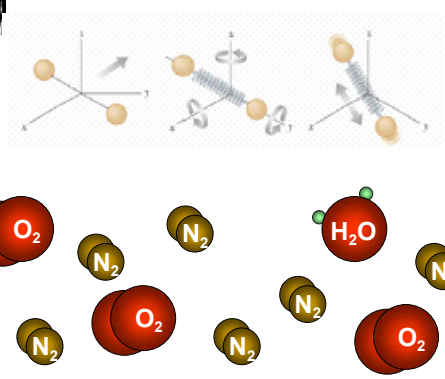
$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_{V,m} = \frac{3}{2}R = 12,47 Jmol^{-1}K^{-1}$$

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R =$$

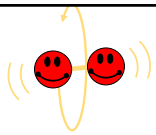
$$= \frac{5}{2}\cdot 8,314 = 20,78 Jmol^{-1}K^{-1}$$



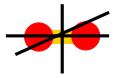




- Dvoatomne molekule, npr.



Ukupna energija molekula	=	Kinetička energija uslijed translacijskog gibanja	+	Kinetička energija uslijed rotacijskog i oscilacijskog gibanja



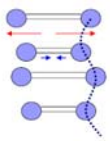
- Rotacijsko gibanje
- -oko 3 osi rotacije-3 stupnja slobode

$$E_{rot,\max} = \frac{3}{2}RT$$

- Oscilacijsko gibanje uzduž jedne osi:
- Harmonični oscilator
- Potencijalna energija: u prosjeku jednaka kinetičkoj energiji

-2 stupnja slobode

E_k i E_p=1/2RT

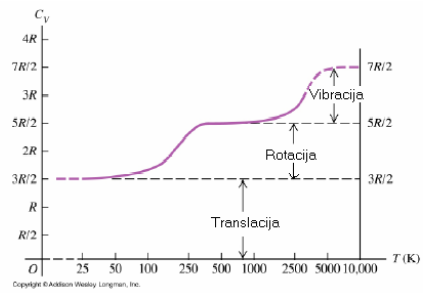


- Oscilacijsko gibanje uzduž tri osi:

$$E_{osc,\max} = \frac{3}{2}RT + \frac{3}{2}RT = 3RT$$

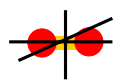
- Prema klasičnoj fizici dvoatomne molekule trebale bi imati 8 stupnjeva slobode
- 3(translacije)+3(rotacije)+2(oscilacije)

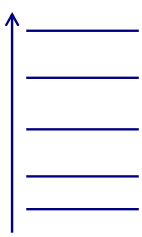
- *Mjerenja* C_p i C_V za $H_{2\ npr.}$:
  - T< 70 K: f = 3
  - Sobna temp.: f = 5
  - iznad 5000 K: f = 7



Toplinski kapacitet H_2

- Kvantna mehanika: rotacijska i vibracijska (oscilacijska) energija nisu kontinuirane već kvantizirane





- Rotacijska stanja
  - Oko dvije osi-mali razmaci, gotovo kontinuirana
  - Veliki razmaci oko 3. osi (kroz atome)
  - Čak pri T=10^4 K nema rotacije oko 3.osi

Za kisik npr. kod sobne temp.



$$U_m = \frac{3}{2}RT + \frac{2}{2}RT + 0 = \frac{5}{2}RT$$

Translacijsko gibanje

Rotacijsko gibanje

(3. radijus rotacije vrlo mali)

Oscilacijsko gibanje (zanemariv doprinos oscilacijske energije)

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V = C_{V,m} = \frac{5}{2}R = 20{,}8 Jmol^{-1}K^{-1}$$

Tablica!!

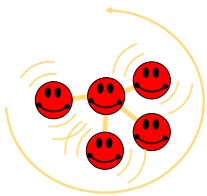
Kod visokih temperatura moramo dodati i oscilacijsku (vibracijsku) energiju



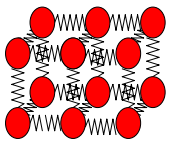
- Višeatomne molekule

$$U_m = \frac{3}{2}RT + \frac{3}{2}RT + osc.energ.$$

$$C_V > 25 \rightarrow oscilacije!!$$



- U kristalnoj rešetki
- -nema translacijskog ni rotacijskog gibanja

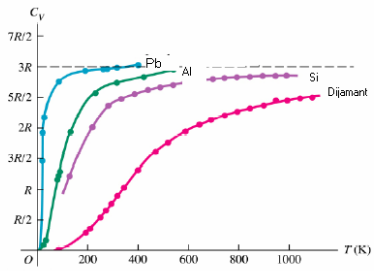


- Oscilacijski doprinos

$$U_m = E_{osc,\max} = 3\left(\frac{2}{2}RT\right) = 3RT$$

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V = C_{V,m} = 3R \cong 25 Jmol^{-1}K^{-1}$$

- Dulong-Petit-ovo empirijsko pravilo:
- Toplinski kapaciteti elemenata s porastom temperature asimptotski se približuju vrijednosti od 25 J $mol^{-1}K^{-1}$



Tablica. Toplinski kapaciteti čvrstih tvari

Tvar	C_p/JK^{-1}mol^{-1} 300 K
C (dijamant)	5,90
B	13,97
Si	20,71
Al	23,85
Cu	23,43
Bi	25,94
NaCl	49,92
SiO_2	44,43

Tablica. Toplinski kapaciteti kapljevina

Tvar	C_p/JK^{-1}mol^{-1} 300 K
H_2O (l)	75,31
CH_3OH	77,82
Hg	27,61

Termokemija

-Proučava toplinu nastalu tijekom kemijske reakcije ili potrebnu za odvijanje kemijskih reakcija

-grana termodinamike

(npr. reakcijska tikvica i njezin sadržaj=sustav,

Posljedica kemijske reakcije je izmjena energije između sustava i okoline)

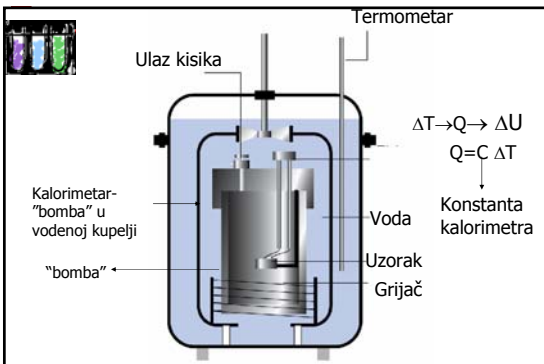
Kalorimetri-uređaji za mjerenje izmijenjene topline tijekom fizikalnih i kemijskih procesa

$Q = \Delta U$ (ako se proces odvija pri konstantnom volumenu)

$Q = \Delta H$ (ako se proces odvija pri konstantnom tlaku)

Vrijedi i obrnuto: Ako znamo ΔU ili ΔH za reakciju možemo predvidjeti toplinu koja reakcijom može nastati ili se absorbirati

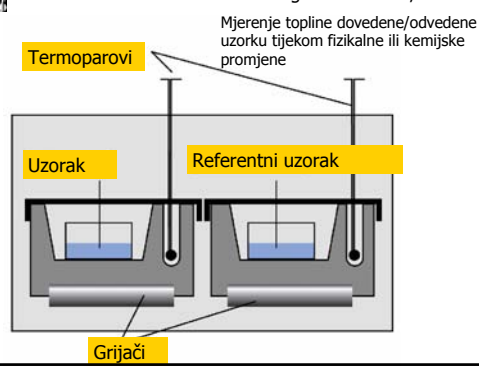
Najzastupljeniji uređaj za mjerenje ΔU je IZOHORNI ADIJABATSKI KALORIMETAR-BOMBA



Kalorimetar je uronjen u vanjsku vodenu kupelj (temperatura vode u kalorimetru i u vanjskoj kupelji se neprestano izjednačava kako ne bi došlo do odlaska topline u okoliš-**adijabatski uvjeti**

Diferencijalni pretražni kalorimetar

"Differential Scanning Calorimeter", DSC





Mjerenje ΔH i ΔU može se provesti kad je reakcija brza, jednoznačna i potpuna

Kod mnogih reakcija ovi uvjeti nisu zadovoljeni pa se promjene ΔH i ΔU izračunavaju koristeći se 1. Zakonom termodinamike



EGZOTERMNI PROCES

-oslobađanje topline znači smanjenje entalpije (pri p=konst.) i unutarnje energije (pri V=konst.)

$\Delta H = H_2 - H_1 = \Sigma H_{prod} - \Sigma H_{reakt} < 0$

$\Delta U = U_2 - U_1 = \Sigma U_{prod} - \Sigma U_{reakt} < 0$

ENDOTERMNI PROCES

-apsorbiranje topline rezultira porastom entalpije (pri p=konst.) i i unutarnje energije (pri V=konst.)

$\Delta H = H_2 - H_1 = \Sigma H_{prod} - \Sigma H_{reakt} > 0$

$\Delta U = U_2 - U_1 = \Sigma U_{prod} - \Sigma U_{reakt} > 0$



$H = U + p\,V$

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

Volumni rad

Kod kapljevina i čvrstih tvari

$\Delta V \cong 0 \rightarrow \Delta H \cong \Delta U$



Literaturni podaci za ΔH -za procese koji se odvijaju pod standardnim uvjetima

Promjena standardne entalpije , $\Delta H^{\ominus}$

-promjena entalpije za procese u kojima su početne i konačne tvari u njihovom standardnom stanju

STANDARDNO STANJE TVARI NA ODREĐENOJ (SPECIFICIRANOJ) TEMPERATURI JE ČISTA TVAR PRI 10^5 Pa (1bar)



Npr. standardno stanje kapljevitog etanola pri 298 K je čisti kapljeviti etanol pri 298 K i 10^5 Pa.

Standardno stanje željeza pri 500 K je čisto željezo pri 500 K i 10^5 Pa.

STANDARDNE ENTALPIJE MOGU SE ODNOSITI NA RAZLIČITE TEMPERATURE.

MEĐUTIM, UOBIČAJENA TEMPERATURA NA KOJU SE ODNOSE TERMODINAMIČKI PODACI JE 298,15 K (25^{O} C)



ENTALPIJE FIZIKALNIH PRIJELAZA

Promjena standardne entalpije koja prati promjenu fizikalnog stanja naziva se STANDARDNA ENTALPIJA PRIJELAZA

Npr. standardna entalpija isparavanja, $\Delta_{isp}H^{\ominus}$

Promjena standardne entalpije isparavanja, $\Delta_{isp}H^{\ominus}$

-promjena entalpije (po molu) kad čista kapljevina pri 10^5 Pa isparava do plina pri 10^5 Pa

$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$ $\Delta_{isp}H^{\ominus}(373\ K) = +40{,}66\ kJ\ mol^{-1}$
$\Delta_{isp}H^{\ominus}(298\ K) = +44{,}016\ kJ\ mol^{-1}$

standardna entalpija taljenja, $\Delta_t H^{\ominus}$

$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$ $\Delta_t H^{\ominus}(273\ K) = +6{,}01\ kJ\ mol^{-1}$

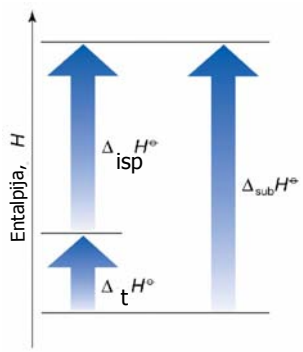
Budući da je entalpija funkcija stanja, promjena entalpije ne ovisi o putu između dva stanja.

(Ista vrijednost za $\Delta H^{\ominus}$ se dobiva bez obzira kako je promjena provedena (sve dok su početna i konačna stanja ista)

Npr. direktan prijelaz iz čvrstog stanja u plinovito stanje- SUBLIMACIJOM

Ili u dva stupnja:

1. Taljenje
2. Isparavanje



$H_2O(s) \rightarrow H_2O(g)$ $\Delta_{sub}H^{\ominus}$

$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$ $\Delta_t H^{\ominus}$

$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$ $\Delta_{isp}H^{\ominus}$

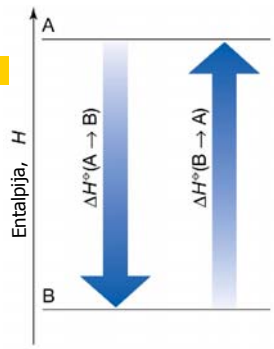
$H_2O(s) \rightarrow H_2O(g)$ $\Delta_t H^{\ominus} + \Delta_{isp}H^{\ominus} = \Delta_{sub}H^{\ominus}$

$\Delta H^{\ominus}(A \rightarrow B) = -\Delta H^{\ominus}(B \rightarrow A)$

Npr. isparavanje-kondenzacija

Entalpija isparavanja vode je **+44** $kJmol^{-1}$ pri 298 K

Entalpija kondenzacije vode je **-44** $kJmol^{-1}$ pri 298 K



ENTALPIJE KEMIJSKIH REAKCIJA

Termokemijska jednadžba

- kemijska jednadžba i odgovarajuća promjena standardne entalpije

Pišu se i agregatna stanja materije!!

$CH_4(g)+2O_2(g) \rightarrow CO_2(g)+2H_2O(l)$ $\Delta H^e(298K)=-890$ kJ

Reaktanti $\rightarrow$ Produkti
(u standardnom stanju) (u standardnom stanju)

$CH_4(g)+2O_2(g) \rightarrow CO_2(g)+2H_2O(l)$ $\Delta_r H^e(298K)=-890$ kJmol^{-1}

Općenito za reakciju:

$2A + B \rightarrow 3C + D$

Standardna reakcijska entalpija je:

$\Delta_r H^e=[3H_m^e(C)+ H_m^e(D)]-[2H_m^e(A)+ H_m^e(B)]$

Sandardna molarna entalpija

$$\Delta_r H^\theta = \sum_{produkti} \nu H_m^\theta - \sum_{reaktanti} \nu H_m^\theta$$

Stehiometrijski koeficijenti

Standardne entalpije individualnih reakcija mogu se kombinirati radi dobivanja entalpije druge reakcije.

Ta primjena 1. Zakona termodinamike naziva se HESS-ov stavak/zakon

STANDARDNA ENTALPIJA UKUPNE REAKCIJE JE SUMA STANDARDNIH ENTALPIJA INDIVIDUALNIH REAKCIJA U KOJE SE REAKCIJA MOŽE PODIJELITI

Individualne reakcije ne moraju biti izvedive u praksi-to mogu biti hipotetske reakcije. Jedini zahtjev je bilanca kemijskih jednadžbi.

Neke standardne reakcijske entalpije imaju posebna imena i značenje

STANDARDNA ENTALPIJA IZGARANJA, $\Delta_c H^e$

-standardna reakcijska entalpija za kompletnu oksidaciju organskog spoja (s,l,g) do CO_2 (g) i H_2O (l,g) (ako spoj sadrži ugljik , vodik i kisik)

ili do N_2 (ako je prisutan i dušik)

$CH_4(g)+2O_2(g) \rightarrow CO_2(g)+2H_2O(l)$ $\Delta_c H^e=-890$ kJmol^{-1}
$C_8H_{18}(l)+25/2O_2(g) \rightarrow 8CO_2(g)+9H_2O(l)$ $\Delta_c H^e=-5471$ kJmol^{-1}
$C_6H_{12}O_6(s)+6O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g)+6H_2O(l)$ $\Delta_c H^e=-2808$kJmol^{-1}

$H_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ $\Delta_c H^e=-285,83$ kJmol^{-1}
$H_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$ $\Delta_c H^e=-241,82$ kJmol^{-1}

$C(s,grafit)+1/2\ O_2(g) \rightarrow CO(g)$ $\Delta H^e=?$
$\rightarrow CO_2(g)$

Reakcija nije jednoznačna!!!

$C(s,grafit)+O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta_c H^e=-393,51$ kJmol^{-1}

$CO(g)+1/2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta_c H^e=-283,42$ kJmol^{-1}

$C(s,grafit)+1/2\ O_2(g) \rightarrow CO(g)$ $\Delta_c H^e=-110,09$ kJmol^{-1}

Kolika je standardna entalpija izgaranja propena?

$C_3H_6(g) + 9/2\ O_2(g) \rightarrow 3\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$ $\Delta_c H^e=?$

a:Hidrogenacija propena
$CH_2=CH\ CH_3(g) + H_2(g) \rightarrow CH_3CH_2CH_3(g)$ $\Delta_r H^e=-124$kJmol^{-1}

b:Izgaranje propana
$CH_3CH_2CH_3(g)+5\ O_2(g) \rightarrow 3\ CO_2(g)+4\ H_2O(l)$ $\Delta_c H^e=-2220$kJmol^{-1}

c: $H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + ½\ O_2(g)$ $\Delta_r H^e=+286$ kJmol^{-1}

$\Sigma a+b+c$

$C_3H_6(g) + 9/2\ O_2(g) \rightarrow 3\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$ $\Delta_c H^e=-2058$kJmol^{-1}

STANDARDNA ENTALPIJA STVARANJA (FORMIRANJA) SPOJA, $\Delta_f H^e$

-standardna reakcijska entalpija za nastajanje spoja iz elemenata koji su u referentnom stanju

Referentno stanje elementa je njegovo najstabilnije stanje pri danoj temperaturi i tlaku od 10^5 Pa.

Npr. pri 298 K, referentno stanje ugljika je grafit

Iznimka od gornjeg pravila:

Referentno stanje fosfora je "bijeli" fosfor iako ta alotropska modifikacija nije najstabilnija

Prema konvenciji:
-entalpije elemenata u referentnom stanju jednake su nuli
-isto vrijedi i za H_3O^+

C(s,grafit) $\Delta_f H^e=0$

C(s,dijamant) $\Delta_f H^e=1,895\ kJmol^{-1}$

Metan, CH_4, ne nastaje direktno iz ugljika i vodika ali možemo napisati hipotetsku reakciju:

$C(s, grafit) + 2\ H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$ $\Delta_f H^e=?$

a: $C(s, grafit) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta_f H^e=-393,51\ kJmol^{-1}$

b: $2\ H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$ $\Delta_f H^e=-571,68\ kJmol^{-1}$

c: $CH_4(g)+2O_2(g) \rightarrow CO_2(g)+2H_2O(l)$ $\Delta_C H^e=-890,35\ kJmol^{-1}$

a+b-c

$C(s, grafit) + 2\ H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$ $\Delta_f H^e=-74,84\ kJmol^{-1}$

Kolika je standardna entalpija nastajanja benzena pri 298 K?

$6\ C(s,grafit)+3H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l)$ $\Delta_f H^e=?$

a: $C(s,grafit)+O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta_f H^e=-393,51 kJmol^{-1}$

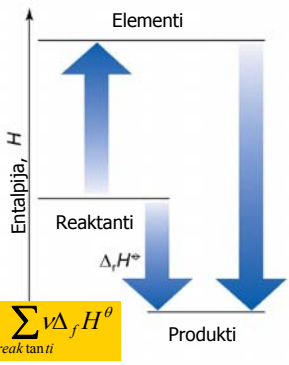
b: $H_2(g) +1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ $\Delta_f H^e=-285,83 kJmol^{-1}$

c: $C_6H_6(l)+15/2\ O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g)+3\ H_2O(l)$ $\Delta_C H^e=-3268 kJmol^{-1}$

6a+3b-c

$6\ C(s,grafit)+3H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l)$ $\Delta_f H^e=+49\ kJmol^{-1}$

Reakcijska entalpija izražena preko entalpije formiranja



$$\Delta_r H^\theta = \sum_{produkti} \nu \Delta_f H^\theta - \sum_{reaktanti} \nu \Delta_f H^\theta$$

Npr. hidriranje etena

$C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$ $\Delta_r H^e=?$

	$\Delta_f H^\Theta$/kJmol^{-1}
C_2H_4(g), eten	+52,26
C_2H_6(g), etan	-84,68
H_2 (g)	0

$$\Delta_r H^\theta = \sum_{produkti} \nu \Delta_f H^\theta - \sum_{reaktanti} \nu \Delta_f H^\theta =$$
$$= -84,68 kJmol^{-1} - 52,30 kJmol^{-1} - 0 =$$
$$-136,98 kJmol^{-1}$$

ENTALPIJE RAZRIJEĐIVANJA

H_2SO_4 (l) +n H_2O(l)→ H_2SO_4 (aq) Δ_{razrj} H^e=?

n H_2O/ mol H_2SO_4	Δ_{razrj} H^e
0,5	-15,73
1	-28,07
2	-47,92
5	-58,03
∞	-96,19

H_2SO_4 (1mol H_2O/mol H_2SO_4) +4 H_2O(l)→
→H_2SO_4 (5mol H_2O/mol H_2SO_4)

$$\Delta_{razrj.}H^{\theta} = \sum H_{kon.st.} - \sum H_{poč.st.} =$$

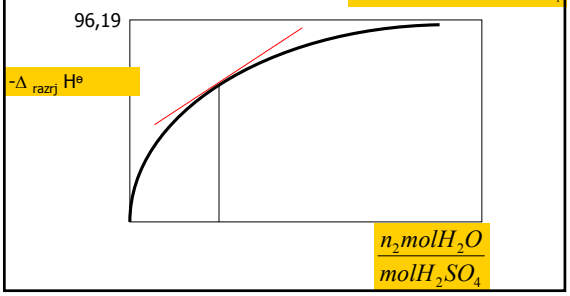
$$= -58{,}03 kJmol^{-1} - (-28{,}07) kJmol^{-1} =$$

$$-29{,}96 kJmol^{-1}$$

INTEGRALNA ENTALPIJA RAZRIJEĐIVANJA

DIFERENCIJALNA ENTALPIJA RAZRIJEĐIVANJA

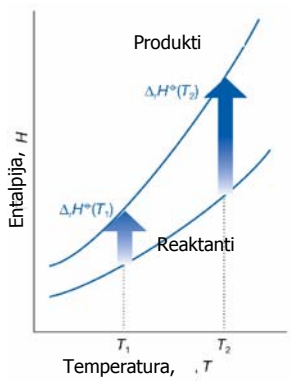
$$\Delta H_{dif} = \left(\frac{\partial \Delta_{razrj} H}{\partial n_2}\right)_{n_1}$$



TEMPERATURNA OVISNOST REAKCIJSKE ENTALPIJE

Postoje literaturni podaci za standardne entalpije velikog broja reakcija pri različitim temperaturama

Ako ovi podaci ne postoje standardne entalpije reakcije pri različitim temperaturama mogu se procijeniti (iz toplinskih kapaciteta i reakcijske entalpije pri nekoj drugoj temperaturi)



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

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

Pretpostavka:nema faznog prijelaza u danom temp.intervalu

Jednadžba vrijedi za svaku tvar koja sudjeluje u reakciji pa se standardna reakcijska entalpija mijenja od $\Delta_r H^{\theta}(T_1)$ do:

$$\Delta_r H^{\theta}(T_2) = \Delta_r H^{\theta}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^{\theta} dT$$

Kirchhoff-ov zakon

$$\Delta_r C_p^{\theta} = \sum_{produkti} \nu C_{p,m}^{\theta} - \sum_{reaktanti} \nu C_{p,m}^{\theta}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$

$$U(T_2) - U(T_1) = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

$$\Delta_r U^\theta(T_2) = \Delta_r U^\theta(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_V^\theta dT$$

Kirchhoff-ov zakon

$$\Delta_r C_V^\theta = \sum_{produkti} \nu C_{V,m}^\theta - \sum_{reaktanti} \nu C_{V,m}^\theta$$

$$\Delta_r H^\theta(T_2) - \Delta_r H^\theta(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\theta dT$$

$$\Delta_r C_p^\theta \approx konst.$$

Vrijedi za jednoatomne plinove i za relativno uske temperaturne intervale : T_2-$T_1 \leq 50$ K

$$\Delta_r H^\theta(T_2) = \Delta_r H^\theta(T_1) + \Delta_r C_p^\theta (T_2 - T_1)$$

$$T_2 - T_1 > 50K \rightarrow \Delta_r C_p^\theta \neq konst.$$

$$C_p = f(T)$$

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

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

$$\Delta a = \sum_{produkti} \nu a - \sum_{reaktanti} \nu a$$

$$\Delta b = \sum_{produkti} \nu b - \sum_{reaktanti} \nu b$$

$$\Delta c = \sum_{produkti} \nu c - \sum_{reaktanti} \nu c$$

$$\Delta_r H^\theta(T_2) - \Delta_r H^\theta(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}) dT =$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} \Delta a \cdot dT + \int_{T_1}^{T_2} \Delta b \cdot T \cdot dT + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c \cdot T^{-2} \cdot dT =$$

$$= \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2}(T_2^2 - T_1^2) - \Delta c\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Ako neodređeno integriramo

$$\Delta_r H^\theta(T) = \int (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}) dT + I =$$

$$= \int \Delta a \cdot dT + \int \Delta b \cdot T \cdot dT + \int \Delta c \cdot T^{-2} \cdot dT + I$$

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

Vrijedi za temperaturno područje unutar kojeg imamo podatke za a, b i c

Određivanje integracijske konstante-uvrštavanjem vrijednosti za 298 K

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

C(s, grafit) + 2 H_2 (g)→ CH_4 (g)

$$CH_4(g) :\rightarrow C_{p,m} = 23{,}64 + 47{,}86\cdot10^{-3}T - 1{,}92\cdot10^{5}T^{-2}$$

$$C(s,grafit) :\rightarrow C_{p,m} = 16{,}86 + 4{,}77\cdot10^{-3}T - 8{,}54\cdot10^{5}T^{-2}$$

$$H_2(g) :\rightarrow C_{p,m} = 27{,}28 + 3{,}26\cdot10^{-3}T - 0{,}5\cdot10^{5}T^{-2}$$

$$\Delta a = a(CH_4) - [\ a(C) + 2a(H_2)\ ] = -47{,}48$$

$$\Delta b = b(CH_4) - [\ b(C) + 2b(H_2)\ ] = 36{,}57\cdot10^{-3}$$

$$\Delta c = c(CH_4) - [\ c(C) + 2c(H_2)\ ] = 7{,}62\cdot10^{5}$$

$$\Delta_r H^{\theta}(T) = -47{,}48\cdot T + 18{,}28\cdot10^{-3}\cdot T^2 - 7{,}62\cdot10^{5}\cdot T^{-1} + I$$

Kirchhoff-ov zakon za reakciju stvaranja metana

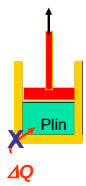
$\Delta_f H^{e}(298)$=-74,84 kJmol^{-1}

$$-74{,}84 = -47{,}48\cdot298 + 18{,}28\cdot10^{-3}\cdot298^2 - 7{,}62\cdot10^{5}\cdot298^{-1} + I$$

I=-59,76 kJmol^{-1}

$$\Delta H = f(p)$$

- Adijabatski procesi



Odvijaju se u zatvorenim sustavima koji ne dozvoljavaju razmjenu topline s okolinom (toplinski dobro izolirani) ali dozvoljavaju razmjenu rada

$$\Delta U = Q + W$$

$$Q = 0$$

$$\Delta U = W$$

$$dU = \delta W$$

Pretpostavka:idealni plin; reverzibilna ekspanzija
(vanjski i unutarnji tlak su jednaki)

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

$=0$ $\quad C_V$

$$C_V dT = -pdV$$

$$p = \frac{nRT}{V}$$

$$C_V dT = -nRT\frac{dV}{V}$$

$$C_V \frac{dT}{T} = -nR\frac{dV}{V}$$

$$\frac{dT}{T} = -\frac{nR}{C_V}\frac{dV}{V}$$

$C_{V,m}$

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_{V,m}}\frac{dV}{V} \qquad / \int$$

$$\int_{T_1}^{T_2} d\ln T = -\frac{R}{C_{V,m}} \int_{V_1}^{V_2} d\ln V$$

$$\ln\frac{T_2}{T_1} = -\frac{R}{C_{V,m}} \ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

$$\ln\frac{T_2}{T_1} = -\frac{(C_{p,m} - C_{V,m})}{C_{V,m}} \ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \gamma$$

Poissonov koeficijent

$$\ln\frac{T_2}{T_1} = (\gamma - 1)\ln\frac{V_1}{V_2}$$

Jednoatomni plinovi $\gamma = \dfrac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = 1{,}67$

Dvoatomni plinovi $\gamma = \dfrac{\frac{7}{2}R}{\frac{5}{2}R} = 1{,}40$

$$\ln\frac{T_2}{T_1} = (\gamma - 1)\ln\frac{V_1}{V_2}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{(\gamma-1)}$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} = T V^{\gamma-1} = konst.$$

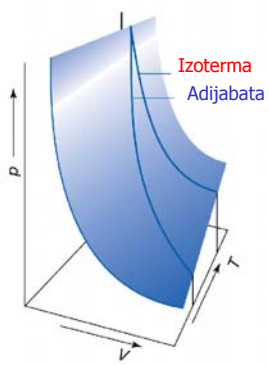
$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{(\gamma-1)}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{(\gamma-1)}$$

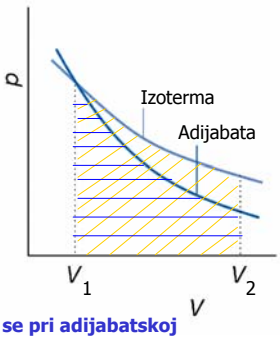
$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1}{V_2}\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{(\gamma-1)} = \frac{V_1^{\gamma}}{V_2^{\gamma}}$$

$$p_1 V_1^{\gamma} = p_2 V_2^{\gamma} = p V^{\gamma} = konst.$$



p V= konst.

$$p V^{\gamma} = konst.$$



Plin se pri adijabatskoj ekspanziji hladi a pri adijabatskoj kompresiji grije

$W_{adij.} < W_{izotermni}$

$$\delta W = -pdV$$

$$\delta W = -nRT\frac{dV}{V} \quad / \int$$

$$W_{adij} = -nR\int T\frac{dV}{V}$$

mijenja se pri adijabatskoj promjeni

$$TV^{\gamma-1} = konst.$$

$$\ln T + (\gamma-1)\ \ln V = \ln konst. \quad / dif.$$

$$\ln T + (\gamma-1)\ \ln V = \ln konst. \quad / dif.$$

$$\frac{dT}{T} + (\gamma-1)\frac{dV}{V} = 0$$

$$\frac{dV}{V} = -\frac{1}{(\gamma-1)}\frac{dT}{T}$$

$$W_{adij} = -nR\int_{T_1}^{T_2} T\left(-\frac{1}{(\gamma-1)}\right)\frac{dT}{T}$$

$$W_{adij.} = \frac{nR}{(\gamma-1)}(T_2 - T_1) \qquad T_2 < T_1!!!$$

Za idealni plin!

$$\frac{n(C_{p,m} - C_{V,m})}{\left(\frac{c_{p,m}}{c_{V,m}} - 1\right)} = \frac{n(C_{p,m} - C_{V,m})}{\frac{C_{p,m} - C_{V,m}}{C_{V,m}}} = nC_{V,m} = C_V$$

$$W_{adij.} = C_V \Delta T$$

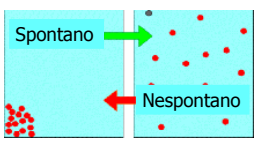
Spontani i nespontani procesi

Prvi zakon termodinamike ne govori o smjeru procesa niti o stanju ravnoteže.

Ne govori koji je proces spontan.

Spontani i nespontani procesi

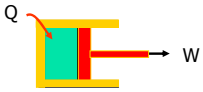
-Širenje plina difuzijom



-Prijelaz topline s toplijeg tijela na hladnije

-Korozija željeza

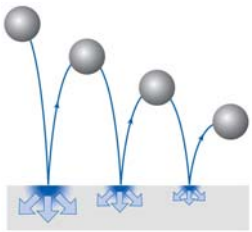
$$2Fe(s) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow Fe_2O_3$$



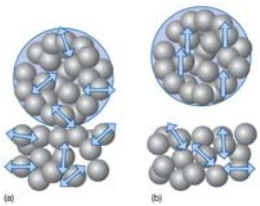
p_{int} >> p_{ext}→spontano pomicanje klipa
→ireverzibilna (nepovrativa) promjena

(mala promjena p_{ext} neće promijeniti smjer procesa)

Što određuje smjer spontanog procesa?



Pri svakom udaru lopte dio energije se "degradira" u termičko gibanje atoma tla



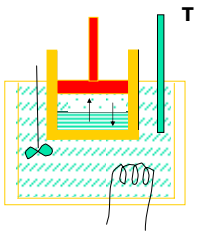
Lopta na toploj površini (toplinsko, neusmjereno gibanje atoma)

Da bi se lopta digla uvis nasumično gibanje atoma trebalo bi se promijeniti u koordinirano usmjereno gibanje

Vrlo mala vjerojatnost!

Spontani procesi praćeni su disperzijom energije u njezin neusmjereni -kaotični oblik-toplinsku energiju

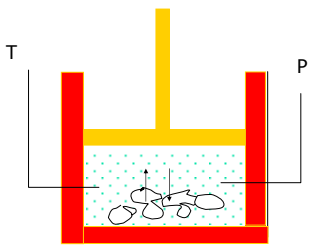
Stanje ravnoteže



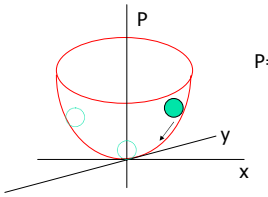
Dinamička ravnoteža

Isparavanje -kondenzacija

Promjenom **temperature/tlaka** -narušavamo ravnotežu ali se ona nakon nekog vremena ponovno uspostavlja



$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$



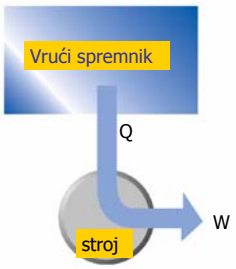
P=f(x,y)

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x dy$$

U ravnoteži: **dP=0**

Treba naći veličinu stanja koja će govoriti o smjeru procesa i o stanju ravnoteže (ΔH i ΔU o tome ne govore).

?Veličina stanja=f(T, p)

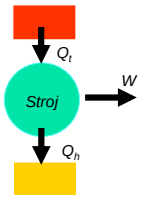


SVU TOPLINU NE MOŽEMO PRETVORITI U RAD

Proces se ne kosi s I. zakonom termodinamike

Toplinski strojevi

-2 spremnika: topliji i hladniji



Dio topline može se pretvoriti u rad a ostatak se predaje hladnijem spremniku

Dobiveni rad dostiže maksimalnu vrijednost ako su svi procesi koji posreduju pri pretvorbi topline u rad reverzibilni.



p_{int} ≈ili samo malo veći od p_{ext}

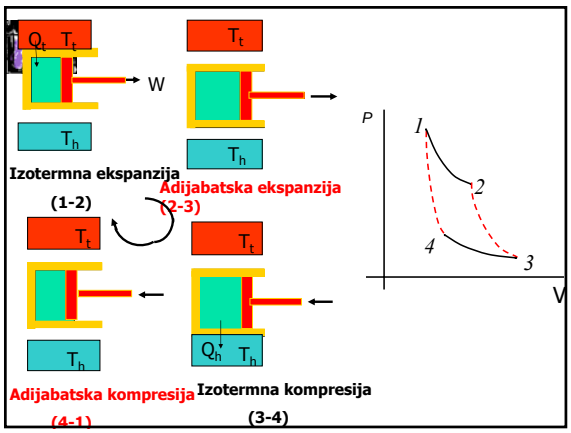
→beskonačno sporo pomicanje klipa → reverzibilna (povratna) promjena

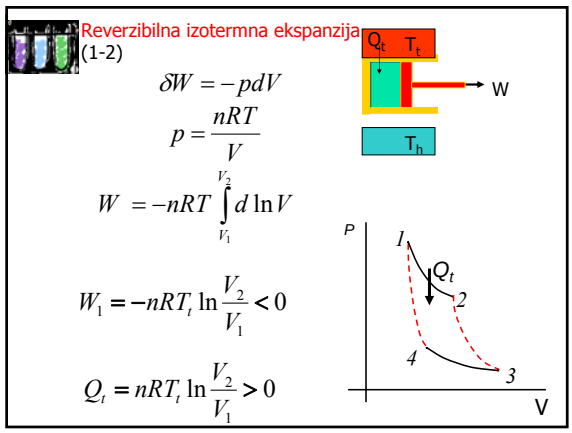
(malo povećanje p_{ext}→malo smanjenje volumena

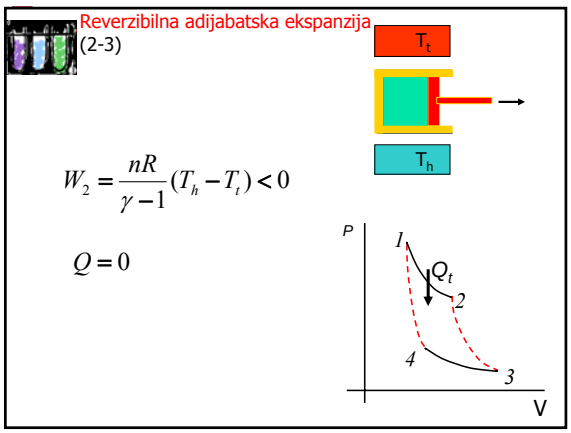
(pomicanje klipa u suprotnom smjeru)

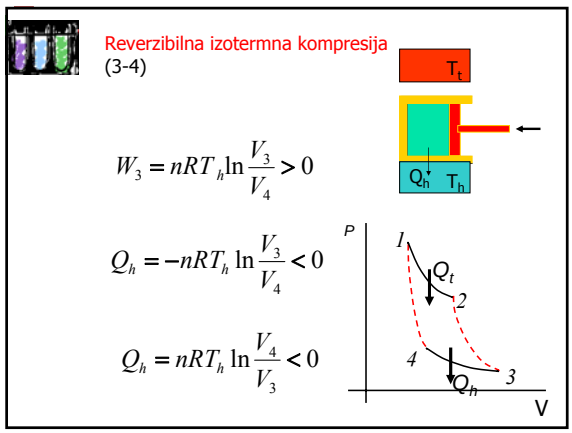
Relaciju između topline odvedene s toplijeg spremnika i dobivenog rada izvodimo preko Carnot-ovog kružnog procesa.

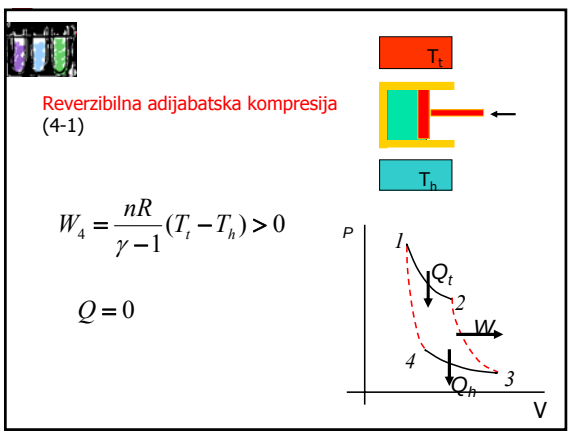


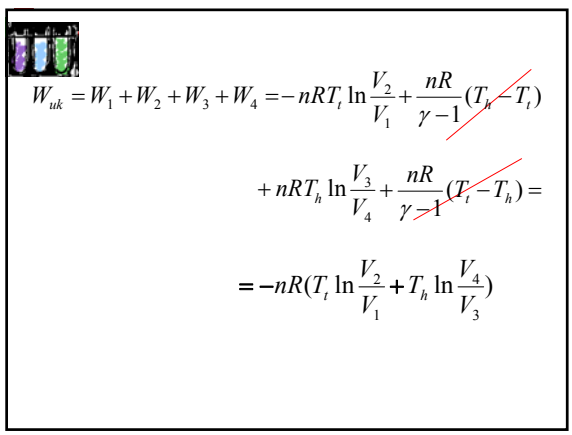

Q_t T_t
W
T_h
T_t
T_h
Izotermna ekspanzija
(1-2)
Adijabatska ekspanzija
(2-3)
T_t
T_t
T_h
Q_h T_h
Adijabatska kompresija
(4-1)
Izotermna kompresija
(3-4)
P
1
2
3
4
V

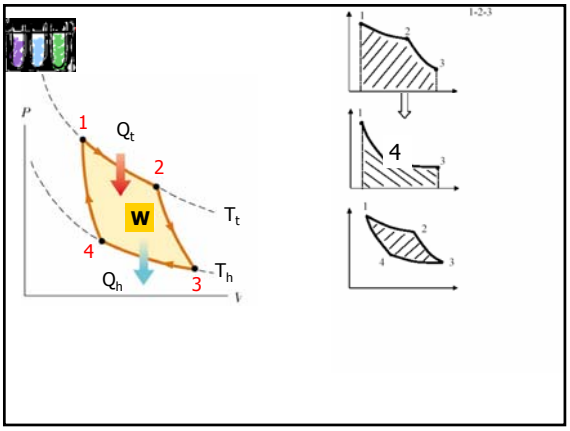

Reverzibilna izotermna ekspanzija
(1-2)
$\delta W = -pdV$
$p = \frac{nRT}{V}$
$W = -nRT \int_{V_1}^{V_2} d\ln V$
$W_1 = -nRT_t \ln \frac{V_2}{V_1} < 0$
$Q_t = nRT_t \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$
Q_t T_t
W
T_h
P
1
Q_t
2
4
3
V


Reverzibilna adijabatska ekspanzija
(2-3)
$W_2 = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_h - T_t) < 0$
$Q = 0$
T_t
T_h
P
1
Q_t
2
4
3
V


Reverzibilna izotermna kompresija
(3-4)
$W_3 = nRT_h \ln \frac{V_3}{V_4} > 0$
$Q_h = -nRT_h \ln \frac{V_3}{V_4} < 0$
$Q_h = nRT_h \ln \frac{V_4}{V_3} < 0$
T_t
Q_h T_h
P
1
Q_t
2
4
3
Q_h
V


Reverzibilna adijabatska kompresija
(4-1)
$W_4 = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_t - T_h) > 0$
$Q = 0$
T_t
T_h
P
1
Q_t
2
W
4
3
Q_h
V


$W_{uk} = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = -nRT_t \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{nR}{\gamma - 1}(T_h - T_t)$
$+ nRT_h \ln \frac{V_3}{V_4} + \frac{nR}{\gamma - 1}(T_t - T_h) =$
$= -nR(T_t \ln \frac{V_2}{V_1} + T_h \ln \frac{V_4}{V_3})$



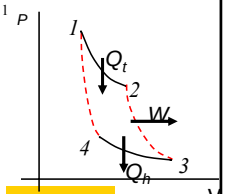
$$Q_{uk} = Q_t + Q_h = nRT_t \ln\frac{V_2}{V_1} + nRT_h \ln\frac{V_4}{V_3} =$$

$$= nR(T_t \ln\frac{V_2}{V_1} + T_h \ln\frac{V_4}{V_3})$$

Korisni efekt Carnot-ovog stroja

$$\eta = \frac{|W_{uk}|}{Q_t} = \frac{nR(T_t \ln\frac{V_2}{V_1} + T_h \ln\frac{V_4}{V_3})}{nRT_t \ln\frac{V_2}{V_1}}$$

Adijabatske promjene:



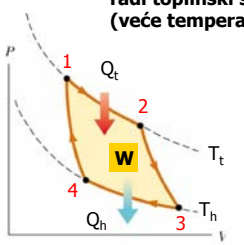
Faza 2 CKP: $T_t V_2^{\gamma-1} = T_h V_3^{\gamma-1}$

Faza 4 CKP $T_t V_1^{\gamma-1} = T_h V_4^{\gamma-1}$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

$$\eta = \frac{|W_{uk}|}{Q_t} = \frac{T_t \ln\frac{V_2}{V_1} - T_h \ln\frac{V_2}{V_1}}{T_t \ln\frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_t - T_h}{T_t}$$

I Bilanca pretvorbe topline u rad biti će pozitivna ako su temperature između kojih radi toplinski stroj različite.
(veće temperaturne razlike→veći rad)



II Toplinski stroj može stalno davati radnju ako se ciklus stalno ponavlja

III Maksimalni korisni efekt (η= 1) je kad je temperatura T_h =0K (temperatura apsolutne nule)

IV Pri svakoj pretvorbi topline u rad ne može se sva toplina pretvoriti u rad već jedan dio topline prelazi na nižu temperaturu (degradira se).
(Neka određena količina topline na višoj temperaturi je sa stanovišta iskorištenja u obliku rada vrednija nego ista količina topline na nižoj temperaturi).

$$W_{uk} = Q_t - Q_h$$

II ZAKON TERMODINAMIKE

W. Thomson (Lord KELVIN)

Kružnim procesom nemoguće je svu toplinu preuzetu iz toplinskog spremnika konstantne temperature pretvoriti u mehanički rad a da pritom ne dolazi do drugih promjena.

Clausius

Toplina ne može spontano prelaziti s hladnijeg na topliji spremnik.

Boltzmann:

Svaki proces u prirodi spontano teži iz stanja manje u stanje veće vjerojatnosti

Carnotov kružni proces $\eta = \frac{T_t - T_h}{T_t}$

? Neiskorišteni dio topline pri pretvorbi u rad

$$1-\eta = 1-\frac{T_t - T_h}{T_t} \equiv 1-\frac{Q_{uk}}{Q_t} = 1-\frac{Q_t + Q_h}{Q_t}$$

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

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

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

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

$$\Sigma \frac{Q_{rev}}{T} = 0$$

Suma reduciranih toplina jednaka je nuli kad su procesi reverzibilni

Za kružni proces s beskonačno mnogo faza:

$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$$

Entropija

grč. mijenjati se, smjerati

$$S = \frac{Q_{rev}}{T} \qquad \textbf{(JK}^{-1}\textbf{)}$$

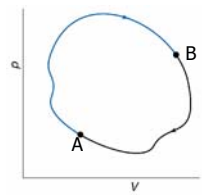
$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

$\oint dS = 0$ **Za reverzibilne kružne procese**

Entropija je funkcija stanja

Reverzibilni kružni proces



$$\oint dS = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_{rev}}{T} =$$

$$= \int_A^B dS + \int_B^A dS = S_B - S_A + S_A - S_B = 0$$

Ireverzibilni kružni proces

$$Q_t' + q = Q_t$$

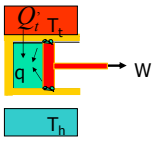
$$Q_t' < Q_t$$

$$\frac{Q_t'}{T_t} < \frac{Q_t}{T_t}$$

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

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

$$\frac{Q_t'}{T_t} + \frac{Q_h}{T_h} < 0$$

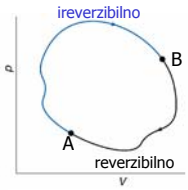


Brzi pomak klipa ⟶ trenje

(nekontrolirana pretvorba mehaničke energije u toplinsku)

Clausius-ov teorem

Clausius-ov teorem: Ako je bilo koji dio cikličkog procesa ireverzibilan tada je kružni integral negativan.





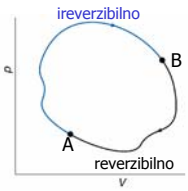
Rudolf Clausius (1822 – 1888)

German physicist who explicitly stated the first and second laws of thermodynamics.

Introduced the entities internal energy and entropy in 1868.

Clausius-ov teorem

Clausius-ov teorem: Ako je bilo koji dio cikličkog procesa ireverzibilan tada je kružni integral negativan.



$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q_{irev}}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_{rev}}{T} < 0$$

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{irev}}{T} + \int_B^A dS < 0$$

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{irev}}{T} + S_A - S_B < 0$$

$$S_B - S_A > \int_A^B \frac{\delta Q_{irev}}{T}$$

Pretpostavka:ireverzibilni kružni proces se događa u izoliranom sustavu

$$\delta Q = 0$$

$$S_B - S_A > 0$$

$$S_B > S_A$$

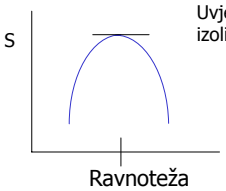
Pri ireverzibilnim procesima u izoliranom sustavu entropija raste

Entropija

Entropija je veličina koja govori o smjeru ireverzibilnog (spontanog) procesa.

Entropija raste dok ne nastupi stanje ravnoteže

Entropija ima maksimum u stanju ravnoteže



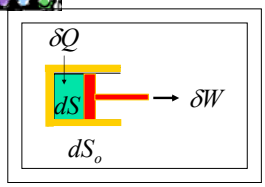
Uvjet ravnoteže u izoliranom sustavu: dS=0

Zatvoreni sustav koji se spontano približava stanju ravnoteže-dvije istovremene težnje:

-stanje minimalne energije

-stanje maksimalne entropije

J.Wilard Gibbs



Zatvoren sustav (cilindar s klipom) smješten u jedan veći izolirani sustav

Uvjet ravnoteže za izolirani sustav:

$$dS + dS_o = 0$$

Ukupna energija izoliranog sustava je konstantna pa je ukupna entropijska promjena jednaka nuli.

Za zatvoreni sustav vrijedi

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

$$dQ = dU + pdV$$

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$$dU = dH - pdV - Vdp$$

$$dQ = dH - pdV - Vdp + pdV$$

$$dQ = dH - Vdp$$

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

Promjena entropije u zatvorenom sustavu

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

Promjena entropije u izoliranom sustavu

$$dS - \frac{dH - Vdp}{T} = 0 \qquad /\cdot T$$

$$TdS - dH + Vdp = 0$$

p=konst., T=konst.

$$TdS - dH = 0$$

$$TdS - dH = 0$$

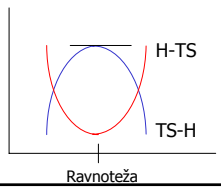
$$d(TS) - dH = 0$$

Razlika diferencijala jednaka je diferencijalu razlike

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

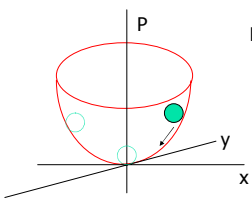
Uvjet ravnoteže u zatvorenom sustavu

Maksimum u stanju ravnoteže



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

Minimum u stanju ravnoteže



P=f(x,y)

$$G = H - TS$$

Gibbsova energija

$$dG = dH - TdS - SdT$$

p=konst., T=konst.

$$dG = dH - TdS$$

"termodinamički potencijal pri izotermno-izobarnim uvjetima"

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

"slobodna entalpija"

"maksimalni rad"

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

$$Q_t = W + Q_h$$

(Carnotov proces)

Iskoristivi dio energije

Maksimalni neekspanzijski rad

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + pdV + Vdp =$$

$$= \delta Q + \delta W + pdV + Vdp$$

$$dG = \delta Q + \delta W + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

p,T=konst

$$dG = \delta Q + \delta W + pdV - TdS$$

$$dG = \delta Q + \delta W + pdV + TdS$$

Reverzibilna promjena

$$\delta Q_{rev} = TdS$$

$$dG = TdS + \delta W_{rev} + pdV - TdS$$

$$\delta W_{rev} = -pdV + \delta W_{dodatni,rev}$$

ekspanzijski neekspanzijski

$$dG = -pdV + \delta W_{dodatni,rev} + pdV$$

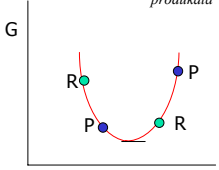
$$dG = \delta W_{dodatni,rev} = \delta W_{dodatni,\max}$$

$$\Delta G = \Delta W_{dodatni,\max}$$

Npr.električni rad koji mogu proizvesti gorivne ili elektrokemijske ćelije

$$CaCO_3 \leftrightarrow CaO + CO_2$$

$$\Delta G = \Sigma G_{produkata} - \Sigma G_{reaktanata}$$



$\Delta G < 0$ Reakcija spontano ide s lijeva na desno

$\Delta G > 0$ Reakcija spontano ide s desna na lijevo

$\Delta G = 0$ Stanje ravnoteže

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

ΔH	ΔS	Niske T	Visoke T
+	+	$\Delta G > 0$	$\Delta G < 0$
+	-	$\Delta G > 0$	$\Delta G > 0$
-	+	$\Delta G < 0$	$\Delta G < 0$
-	-	$\Delta G < 0$	$\Delta G > 0$

← Taljenje, isparavanje

Kristalizacija kondenzacija

Entropija

$$S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

(ponavljanje!!)

Promjena entropije od početnog (1) do konačnog stanja procesa (2) jednaka je

$$\Delta S = S_2 - S_1$$

bez obzira je li proces reverzibilan ili ireverzibilan.

Međutim, samo za reverzibilne procese

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Za ireverzibilne procese

$$\Delta S = S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q_{irev}}{T}$$

Entropija se "stvara (generira)" tijekom ireverzibilnog procesa

Do promjene entropije dolazi zbog prijenosa topline i ireverzibilnosti

Pri dovođenju topline sustavu entropija sustava raste

Pri odovođenju topline iz sustava entropija sustava se smanjuje

Ireverzibilnost-porast entropije

Promjena entropije idealnog plina pri izotermnoj ekspanziji

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{1}{T}\int_1^2 \delta Q_{rev}$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

$$\Delta U = 0$$

$$Q = -W$$

$$Q_{rev} = -W_{rev}$$

$$W_{rev} = -\int_{V_1}^{V_2} pdV = -nRT\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V} = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = -\frac{W_{rev}}{T} = \frac{nRT}{T}\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = nR\ln\frac{V_2}{V_1}$$

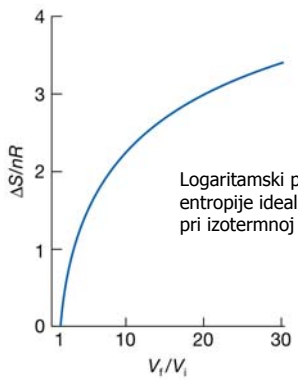
$$n = 1mol$$

$$V_2 = 2V_1$$

$$\Delta S = 1mol \cdot 8{,}314 Jmol^{-1}K^{-1} \cdot \ln 2 = +5{,}76 JK^{-1}$$

$$p_1V_1 = p_2V_2$$

$$\Delta S = nR\ln\frac{p_1}{p_2}$$



Logaritamski porast entropije idealnog plina pri izotermnoj ekspanziji

Ako se ista količina topline prenosi na sustav s višom i nižom temperaturom promjena entropije bit će veća za sustav s nižom temperaturom.

Promjena entropije je obrnuto proporcionalna temperaturi na kojoj se prijenos događa.

IZRAČUNAVANJE ΔS

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

p=konst., T=konst.

(isparavanje,kondenzacija, taljenje, sublimacija)

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

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

Promjena entropije pri faznim prijelazima

$$H_2O(l) \Leftrightarrow H_2O(g)$$

$$\Delta H_{isp}{}^{\theta}(373{,}15) = 40670 Jmol^{-1}$$

$$\Delta S_{isp} = \frac{\Delta H_{isp}}{T_V} = \frac{40670 Jmol^{-1}}{373{,}15 K} \approx 109 Jmol^{-1}K^{-1}$$

Isparavanje: povećanje "nereda" u sustavu (ΔS>0)

T≠konst, p=konst.

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

$$H = f(T)$$

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

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

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) d\ln T$$

T≠konst, V=konst.

$$dS = C_V \frac{dT}{T} = C_V d\ln T$$

Za kemijsku reakciju

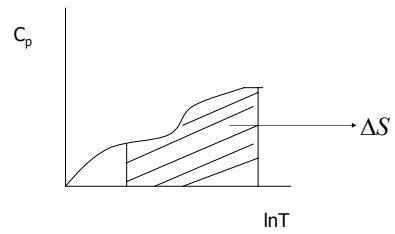
$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p d\ln T$$

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

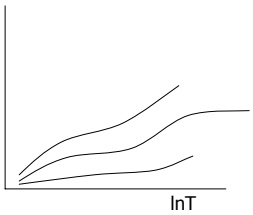
$$\Delta a = \sum_{produkti} \nu a - \sum_{reaktanti} \nu a$$

$$\Delta b =$$

$$\Delta c =$$







M. Planck

W.Nernst

Nernst-ov teorem:

Promjena entropije koja prati bilo koju fizikalnu ili kemijsku transformaciju približava se nuli kako se temperatura približava 0 K ako su sve tvari koje pritom sudjeluju savršeno uređene (perfektni kristali)

$$T \to 0 \qquad C_p \to 0 \qquad S \to 0$$



Pri temperaturi T=0 K sva energija toplinskog gibanja je "zamrznuta"

Dogovorno:

Vrijednost entropija elemenata u njihovom savršeno kristalnom obliku pri T=0 K jednaka je nuli

Svi savršeno kristalni spojevi imaju S=0 pri T= 0 K

(entropija formiranja spojeva=0)

TREĆI ZAKON TERMODINAMIKE

Entropija svih savršeno kristalnih tvari jednaka je nuli pri T=0.



TREĆI ZAKON TERMODINAMIKE

daje mogućnost izračunavanja APSOLUTNE VRIJEDNOSTI ENTROPIJE (kod bilo koje temperature-ako znamo ovisnost $C_p=f(T)$)

$$S_2 = \int_o^{T_2} C_p(T) d\ln T$$



Toplinske kapacitete u blizini apsolutne nule je teško odrediti.

Debye-ova ekstrapolacija:

$$C_p = aT^3$$

(C_p se mjeri do što je moguće nižih temperatura, podaci se "fitiraju" na krivulju $C_p=a\,T^3$, određuje se a, i pretpostavlja da izraz $C_p=a\,T^3$ vrijedi do T=0K)

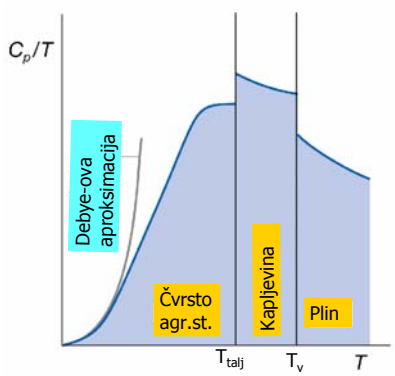


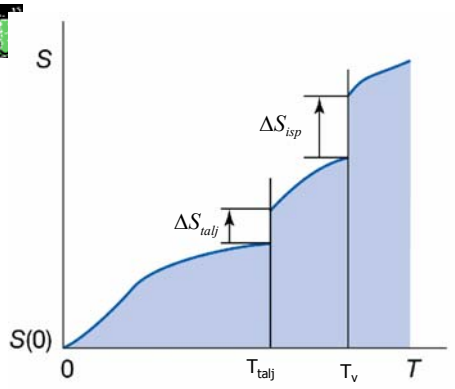
Pri izračunavanju APSOLUTNE VRIJEDNOSTI ENTROPIJE kod određene temperature moraju se uzeti u obzir i entropije faznih prijelaza do kojih dolazi između T=0K i željene temperature.

Općenito, ako se tvar tali pri temperaturi T_{talj} i vrije pri temperaturi T_v entropija pri temperatuti T> T_v je:

$$S_T = \int_o^{T_{talj}} C_p(s) d\ln T + \frac{\Delta H_{talj}}{T_{talj}} + \int_{T_{talj}}^{T_V} C_p(l) d\ln T + \frac{\Delta H_{isp}}{T_V} + \int_{T_v}^{T} C_p(g) d\ln T$$







Primjer: Klormetan, CH_3Cl

Kolika je entropija S pri 298 K?

0 K do 175,44 K u čvrstom agregatnom stanju

175,44 K do 248,94 K -kapljevina

>248,94 K -plin

$$\Delta_{talj}H(175{,}44K) = 6430{,}81\ Jmol^{-1}$$

$$\Delta_{isp}H(248{,}94K) = 21535{,}05\ Jmol^{-1}$$

Doprinos ukupnoj entropiji	$\Delta S/Jmol^{-1}K^{-1}$
0 do 10 K , Debye-ova ekstrapolacija	0,314
Zagrijavanje od 10 K do 175,44 K	76,994
Taljenje, $\Delta S_{talj} = \Delta H_{talj}/T_{talj}$=6430,81/175,44	36,665
Zagrijavanje kapljevine od 175,44 K do 248,94 K	26,104
Isparavanje, $\Delta S_{isp} = \Delta H_{isp}/T_V$=21535,05/248,94	86,507
Zagrijavanje plina od 248,94 K do 298 K	6,987
Korekcija za odstupanje plina od idealnog ponašanja	0,498
$S_{298}/Jmol^{-1}K^{-1}$	234,069

Kada su tvari u njihovom standardnom stanju na temperaturi T ,standardna entropija se označava

$$S^{\theta}(T)$$

	$S_m^{\theta}(298)/Jmol^{-1}K^{-1}$
C, dijamant (s)	2,377
C, grafit (s)	5,740
S, rompski (s)	31,80
Fe (s)	27,28
Ag (s)	42,55
NaCl (s)	72,13
Hg (l)	76,02
H_2O (l)	69,92
CH_3OH(l)	126,78
C_2H_5OH(l)	160,68
C_6H_6(l)	173,30

	$S_m^{\theta}(298)/Jmol^{-1}K^{-1}$
CH_3Cl(g)	234,07
O_2(g)	205,138
H_2(g)	130,684
CO_2(g)	213,74
NH_3(g)	192,45
CH_4(g)	186,26
He (g)	126,15

Standardna reakcijska entropija

$S_r^\theta\ (T)$

$$\Delta_r S^\theta = \sum_{produkti} \nu S_m^\theta - \sum_{reaktanti} \nu S_m^\theta$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$$

$$\Delta_r S^\theta = S_m^\theta(H_2O, l) - \left[S_m^\theta(H_2, g) + \frac{1}{2} S_m^\theta(O_2, g) \right] =$$

	$S_m^\theta\ (298) / Jmol^{-1}K^{-1}$
C, dijamant (s)	2,38
C, grafit (s)	5,74
S, rompski (s)	31,80
Fe (s)	27,28
Ag (s)	42,55
NaCl (s)	72,13
Hg (l)	76,02
H_2O (l)	69,92
CH_3OH(l)	126,78
C_2H_5OH(l)	160,68
C_6H_6(l)	173,30

	$S_m^\theta\ (298) / Jmol^{-1}K^{-1}$
CH_3Cl(g)	234,07
O_2(g)	205,14
H_2(g)	130,68
CO_2(g)	213,74
NH_3(g)	192,45
CH_4(g)	186,26
He (g)	126,15

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$$

$$\Delta_r S^\theta = S_m^\theta(H_2O, l) - \left[S_m^\theta(H_2, g) + \frac{1}{2} S_m^\theta(O_2, g) \right] =$$

$$= 69,92 - \left[130,68 + \frac{1}{2} 205,14 \right] =$$

$$= -163,33\ Jmol^{-1}K^{-1}$$

Standardna entropija i entalpija reakcije mogu se kombinirati radi dobivanja

Standardne Gibbsove energije reakcije

$G_r^\theta\ (T)$

$$\Delta_r G^\theta = \Delta_r H^\theta - T\Delta_r S^\theta$$

Standardna Gibbsova energija reakcije

$G_r^{\theta}(T)$

Kombinacija standardne entropije i entalpije reakcije

$$\Delta_r G^{\theta} = \Delta_r H^{\theta} - T\Delta_r S^{\theta}$$

Standardna Gibbsova energija formiranja/stvaranja $\Delta_f G^{\theta}$

Prema konvenciji:

$\Delta_f G^{\theta}$ elemenata u referentnom stanju jednake su nuli

$$\Delta_r G^{\theta} = \sum_{produkti} \nu \Delta_f G^{\theta} - \sum_{reaktanti} \nu \Delta_f G^{\theta}$$

$$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$

$$\Delta_r G^{\theta}(298K) =$$

$$= \Delta_f G^{\theta}(CO_2, g) - \left[\Delta_f G^{\theta}(CO, g) + \frac{1}{2} \cdot \Delta_f G^{\theta}(O_2, g)\right] =$$

	$\Delta_f G^{\theta}(298)/kJmol^{-1}$
C, dijamant (s)	2,9
CH_4(g)	-50,7
CO_2(g)	-394,36
H_2O (l)	-237,1
NH_3(g)	-16,5
NaCl (s)	-384,1
CO(g)	-137,2
C_6H_6(l)	124,3

$$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$

$$\Delta_r G^{\theta}(298K) =$$

$$= \Delta_f G^{\theta}(CO_2, g) - \left[\Delta_f G^{\theta}(CO, g) + \frac{1}{2} \cdot \Delta_f G^{\theta}(O_2, g)\right] =$$

$$= -394,4 - \left[-137,2 + \frac{1}{2} \cdot 0\right] =$$

$$= -257,2 kJmol^{-1}$$

$$\Delta_r G^{\theta} = \sum_{produkti} \nu \Delta_f G^{\theta} - \sum_{reaktanti} \nu \Delta_f G^{\theta}$$

Kad nismo kod standardnih uvjeta moramo znati

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

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

Parcijalni diferencijalni kvocijenti

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

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

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

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

$$\delta W = -pdV$$

$$dU = TdS - pdV$$

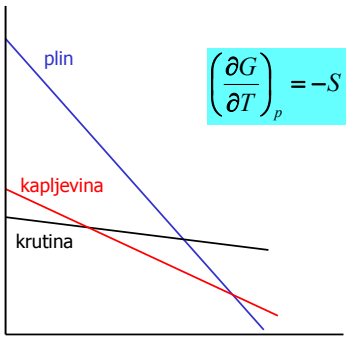
$$dG = \cancel{TdS} - \cancel{pdV} + \cancel{pdV} + Vdp - \cancel{TdS} - SdT$$

$$dG = Vdp - SdT$$

Zatvoreni sustav, koji ne vrši dodatni (neekspanzijski rad)

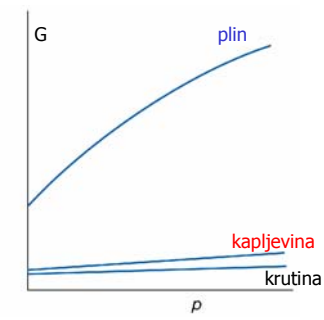
$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$



$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

$$S > 0 \rightarrow G \downarrow \; kad \quad T \uparrow \quad (p = konst.)$$



$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

$$V > 0 \rightarrow G \uparrow \; kad \quad p \uparrow \quad (T = konst.)$$

Ovisnost Gibbsove energije o temperaturi

T ≠ konst, p=konst

$$G = H - TS$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

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

GIBBS-HELMHOLTZOVA JEDNADŽBA

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

IV semestar:

Konstanta ravnoteže reakcije ovisi o G/T

$\Delta_r G^0/T = -RlnK$

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

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = \left[\frac{\partial (GT^{-1})}{\partial T}\right]_p = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \cdot \frac{1}{T} - \frac{G}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \cdot \frac{1}{T} - \frac{G}{T^2} = \frac{T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - G}{T^2} = \frac{\cancel{G} - H - \cancel{G}}{T^2}$$

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

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

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = \left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right]_p \cdot \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{dT} = \left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right] \cdot \left(-\frac{1}{T^2}\right)$$

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial(1/T)}\right]_p = H$$

Za promjene fizikalnih stanja ili kemijsku reakciju

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

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

$$\frac{\Delta G}{T} = \int \frac{-\Delta H}{T^2} \cdot dT + I_2$$

$$\Delta H(T) = \Delta a \cdot T + \frac{\Delta b}{2} \cdot T^2 - \Delta c \cdot T^{-1} + I_1$$

$$\frac{\Delta G}{T} = \int -\frac{(\Delta a \cdot T + \frac{\Delta b}{2} \cdot T^2 - \Delta c \cdot T^{-1} + I_1)}{T^2} \cdot dT + I_2$$

I_1 Kirchhoff-ov zakon ($\Delta H(298)$)

Uz poznavanje $\Delta G(298)$- izračunavanje I_2

Za određeni temperaturni interval:

$$\int_{T_1}^{T_2} d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = \left(\frac{\Delta G_2}{T_2}\right) - \left(\frac{\Delta G_1}{T_1}\right) =$$

$$= -\int_{T_1}^{T_2} \frac{(\Delta a \cdot T + \frac{\Delta b}{2} \cdot T^2 - \Delta c \cdot T^{-1})}{T^2} \cdot dT$$

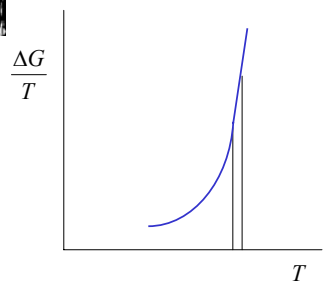
Za "uski" temperaturni interval ($\Delta T < 50$ K)

$$\left(\frac{\Delta G_2}{T_2}\right) - \left(\frac{\Delta G_1}{T_1}\right) = \Delta H\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$\frac{\Delta G}{T}$ *vs.* T

-tablice

-grafički prikazi



GIAUQUE FUNKCIJA, Φ

$$\Phi = \frac{G^{\theta}(T) - H^{\theta}(298)}{T}$$

$$\frac{G^{\theta}(T)}{T} = \Phi + \frac{H^{\theta}(298)}{T}$$

$$\frac{\Delta G_r^{\theta}(T)}{T} = \Delta_r\Phi + \frac{\Delta H_r^{\theta}(298)}{T}$$

$\Delta_r\Phi$: tablice

$\frac{\Delta H_r^{\theta}(298)}{T}$: iz standardnih entalpija formiranja spoja

Ovisnost Gibbsove energije o tlaku

T=konst, p≠konst

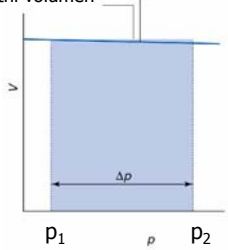
$$dG = Vdp - SdT$$

$$dG = Vdp$$

1.Kondenzirane faze (krutine i kapljevine)

Pretpostavljeni konstantni volumen

Stvarni volumen



$$dG = Vdp$$

1. Kondenzirane faze (krutine i kapljevine)

$$\int dG = V\int dp$$

$$\int_{G_{m,1}}^{G_{m,2}} dG_m = V_m \int_{p_1}^{p_2} dp$$

$$G_{m,2} - G_{m,1} = \Delta G_m = V_m(p_2 - p_1) = V_m\Delta p$$

?ΔG_m ($H_2O(l)$)

pri porastu tlaka od 1,0 na 2,0 bara, pri 298 K

$$V_m = 18{,}0 cm^3 mol^{-1}$$

$$G_{m,2} - G_{m,1} = \Delta G_m = V_m \Delta p$$

$$\Delta G_m = 18{,}0 \cdot 10^{-6} m^3 mol^{-1} \cdot 1 \cdot 10^5 Pa =$$

$$= \boxed{+1{,}8 Jmol^{-1}}$$

?ΔG_m leda pri -10°C, gustoće 0,917gcm^{-3},

pri porastu tlaka od 1,0 na 2,0 bara

$$V_m = \frac{M}{\rho}$$

$$G_{m,2} - G_{m,1} = \Delta G_m = V_m \Delta p$$

$$\Delta G_m = \frac{18{,}0 \cdot g mol^{-1}}{0{,}917 g \cdot 10^6 m^{-3}} \cdot 1 \cdot 10^5 Pa =$$

$$= \boxed{+1{,}96 Jmol^{-1}}$$

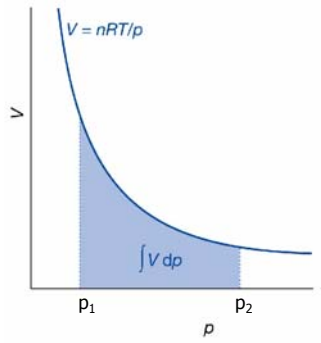
2.Plinovi

Volumen značajno ovisi o tlaku !

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = G_2 - G_1 = \Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V dp$$

2 a. Idealni plinovi

$$V = \frac{nRT}{p}$$



$$V = \frac{nRT}{p}$$

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = G_2 - G_1 = \Delta G = nRT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\boxed{\Delta G_m = RT \ln \frac{p_2}{p_1}}$$

p_2=10 p_1

T=298 K

$$\Delta G_m = 8{,}314 Jmol^{-1} K^{-1} \cdot 298 K \cdot 2{,}303 = 5704{,}82 Jmol^{-1}$$

?ΔG_m vodene pare (uz pretpostavku da se ponaša kao idealni plin)

pri porastu tlaka od 1,0 na 2,0 bara, pri 298 K

$$\Delta G_m = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\Delta G_m = 8{,}314 Jmol^{-1} K^{-1} \cdot 298 K \cdot \ln 2 =$$

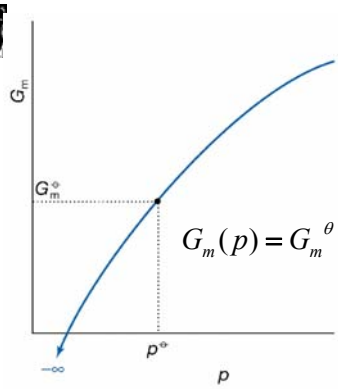
$$= \boxed{+1717 Jmol^{-1}}$$

$$p_1 = p^\theta$$

Standardni tlak: 10^5 Pa (1 bar)

$$G_1 = G^\theta$$

$$G_m(p) = G_m{}^\theta + RT \ln \frac{p}{p^\theta}$$



$$G_m(p) = G_m{}^\theta + RT \ln \frac{p}{p^\theta}$$

2b. Realni plinovi

G. N. Lewis-predlaže uvođenje"efektivnog" ili "korigiranog" tlaka

fugacitet

Fugacitivnost-(lat)-"tendencija da se pobjegne"

$$f = \gamma_f \cdot p$$

Koeficijent fugacitivnosti , tablice!

$$\gamma_f = \frac{f}{p} \neq 1$$ Realni plin

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

$$\ln \gamma_f = \int_0^p \frac{z-1}{p} dp$$

$$dG_m = RTd \ln f$$

$$G_{2,m} - G_{1,m} = \Delta G_m = RT \ln \frac{f_2}{f_1}$$

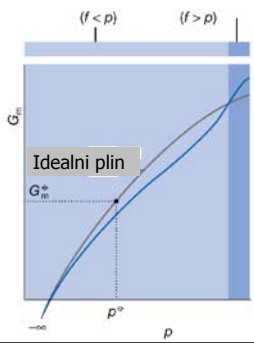
Dogovorno:

Početno (standardno)stanje -(referentni fugacitet)

STANJE IDEALNOG PLINA

$$G_m = G^\theta{}_m + RT \ln \frac{f}{p^\theta}$$

Dominiraju privlačne sile **Dominiraju odbojne sile**





SMJESE (MJEŠAVINE)

-sustavi koji se sastoje od najmanje dvije vrste tvari

Homogene-komponente smjese se potpuno miješaju u svim omjerima

(npr.smjese plinova)



Smjese kapljevina:

Potpuna (neograničena) mješljivost

(npr. voda/etanol)

Djelomična (ograničena) mješljivost

(npr. voda/benzen)

Nemješljivost

(npr. voda/živa)

Smjese u čvrstom agregatnom stanju

npr. legure (slitine)



MJEŠLJIVOST OVISI O KOMPONENTAMA SMJESE ALI I O TLAKU I TEMPERATURI

OTOPINE-sustavi u kojima je jedna tvar u velikom suvišku (npr.otapalo)

Sastav smjese izražavamo:

1. %
2. Množinskom (molarnom) koncentracijom
3. Molalitetom
4. Molarnim udjelom (razlomkom)

$$x_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i}$$



SVOJSTVA SMJESA

EKSTENZIVNA SVOJSTVA

-svojstva proporcionalna količini / množini tvari

m, V, U, H, S, G

INTENZIVNA SVOJSTVA

-specifična svojstva, ne ovise o količini tvari

gustoća, sve molarne veličine: M, Vm, Hm, Sm, Gm,

$$\rho = \frac{m}{V} \qquad V_m = \frac{V}{n} \qquad H_m = \frac{H}{n}$$



IDEALNE SMJESE

-ne dolazi do vidljivih fizikalno-kemijskih promjena

-između molekula ne dolazi do interakcija (međudjelovanja)

-između molekula postoje interakcije ali interakcije između različitih molekula jednake su interakcijama između istovrsnih molekula



IDEALNE SMJESE

-svako ekstenzivno svojstvo dobije se zbrajanjem doprinosa pojedinih čistih komponenata (aditivnost)

Npr. volumen smjese komponenata A, B, C...

$$V = V_A + V_B + V_C + \ldots = n_A \cdot V_{m,A} + n_B V_{m,B} + n_C \cdot V_{m,C} + \ldots$$

$$H = n_A \cdot H_{m,A} + n_B H_{m,B} + n_C \cdot H_{m,C} + \ldots$$

$U =$

$S =$

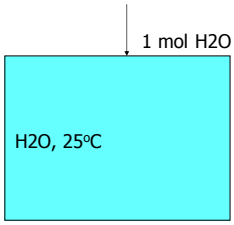
$G =$

NEIDEALNE SMJESE

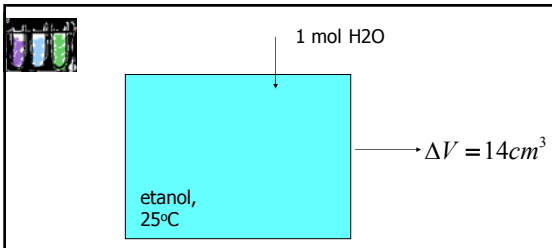
Npr. voda/H2SO4

1dm^3/ 1dm^3 $\Delta T \approx 10^o$ C

V=1,89 dm^3



$$V_m(H_2O) = 18cm^3mol^{-1}$$



$$\overline{V}_m = 14cm^3mol^{-1}$$

PARCIJALNI MOLARNI VOLUMEN
VODE U ETANOLU

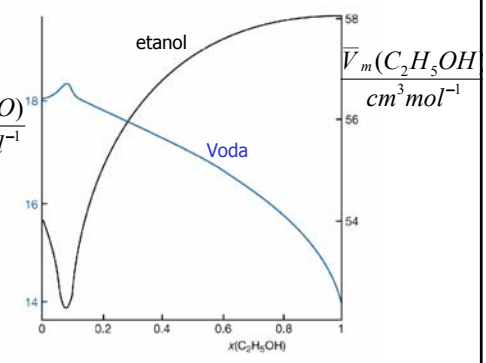
PARCIJALNI MOLARNI VOLUMEN komponente A u smjesi je promjena volumena po molu dodane komponente A velikom volumenu smjese

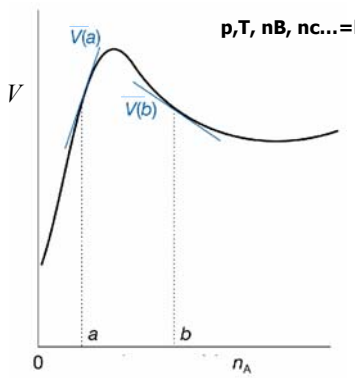
$$\overline{V}_{m,A} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{p,T,n_B,n_C\ldots}$$

Parcijalni molarni volumen komponenata u smjesi MIJENJA SE SA SASTAVOM SMJESE

(promjenom sastava mijenja se i "okoliš" svake vrste molekula –mijenjaju se i sile interakcije)

Rezultat:PROMJENA TERMODINAMIČKIH SVOJSTAVA SMJESE S PROMJENOM SASTAVA SMJESE





Kod neidealnih smjesa pri p i T =konst.:

$$V_{p,T} = f(n_A, n_B, n_C\ldots)$$

$$U_{p,T} = f(n_A, n_B, n_C\ldots)$$

$$H_{p,T} = f(n_A, n_B, n_C\ldots)$$

$$S_{p,T} = f(n_A, n_B, n_C\ldots)$$

$$G_{p,T} = f(n_A, n_B, n_C\ldots)$$

Kako opisati ovisnost o sastavu?

-preko totalnog diferencijala

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

$$dV_{p,T} = \bar{V}_{m,A}\, dn_A + \bar{V}_{m,B}\, dn_B + \bar{V}_{m,C}\, dn_C + \ldots$$

Ukupni volumen neidealne smjese

$$V_{p,T} = n_A \bar{V}_{m,A} + n_B \bar{V}_{m,B} + n_C \bar{V}_{m,C} + \ldots = \Sigma n_i \bar{V}_{m,i}$$

PARCIJALNA MOLARNA UNUTARNJA ENERGIJA

$$\bar{U}_{m,A} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_A}\right)_{p,T,n_B,n_C\ldots}$$

PARCIJALNA MOLARNA ENTALPIJA

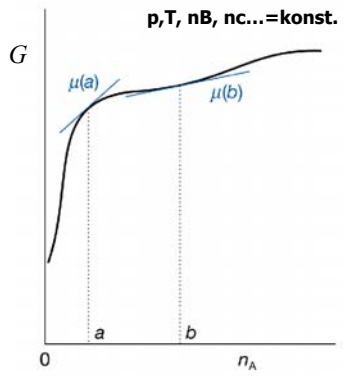
$$\bar{H}_{m,A} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_A}\right)_{p,T,n_B,n_C\ldots}$$

PARCIJALNA MOLARNA ENTROPIJA

$$\bar{S}_{m,A} = \left(\frac{\partial S}{\partial n_A}\right)_{p,T,n_B,n_C\ldots}$$

PARCIJALNA MOLARNA GIBBSOVA ENERGIJA ILI KEMIJSKI POTENCIJAL KOMPONENTE U SMJESI

$$\mu_A \equiv \bar{G}_{m,A} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{p,T,n_B,n_C\ldots}$$



Entalpija neidealne smjese pri p i T=konst.

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

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

$$G_{p,T} = n_A \bar{G}_{m,A} + n_B \bar{G}_{m,B} + n_C \bar{G}_{m,C} + \ldots = \Sigma n_i \bar{G}_{m,i}$$

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

Gibbsova energija smjese

$$G = f(p, T, n_A, n_B, n_C \ldots)$$

$$dG = Vdp - SdT$$

$$dG = Vdp - SdT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{p,T,n_B,n_C\ldots} dn_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{p,T,n_A,n_C\ldots} dn_B + \ldots$$

$$dG = Vdp - SdT + \Sigma \mu_i dn_i$$

p i T=konst.

$$dG_{p,T} = \Sigma \mu_i dn_i$$

$$G_{p,T} = \Sigma n_i \mu_i$$

Za dvokomponentni sustav

$$G_{p,T} = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

$$dG_{p,T} = n_A d\mu_A + \mu_A dn_A + n_B d\mu_B + \mu_B dn_B$$

$$dG_{p,T} = \Sigma \mu_i dn_i$$

$$\Sigma = 0$$

$$dG_{p,T} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$$

$$\Sigma n_i d\mu_i = 0$$

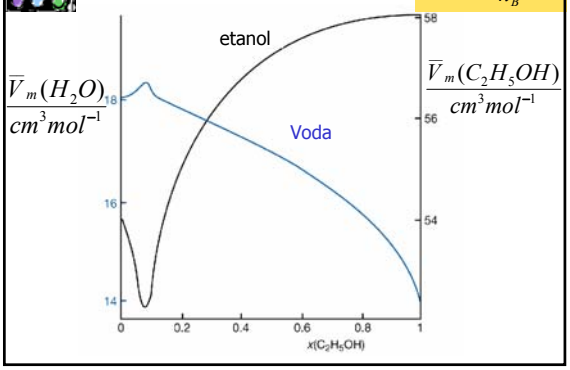
GIBBS-DUHEM-OVA JEDNADŽBA

$$d\mu_B = -\frac{n_A}{n_B} d\mu_A$$

KEMIJSKI POTENCIJAL JEDNE KOMPONENTE U SMJESI NE MIJENJA SE NEOVISNO OD KEMIJSKOG POTENCIJALA DRUGE KOMPONENTE

$$n_A dV_A + n_B dV_B = 0$$

$$dV_B = -\frac{n_A}{n_B} dV_A$$



Promjena Gibbsove energije jedne komponente u smjesi

$$d\overline{G}_{m,A} = \overline{V}_{m,A}\, dp - \overline{S}_{m,A}\, dT + \mu_A dn_A$$

$$\mu_A dn_A = RT d\ln a_A$$

AKTIVITET $a_A = x_A \cdot \gamma_{a,A}$

"efektivni" molni udjel

$$G_m = G_m{}^{\theta} + RT \ln \frac{p}{p^{\theta}} \qquad G_m = G^{\theta}{}_m + RT \ln \frac{f}{p^{\theta}}$$

$$\mu = \mu^{\theta} + RT \ln \frac{p}{p^{\theta}}$$

$$\mu_i = \mu_i{}^{\theta} + RT \ln \frac{p_i}{p^{\theta}} \qquad \mu_i = \mu_i{}^{\theta} + RT \ln \frac{f_i}{p^{\theta}}$$

$$\mu_A = \mu^{\theta}{}_A + RT \ln a_A$$

$$a_A = x_A \cdot \gamma_{a,A}$$

$$\mu_A = \mu^{\theta}{}_A + RT \ln a_A$$

$$d\mu_A = d\overline{G}_{m,A} = RT d\ln a_A$$

$$\left(d\overline{G}_{m,A}\right)_{p,T} = \mu_A dn_A$$

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

TEMELJNE JEDNADŽBE KEMIJSKE TERMODINAMIKE

$$dG = Vdp - SdT$$

$$dG = Vdp - SdT + \Sigma \mu_i dn_i$$

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

FAZNI PRIJELAZI I FAZNE RAVNOTEŽE U JEDNOKOMPONENTNIM SUSTAVIMA

FAZA-oblik materije koji je homogen s obzirom na kemijski sastav i fizikalno stanje

FAZNI PRIJELAZ-spontani prijelaz tvari iz jedne faze u drugu do kojeg dolazi pri karakterističnoj temperaturi na danom tlaku.

101325 Pa

Led je termodinamički stabilna faza vode ispod 0°C (273 K)

Kapljevita voda je termodinamički stabilna faza vode iznad 0°C

TEMPERATURA FAZNOG PRIJELAZA-temperatura pri kojoj su dvije faze u ravnoteži (Gibbsova energija je minimalna) na danom tlaku

Brzina prijelaza?

PRIJELAZI KOJI SU S TERMODINAMIČKOG GLEDIŠTA SPONTANI MOGU SE DOGAĐATI PRESPORO DA BI BILI ZNAČAJNI U PRAKSI.

U plinovima i kapljevinama pokretljivost molekula dozvoljava brzi fazni prijelaz

U krutinama mogu biti "zamrznute" termodinamički nestabilne faze-METASTABILNE FAZE

DIJAMANT je metastabilna faza ugljika pri normalnim uvjetima

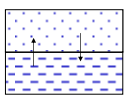
FAZNA RAVNOTEŽA-ravnotežno stanje koje se postiže pri faznim prijelazima neke tvari ili komponente

isparavanje-kondenzacija

taljenje-kristalizacija

sublimacija-depozicija

$$G = G' + G''$$



$$dG_{p,T} = \left(\frac{\partial G'}{\partial n'}\right)_{p,T} dn' + \left(\frac{\partial G''}{\partial n''}\right)_{p,T} dn''$$

$$-dn'' = dn'$$

$$dG = (\mu'' - \mu')dn''$$

Ravnoteža $dG = 0$

$$\mu'' - \mu' = 0$$

$$\mu'' = \mu'$$

Za jednokomponentni sustav:

$$G = n \cdot \mu$$

$$\mu = \frac{G}{n} = G_m$$

Za jednokomponentni sustav molarna Gibbsova energija i kemijski potencijal su sinonimi

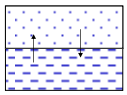
$$dG = (G_m^{//} - G_m^{/})dn^{//} = 0$$

$$G_m^{//} = G_m^{/}$$

$$dG_m^{//} = dG_m^{/}$$

$$dG_m^{//} = dG_m^{/}$$

$$dG_m^{/} = V_m^{/}dp - S_m^{/}dT$$



$$dG_m^{//} = V_m^{//}dp - S_m^{//}dT$$

$$V_m^{//}dp - S_m^{//}dT = V_m^{/}dp - S_m^{/}dT$$

$$(V_m^{//} - V_m^{/})dp = (S_m^{//} - S_m^{/})dT$$

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

$$\Delta G = 0$$

$$\Delta H = T\Delta S$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^{//} - S_m^{/}}{V_m^{//} - V_m^{/}} = \frac{\Delta S_{isp}}{\Delta V} = \frac{\Delta H_{isp}}{T \cdot \Delta V}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{prijelaza}}{T \cdot \Delta V}$$

CLAPEYRON-OVA JEDNADŽBA

-vrijedi za sve fazne ravnoteže u jednokomponentnim sustavima

FAZNI DIJAGRAM

-pokazuje područja tlaka i temperature na kojima su različite faze termodinamički stabilne



Krivulja taljenja

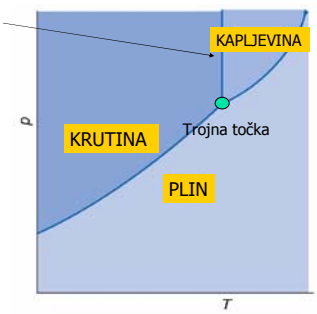
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{talj}}{T \cdot \Delta V_{talj}}$$

$$\Delta H_{talj} > 0$$

ΔV u pravilu > 0

↓ vrlo mala vrijednost

veliki nagib dp/dT



$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{talj}}{T \cdot \Delta V_{talj}} \quad / \int$$

$$\int_{p_1}^{p_2} dp = \frac{\Delta H_{talj}}{\Delta V_{talj}} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta H_{talj}}{\Delta V_{talj}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$p_2 \approx p_1 + \frac{\Delta H_{talj}}{\Delta V_{talj}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Približna jednadžba za krivulju taljenja u faznom dijagramu

Krivulja isparavanja

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{isp}}{T \cdot \Delta V}$$

$$\Delta H_{isp} > 0$$

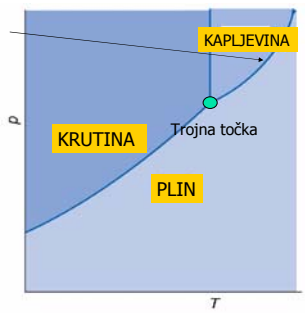
$$\Delta V > 0$$

↓

Velika vrijednost

↓

Nagib krivulje isparavanja je pozitivan ali manji u usporedbi s krivuljom taljenja

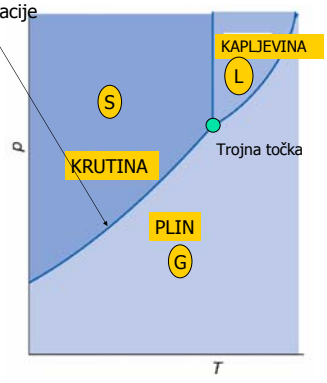


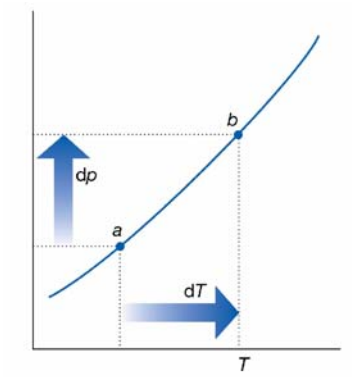
Krivulja sublimacije

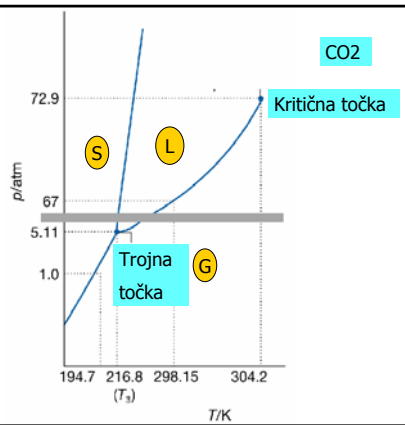
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{sub}}{T \cdot \Delta V}$$

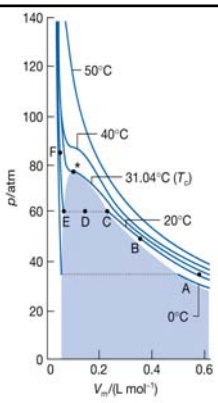
$$\Delta H_{sub} > \Delta H_{isp}$$

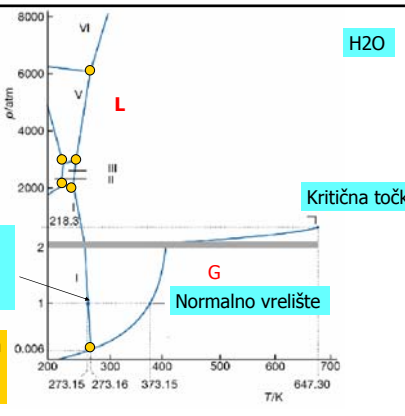
U blizini trojne točke nagib krivulje sublimacije je nešto veći od nagiba krivulje isparavanja











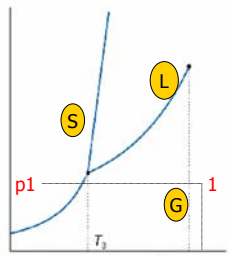
GIBBSOVO PRAVILO FAZA

-pomoćno pravilo za dobivanje broja parametara (varijabli/ stupnjeva slobode, S) koje trebamo navesti da bi sustav definirali

$$S = K + 2 - F$$

K-broj komponenata

F-broj faza

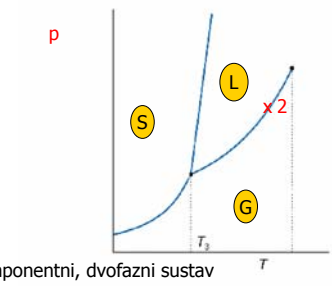


1. Jednokomponentni, jednofazni sustav T1

$$K = 1 \qquad F = 1$$

$$S = K + 2 - F = 1 + 2 - 1 = 2$$

Dvije varijable: p1 i T1

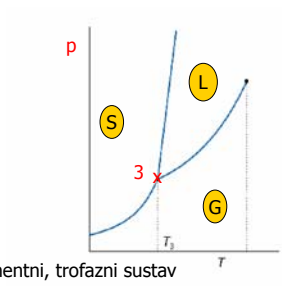


2. Jednokomponentni, dvofazni sustav

$$K = 1 \qquad F = 2$$

$$S = K + 2 - F = 1 + 2 - 2 = 1$$

Jedna varijabla: ili p ili T



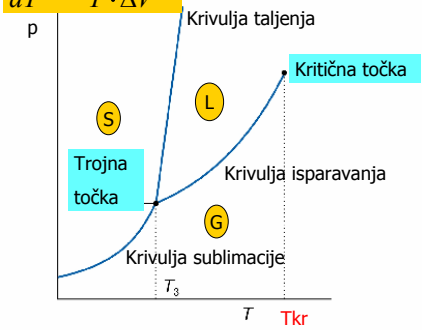
3. Jednokomponentni, trofazni sustav

$$K = 1 \qquad F = 3$$

$$S = K + 2 - F = 1 + 2 - 3 = 0$$

Trojna točka je karakteristična za svaku čistu tvar

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{prijelaza}}{T \cdot \Delta V}$$



$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{prijelaza}}{T \cdot \Delta V}$$

Pretpostavke Clausius-a:

kod isparavanja $V_m^{//} >> V_m^{/} \rightarrow V_m^{/}$ možemo zanemariti

$$V_m^{//} \approx \frac{RT}{p}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{isp}}{T \cdot V^{//}} = \frac{\Delta H_{isp}}{\frac{T \cdot RT}{p}} = \frac{p \cdot \Delta H_{isp}}{RT^2}$$

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

CLAUSIUS-CLAPEYRON-OVA JEDNADŽBA

Vrijedi i za sublimaciju

Ne vrijedi za taljenje!!!

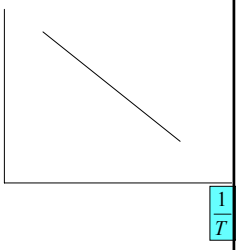
$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{isp}}{RT^2} \qquad /\cdot T^2$$

$$\frac{d\ln p}{\frac{dT}{T^2}} = \frac{\Delta H_{isp}}{R}$$

$$d\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{dT}{T^2}$$

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

$$\Delta H_{isp} > 0$$



Porastom temperature raste tlak para iznad kapljevine

$$d\ln p = -\frac{\Delta H_{isp}}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) \qquad /\cdot \int$$

$$\int_{p_1}^{p_2} d\ln p = -\int_{\frac{1}{T_1}}^{\frac{1}{T_2}} \frac{\Delta H_{isp}}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\Delta H_{isp} \approx konst.$$

$$\ln\frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{isp}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \frac{\Delta H_{isp}}{R} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}$$

Ako znamo entalpiju isparavanja i vrelište pri jednom tlaku (npr. za vodu: p1=101325 Pa, T1= 373,15 K)

možemo izračunati vrelište pri drugom tlaku

VRELIŠTE KAPLJEVINE-temperatura pri kojoj se tlak para kapljevine izjednačava s vanjskim tlakom

NORMALNO VRELIŠTE -temperatura pri kojoj tlak para kapljevine iznosi 101325 Pa

ΔH_{isp} ⟶ Termodinamičke tablice

TROUTON-ovo PRAVILO

$$\Delta S^{\theta}{}_{isp} \equiv \frac{\Delta H^{\theta}{}_{isp}}{T_V} \approx konst. \approx 85 Jmol^{-1}K^{-1}$$

88

TROUTON-ovo PRAVILO zakazuje kod kapljevina s jakim međumolekularnim silama (vodikove veze npr.)

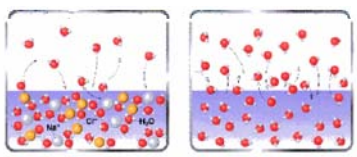
	$\Delta S^{\theta}{}_{isp}$ / $Jmol^{-1}K^{-1}$	θ_V / ^oC	$\Delta H^{\theta}{}_{isp}$ / $kJmol^{-1}$
benzen	87,2	80,1	30,8
CCl_4	85,8	76,7	30,0
cikloheksan	85,1	80,7	30,1
H_2S	87,9	-60,4	18,7
CH_4	73,2	-161,5	8,2
H_2O	109,1	100	40,7

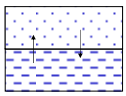
FAZNE RAVNOTEŽE

U DVOKOMPONENTNIM SUSTAVIMA

Npr.: razrijeđena dvokomponentna otopina (NaCl u vodi)

Ograničenje: SAMO OTAPALO ISPARAVA



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

Dinamička ravnoteža:

ISPARAVANJE-KONDENZACIJA

$$dG = 0$$

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

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

$$dG''_{m,A} = V''_{m,A}dp - S''_{m,A}dT$$

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

? Tlak para

$$T = konst. \qquad dT = 0$$

$$(V''_{m,A} - \bar{V}'_{m,A})dp = RTd\ln a_A$$

Pretpostavke Clausius-a:

$V_{m,A}{}'' >> \bar{V}_{m,A}{}' \rightarrow \bar{V}_{m,A}{}'$ možemo zanemariti

$$V_m{}'' \approx \frac{RT}{p}$$ (Pogreška:2-3%)

$$RT\frac{dp}{p} = RTd\ln a_A$$

$$d\ln p = d\ln a_A \qquad /\int$$

$$\int_{p_A^*}^{p_A} d\ln p = \int_{a_A=1}^{a_A} d\ln a_A$$

p^*- tlak pare čistog otapala

$$\ln\frac{p_A}{p_A^*} = \ln\frac{a_A}{1}$$

$$\frac{p_A}{p_A^*} = a_A$$

"korigirana koncentracija"

"efektivni molni udio"

$$a_A = x_A \cdot \gamma_{a,A}$$

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

$$x_A = 1 - x_B$$

Pretpostavka: IDEALNA OTOPINA

$$\gamma_{a,A} = 1 \qquad a_A = x_A = 1 - x_B$$

$$\frac{p_A}{p_A^*} = 1 - x_B$$

$$x_B = 1 - \frac{p_A}{p_A^*}$$

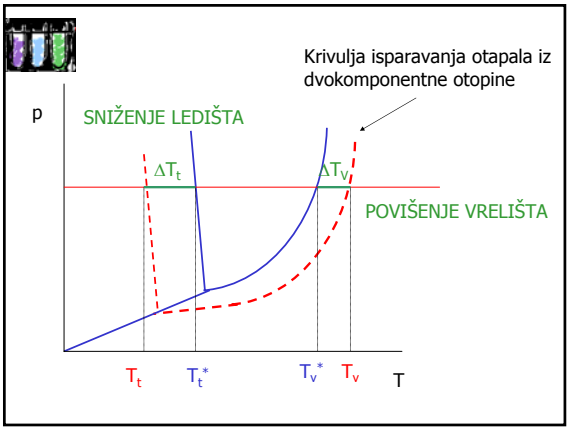
$$x_B = \frac{p_A^* - p_A}{p_A^*}$$

RAOULT-OV ZAKON, 1886.

$$p_A = x_A p_A^*$$

Tlak para iznad otopine manji je od tlaka para čistog otapala i ovisi o količini (broju čestica) otopljene tvari.

TLAK PARA je KOLIGATIVNO SVOJSTVO



? Povišenje vrelišta

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

$p = konst.$ $dp = 0$



$$(S''_{m,A} - \bar{S}'_{m,A})dT = -RTd\ln a_A$$

$$\bar{S}'_{m,A} \approx S'_{m,A}$$

$$(S''_{m,A} - \bar{S}'_{m,A}) \approx (S''_{m,A} - S'_{m,A}) = \Delta S_{isp} = \frac{\Delta H_{isp}}{T_V^*}$$

$$\frac{\Delta H_{isp}}{T_V^*}dT = -RTd\ln a_A$$

$$a_A \approx x_A = 1 - x_B$$

$$d\ln a_A = d\ln(1-x_B) \approx -dx_B$$

$$\ln(1-x_B) \approx -x_B - \frac{x_B^2}{2} - \frac{x_B^3}{3}\ldots \approx -x_B$$

$$\frac{\Delta H_{isp}}{T_V^*}dT = RTdx_B$$

$$dT = \frac{RT \cdot T_V^*}{\Delta H_{isp}}dx_B$$

$$T \approx T_V^*$$

$$dT = \frac{RT_V^{*2}}{\Delta H_{isp}}dx_B \qquad /\int$$

$$dT = \frac{RT_V^{*2}}{\Delta H_{isp}}dx_B \qquad /\int$$

$$\int_{T_V^*}^{T_V} dT = \frac{RT_V^{*2}}{\Delta H_{isp}} \int_{x_B=0}^{x_B} dx_B$$

$$T_V - T_V^* = \Delta T_V = \frac{RT_V^{*2}}{\Delta H_{isp}}x_B$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \cong \frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{\frac{m_A}{M_A}} = \frac{n_B M_A}{m_A} = b \cdot M_A$$

molalitet

$$\Delta T_V = \frac{RT_V^{*2}M_A}{\Delta H_{isp}} \cdot b = K' \cdot b$$

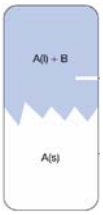
KOLIGATIVNO SVOJSTVO

EBULIOSKOPSKA KONSTANTA

KONSTANTA POVIŠENJA VRELIŠTA

Sniženje ledišta

$$T_t^* - T_t = \Delta T_t = \frac{RT_t^{*2} M_A}{\Delta H_{talj}} \cdot b = K^{//} \cdot b$$



KRIOSKOPSKA KONSTANTA

KOLIGATIVNO SVOJSTVO

	$K^{/}$ / $kgKmol^{-1}$	$K^{//}$ / $kgKmol^{-1}$
Voda	0,51	1,86
Etanol	1,20	
Metanol	0,83	
Benzen	2,53	5,12
Fenol	3,04	7,27
CH_3Cl	3,85	
Kamfor		40

TOPLJIVOST PLINOVA

Ravnoteža: kapljevina/plin

(Npr.: O_2 u vodi)

Topljivost plina (ravnotežna koncentracija plina u kapljevini)=f (vrsta plina i kapljevine, p, T)

N_2 i O_2 –bolje topljivi u etanolu nego u vodi
Acetilen-bolje topljiv u vodi od O_2

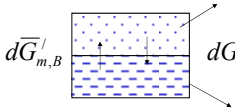
NH_3 , HCl, CO_2 ,H_2S...–vrlo topljivi u vodi
-topljivost vezana i za kemijsku reakciju

Plin	Topljivost (293 K)
Acetilen (etin)	0,117
Amonijak	52,9
Br_2	14,9
CO_2	0,169
CO	0,0028
Cl_2	0,729
Etan	0,0062
Etilen (eten)	0,0149
H_2	0,00016
H_2S	0,385
metan	0,0023
N_2	0,0019
O_2	0,0043
SO_2	11,28

g(plina) otopljenog u 100 g vode kad je tlak iznad otopine 101325 Pa.

Ograničenje: temperatura kapljevine << T_v

Jednokomponentni sustav –plin npr. O_2



Dvokomponentni sustav –npr. voda pri T<< T_v + otopljeni O_2

$$dG^{//}_{m,B} = d\overline{G}^{/}_{m,B}$$

$$dG^{//}_{m,B} = V^{//}_{m,B}dp - S^{//}_{m,B}dT$$

$$d\overline{G}^{/}_{m,B} = \overline{V}^{/}_{m,B}dp - \overline{S}^{/}_{m,B}dT + RTd\ln a_B$$

$$V^{//}_{m,B}dp - S^{//}_{m,B}dT = \overline{V}^{/}_{m,B}dp - \overline{S}^{/}_{m,B}dT + RTd\ln a_B$$

Pretpostavka: T=konst, dT=0

$$(V^{//}_{m,B} - \overline{V}^{/}_{m,B})dp = RTd\ln a_B$$

Pretpostavke Clausius-a:

$$V^{//}_{m,B} >> \overline{V}^{/}_{m,B}$$

$$V^{//}_{m,B} \approx \frac{RT}{p}$$

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

$$d \ln p_B = d \ln a_B$$

Pretpostavka: razrijeđena otopina

$$a_B \approx x_B$$

$$d \ln p_B = d \ln x_B$$

$$d \ln p_B - d \ln x_B = 0$$

$$d(\ln p_B - \ln x_B) = d \ln \frac{p_B}{x_B} = 0$$

$$\ln \frac{p_B}{x_B} = konst.$$

$$\frac{p_B}{x_B} = K_B$$

$$p_B = K_B \cdot x_B$$

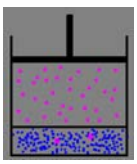
$$x_B = k \cdot p_B$$

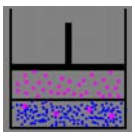
$$k = \frac{1}{K_B}$$

HENRY-EV ZAKON

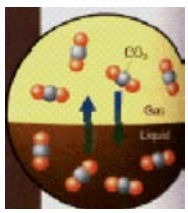
$$x_B = k \cdot p_B$$

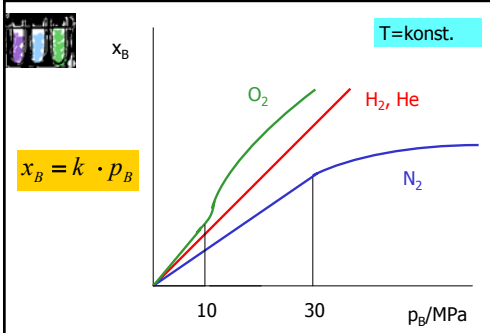
Molarni udio nekog plina u kapljevini proporcionalan je tlaku plina









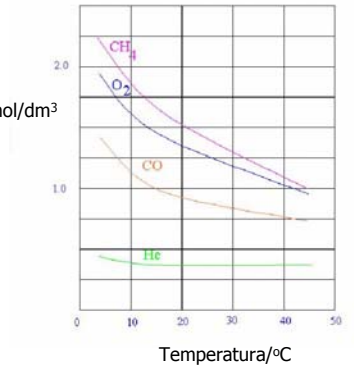


$$x_B = k \cdot p_B$$

Henryeve konstante (k ili K_B) za parove plin-kapljevina su tabelirane

	$\frac{K_B}{10MPa}, T = 298K$	
plin	voda	benzen
CH_4	4,19	0,0569
CO_2	0,167	0,0114
H_2	7,12	0,367
N_2	8,68	0,239
O_2	4,40	

Topljivost plinova u vodi kao funkcija temperature

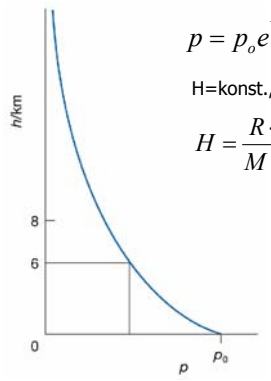


Porastom temperature topljivost plinova se smanjuje

↓

Otplinjavanje nafte npr.

Obrada industrijskih otpadnih voda



$$p = p_o e^{\frac{-h}{H}}$$

H=konst., ≈ 8 km

$$H = \frac{R \cdot T}{M \cdot g}$$

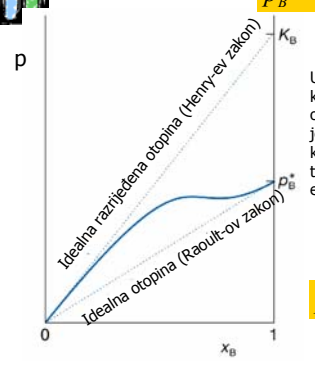
HENRY-ev ZAKON ne vrijedi za plinove koji reagiraju s kapljevinom

Smjese u kojima se otopljena tvar ponaša prema Henry-evu zakonu a otapalo prema Raoult-ovom zakonu – IDEALNE RAZRIJEĐENE OTOPINE

U IDEALNIM OTOPINAMA i otapalo i otopljena tvar ponašaju se prema RAOULT-OVOM ZAKONU

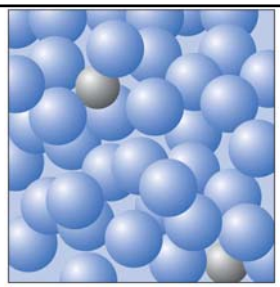
(kad su otapalo i otopljena tvar "slični")

$$p_B = K_B \cdot x_B$$



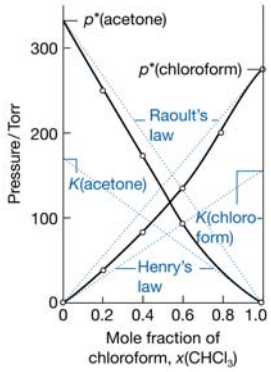
U realnim otopinama pri niskim koncentracijama tlak para otopljene tvari proporcionalan je molarnom razlomku ali konstanta proporcionalnosti nije tlak para čiste komponente već empirijska konstanta K_B

$$p_B = x_B p_B^*$$



U razrijeđenim otopinama, "okoliš" molekula otapala neznatno se razlikuje od "okoliša" u čistom otapalu.

Međutim, otopljena tvar je u potpuno različitom okolišu od onog kad je tvar u čistom stanju.



RAVNOTEŽA: KAPLJEVINA-PARA
DVOKOMPONENTNOG SUSTAVA
KAD ISPARAVAJU OBJE KOMPONENTE

Pretpostavka: komponente A i B se potpuno miješaju (npr. aceton +voda)

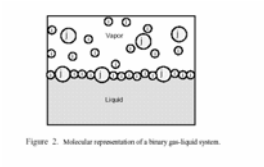


Figure 2. Molecular representation of a binary gas-liquid system.

Koliko varijabli moramo zadati da bi sustav bio definiran?

GIBBSOVO PRAVILO FAZA

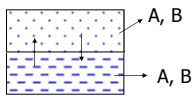
$S = K + 2 - F$

1. $T << T_v$ →dvokomponentni, jednofazni sustav

$S = 2 + 2 - 1 = 3$

p,T, x_A

2. Područje isparavanja →dvokomponentni, dvofazni sustav



$S = 2 + 2 - 2 = 2$

p, x_A, T=konst Dijagram tlaka pare

T, x_A p=konst. Dijagram vrenja

Kako se mijenja tlak para smjese ovisno o sastavu ako imamo dvije komponente s različitim tlakom para?

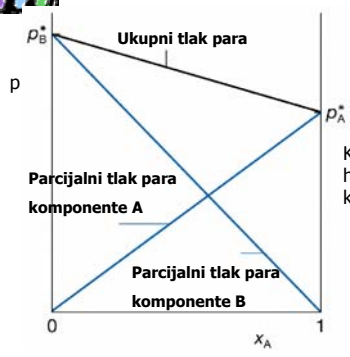
Pretpostavka: Idealna smjesa

(molekule sličnih svojstava)

Npr. klorbenzen-brombenzen

toluen-aceton

T=konst.



Komponenta B je hlapivija od komponente A

Parcijalni tlak para pojedine komponente (za idealnu smjesu dviju kapljevina koje isparavaju):

$$p_A = x_A^{/} \cdot p_A^*$$

$$p_B = x_B^{/} \cdot p_B^*$$

Ukupni tlak para:

$$p = p_A + p_B = x_A^{/} \cdot p_A^* + x_B^{/} \cdot p_B^*$$

$$x_A^{/} = (1 - x_B^{/})$$

$$p = (1 - x_B^{/}) p_A^* + x_B^{/} \cdot p_B^* = p_A^* - x_B^{/} \cdot p_A^* + x_B^{/} \cdot p_B^*$$

$$p = p_A^* + x_B^{/}(p_B^* - p_A^*)$$

SASTAV KAPLJEVINE I PARE U RAVNOTEŽI

Molarni udio pojedine komponente u pari (Dalton-ov zakon):

$$x_A^{//} = \frac{p_A}{p_A + p_B} = \frac{x_A^{/} \cdot p_A^*}{p_A + p_B}$$

$$x_B^{//} = \frac{p_B}{p_A + p_B} = \frac{x_B^{/} \cdot p_B^*}{p_A + p_B}$$

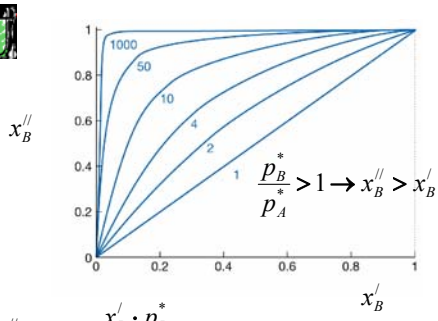
Omjer molarnih udjela komponenti u parnoj fazi:

$$\frac{x_A^{//}}{x_B^{//}} = \frac{x_A^{/}}{x_B^{/}} \cdot \frac{p_A^*}{p_B^*}$$

U slučaju:

$$p_A^* = p_B^*$$

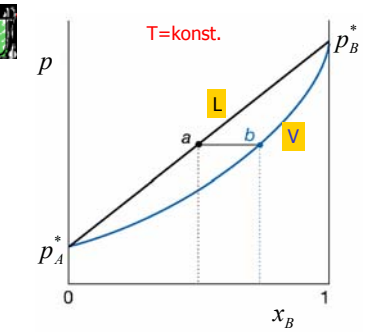
sastav parne faze bio bi jednak sastavu kapljevite faze



$$x_B^{//} = \frac{x_B^{/} \cdot p_B^*}{p_A^* + x_B^{/}(p_B^* - p_A^*)}$$

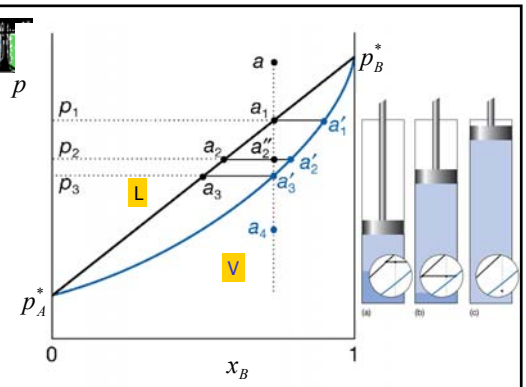
Ako A ne isparava:
$p_A^* = 0 \rightarrow x_{A''} = 0$ ($x_{B''} = 1$)

Para koja nastaje iznad kapljevine bogatija je hlapivijom komponentom- para i kapljevina su različitog sastava

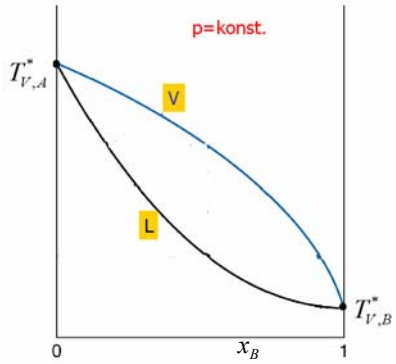


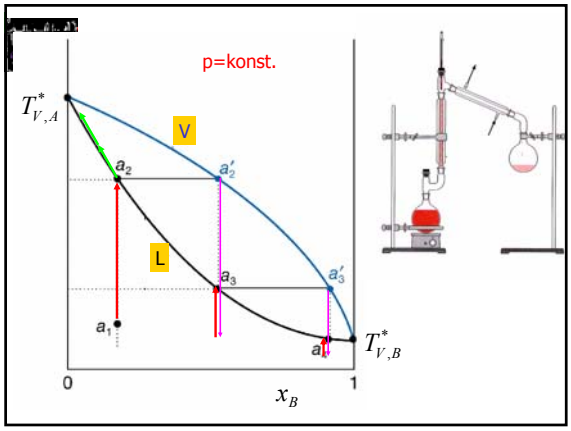
L-ovisnost tlaka pare o sastavu kapljevine

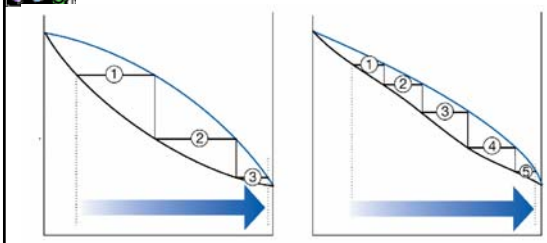
V-ovisnost tlaka pare o sastavu parne faze



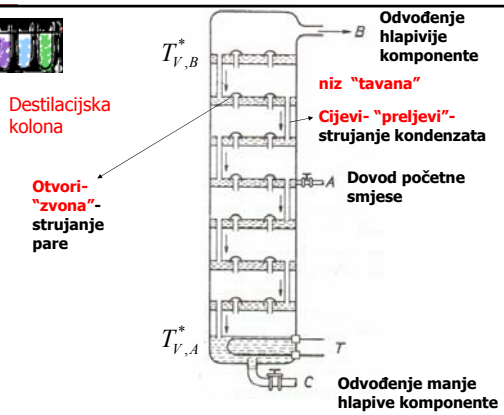
DIJAGRAM VRENJA

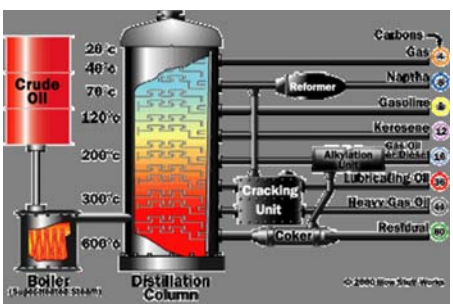






DIJAGRAM VRENJA POKAZUJE KOLIKO TREBA PROVESTI ODVOJENIH DESTILACIJA KAKO BI POSTIGLI ODREĐENI STUPANJ SEPARACIJE KOMPONENTA SMJESE





Kod rektifikacije nafte-na različitim tavanima – različiti produkti

Na svakom tavanu uspostavlja se ravnoteža između kapljevine i pare

Uvjet ravnoteže za svaki tavan (osim za najgornji i najdonji):

$$d\overline{G}^{//}_{m,A} = d\overline{G}^{/}_{m,A}$$

$$d\overline{G}^{//}_{m,A} = \overline{V}^{//}_{m,A}dp - \overline{S}^{//}_{m,A}dT + RTd\ln a^{//}_{A}$$

$$d\overline{G}^{/}_{m,A} = \overline{V}^{/}_{m,A}dp - \overline{S}^{/}_{m,A}dT + RTd\ln a^{/}_{A}$$

$$\overline{V}^{//}_{m,A}dp - \overline{S}^{//}_{m,A}dT + RTd\ln a^{//}_{A} = \overline{V}^{/}_{m,A}dp - \overline{S}^{/}_{m,A}dT + RTd\ln a^{/}_{A}$$

Pretpostavka: T=konst. , dT=0

→ Ovisnost tlaka para o sastavu

$$\overline{V}^{//}_{m,A}dp + RTd\ln a^{//}_A = \overline{V}^{/}_{m,A}dp + RTd\ln a^{/}_A$$

$$(\overline{V}^{//}_{m,A} - \overline{V}^{/}_{m,A})dp = RTd\ln\frac{a^{/}_A}{a^{//}_A}$$

Pretpostavke Clausius-a:

$$\overline{V}_{m,A}{}^{//} >> \overline{V}_{m,A}{}^{/} \rightarrow \overline{V}_{m,A}{}^{/}$$ možemo zanemariti

$$\overline{V}_m{}^{//} \approx \frac{RT}{p}$$

$$RT\frac{dp}{p} = RTd\ln\frac{a^{/}_A}{a^{//}_A}$$

$$d\ln p = d\ln\frac{a^{/}_A}{a^{//}_A} \qquad \int$$

$$\int_{p^*_A}^{p} d\ln p = \int_{\frac{a^{/}_A}{a^{//}_A}=1}^{\frac{a^{/}_A}{a^{//}_A}} d\ln\frac{a^{/}_A}{a^{//}_A}$$

$$\ln\frac{p}{p^*_A} = \ln\frac{a^{/}_A}{a^{//}_A}$$

$$p = \frac{a^{/}_A}{a^{//}_A}p^*_A$$

Pretpostavka: p=konst. , dp=0

↓ Ovisnost vrelišta o sastavu

$$(\overline{S}^{//}_{m,A} - \overline{S}^{/}_{m,A})dT = RTd\ln\frac{a^{//}_A}{a^{/}_A}$$

$$\Delta S_{isp} = \frac{\Delta H_{isp}}{T_V}$$

$$\frac{\Delta H_{isp}}{T_V}dT = RTd\ln\frac{a^{//}_A}{a^{/}_A}$$

$$T \approx T_V$$

$$dT = \frac{RT_V^2}{\Delta H_{isp}}d\ln\frac{a^{//}_A}{a^{/}_A}$$

$$\int_{T^*_{V,A}}^{T_V} dT = \frac{RT_V^2}{\Delta H_{isp}}\int_{\frac{a^{//}_A}{a^{/}_A}=1}^{\frac{a^{//}_A}{a^{/}_A}} d\ln\frac{a^{//}_A}{a^{/}_A}$$

$$(T_V - T^*_{V,A}) = \frac{RT_V^2}{\Delta H_{isp}}\ln\frac{a^{//}_A}{a^{/}_A}$$

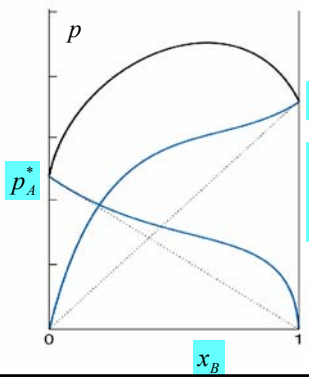
Poznavajući sastav kapljevite smjese i vrelište možemo izračunati sastav pare

Neidealne kapljevite smjese

-pokazuju POZITIVNO ili NEGATIVNO odstupanje tlaka para od RAOULTOV-OG ZAKONA

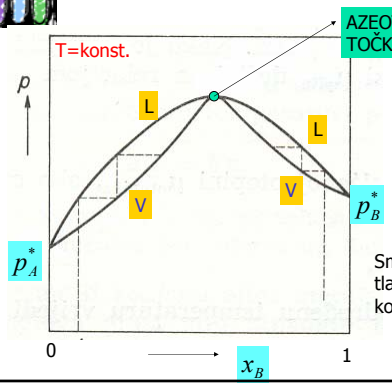
Kompleksniji dijagrami (tlaka pare i vrenja)

Pozitivno odstupanje od Raoult-ovog zakona



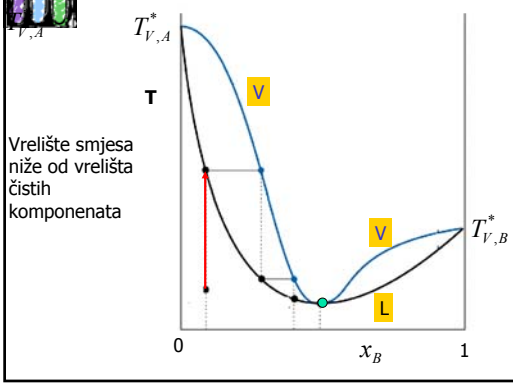
Privlačne sile između istovrsnih molekula su veće od privlačnih sila između raznovrsnih molekula.

DIJAGRAM TLAKA PARE SMJESA KOJE POKAZUJU POZITIVNO ODSTUPANJE OD RAOULT-OVOG ZAKONA



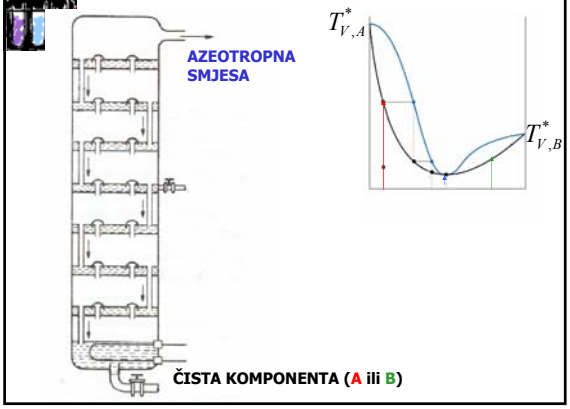
Smjese imaju viši tlak para od čistih komponenata

DIJAGRAMI VRENJA SMJESA KOJE POKAZUJU POZITIVNO ODSTUPANJE OD RAOULT-OVOG ZAKONA

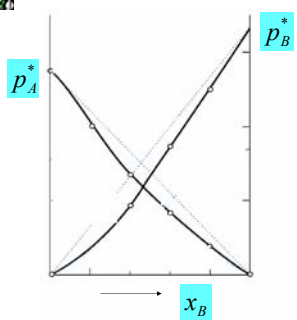


Vrelište smjesa niže od vrelišta čistih komponenata

Smjesa Vrelište čiste komp. (°C)	Azeotropni sastav	Vrelište azeotropne smjese (°C)
Etanol : voda 78,2 100	95,6% : 4,4%	78,17
Benzen : voda 80,1 100	91.1% : 8,9%	69,4
Etanol : benzen 78,2 80,1	32,4% : 67,6%	67,8
Fenol : voda 181,8 100	9,2% : 90,8%	99,5

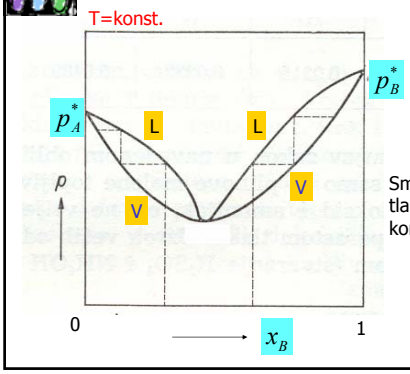


Negativno odstupanje od Raoult-ovog zakona



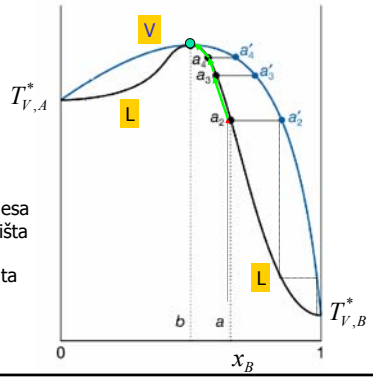
Privlačne sile između raznovrsnih molekula su veće od privlačnih sila između istovrsnih molekula.

DIJAGRAM TLAKA PARE SMJESA KOJE POKAZUJU NEGATIVNO ODSTUPANJE OD RAOULT-OVOG ZAKONA



Smjese imaju niži tlak para od čistih komponenata

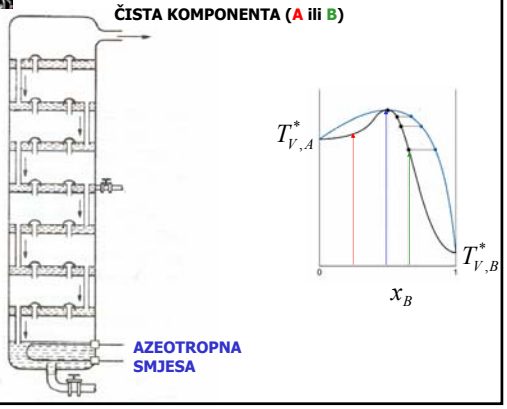
DIJAGRAMI VRENJA NEIDEALNIH SMJESA KOJE POKAZUJU NEGATIVNO ODSTUPANJE OD RAOULT-OVOG ZAKONA



Vrelište smjesa više od vrelišta čistih komponenata

Smjesa Vrelište čiste komp. (°C)	Azeotropni sastav	Vrelište azeotropne smjese (°C)
Aceton : kloroform 56,2 61,1	20,0% : 80,0%	64,7
HCl : voda -84,9 100 HCl (30-40%) 53	20,2% : 79,8%	108,6
Octena kis. : dioksan 117,9 101,5	77,0% : 23,0%	119,5

ČISTA KOMPONENTA (A ili B)

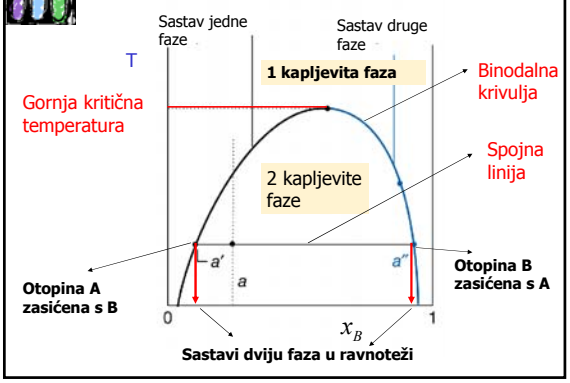


AZEOTROPNA SMJESA

FAZNI DIJAGRAMI: KAPLJEVINA-KAPLJEVINA

T-x dijagrami za sustave koji se sastoje od dvije djelomično mješljive kapljevine (ne miješaju se u svim omjerima pri svim temperaturama)

FAZNI DIJAGRAMI: KAPLJEVINA-KAPLJEVINA



Koegzistentne kapljevite faze (zasićene otopine jedne kapljevine u drugoj) nazivaju se konjugiranim otopinama

Gornja kritična temperatura-najviša temperatura pri kojoj dolazi do odvajanja faza

Pri temperaturama višim od gornje kritične temperature dvije komponente su potpuno mješljive

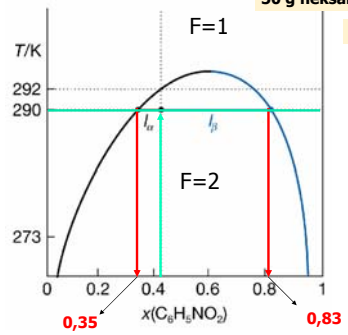
(termičko gibanje pri višim temperaturama homogenizira smjesu)

Sustav: **heksan-nitrobenzen**, p=101325 Pa

50 g heksana +50 g nitrobenzena

0,59 mol + 0,41 mol

T=290 K



Zakon poluge

z_B ukupni molni udio B u sustavu

x_B molni udio B u fazi α

y_B molni udio B u fazi β

n_α -količina faze α

n_β -količina faze β.

$n=n_\alpha + n_\beta$

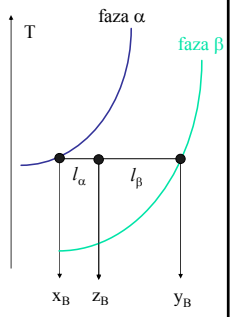
Ukupna količina B: nz_B

$nz_B = n_\alpha x_B + n_\beta y_B$

$nz_B = n_\alpha z_B + n_\beta z_B$

$n_\alpha(z_B-x_B) = n_\beta(y_B-z_B)$

$n_\alpha l_\alpha = n_\beta l_\beta$

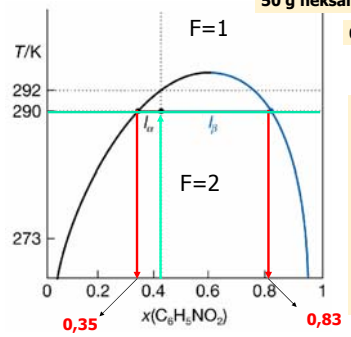


Sustav: **heksan-nitrobenzen**, p=101325 Pa

50 g heksana +50 g nitrobenzena

0,59 mol + 0,41 mol

T=290 K



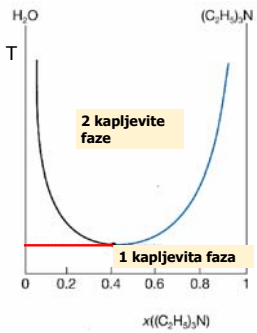
$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = \frac{l_\beta}{l_\alpha} = \frac{0,83-0,41}{0,41-0,35} = \frac{0,42}{0,06} = 7$$

Sustavi s donjom kritičnom temperaturom

Npr. sustav: trietilamin-voda

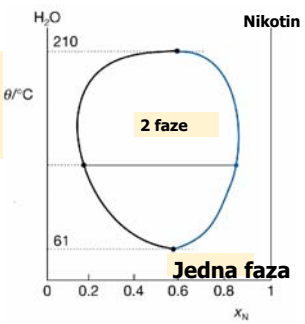
Pri temperaturama nižim od donje kritične temperature dvije komponente su potpuno mješljive jer formiraju slabi kompleks (koji se na višim temperaturama raspada)

Donja kritična temperatura



Sustavi s gornjom i donjom kritičnom temperaturom otapanja

Gornja kritična temperatura je viša od normalnog vrelišta vode- dijagram odgovara uzorku pod tlakom .



Destilacija djelimično mješljivih kapljevina

Pretpostavka: dvije kapljevine koje su djelomično mješljive i koje tvore azeotrop s minimalnim vrelištem

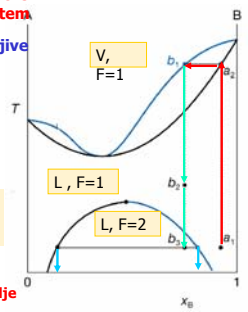
1.Dvije komponente postaju mješljive prije vrelišta

Destilacija smjese sastava a_1 vodi do pare sastava b_1.

***Para sastava b_1* kondenzira do mješljive -jednofazne otopine (b_2.)**

Ako se destilat ohladi do temperature koja odgovara točki b_3 dolazi do odvajanja u faze

Sastav dviju faza u ravnoteži određen je presjekom spojne linije i binodalne krivulje

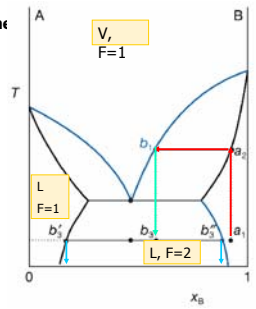


2.Do vrenja dolazi prije nego što dvije komponente postanu potpuno mješljive

Destilacija kapljevite jednofazne smjese sastava a_1 vodi do pare sastava b_1.

Para sastava b_1 kondenzira do dvofazne smjese

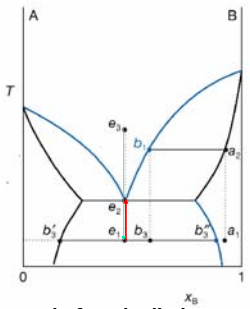
- Jedna faza ima sastav b_3'
- Druga faza ima sastav b_3''.



Sustav e_1
–dvije faze egzistiraju sve do vrelišta e_2.
(mijenja se njihov omjer)

Pri destilaciji konjugiranih otopina pri konstantnom tlaku-vrelište se ne mijenja (dokle god one koegzistiraju)

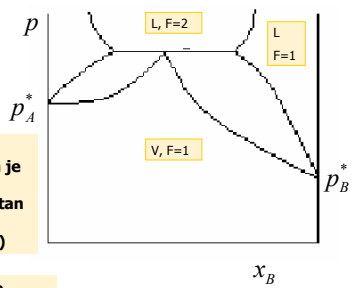
Para koja pritom izlazi ima konstantan sastav definiran točkom e_2



Kondenzacijom pare sastava e_3 **→dvofazna kapljevina**

T=konst.

Tlak pare iznad konjugiranih otopina je na određenoj temperaturi konstantan (ne ovisi o omjeru kapljevina u sustavu)



Tlak pare određen je sumom parcijalnih tlakova obiju zasićenih kapljevitih faza

Smjesu sastava x_B**=0,95 (**a_1**) zagrijavamo do vrenja i paru kondenziramo**

a_1**-jednofazno područje**

Vrelište:350 K (a_2**)**

Para sastava: x_B**=0,66 (**b_1**)**

Hlađenje destilata do 330 K npr.:

Kapljevina sastava: x_B**=0,87**

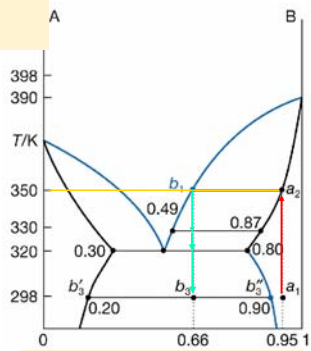
Para sastava: x_B**=0,49**

Hlađenje destilata do 320 K npr.:

3 faze:

para+2 kapljevite faze

sastava: x_B**=0,30 i** x_B**=0,80**



Pri 298 K npr.: 2 kapljevite faze sastava: x_B**=0,20 i** x_B**=0,90**

Nemješljive kapljevine

Ukupni tlak para:

$$p=p_A+p_B \approx p_A^*+p_B^*$$

Smjesa vrije na temperaturi nižoj od vrelišta čistih komponenata (vrenje započinje kad ukupni tlak para dostigne vanjski tlak (1 atm))

Destilacija tvari s visokim vrelištem

Destilacija s vodenom parom -sniženje vrelišta teško hlapivih tvari

OSNOVE FAZNIH RAVNOTEŽA TROKOMPONENTNIH SUSTAVA

4 varijable: p,T, x_A, x_B

$x_C=1- x_A - x_B$

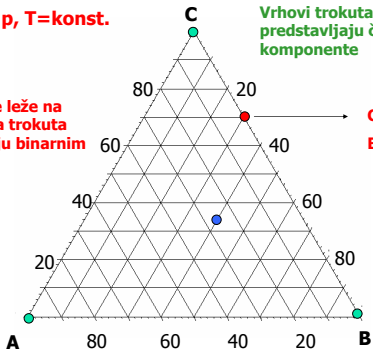
Grafički prikaz ??

Reduciramo broj varijabli:

dvije varijable npr. p i T držimo konstantnim

Sastav sustava (izražen masenim ili molarnim razlomcima svih triju komponenata) prikazuje se **istostraničnim trokutom**

p, T=konst.

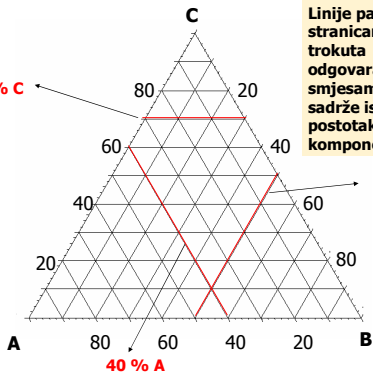


Vrhovi trokuta: A, B i C predstavljaju čiste komponente

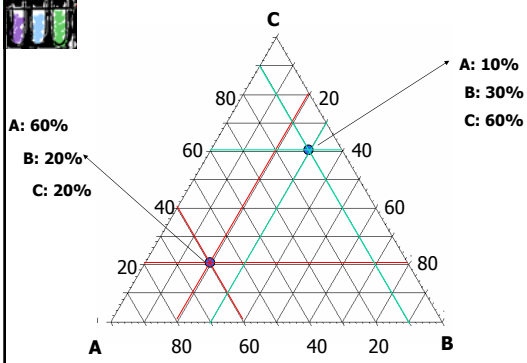
Točke koje leže na stranicama trokuta odgovaraju binarnim smjesama

C: 70 %
B: 30 %

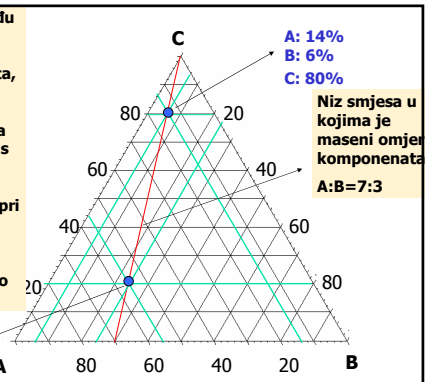
Svaka točka unutar trokuta odgovara ternarnom sustavu



Linije paralelne stranicama trokuta odgovaraju smjesama koje sadrže isti postotak jedne komponente



Spojnica između jednog vrha i suprotne stranice trokuta, nacrtana pod bilo kojim kutem, definira sastav smjesa s istim masenim omjerom dviju komponenata pri čemu se udio treće komponente mijenja od 0 do 100 %



Niz smjesa u kojima je maseni omjer komponenata

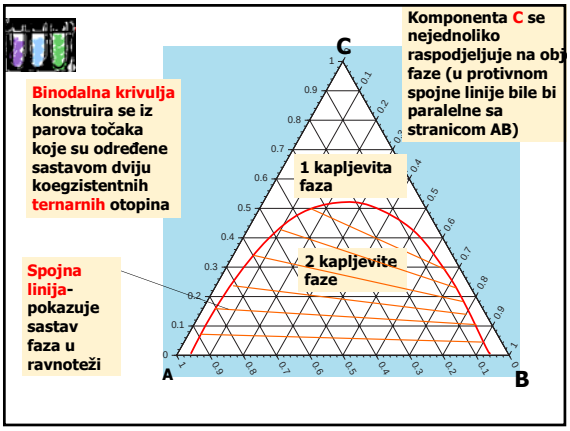
A:B=7:3

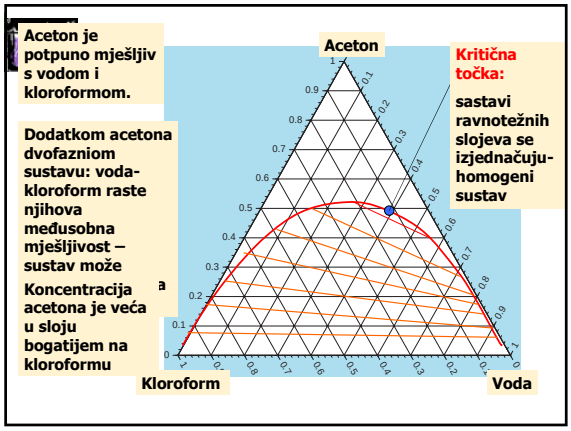
Trokomponentni sustav: 3 kapljevine

Pretpostavka:

2 para kapljevina se potpuno miješaju

3. par-ograničena topljivost (mješljivost)





Uvjet ravnoteže:

$$d\overline{G}^{I}_{m,A} = d\overline{G}^{II}_{m,A}$$

$$\overline{V}^{I}_{m,A}dp - \overline{S}^{I}_{m,A}dT + RTd\ln a^{I}_{A} = \overline{V}^{II}_{m,A}dp - \overline{S}^{II}_{m,A}dT + RTd\ln a^{II}_{A}$$

p= konst, dp=0

T= konst, dT=0

$$RTd\ln a^{I}_{A} = RTd\ln a^{II}_{A}$$

$$d\ln a^{I}_{A} = d\ln a^{II}_{A}$$

$$d\ln a^{I}_{A} - d\ln a^{II}_{A} = 0$$

$$d\ln\frac{a^{I}_{A}}{a^{II}_{A}} = 0$$

$$\ln\frac{a^{I}_{A}}{a^{II}_{A}} = konst.$$

NERNST-OV ZAKON RAZDJELJENJA

$$\frac{a^{I}_{A}}{a^{II}_{A}} = k'$$

Kvocijent aktiviteta u jednoj i i u drugoj fazi je konstantan

Za razrijeđene otopine:

$$\frac{c^{I}_{A}}{c^{II}_{A}} = k$$

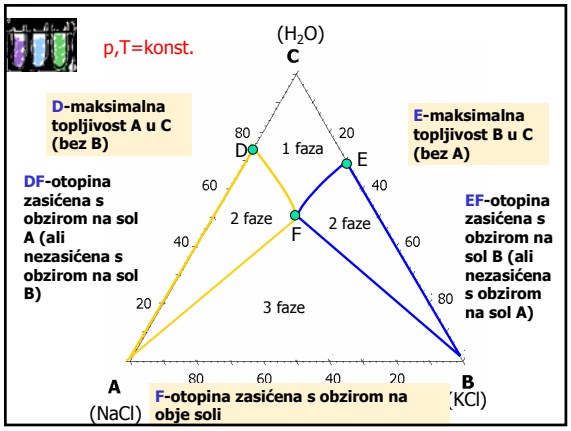
NERNST-OV ZAKON RAZDJELJENJA-teorijska osnova za proces ekstrakcije

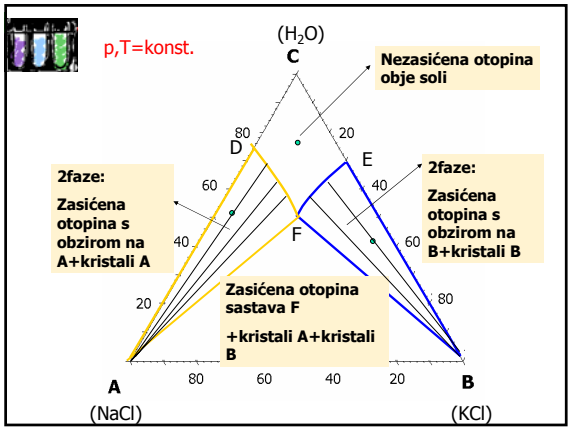
Npr. ekstrakcija joda iz vodene otopine kloroformom

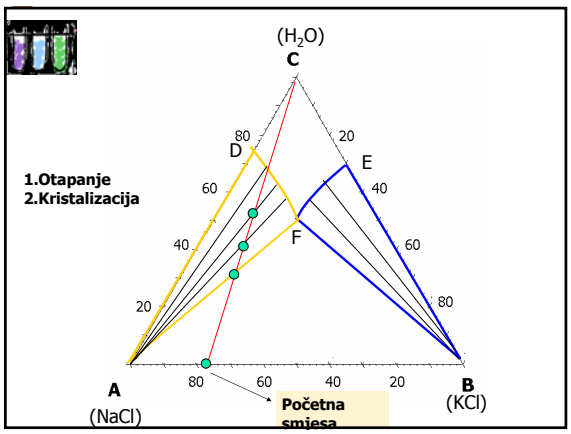
ekstrakcija octene kiseline iz kloroformne otopine vodom

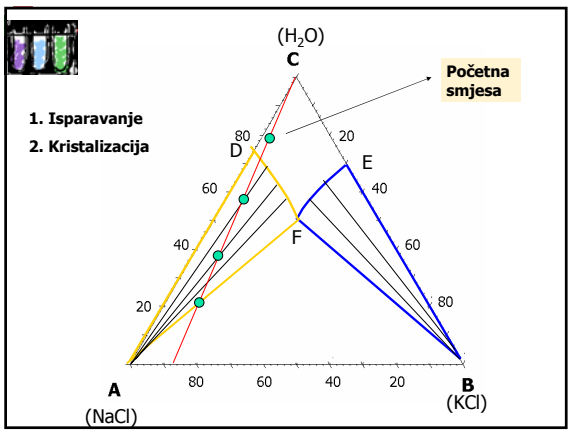
RAVNOTEŽA: KAPLJEVINA-KRUTINA

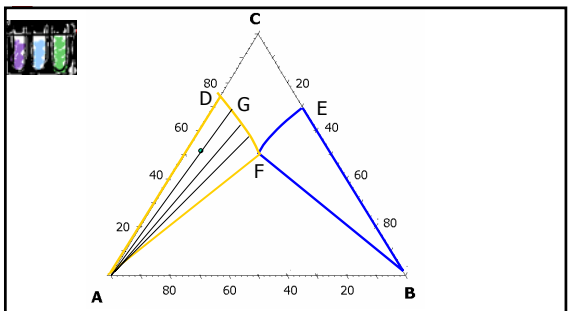
Dijagrami topljivosti dviju soli sa zajedničkim ionom







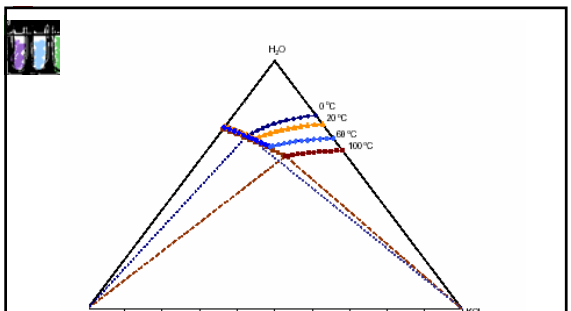




Uvjet ravnoteže:

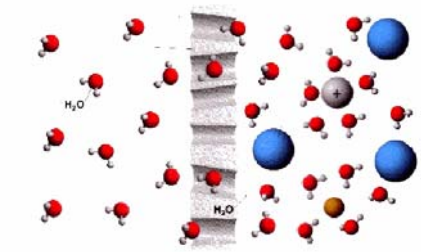
$$dG^{A}_{m,A} = d\overline{G}^{G}_{m,A}$$

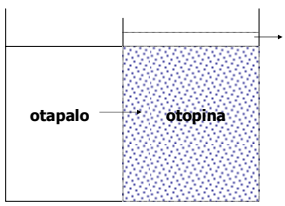
$$V^{A}_{m,A}dp - S^{A}_{m,A}dT = \overline{V}^{G}_{m,A}dp - \overline{S}^{G}_{m,A}dT + RTd\ln a^{G}_{A}$$



OSMOTSKA RAVNOTEŽA

Osmoza-spontani prijelaz otapala u otopinu odijeljenu od otapala polupropusnom membranom (propusnom za otapalo nepropusnom za otopljenu tvar)

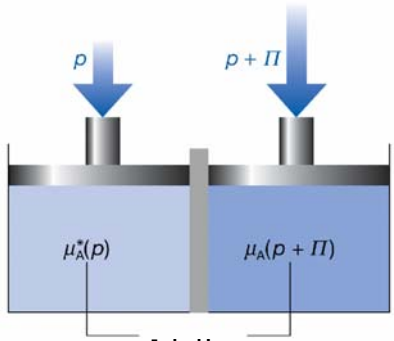




Podizanje razine

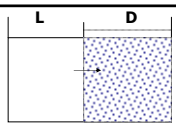
Ravnoteža: hidrostatski tlak = osmotski tlak

Osmotski tlak, Π -tlak koji je potrebno primjeniti na otopinu kako bi se spriječio ulaz otapala u otopinu



Jednaki u ravnoteži

Uvjet ravnoteže:



$$dG_{m,A}^{L} = d\overline{G}_{m,A}^{D}$$

$$V_{m,A}^{L}dp - S_{m,A}^{L}dT = \overline{V}_{m,A}^{D}dp - \overline{S}_{m,A}^{D}dT + RTd\ln a_A^D$$

T= konst, dT=0

dp=0

$$0 = \overline{V}_{m,A}^{D}dp + RTd\ln a_A^D$$

$$\overline{V}_{m,A}^{D}dp = -RTd\ln a_A^D$$

Razrijeđena otopina:

$$a_A \approx x_A = 1 - x_B$$

$$d\ln a_A = d\ln(1-x_B) \approx -dx_B$$

$$\ln(1-x_B) \approx -x_B - \frac{x_B^2}{2} - \frac{x_B^3}{3}\cdots$$

$$\approx -x_B$$

$$\overline{V}_{m,A}^{D} dp = RT dx_B$$

$$\overline{V}_{m,A}^{D} \approx V_{m,A}$$ (Razrijeđena otopina!)

$$V_{m,A} dp = RT dx_B \qquad / \int$$

$$\int_{p}^{p+\Pi} V_{m,A} dp = \int_{x_B=0}^{x_B} RT dx_B$$

Pretpostavka: $V_{m,A} = konst.$

$$V_{m,A} \cdot \Pi = RT x_B$$

$$\Pi = \frac{RT}{V_{m,A}} x_B$$

Van 't HOFF-ova JEDNADŽBA

Osmotski tlak je koligativno svojstvo

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \cong \frac{n_B}{n_A}$$

$$\Pi = \frac{RT}{V_{m,A}} \frac{n_B}{n_A}$$ → **Ukupni volumen otapala**

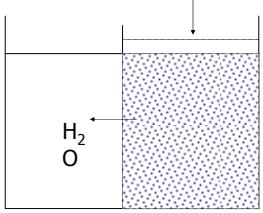
$$\Pi = c_B RT$$

$$n_B = \frac{m_B}{M_B}$$

$$\Pi = \frac{RT}{M_B} \frac{m_B}{V_A} = \frac{RT}{M_B} \gamma_B$$ → **masena koncentracija**

OSMOMETRIJA-metoda za određivanje molekulske mase

$p > \Pi$



REVERZNA OSMOZA

-primjenom tlaka desalinira se morska voda npr.

