Fizikalna kemija I

Predavanja :

Prof. dr. sc. Marica Ivanković

Seminar:

Prof. dr. sc. Jelena Macan

Vježbe:

Dr. sc. Silvia Morović (KI)

Ena Miletić, mag.ing.cheming.(KI)

Marina Monika Marić, mag.ing.cheming. (PK)

Anica Pavlinović, mag.ing.cheming.(PK)

Iva Ćurić, mag.ing.cheming.(KIM)

Predavanja:

Četvrtak, 10 -12 (MKV-20)

-kopija "POWER POINT" prezentacija

www.fkit.unizg.hr/predmet/fizkem1

(nastavni materijali)

Seminar:

Utorak, 14 -16 (MKV-20)

Vježbe: Čitati oglase !!

Tijekom semestra:

3 kolokvija (međuispita)

Drugom međuispitu mogu pristupiti samo oni studenti koji su na prvom međuispitu skupili minimalno 10 (od 25) bodova (40%).

Trećem međuispitu mogu pristupiti samo oni studenti koji su na drugom međuispitu skupili minimalno 7,5 (od 25) bodova (30%).

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.

Ponavljanju međuispita mogu pristupiti samo oni studenti koji su na trećem međuispitu skupili minimalno 7,5 (od 25) bodova (30%).

U redovnim i izvanrednim ispitnim rokovima:

Ispit se sastoji od pismenog (računskog) i usmenog dijela. Preduvjet pristupanju usmenom dijelu ispita je pozitivna ocjena iz računskog dijela.

	Max.	Min.
E-učenje:	10 bodova	0
Međuispiti :(25+25+25)	75 bodova	38
računski:10	30	15
Teorijski:15	45	23
Laboratorijske vježbe+kolokvij:	20 bodova	10

Ocjene:

60-69 bodova	dovoljan (2)
70-84	dobar (3)
85-94	vrlo dobar (4)
95-105	izvrstan (5)

IZVEDBENI PROGRAM KOLEGIJA

- 1. -3. 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.

- 4.tjedan: 1.kolokvij (međuispit)

- 5. -8. 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
- 9. tjedan: 2. kolokvij (međuispit)

- 10.-14. 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

- 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 (bez razumijevanja)

Redovito pohađanje predavanja, seminara i vježbi

Korištenje literature

Konzultacije

LITERATURA:

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

www.oup.com/pchem7

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

- 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**….

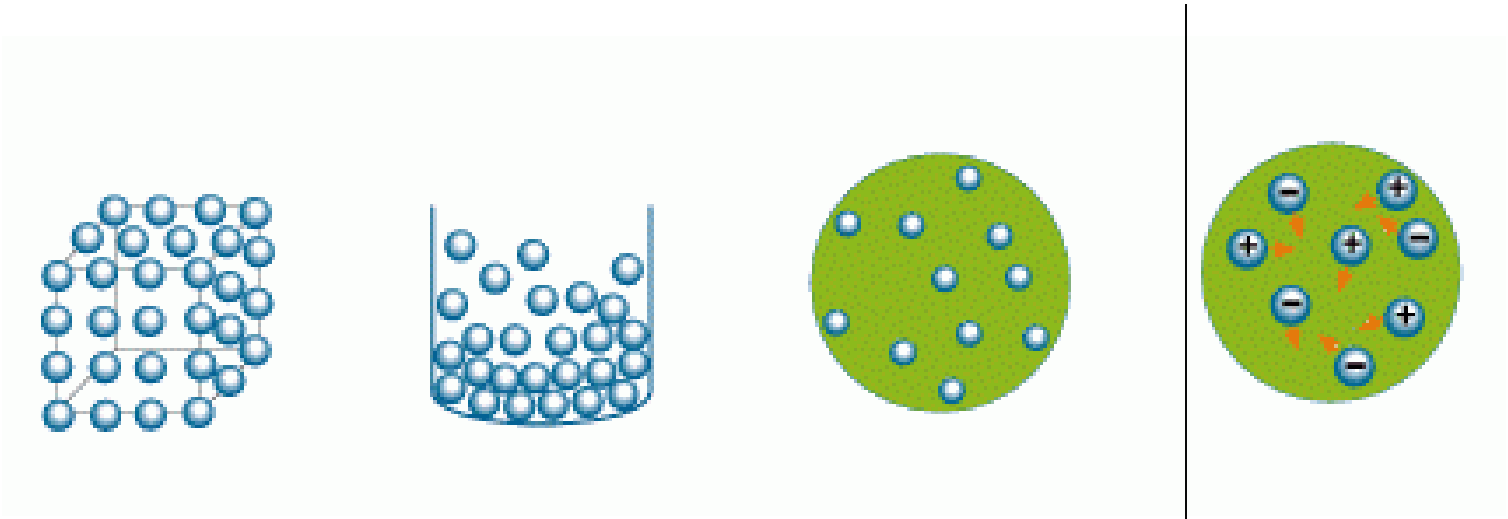
Fizikalno-kemijski sustav

(materija, mjerni uređaj)

Termodinamičko promatranje sustava
(promatranje sustava kao cjeline)

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

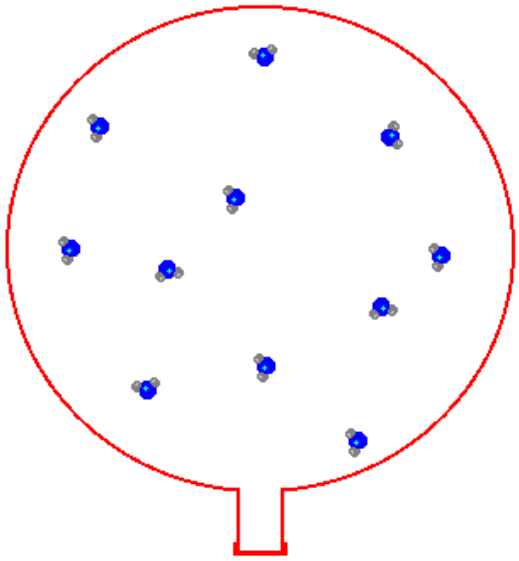
Agregatna stanja materije



Čvrsto | Kapljevito | Plinovito | (Plazma)

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

Plinovito agregatno stanje



PLINOVI

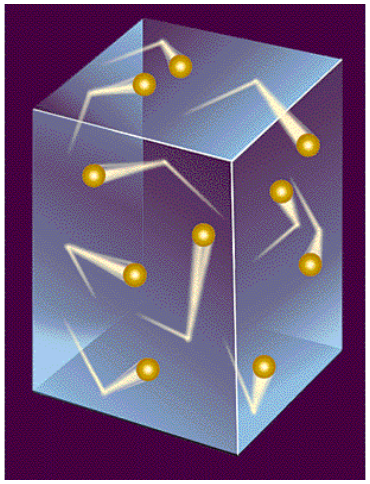
- nemaju definiran oblik ni volumen
- razrijeđeni sustavi-velika udaljenost između molekula

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

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

- Tlak

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

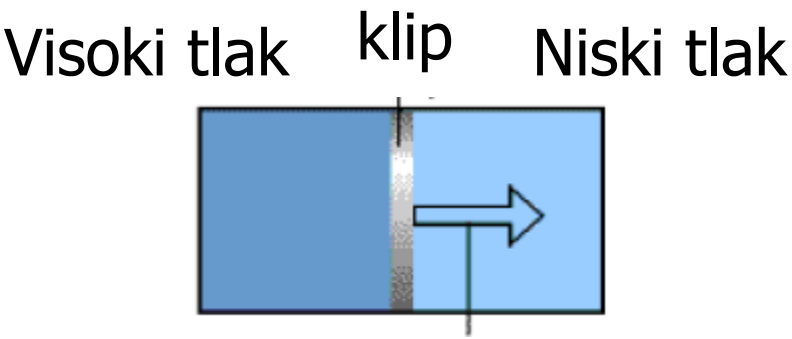


Tlak plina je rezultat bezbrojnih sudara molekula sa stjenkom posude

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

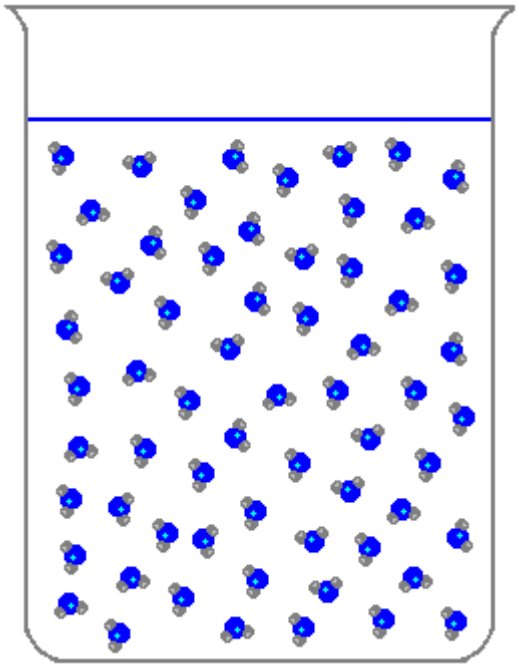
Pretpostavka:

Plinovi- u dva spremnika odvojena pomičnim zidom (klipom)



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)

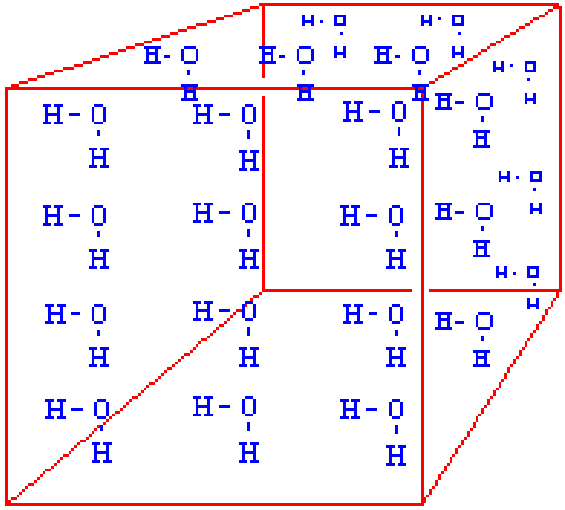
Kapljevito agregatno stanje



KAPLJEVINE

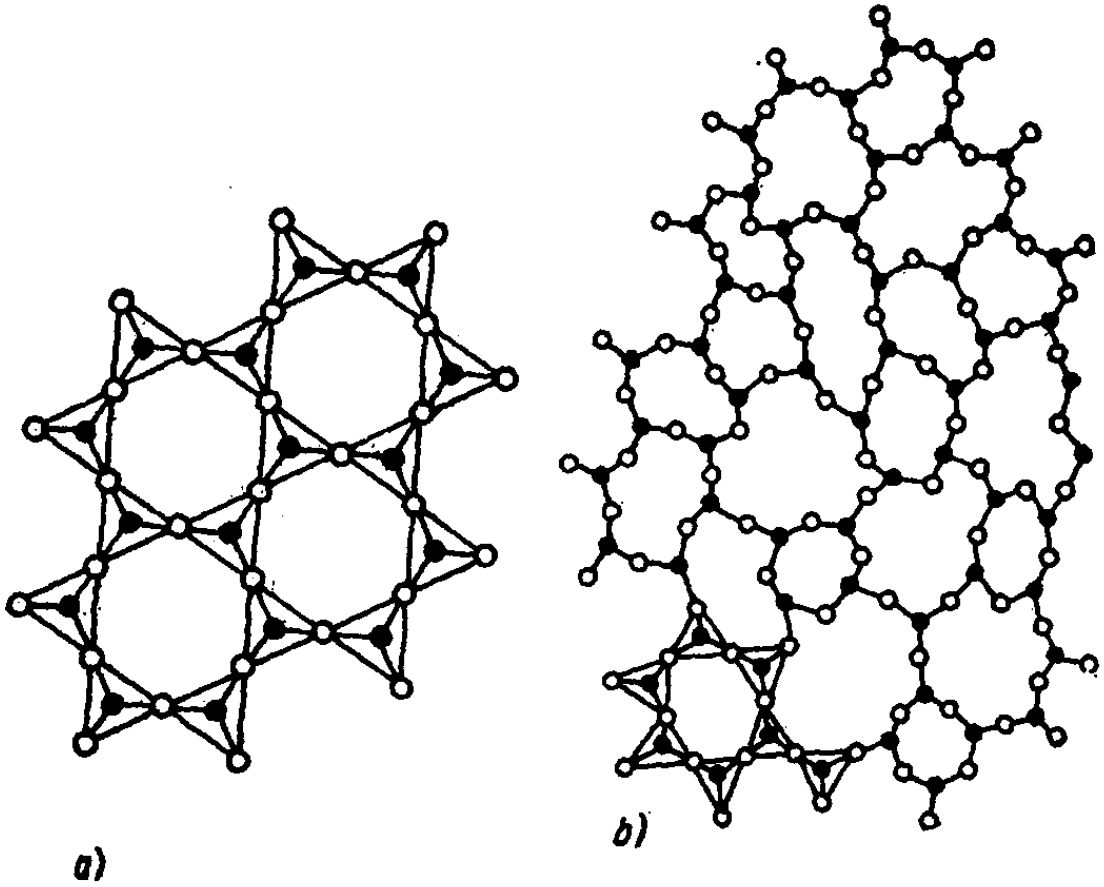
- definirani volumen i nedefinirani oblik
- između molekula postoje dosta velike interakcije
- molekule lako zamjenjuju svoja mjesta
- kapljevine lako mijenjaju oblik
- volumne promjene su ograničene (kapljevine su nestlačive/inkompresibilne)

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 umreženje $[SiO_4]$-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 umreženje $[SiO_4]$-skupina u SiO_2-staklu (rastaljeni gorski kristal), prema *Zachariasen-Warenu*[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

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

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

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
  - Gay-Lussac-ov zakon
  - Avogadrov zakon
- Smjese plinova
  - Dalton-ov zakon

Boyle-Mariotte-ov zakon

1661.

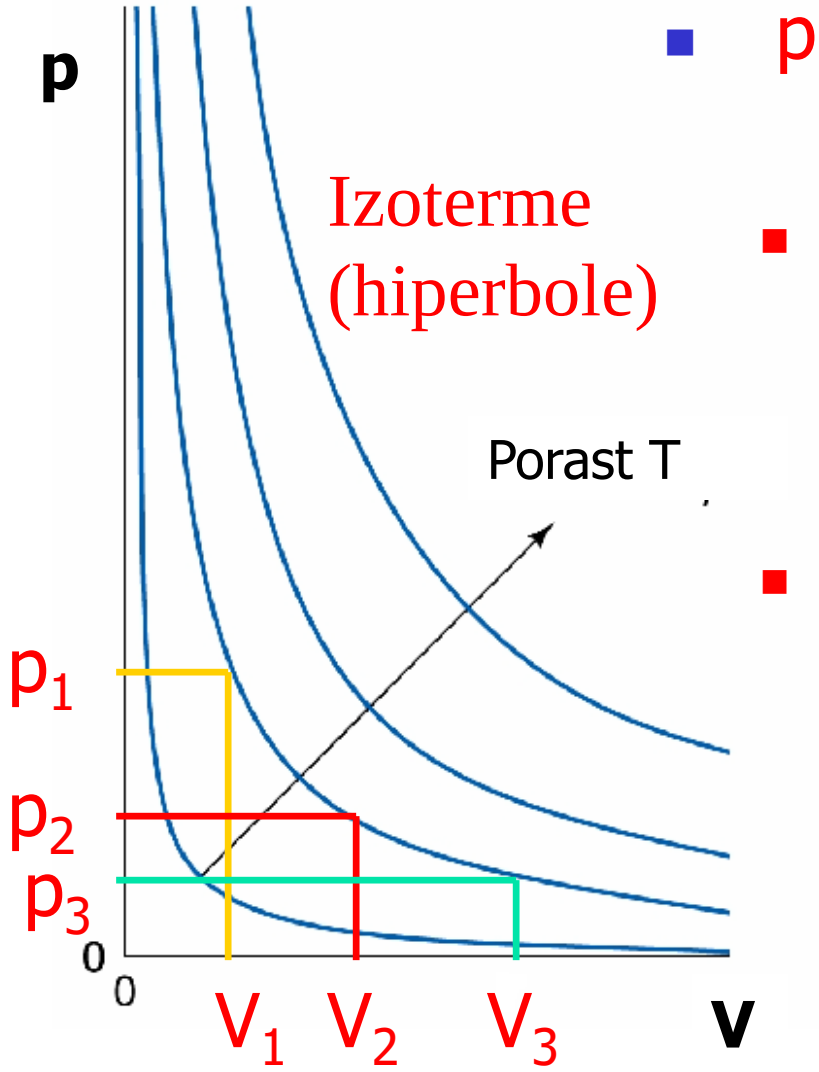


Robert Boyle, (1627-91)

E. Mariotte 1620-1684

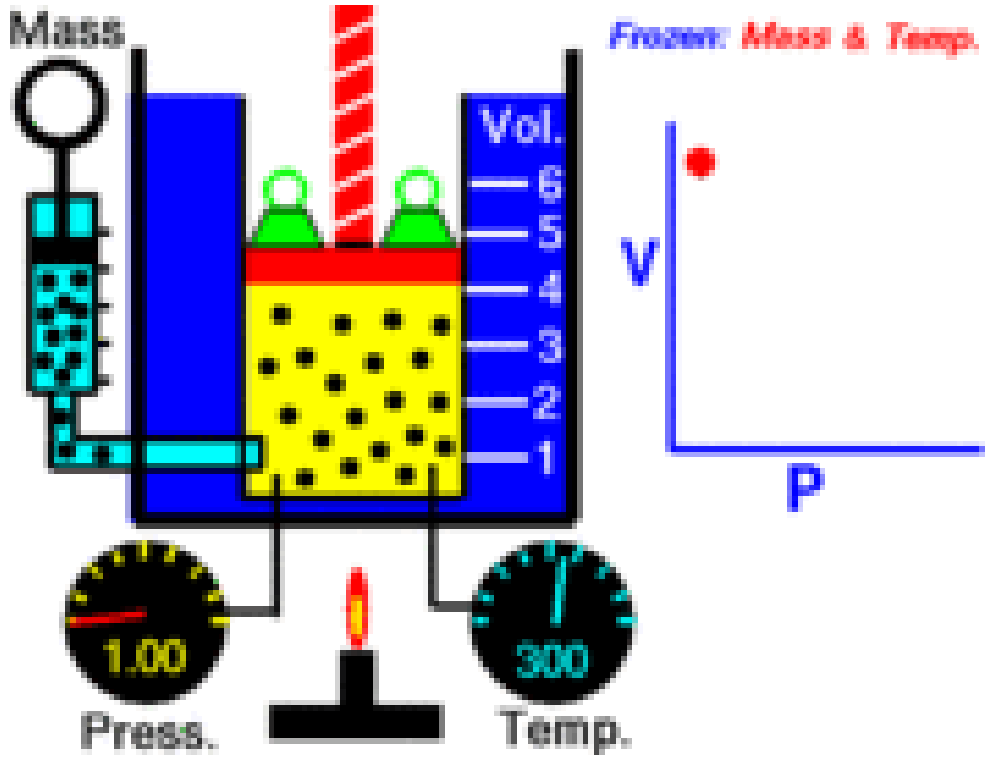
Boyle-Mariotte-ov zakon

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

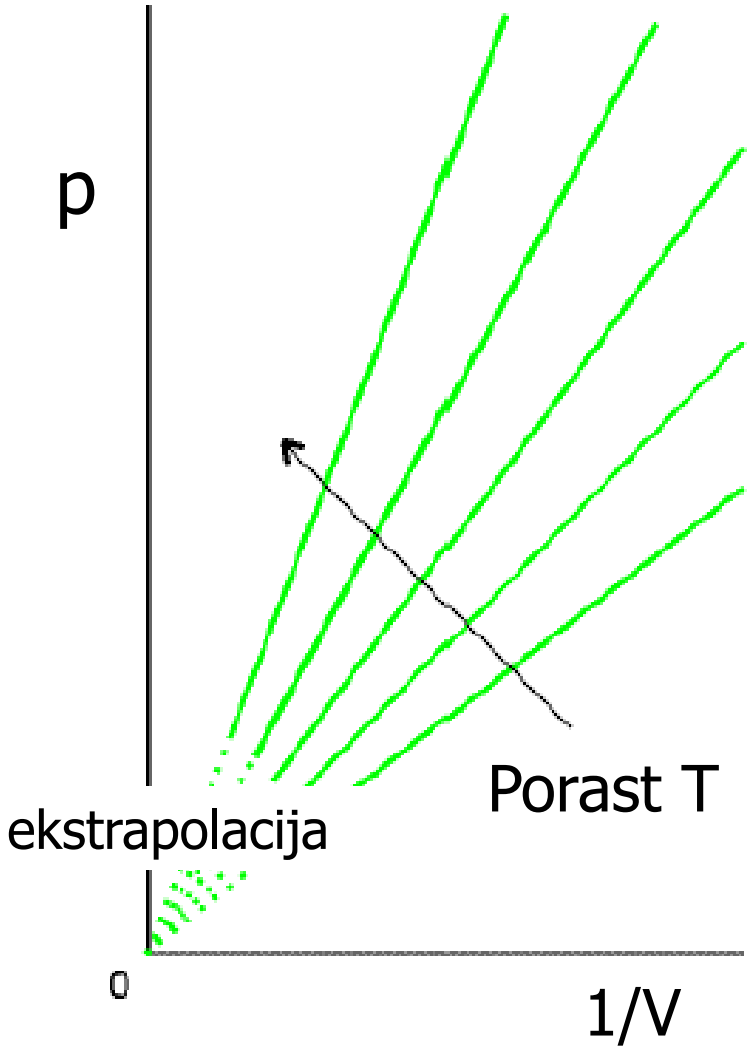


- $p_1V_1=p_2V_2=p_3V_3=.....=konst.$

- Produkt tlaka i volumena neke određene količine plina na određenoj temperaturi je konstantan
- (Volumen plina je obrnuto proporcionalan tlaku)

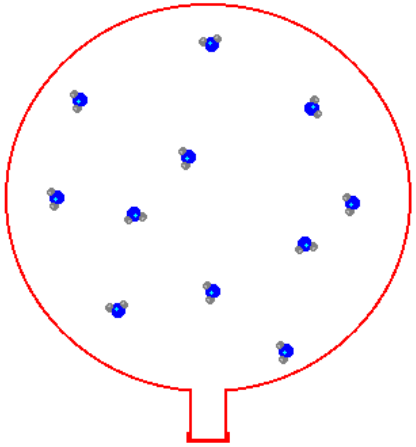

Mass
Vol.
6
5
4
3
2
1
1.00
Press.
300
Temp.
From: Mass & Temp.
V
P

Boyle-Mariotte-ov zakon



$pV = konst.$ / V

$p = konst./ V$



V, *p*

V/2, 2*p*

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

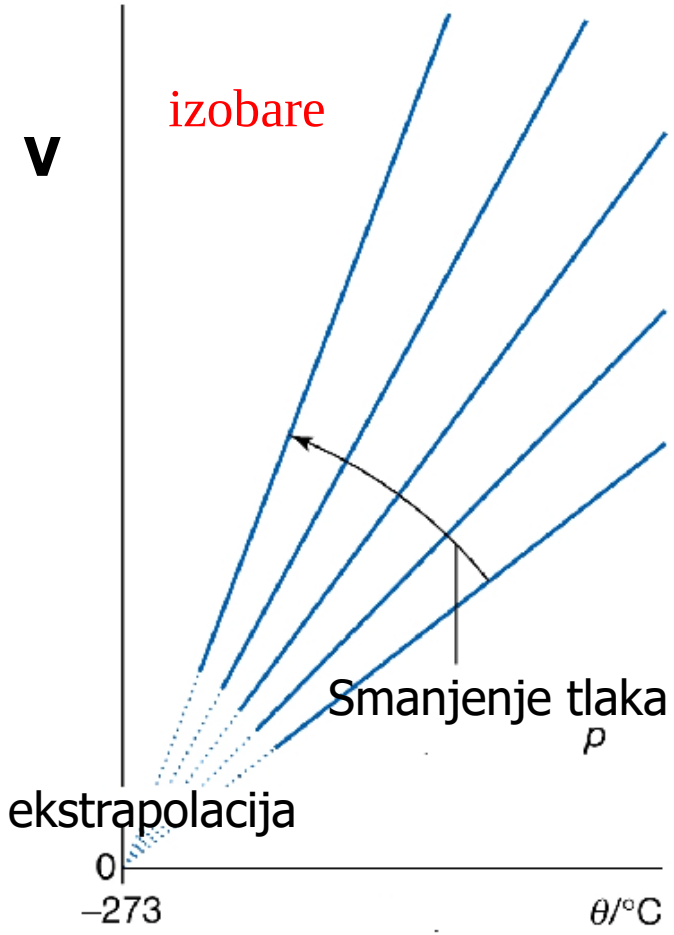
Ograničenje Boyle-Mariotte-ovog zakona:
vrijedi samo kad

p→ 0.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \ldots konst.$$

V_1, p_1, T_1

p=konst.

$$V_x = V_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

V_x, p_1, T_2

T=konst.

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

$$V_x p_1 = V_2 p_2$$

V_2, p_2, T_2

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \ldots\ldots = \frac{pV}{T} = konst$$

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = ... = \frac{pV}{T} = konst$$

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

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

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

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

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

$$\frac{p \cdot V_m}{T} = R$$

Opća plinska konstanta

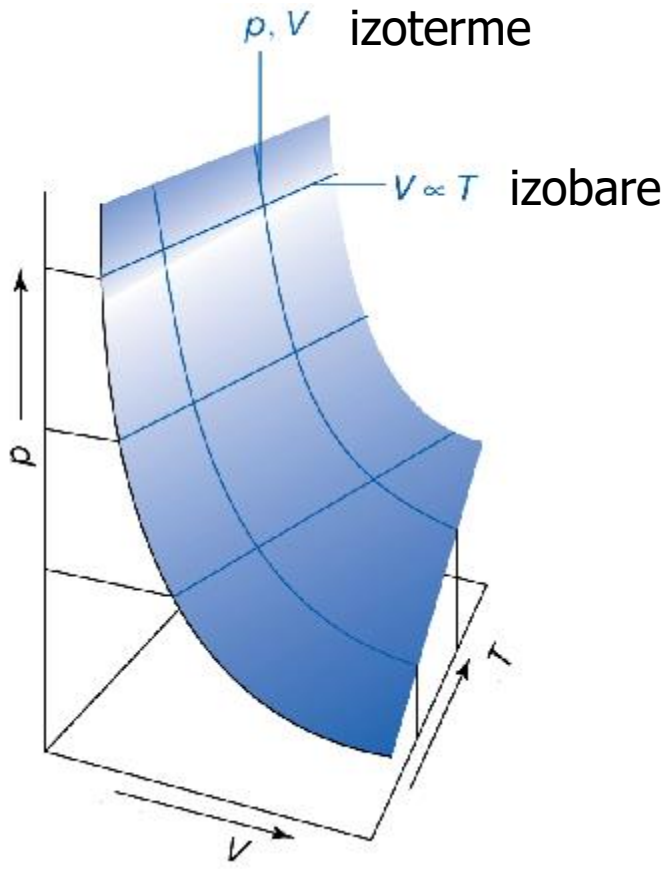
$$p \cdot V_m = R \cdot T$$

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

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

$\sum 1-\alpha+\alpha+\alpha=1+\alpha$

$1\text{mol} \rightarrow (1+\alpha)$ mol

Mjerenjem gustoće→određivanje stupnja termičkog raspada (disocijacije)

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

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

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

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

$\nu \rightarrow$broj molekula koje nastaju raspadom

$NH_2COONH_4 \Leftrightarrow 2NH_3 + CO_2$ $\quad \nu=3$

1 mol

$1-\alpha \quad 2\alpha + \alpha$

$1-\alpha \quad \nu\alpha$

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

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

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

$2(1-\alpha) \rightarrow \alpha + \alpha$

$\Sigma 2$

Kod asocijacije (npr. S u S_8) $\rightarrow$smanjenje volumena $\rightarrow$povećanje gustoće (anomalna gustoća)

Mjerenje gustoće $\rightarrow$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)

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

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)

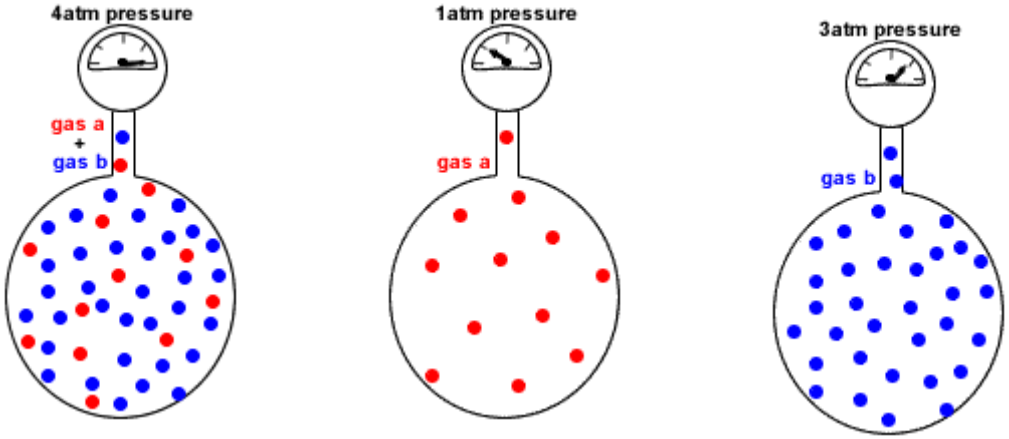
$$p = n_1 \frac{R \cdot T}{V} + n_2 \frac{R \cdot T}{V} + n_3 \frac{R \cdot T}{V} + \cdots + n_n \frac{R \cdot T}{V} =$$

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

DALTON-ov ZAKON



John Dalton (1766-1844)



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

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

Molarni udjel

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

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

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

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