POMOĆNI MATERIJALI ZA PISMENI ISPIT IZ FIZIKALNE KEMIJE

Priredio
Dr.sc. Krešimir Košutić, red prof.

Zagreb, 2011.

PLINOVI

Tlak se definira kao sila podijeljena s površinom na koju djeluje ta sila:

$$p = \frac{F}{A}$$

SI jedinica za tlak: 1 Pa = 1 N m^{-2}= 1 kg $m^{-1}s^{-2}$

Tablica 1: Jedinice tlaka:

Ime	simbol	Vrijednost
pascal	1 Pa	1 N m^{-2}=1 kg m^{-1} s^{-2}
bar	1 bar	10^5 Pa
atmosfera	1 atm	101 325 Pa
torr	1 Torr	(101325/760)Pa= 133,32..Pa
milimetar žive	1 mmHg	133,322…Pa
pound per square inch	1 psi	6,894 757…Pa

STANDARDNI TLAK : $p^{\varnothing}$ = 1 bar !

Plinski zakoni:

BOYLE-ov zakon: pri T = konst $\quad pV = konst.$

Boyleov zakon je granični zakon, tj, u potpunosti je valjan tek kada $p \to 0$!

CHARLES-ov (GAY-LUSSAC-ov) zakon:

V= konst.·(t+273,15°C) pri p=konst $\quad$ t/ °C-temperatura u celzijusima

$\frac{V}{T} = konst.$ pri p = konst $\quad$ $\frac{p}{T} = konst.$ *pri* V = konst.

$\frac{pV}{T} = konst.$ **Jednadžba stanja idealnog plina**

:

Opći oblik jednadžbe stanja: p = f *(T, V, n)*

$$pV = nRT$$

R-opća plinska konstanta: R = 8,314 47 J K^{-1} mol^{-1}

Molarna masa i gustoća plinova:

$pV = \frac{m}{M}RT$; $\quad M = \frac{m}{V}\frac{RT}{p} = \rho\frac{RT}{p}$

$M_A : M_B : M_C = \rho_A : \rho_B : \rho_C$ Omjer molarnih masa odnosi se kao omjer gustoća!

Grahamov zakon: $\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$ pri određenom tlaku i temperaturi brzine efuzije (prolaza kroz uski otvor) pojedinih plinova obrnuto su razmjerne drugom korijenu njihovih gustoća, odnosno molarnih masa.

TERMIČKA DISOCIJACIJA: gustoća ovisi o broju čestica

-raspad na 2 molekule $\frac{\rho_{teor}}{\rho_{eksp}} = \frac{M_{teor}}{M_{eksp}} = 1+\alpha$

-raspad na više od dvije molekule $\frac{\rho_{teor}}{\rho_{eksp}} = \frac{M_{teor}}{M_{eksp}} = 1+(\nu-1)\alpha$

$$pV = n[1+(\nu-1)\alpha]RT$$

gdje je: α- stupanj disocijacije

ν- broj nastalih čestica pri disocijaciji tvari

Daltonov zakon: $p = p_A + p_B + p_C + \ldots$ Ukupan tlak plinske smjese jednak je sumi parcijalnih tlakova!

gdje je za svaki plin J tlak $p_J = \frac{n_J RT}{V}$

Množinski (molarni) udio, x_J i parcijalni tlak, p_J; parcijalni volumen, V_J

Množinski udio: $x_J = \frac{n_J}{n}$ $\quad n = n_A + n_B + n_C + \ldots$

$$x = x_A + x_B + x_C + \ldots = 1$$

Parcijalni tlak: $p_J = x_J \cdot p$, gdje je p ukupni tlak plinske smjese

Vrijedi: $p = p_A + p_B + p_C + \ldots = (x_A + x_B + x_C + \ldots)\cdot p = p$

Parcijalni volumen: $V_J = x_J \cdot V$ gdje je V ukupni volumen plinske smjese

Amagatov zakon: $V = V_A + V_B + V_C + \ldots$

Jednadžbe stanja realnih plinova:

(Molarni volumen: $V_m = V/n$)

	Jednadžba	**Reducirani oblik**
1. Van der Waals:	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$	$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$

v.d.W. kritične konstante: $p_k = \frac{a}{27b^2}$ $\quad V_{m,k} = 3b$ $\quad T_k = \frac{8a}{27bR}$

Jednadžbe stanja realnih plinova (nastavak)

	Jednadžba	Reducirani oblik
2. Berthelot	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2}$	$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{T_r V_r^2}$

Berthelotove kritične konstante $p_k = \frac{1}{12}\left(\frac{2aR}{3b^3}\right)^{1/2}$ $V_{m,k} = 3b$ $T_k = \frac{2}{3}\left(\frac{2a}{3bR}\right)^{1/2}$

3. Dieterici $p = \frac{RTe^{-a/RTV_m}}{V_m - b}$ $p_r = \frac{e^2 T_r e^{-2/T_r V_r}}{2V_r - 1}$

Dieterici kritične konstante: $p_k = \frac{a}{4e^2 b^2}$ $V_{m,k} = 3b$ $T_k = \frac{a}{4Rb}$

4. Virijalna (Kammerlingh Onnes) $p = \frac{RT}{V_m}\left(1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \ldots\right)$

Kinetičko molarna teorija plinova:

$pV_m = \frac{1}{3}M\bar{u}^2$ **Kinetička jednadžba plinova**

Srednja kvadratna brzina molekula: $v \equiv \bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

Srednja aritmetička brzina molekula: $w = 0{,}921\sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$

Najvjerojatnija brzina molekula: $\alpha = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$

Odnos između spomenutih brzina: $\alpha : w : \bar{u} = 1 : 1{,}128 : 1{,}224$

Broj sudara molekula: $Z = \frac{1}{\sqrt{2}}\pi w \sigma^2 (n^x)^2$

Slobodni put: $l/cm = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi\sigma^2 n^x}$

Z - broj bimolekularnih sudara ($cm^{-3}\ s^{-1}$); w-srednja aritmetička sredina, σ-promjer molekule, n^x-broj identičnih molekula u kubičnom centimetru: $n^x = (n \cdot N_A)/V$

OSNOVE TERMODINAMIKE

1. ZAKON TERMODINAMIKE I TERMOKEMIJA

Sustav - djelić svijeta od posebnog interesa
Okolina - područje izvan sustav gdje vršimo mjerenja
Otvoreni sustav - sustav s granicama preko kojih je moguća izmjena materije
Zatvoreni sustav - sustav s granicama kroz koje nije moguć prijelaz materije
Izolirani sustav - sustav s granicama koje ne dozvoljavaju izmjenu tvari i energije
Rad - prijenos energije gibanjem naspram suprotstavljajuće sile
Energija - sposobnost vršenja rada
Toplina - prijenos energije kao rezultat temperaturne razlike
Diatermička granica - granica kroz koju je moguć prijenos topline
Adijabatska granica - nije moguć prijenos (izmjena) topline
Egzotermni proces - procesi kod kojih se oslobađa toplina
Endotermni procesi - procesi koji apsorbiraju (troše) toplinu
Molekularna interpretacija topline i rada - nasumično, odnosno uređeno gibanje
Termičko gibanje - nasumično gibanje molekula

1. ZAKON TERMODINAMIKE

Unutarnja energija, ukupna energija sustava
Funkcija stanja - svojstvo koje ovisi samo o trenutačnom stanju sustava i neovisno je o tome kako se došlo do tog stanja

1. zakon: **unutarnja energija izoliranog sustava je konstantna:**

$\Delta U = q + w$, gdje je q-toplina, a w-rad

Rad ekspanzije: $dw = -F dz$ tj. $dw = -p_{ex} \cdot dV$

Rad izotermne reverzibilne ekspanzije: $w = -nRT \ln(V_{kon}/V_{poč})$

Promjena unutarnje energije i prijenos topline pri konstantnom volumenu: $\Delta U = q_V$

Ukupna promjena unutarnje energije za zatvoreni sustav:

$$dU = (\partial U/\partial V)_T \, dV + (\partial U/\partial T)_V \, dT$$

Unutarnja energija i izotermna ekspanzija idealnog plina: $(\partial U/\partial V)_T = 0$!

Kalorimetrijska konstanta: $q = C \cdot \Delta T$

Toplinski kapacitet pri konstantnom volumenu: $C_V = (\partial U/\partial T)_V$

Molarni ili specifični toplinski kapacitet

Promjena unutarnje energije i porast temperature: $dU = C_V dT$

Entalpija: $H = U + pV$

Promjena entalpije i prijenos topline pri konstantnom tlaku: $\Delta H = q_p$

Veza između ΔU i ΔH: $\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$

Toplinski kapacitet pri konstantnom tlaku: $C_p = (\partial H/\partial T)_p$

Veza između toplinskih kapaciteta idealnog plina: $C_p - C_V = nR$

Adijabatske promjene:

Promjena adijabatskog rada: $w_{ad} = C_V \Delta T = (R/(\gamma-1)) \cdot (T_{kon} - T_{poč})$

Temperaturna promjena povezana s adijabatskom promjenom idealnog plina:

$T_{kon} = T_{poč}(V_{poč}/V_{kon})^{1/c}$; $c = C_{V,m}/R$

Omjer toplinskih kapaciteta: $\gamma \equiv \kappa = C_{p,m}/C_{V,m}$

***p -V* odnos za adijabatsku promjenu:** $pV^{\gamma} = konst$

***p -T* odnos:** $p_{kon} = p_{poč}(T_{poč}/T_{kon})^{\gamma/(1-\gamma)}$

***V*-*T* odnos:** $T_{kon}=T_{poč}(V_{poč}/V_{kon})^{\gamma-1}$

Termokemija:

1cal=4,185 J
Hessov stavak: Standardna entalpija ukupne reakcije suma je standardnih entalpija pojedinačnih reakcija od kojih se ukupna reakcija sastoji.
Standardno stanje: čista tvar pri 1 baru i 298 K
Promjena standardne entalpije - promjena u entalpiji za proces u kojem su početne i konačne tvari u standardnom stanju, $\Delta H^{\varnothing}$
Promjena entalpije za povratni proces: $\Delta H^{\varnothing}(A\rightarrow B) = - \Delta H^{\varnothing}(B\rightarrow A)$
Standarna entalpija reakcije: $\Delta_r H^{\varnothing}=\sum_{produkti} \cdot \nu H_m^{\varnothing} - \sum_{reaktanti} \cdot \nu H_m^{\varnothing}$
Standardna entalpija stvaranja: $\Delta_f H^{\varnothing}$-standardna entalpija reakcije stvaranja spojeva iz njihovih elemenata koji su u referentnom stanju (najstabilnije stanje elemenata pri specifičnoj temperaturi, 298 K, i 1 bar)

$$\Delta_r H^{\varnothing}=\sum_{produkti} \cdot \nu \Delta_f H_m^{\varnothing} - \sum_{reaktanti} \cdot \nu \Delta_f H_m^{\varnothing}$$

Kirchoffov zakon: $\Delta_r H^{\Theta}(T_2) = \Delta_r H^{\Theta}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p{}^{\Theta} dT$

2. ZAKON TERMODINAMIKE

Entropija izoliranog sustava raste u smjeru spontane promjene: $\Delta S_{ukupno}>0$!
Termodinamička definicija entropije: $dS = dq_{rev} / T$
Promjena entropije u okolini: $\Delta S_{okolina}= q_{okolina} / T_{okolina}$
Promjena entropije za adijabatski proces: $\Delta S_{okolina}= 0$
Carnotov kružni proces-sastoji se od izmjeničnih izotermnih i adijabatskih reverzibilnih ekspanzija i kompresija:
Učinkovitost toplinskog stroja:obavljeni rad podijeljen s apsorbiranom toplinom

$$\varepsilon \equiv \eta = |w| / q_{topli\ spremnik}$$

Carnotova učinkovitost (efikasnost): $\varepsilon = 1 - (T_t / T_h)$
Dokaz da je entropija funkcija stanja: $\oint (1/T) dq_{rev} = 0$
Entropija faznog prijelaza pri temperaturi prijelaza: $\Delta_{fp} S = \Delta_{fp} H / T_{fp}$
Trouton-ovo pravilo: standardna entropija isparavanja većine normalnih tekućina iznosi oko 85 J mol^{-1} K^{-1}!
Entropija izotermne ekspanzije idealnog plina: $\Delta S = n R \ln (V_{kon}/V_{poč})$
Promjena entropije s temperaturom: $S(T_{kon}) = S(T_{poč}) + \int_{Tpoč}^{T_{kon}} (C_p / T) dT$

Nernstov teorem topline: Promjena entropije idealnih tvari popraćena bilo fizikalnom bilo kemijskom promjenom približava se nuli kada se temperatura približava nuli: $\Delta S \rightarrow 0$ kada $T \rightarrow 0$!

3. ZAKON TERMODINAMIKE

Entropija svih idealnih kristaliničnih tvari jednaka je nuli pri T= 0 K! S(0 K)=0!
Standardna entropija reakcije: $\Delta_r S^{\varnothing}=\sum_{produkti} \cdot \nu S_m^{\varnothing} - \sum_{reaktanti} \cdot \nu S_m^{\varnothing}$

Izraz za računanje entropije tvari koja se tali pri T_t i vrije pri T_v:

$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_t} \frac{C_p(s)}{T} dT + \frac{\Delta_t H}{T_t} + \int_{T_t}^{T_v} \frac{C_p(l)}{T} dT + \frac{\Delta_{isp} H}{T_v} + \int_{T_v}^{T} \frac{C_p(g)}{T} dT$$

Izraz za računanje entropije pri niskim temperaturama: $S(T) = S(0) + \int_0^{T_t} \frac{aT^3}{T} dT$

Promjena entropije pri izotermnom miješanju: $\Delta_{mix}S$**(sustav)**$= -R \sum n_i \cdot \ln x_i$

za 1 mol otopine: $\Delta_{mix}S$**(sustav)**$= -R \sum x_i \ln x_i$

Kriterij spontanosti izoliranih sustava: $dS_{U,V} \geq 0$

Helmholtzova energija≡slobodna unutarnja energija (*T* i *V* = *konst*): $A = U - TS$

Računanje entropije: $dS = (dH - Vdp) / T$

a) p, T**= konst;** $dS = dH/T \rightarrow \Delta S = \Delta H/T$

b) p**= konst.;** $dS = dH/T = C_p \cdot dT/T \rightarrow \Delta S = C_p \cdot \ln T_2/T_1$

za kem.reakciju: $\rightarrow$ $S_2 - S_1 = \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p d \ln T$

c) T**= konst.;** $dS = dH/T - Vdp/T \rightarrow$ $\Delta S = \frac{\Delta H}{T} - R \ln \frac{p_2}{p_1}$ za idealni plin

GIBBSOVA energija(*T* i *p* = *konst*): $G = H - TS$

Kriterij spontanosti zatvorenih sustava: $dG_{p,T} \leq 0$ **!**

Kriterij ravnoteže zatvorenih sustava pri konst *T* i *p*: $dG_{p,T} = 0$ **!**

Maksimalan rad: $w = \Delta G$

Standardna Gibbsova energija reakcije:

$$\Delta_r G^{\varnothing} = \Delta_r H^{\varnothing} - T\Delta_r S^{\varnothing} = \sum_{produkti} \cdot \nu G_m^{\varnothing} - \sum_{reaktanti} \cdot \nu G_m^{\varnothing}$$

Standardna Gibbsova energija stvaranja je standardna Gibbsova energija reakcije stvaranja spojeva iz njihovih elemenata u elementarnom stanju:

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

Kombinacija 1. i 2. zakona

Fundamentalna jednadžba: $dU = TdS - pdV$

Svojstva unutarnje energije:

Maxwelove relacije: $(\partial T/\partial V)_S = -(\partial p/\partial S)_V$; $(\partial T/\partial p)_S = (\partial V/\partial S)_p$; $(\partial p/\partial T)_V = (\partial S/\partial V)_T$; $(\partial V/\partial T)_p = -(\partial S/\partial p)_T$

Svojstva Gibbsove energije:

Opća promjena Gibbsove energije: $dG = Vdp - TdS$

Promjena Gibbsove energije s tlakom: $(\partial G/\partial p)_T = V$

Promjena Gibbsove energije s temperaturom: $(\partial G/\partial T)_V = -S$

Gibbs-Helmholtzova jednadžba-promjene Gibbsove energije s temperaturom

$$(\partial (G/T)/\partial T)_p = -H/T^2$$

Varijacije Gibbsove enrgije s tlakom: T**= konst;** $dG = Vdp$; $\int dG = \int Vdp$

***za kondenzirane* faze:** $\Delta G = V \Delta p$ *tj.* $G_m(p_2) = G_m(p_1) + V_m \Delta p$

za idealni plin: $(V = RT/p)$; $\Delta G = RT \ln p_2/p_1$; $G_m(p_2) = G_m(p_1) + nRT \ln p_2/p_1$

***realni plin*-fugacititet** $(f = p\gamma_f)$: $G_m = G_m^{\varnothing} + RT \ln f/p^{\varnothing}$

Koeficijent fugacitivnosti: $\gamma_f = f/p$; $\ln \gamma_f = \int_0^p \{(z-1)/p\} dp$

SMJESE I FAZNE RAVNOTEŽE

Kemijski potencijal (čiste tvari) je sinonim za molarnu Gibbsovu energiju: $\mu \equiv G_m$
Termodinamički uvjet ravnoteže proizlazi iz 2. zakona termodinamike: jednoznačnost kemijskog potencijala kroz cijeli sustav: $\mu_1 = \mu_2$, **tj.** $dG=0$!
Ovisnost stabilnosti o uvjetima:
Promjena kemijskog potencijala s temperaturom: $(\partial\mu/\partial T)_p = -S_m$
Promjena kemijskog potencijala s tlakom: $(\partial\mu/\partial p)_T = V_m$
Clapeyronova jednadžba: $dp/dT=\Delta_{fp}S/\Delta_{fp}V$
Fazni prijelaz kruto–tekuće: $dp/dT=\Delta_{talj}H_m / T\Delta_{talj}V_m$
Fazni prijelaz tekuće–plinovito: $dp/dT=\Delta_{isp}H_m / T\Delta_{isp}V_m$
Clausius-Clapeyronova jednadžba: $d\ln p/dT=\Delta_{isp}H_m / RT^2$
Smjese:
Parcijalni molarni volumen: $V_j=(\partial V/\partial n_J)_{p,T,ni}$
Ukupni volumen smjese: $V=n_A V_A+n_B V_B$
Parcijalna molarna Gibbsova energija i definicija kemijskog potencijala: $\mu_j=(\partial G/\partial n_J)_{p,T,n'}$
Ukupna Gibbsova energija smjese: : $G=n_A\mu_A+n_B\mu_B$
Temeljna jednadžba kemijske termodinamike: $dG=Vdp - SdT + \mu_A\, dn_A + \mu_B\, dn_B$
Gibbs-Duhemova jednadžba: $\sum_J n_J\, d\mu_J=0$

Termodinamika miješanja:
Standardni kemijski potencijal idealnog plina jest kemijski potencijal čistog plina pri 1 bar!
Kemijski potencijal idealnog plina: $\mu=\mu^{\varnothing}+RT\ln(p/p^{\varnothing})$
Gibbsova energija miješanja dva idealna plina: $\Delta_{mix}G = nRT(x_A \ln x_A+x_B \ln x_B)$
Entropija miješanja dva idealna plina: $\Delta_{mix}S = - nR(x_A \ln x_A+x_B \ln x_B)$

Kemijski potencijal tekućina:
Rauoltov zakon: $p_A= x_A p_A^*$
Idealna otopina je otopina u kojoj sve komponente slijede Raoultov zakon kroz područje sastava
Kemijski potencijal komponente idealne otopine: $\mu_A =\mu_A^* +RT \ln x_A$
Henryev zakon: $p_B=K_B x_B$
Idealno razrjeđene otopine: otopljena tvar slijedi Henryev zakon, a otapalo Raoultov zakon!
Tekuće smjese
Gibbsova energija miješanja dviju tekućina: $\Delta_{mix}G = nRT(x_A \ln x_A+x_B \ln x_B)$
Entropija miješanja dviju tekućina: $\Delta_{mix}S = - nR(x_A \ln x_A+x_B \ln x_B)$

Koligativna svojstva- svojstva koja ovise samo o broju prisutnih čestica otopljene tvari!
Povišenje temperature vrelišta: $\Delta T = K_e b$;
ebulioskopska konstanta: $K_e=RT^2 M / \Delta_{isp}H$
Sniženje temperature ledišta: $\Delta T = K_k b$;
Krioskopska konstanta: $K_k=RT^2 M / \Delta_{talj}H$
Osmoza-spontani prolaz otapala u otopinu kroz polupropusnu membranu
Osmotski tlak - tlak koji treba primjeniti na otopinu da se zaustavi protok otapala u otopinu dan preko van't Hoffove jednadžbe: $\pi/\text{Pa}= c_B RT$
Osmotski virijalni koeficijent, B: $\pi/\text{Pa}= c_B RT(1+B\cdot c_B+...)$
***Aktivitet otapala*:** $a_A= p_A/p_A^*$, p_A^***-tlak para čistog otapala**
Aktivitet otapala i kemijski potencijal: $\mu_A =\mu_A^* +RT \ln a_A$

Rauoltov zakon na bazi aktiviteta i aktivitetnog koeficijenta: $\gamma = a/x$
***Aktivitet otopljene tvari*:**
Kemijski potencijal otopljene tvari u idealno razrjeđenoj otopini: $\mu_B = \mu_B^{\emptyset} + RT \ln a_B$
Kemijski potencijal otopljene tvari s obzirom na na molalitet: $\mu_B = \mu_B^{\emptyset} + RT \ln b_B$

KEMIJSKA RAVNOTEŽA

Kemijska reakcija: A ⇄ B
Doseg reakcije (ξ)-veličina koja ima dimenziju količine tvari i izražava se u molima: kada se doseg reakcije promijeni za konačni iznos $\Delta\xi$, količina tvari A promijeni se iz $n_{A,0}$ u $n_{A,0} - \Delta\xi$ (diferencijalni oblik: $dn_i = \nu_i \cdot d\xi_i$)
Gibbsova energija reakcije: $\Delta_r G = (\partial G/\partial\xi)_{p,T}$ (iako Δ_r obično označava razliku vrijednosti, konačno – početno stanje, ovdje označava derivaciju G po ξ)
Parcijalna promjena Gibbsove energije pri konstantnom tlaku i temperaturi jest **kemijski potencijal:** $\Delta_r G = (\partial G/\partial\xi)_{p,T} = \mu_B - \mu_A$
Kemijski potencijal: $\mu = \mu^{\emptyset} + RT \ln (a/a^{\emptyset})$
Uvjet ravnoteže: $\Delta_r G = 0$!
Opća bilanca reakcije: $0 = \Sigma_J \nu_J J$
Reakcijski kvocijent: $Q = \Pi_J (\frac{a_J}{a_J^{\Theta}})^{\nu_J}$

Opći izraz za ukupnu promjenu Gibbsove energije: $\Delta_r G = \Delta_r G^{\emptyset} + RT \ln Q$

$\Delta_r G^{\emptyset}$- standardna Gibbsova energija

Konstanta kemijske ravnoteže: $\Delta_r G^{\emptyset} = -RT \ln K_a$

$\Delta_r G^{\emptyset} = \Sigma \nu \Delta_f G^{\emptyset}(\text{produkt}) - \Sigma \nu \Delta_f G^{\emptyset}(\text{reaktant}) = \Sigma_J \nu_J \Delta_f G^{\emptyset}(J)$

Termodin. konstanta kemijske ravnoteže izražena preko aktiviteta: $K = (\Pi_J (a_J / a_J^{\emptyset})^{\nu_J})_{ravn.}$

Le Chatelierov i Braun princip- princip akcije i reakcije: poremećaj ravnoteže uslijed vanjskog utjecaja (akcije) izaziva proces (reakciju) koji teži da poništi djelovanje tog utjecaja!

Ovisnost konstante kemijske ravnoteže o temperaturi (van't Hoffova rekcijska izobara):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^{\emptyset}}{RT} \quad \text{ili} \quad \frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^{\emptyset}}{R}$$

Izračun K pri T_2 s obzirom na poznatu K pri T_1 $\quad \ln K(T_2) = \ln K(T_1) - \frac{\Delta_r H^{\emptyset}}{RT}$
Egzotermnim reakcijama pogoduju niže temperature, a endotermnim reakcijama više temperature!

Ovisnost konstante kemijske ravnoteže o tlaku: $\frac{d \ln K}{dp} = -\frac{\Delta V}{RT}$

POVRŠINSKA NAPETOST

Površinska napetost, **σ**- kontraktivna sila koja djelovanjem na molekule u površinskom sloju nastoji smanjiti površinu kapljevine za jedinični iznos, odnosno to je rad koji je potrebno izvršiti da bi se površina smanjila za jedinični iznos: $\sigma / \mathrm{N\ m^{-1}} = W/A = (F\,l)/A$

Veza između u unutrašnjosti kapljice i površinske napetosti: $\Delta p = 2\sigma / r$

Površinska napetost u kapilari (kapilarna elevacija, kapilarna depresija): $\sigma = \frac{1}{2} r \rho g h$

Površinska napetost -metoda težine kapi: $2r\pi\sigma\cos\Theta = mg \equiv V\rho g \equiv r^2\pi h\rho g$

Površinska napetost -metoda stalagmometra $\sigma_1 = \sigma_2 \cdot \frac{\rho_1}{\rho_2} \cdot \frac{b_2}{b_1}$

Površinska napetost -metoda pomičnog okvira $F = 2 \cdot l \cdot \sigma$

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

Rad adhezije kapljevine prema krutini: $W_{ad} = \sigma_{sg} + \sigma_{\mathrm{lg}} - \sigma_{sl}$

Ovisnost površinske napetosti o temperaturi:

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

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

KATAYAMA $\sigma \cdot \left(\frac{M}{\rho_L - \rho_V}\right)^{2/3} = k' \cdot (T_k - T)$ $\qquad V_{\mathrm{m}}^{\,2/3} \equiv A_{\mathrm{m}} \qquad (\mathrm{m^3})^{2/3} = \mathrm{m^2}$

Promjena Gibbsove energije za čiste tvari: $dG_m = Vdp - SdT + \sigma dA$

Za smjese tvari: $d\overline{G}_{m,i} = \overline{V}_i dp - \overline{S}_i dT + RTd\ln a_i + \frac{\partial\sigma}{\partial n_i} dA$

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

Površinski tlak- razlika između površinske napetosti čistog otapala i otopine $p_A = \sigma_0 - \sigma$

Idealni površinski film: $p_A \cdot A_m = RT$

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

ADSORPCIJA

Freundlichova adsorpcijska izoterma: $V = \alpha \cdot p^{1/n}$, α-konstanta koja govori o kapacitetu adsorpcije, 1/n-konstanta koja govori o intenzitetu adsorpcije

- Za kapljevine $a \equiv \frac{c_0 - c}{m} = \alpha \cdot c^{1/n}$

Langmuirova adsorpcijska izoterma:

$\Theta = \frac{k_a p}{k_a p + k_d} = \frac{bp}{bp+1}$ $b = \frac{k_a}{k_d}$ $V = V_{maks} \cdot \Theta = V_{maks} \cdot \frac{bp}{bp+1}$ → $\frac{p}{V} = \frac{1}{V_m \cdot b} + \frac{1}{V_m} \cdot p$

ili $v = \frac{k_a p}{1 + k_d p}$ $\frac{1}{v} = \frac{k_d}{k_a} + \frac{1}{k_a} \cdot \frac{1}{p}$

Brunauer, Emmett,Teller: B.E.T. adsorpcijska izoterma:

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

Entalpija adsorpcije: $\left(\frac{d \ln p}{d(1/T)}\right)_{\theta_{kon.}} = \frac{\Delta H_{ads}}{R}$

Adsorpcijski potencijal: $\varepsilon = RT \ln \frac{p_0}{p}$

Dubinjinova jednadžba: $V = V_0 \cdot e^{-k\varepsilon^2}$ $\log n_a = \log \frac{V_0}{V_m} - \frac{k}{2{,}303}(RT \log \frac{p_0}{p})^2$

IONSKE RAVNOTEŽE-AKTIVITET IONA

Konstanta produkta topljivosti: $K_{PT} = a(K^+) \cdot a(A^-)$

Aktivitet iona, *a* u otopini. $\mu = \mu^{\Theta} + RT \ln a$ $a=(a/a^{\varnothing})$

Aktivitetni koeficijent, γ: $a = \gamma \cdot b$ $b=b/b^{\varnothing}$

Kemijski potencijal iona: $\mu = \mu^{\Theta} + RT \ln b + RT \ln \gamma = \mu^{ideal} + RT \ln \gamma$

Srednji aktivitetni koeficijent za 1,1 elektrolit: $\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \cdot \gamma_-)^{1/2}$, odnosno općenito: $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \cdot \gamma_-^q)^{1/(p+q)}$

Ionska jakost: $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 (b / b_i^{\Theta})$

Debye-Hückelov granični zakon: $\ln \gamma_{\pm} = -A|z_+ \cdot z_-|\sqrt{I}$, A=1,172

Debye-Hückelov prošireni zakon: $\ln \gamma_{\pm} = \frac{-A|z_+ \cdot z_-|\sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}}$, *B*-bezdimenz. konstanta, mjera najveće približenosti iona

PROVODNOST ELEKTROLITA

Farradayev zakon: $Q = F \cdot n$ količina električnog naboja, Q izravno je proporcionalna Farradayevoj konstanti, F(1 F= 96 500 C mol^{-1}) i broju molova pretvorenih tvari.

Ohmov zakon: $I = \frac{U}{R}$

Veza otpora i kapaciteta konduktometrijske ćelije $R = \rho \cdot \frac{l}{A} = \rho \cdot C$

Električna provodnost: $\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{C}{R}$ jedinica S cm^{-1}=1 / Ω·cm), S=Ω^{-1})

Množinska provodnost: $\lambda = \frac{\kappa}{c}$ SI jedinica $\left[\frac{S \cdot m^{-1}}{mol \cdot m^{-3}} = S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}\right]$

I. KOHLRAUSCH- ov zakon: $\lambda = \lambda_0 - b\sqrt{c}$

J. van't Hoff $\pi = i \cdot R \cdot T \cdot c_B$

Arrhenius- stupanj disocijacije: $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}$

II. KOHLRAUSCH- ov zakon: $\lambda(0, KA) = \lambda(0, K^+) + \lambda(0, A^-)$

Ionska pokretljivost: $u_i = \frac{\lambda_{0,i}}{F}$ jedinica $\left[\frac{Sm^2mol^{-1}}{Cmol^{-1}}\right] = \frac{m^2}{\Omega As} = \frac{m^2}{Vs} = \frac{\frac{m}{s} \rightarrow brzina}{\frac{V}{m} \rightarrow jedin.el.polje}$

Konstanta disocijacije elektrolita: $K = \frac{(a_{C^+})_r \cdot (a_{A^-})_r}{(a_{CA})_r}$, (a=a/a$^{\varnothing}$). $K_{dis} = \frac{m\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{\gamma_\pm^2}{\gamma_{CA}}$

Ostwaldov zakon razrjeđenja: $K_{dis} = \frac{m(\frac{\lambda}{\lambda_0})^2}{1-\frac{\lambda}{\lambda_0}} = \frac{m \cdot \lambda^2}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)}$ $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{1}{K_{dis}\lambda_0^2} \cdot m\lambda$

Ionski produkt vode: $K_w = (\frac{a_{H_3O^+}}{m_{H_3O^+}/\Theta})_r (\frac{a_{OH^-}}{m_{OH^-}/\Theta})_r$

pH otopine: $pH = -\log(\frac{a_{H_3O^+}}{m_{H_3O^+}/\Theta})$

Konstanta disocijacije kiseline: $K_a = (a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}) / a_{HA}$ pK_a= - logK_a

Konstanta disocijacije baze: $K_a = (a_{HB^+} \cdot a_{OH^-}) / a_B$

Veza K_a i K_b: $K_a \cdot K_b = K_W$

pH+pOH=pK_W

pH otopine slabe kiseline: pH=1/2 pK_a - 1/2 log c(HA)

pH otopine slabe baze: pH=pK_W - 1/2 pK_b+ 1/2 log c(B)

PRIJENOSNI BROJ

Ionska pokretljivost: $u_i = \frac{\lambda_{0,i}}{F}$ SI jedinica $\left[\frac{Sm^2mol^{-1}}{Cmol^{-1}}\right] = \frac{m^2}{\Omega As} = \frac{m^2}{Vs} = \frac{\frac{m}{s} \rightarrow brzina}{\frac{V}{m} \rightarrow jedin.el.polje}$

Brzina iona: $v = u \cdot E$

Prijenosni broj: $u_+ = \frac{\lambda_0}{F} \cdot t_+$ $\quad t_+ = u_+/(u_+ + u_-)$

Metoda pomične granice: $t_+ = \frac{z_+ cVF}{It}$

Metoda Hittorfa: smanjenje broja molova u katodnom prostoru proporcionalno je količini struje i prijenosnom broju aniona: $\Delta n = Q \cdot t_-$

ELEKTRODNE RAVNOTEŽE

-Termodinamički izraz elektrodnog potencijala: $E_{Me^{z+}/Me} = E^{\Theta}{}_{Me^{z+}/Me} + \frac{RT}{z_i \cdot F} \ln a_i'$

Elektromotorna sila galvanskog članka jednaka je maksimalnoj razlici potencijala između desne (katode) i lijeve (anode) elektrode kada kroz članak ne teče struja:

$\Delta E = (\Delta V)_{i=0}$; $\Delta E/V = E_K - E_A$

Veza između standardne promjene Gibbsove energije i elektromotorne sile:

$$\Delta_r G^{\Theta} = -z_i \cdot F \cdot \Delta E^{\Theta}$$

Nernstova jednadžba: $\Delta E = \Delta E^{\Theta} - \frac{RT}{z \cdot F} \ln Q$ $\quad (Q = a_L/a_D)$

Članak u ravnoteži: ravnotežni kvocijent postaje $Q=K$, gdje je K ravnotežna konstanta reakcije u članku: $\ln K = \frac{zF\Delta E^{\Theta}}{RT}$

Temperaturni koeficijent standardne EMF galvanskog članka: $\frac{d(\Delta E^{\Theta})}{dT} = \frac{\Delta_r S^{\Theta}}{zF}$

$$\Delta S^{\Theta} = -\left(\frac{\partial \Delta G^{\Theta}}{\partial T}\right)_p = z_i \cdot F \left[\frac{d(\Delta E^{\Theta})}{dT}\right]_p$$

Standardna entalpija reakcije u galvanskom članku:

$$\Delta_r H^{\Theta} = \Delta_r G^{\Theta} + T \cdot \Delta_r S^{\Theta} = -z_i \cdot F \cdot \Delta E^{\Theta} + T \cdot z_i \cdot F \left[\frac{d(\Delta E^{\Theta})}{dT}\right]_p$$

Mjerenje pH i pK_a: pH=pH(S) - $F\Delta E/RT$ ln10 S –otopina standardnog pH

Vodikova elektroda pri 25 °C: $E(H^+/H_2)$= -59,16 mV pH

VISKOZNOST

η-dinamička viskoznost (jedinica 1 Poaz, P=Pa s); ν-kinematička viskoznost (jedinica Stokes, 1 St= $m^2\ s^{-1}$)

Tekućine:

Poisseuillov zakon: $\frac{dV}{dt} = \frac{(p_1^2 - p_2^2)\pi r^4}{16 l \eta p_0}$ V-volumen, p_1, p_2-tlakovina krajevima cijevi, l-duljina cijevi, p_0-tlak pri kojem se mjeri volumen fluida, r-radijus cijevi

$$\eta = \frac{\pi \cdot p \cdot r^4 \cdot t}{8 \cdot l \cdot V}$$

Za praktično mjerenje viskoznosti u kapilarnim viskozimetrima: $\eta_2 = \eta_1 \frac{\rho_2 t_2}{\rho_1 t_1}$

Stockesov zakon: $\eta = \frac{2r^2(\rho - \rho_m)g}{9v}$ ρ-gustoća kuglice, ρ_m-gustoća fluida, v-brzina padanja kuglice, r-polumjer cijevi, g-akceleracija sile teže

Cijevni viskozimetar $\eta = K(\rho - \rho_m)t$, K-konstanta kuglice

Empirička relacija: log η = A/T + B

Viskoznost plinova :

$\eta = \frac{1}{3} w l \rho$ w-srednja aritmetička brzina molekula $w = 0{,}921\sqrt{\frac{3RT}{M}}$

l-srednji slobodni put $l = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \sigma^2 n^x}$

$n^x = n\, N_{A,}$ σ-promjer molekule plina

DIFUZIJA

1. Fickov zakon- difuzijski fluks je proporcionalan koncentracijskom gradijentu

$J_i = \frac{dn_i}{dt} = -D_i A \frac{dc}{dt}$ D-konstanta difuzije; A-površina

2. Fickov zakon- govori o promjeni koncentraciji tijekom difuzije: $\frac{\partial c_i}{\partial t} = -D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}$

Einstein-Smoluchovski relacija: $D = d^2 / 2\tau$, (d-duljina skoka, τ- vrijeme trjanja skoka)

Nernst-Einstein jednadžba: $D = \frac{kT}{f} = \frac{kT}{6\pi\eta r}$

Einsteinova jednadžba- povezuje difuzijski koeficijent s ionskom pokretljivošću:

$D = \frac{ukT}{ez}$

Nernst–Einstein jednadžba - povezuje difuzijski koeficijent smolarnim vodljivošću:

$\lambda = \left(\frac{z^2 F^2}{RT}\right) RT$

Grahamov zakon: efuzija plina druz poroznu stijenku $\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}$ $\frac{t_1}{t_2} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} = \sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}}$

KEMIJSKA KINETIKA

Brzina reakcije ≡reakcijski fluks: $J_i = \frac{d\xi}{dt} = \frac{dn_i}{\nu_i dt}$ $J_i = -\frac{dn_A}{\nu_A dt} \equiv -\frac{dn_B}{\nu_B dt} \equiv +\frac{dn_C}{\nu_C dt} \equiv +\frac{dn_D}{\nu_D dt}$

Red reakcije	Diferencijalni oblik jednadžbe	Integralni oblik jednadžbe	
0.	$\frac{dx}{dt}=k$	$k=\frac{x}{t}$	$t_{1/2}=\frac{a}{2k}$
1/2 .	$\frac{dx}{dt}=k(a-x)^{1/2}$	$k=\frac{2}{t}\left[a^{1/2}-(a-x)^{1/2}\right]$	
1.	$\frac{dx}{dt}=k(a-x)$	$k=\frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}$	
	(A→ reakcijski produkti)	$t_{1/2}=\frac{\ln 2}{k}$	
3/2.	$\frac{dx}{dt}=k(a-x)^{3/2}$	$k=\frac{2}{t}\left[\frac{1}{(a-x)^{1/2}}-\frac{1}{a^{1/2}}\right]$	
2.	a) $\frac{dx}{dt}=k(a-x)^2$	$k=\frac{1}{t}\frac{x}{a(a-x)}$ (simetrične)	
	(2A→ reakcijski produkti)	$t_{1/2}=\frac{1}{ka}$	
	b) $\frac{dx}{dt}=k(a-x)(b-x)$	$k=\frac{1}{t(b-a)}\ln\frac{a(b-x)}{b(a-x)}$ (asimetr.)	
	(A + B→ reakcijski produkti)		

$$\boxed{\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)}$$

$$\boxed{k = \frac{1}{t(b-2a)} \ln \frac{a(b-2x)}{b(a-x)}}$$

(A+2B→ reakcijski produkti)

Red reakcije: R.R.= $n_1+n_2+n_3$ **-** suma eksponenata nad koncentracijom

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

A-ukupni broj sudara

$e^{-E_a / RT}$ - Boltzmannov eksponencijalni član- faktor uspješnosti sudara

Izračunavanje konstante brzine reakcije pri nekoj drugoj temperaturi:

$$\boxed{\ln \frac{k_{2,T_2}}{k_{1,T_1}} = \frac{E_a}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]}$$