

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET**

J. MALINA

A. BEGIĆ HADŽIPAŠIĆ

FIZIKALNA KEMIJA

**Zbirka riješenih zadataka
PRVI DIO**

Sisak, 2012.

ZAHVALA

Oslanjajući se na više od pola stoljeća godina izvođenja visokoškolske nastave iz Fizikalne kemije na studiju metalurgije (1960-2012.) i kemijske tehnologije (1960-1985.) u Sisku, ovaj nastavni materijal objedinjuje osobni pristup i zalaganje svih nastavnika koji su čuvajući znanstvenu tradiciju i uvodeći novosti u nastavne planove i programe ovog kolegija ugradili svoj doprinos sadašnjoj bazi znanja koja se koristi u transferu novim generacijama studenata na Metalurškom fakultetu.

S poštovanjem i zahvalnošću navodimo cijenjene kolege koji su obnašali nastavu iz ovog kolegija: prof. dr. sc. Miroslav Karšulin, prof. dr. sc. Ivica Štern, dr. sc. Boris Derniković, prof. dr. sc. Jasmina Sefaja, dr. sc. Grozdana Bogdanić, prof. dr. sc. Tanja Matković, prof.dr. sc. Ankica Rađenović.

SADRŽAJ

	Str.
<i>Popis oznaka i kratica</i>	3
1. UVOD	
1.1. Veličine, veličinske jednadžbe i pretvorba jedinica	6
2. IDEALNI PLINOVI	
2.1. Opća plinska jednadžba	11
2.2. Visokotemperaturna disocijacija plinova	13
2.3. Kinetička teorija plinova: Maxwell-Boltzmannov zakon	21
3. REALNI PLINOVI	23
4. OSNOVI TERMODINAMIKE	
4.1. Prvi zakon termodinamike i termokemija	28
4.2. Drugi zakon termodinamike i promjena entropije	37
4.3. Složeni sistemi: Otopine i parcijalne molarne veličine	43
5. FAZNA RAVNOTEŽA	
5.1. Jednokomponentni sistemi L-G: Clausius-Clapeyronova jednadžba	46
5.2. Dvokomponentni sistemi L-G: Koligativna svojstva i Raoultov zakon	54
5.3. Višekomponentni sistemi: Nernstov zakon raspodjele i ekstrakcija	60
6. KEMIJSKA RAVNOTEŽA	
6.1. Konstanta ravnoteže	62
6.2. Ovisnost konstante ravnoteže o temperaturi	67
LITERATURA	71

Popis oznaka i kratica

A, B, C, D, N – virijalni koeficijenti
 a – odsječak na y-osi
 a_3^I – aktivitet treće komponente u prvoj fazi
 a_3^{II} – aktivitet treće komponente u drugoj fazi
 b – koeficijent smjera pravca
 a, b – konstante Van der Waalsove jednadžbe stanja realnih plinova
 a, b, c, A_0, B_0 – konstante Beattie-Bridgemanove jednadžbe stanja realnih plinova
 c – molarna koncentracija (molaritet)
 \bar{c} – srednja aritmetička brzina
 $\sqrt{\bar{c}^2} = \bar{c}$ – srednja geometrijska brzina
 c_3^I – koncentracija raspodijeljene (treće) komponente u prvoj fazi
 c_3^{II} – koncentracija raspodijeljene (treće) komponente u drugoj fazi
 c_m – molalna koncentracija (molalitet)
 Δc_p – promjena toplinskog kapaciteta kod konstantnog tlaka
 Δc_v – promjena toplinskog kapaciteta kod konstantnog volumena
 E_{lg} – ebulioskopska konstanta
 E_{sl} – krioskopska konstanta
 e – naboj elektrona
 F – Faradayeva konstanta
 G – Gibbsova slobodna energija
 ΔG – promjena Gibbsove slobodne energije
 ΔG^θ – promjena Gibbsove slobodne energije pri standardnim uvjetima
 g – standardno ubrzanje sile teže
 H – entalpija
 \bar{H} – parcijalna molarna entalpija
 ΔH – promjena entalpije
 ΔH^0 – promjena entalpije pri $T = 0$ K
 ΔH^T – promjena entalpije na temperaturi T
 ΔH^θ – promjena entalpije pri standardnim uvjetima
 $\Delta_{lg}H$ – promjena entalpije pri isparavanju
 $\Delta_{ls}H$ – promjena entalpije pri skrućivanju
 $\Delta_{sl}H$ – promjena entalpije pri taljenju
 h – Planckova konstanta
 I – integracijska konstanta
 j – Van't Hoffov koeficijent koji kazuje koliki je broj čestica nastalih disocijacijom
 K – konstanta raspodjele
 K_a – termodinamička konstanta ravnoteže izražena pomoću aktiviteta
 K_c – termodinamička konstanta ravnoteže izražena pomoću molarnih koncentracija
 K_c – Nernstova konstanta raspodjele
 K_{c_m} – termodinamička konstanta ravnoteže izražena pomoću molalnih koncentracija
 K_f – termodinamička konstanta ravnoteže izražena pomoću fugaciteta
 K_n – termodinamička konstanta ravnoteže izražena pomoću broja molova
 K_p – termodinamička konstanta ravnoteže izražena pomoću parcijalnih tlakova
 K_x – termodinamička konstanta ravnoteže izražena pomoću molarnih udjela

K^{T_1} – konstanta ravnoteže na temperaturi T_1
 K^{T_2} – konstanta ravnoteže na temperaturi T_2
 k – Boltzmannova konstanta
 M – molna masa
 M_0 – molna masa nedisociranog plina
 M_1 – molna masa otapala
 M_2 – molna masa otopljene tvari
 M_3^I – srednja molna masa treće komponente u prvoj fazi
 M_3^{II} – srednja molna masa treće komponente u drugoj fazi
 M_{sr} – srednja molna masa disociranog plina
 m – masa
 m_0 – početna masa tvari koja se ekstrahira iz volumena V_0
 m_1 – masa otapala
 m_2 – masa otopljene tvari
 m_n – masa tvari koja ostaje neekstrahirana nakon n ekstrakcija
 N – ukupan broj čestica
 N_c – udio čestica od ukupnog broja čestica
 N_L – Avogadrov broj
 n – broj ekstrakcija
 n – ukupan broj molova
 n_0 – broj molova plina prije disocijacije
 n_2 – broj molova otopljene tvari
 n_d – broj molova plina koji su disocirali
 n_i – broj molova i -te komponente
 p – ukupni tlak
 p_1 – parcijalni tlak para iznad otopine
 p_1^0 – parcijalni tlak para iznad čistog otapala
 p_i – parcijalni tlak i -te komponente
 p_k – kritični tlak
 p_r – reducirani tlak
 Q – toplina
 q_{rev} – reverzibilno dovedena toplina
 R – opća plinska konstanta
 S – entropija
 ΔS – promjena entropije
 ΔS^θ – promjena entropije pri standardnim uvjetima
 $\Delta S_{okoline}$ – promjena entropije okoline
 $\Delta S_{sistema}$ – promjena entropije sistema
 $\Delta_{ls}S$ – promjena entropije pri skrućivanju
 T – temperatura
 T_k – kritična temperatura
 T_{lg} – temperatura isparavanja
 T_{ls} – temperatura skrućivanja
 T_p – početna temperatura
 T_r – reducirana temperatura
 T_{sl} – temperatura taljenja
 T_z – završna temperatura
 $\Delta_{lg}T$ – povišenje vrelišta
 $\Delta_{sl}T$ – sniženje ledišta

t – vrijeme
 U – unutarnja energija sistema
 ΔU – promjena unutarnje energije sistema
 V – ukupni volumen
 V_0 – početni volumen prije ekstrakcije
 V_g – volumen plinovite faze
 V_i – parcijalni volumen
 V_k – kritični volumen
 V_l – volumen tekuće faze
 V_m – molarni volumen
 V_r – reducirani volumen
 v – brzina
 v_1 – brzina polazne reakcije
 v_2 – brzina povratne reakcije
 W – rad
 W – vjerojatnost
 w_i – maseni udio i-te komponente
 X_i – molarni udio i-te komponente
 \bar{y}_i – parcijalna molarna veličina i-te komponente
 z – koeficijent kompresibilnosti
 α – stupanj disocijacije
 α – najvjerojatnija brzina kojom se kreće najveći broj čestica
 γ – konstanta u zakonu raspodjele
 φ_i – volumni udio i-te komponente
 ν – broj koji pokazuje koliko čestica nastaje disocijacijom jedne čestice
 ν – stehiometrijski koeficijent
 ρ_0 – gustoća nedisociranog plina
 ρ_{sr} – srednja gustoća disociranog plina
 π – osmotski tlak
 Σ – operator sigma funkcija

1. UVOD

1.1. Veličine, veličinske jednadžbe i pretvorba jedinica

Veličina je kvantitativno izraženo svojstvo tvari određeno mjerenjem. Drugim riječima, veličina je sve ono što se može mijenjati po količini i mjeri. Veličine dijelimo prema srodnosti fizikalnih pojava kojima su vezane na geometrijske, vremenske, mehaničke, električne, magnetske itd.

Količinu fizikalnih veličina mjerimo uspoređivanjem s određenom drugom veličinom iste vrste, koju smo dogovorno odabrali kao jedinicu, što se matematički može izraziti kao:

$$\text{veličina} = \text{brojčani iznos} \times \text{jedinica} \quad (1.1.-1)$$

Neka veličina x može se pomoću simbola prikazati na sljedeći način:

$$x = x [x] \quad \text{ili} \quad x = \{x\} [x] \quad (1.1.-2)$$

Veličine se pišu kosim slovima, brojčani iznosi uspravnim slovima ili stavljanjem odgovarajuće veličine u vitičastu zagradu, a jedinice stavljanjem odgovarajuće veličine u uglatu zagradu. Na primjer: veličina $t = 7 \text{ min}$ može se prikazati kao: $7 = \{t\} = t, \text{ min} = [t]$.

Sadašnja verzija Međunarodnog sustava (SI), usvojena 1981. godine, zasniva se na sedam osnovnih jedinica za sedam osnovnih veličina koje su međusobno neovisne (tablica 1.1.1).

Tablica 1.1.1. Osnovne fizikalne veličine i jedinice SI sustava

Osnovna veličina	Osnovna jedinica	
	Ime	Simbol
dužina	metar	m
vrijeme	sekunda	s
masa	kilogram	kg
količina tvari	mol	mol
termodinamička temperatura	kelvin	K
jakost struje	amper	A
intenzitet svjetla	candel	cd

Jednadžbe u kojima oznake predstavljaju veličine nazivamo **veličinske jednadžbe**. Sve oznake veličina u veličinskoj jednadžbi se pišu kosim slovima. Kao primjer možemo navesti jednadžbu za izračunavanje broja molova:

$$n = \frac{m}{M} \quad (1.1.-3)$$

gdje je n broj molova, m masa, a M molna masa tvari.

Prednosti veličinskih jednadžbi:

- vrijede bez obzira na to u kojim se jedinicama uvrštavaju vrijednosti pojedinih veličina, što omogućava primjenu različitih sustava jedinica i
- jednostavna provjera rezultata računskih operacija pomoću jedinica.

U slučaju da se u veličinskim jednadžbama nađu oznake matematičkih operacija poput diferencijala, logaritma i sl., treba ih pisati uspravnim slovima.

Jednadžbe u kojima oznake predstavljaju brožčane iznose veličina izraženih u strogo određenim jedinicama nazivamo **brožčane jednadžbe**. U brožčanim jednadžbama sve oznake kao simbole brožčanih oznosa pišemo uspravnim slovima.

Iz jednadžbe koja povezuje dvije jedinice, a odnosi se na istu veličinu, pogodnim preračunavanjem dobiva se **konverzijski koeficijent**. On se stavlja u okruglu zagradu i mora biti jednak jedinici. Množenjem veličine s konverzijskim koeficijentom, veličina ostaje nepromijenjena, iako se može izraziti različitim jedinicama. Na primjer iz $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$ slijedi:

$$\left(\frac{1 \text{ Pa}}{1 \text{ N m}^{-2}} \right) = 1 \quad \text{ili} \quad \left(\frac{1 \text{ N m}^{-2}}{1 \text{ Pa}} \right) = 1 \quad (1.1.-4)$$

U tablicama 1.1.2.-1.1.4. prikazane su osnovne fizičke konstante i jedinice za energiju i tlak.

Tablica 1.1.2. Osnovne fizičke konstante

Planckova konstanta	$h = 6,6256 \times 10^{-27} \text{ erg s čestica}^{-1} =$ $= 6,6256 \times 10^{-34} \text{ J s čestica}^{-1}$
Avogadrov broj	$N_L = 6,0225 \times 10^{23} \text{ čestica mol}^{-1}$
Faradayeva konstanta	$F = 96487 \text{ C val}^{-1}$
Boltzmannova konstanta	$k = 1,3805 \times 10^{-23} \text{ J čestica}^{-1} \text{ K}^{-1} =$ $= 1,38 \times 10^{-6} \text{ erg}$
Naboj elektrona	$e = 4,8029 \times 10^{-10} \text{ esj} =$ $= 1,6021 \times 10^{-19} \text{ C}$
Standardno ubrzanje sile teže	$g = 980,665 \text{ cm s}^{-2}$
Opća plinska konstanta	$R = 8,3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} =$ $= 82,056 \text{ cm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} =$ $= 0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} =$ $= 1,9872 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Tablica 1.1.3. Jedinice za energiju

Jedinica	erg P ⁻¹	J mol ⁻¹	cal mol ⁻¹	L atm mol ⁻¹
erg P ⁻¹	1	$6,0232 \times 10^{16}$	$1,4396 \times 10^{16}$	$5,9404 \times 10^{14}$
J mol ⁻¹	$1,6602 \times 10^{-17}$	1	0,239	$9,8690 \times 10^{-3}$
cal mol ⁻¹	$6,9465 \times 10^{-17}$	4,1840	1	$4,1292 \times 10^{-2}$
L atm mol ⁻¹	$1,6835 \times 10^{-15}$	101,325	24,2172	1

Tablica 1.1.4. Jedinice za tlak

Jedinica	N m^{-2}	bar	atm	mm Hg
$\text{N m}^{-2} = 1 \text{ Pa}$	1	10^{-5}	$0,9869 \times 10^{-5}$	$7,5006 \times 10^3$
bar	10^5	1	0,98692	$7,5006 \times 10^2$
atm	$1,0133 \times 10^5$	1,0133	1	$7,60 \times 10^2$
mm Hg	$1,3332 \times 10^2$	$1,3332 \times 10^{-3}$	$1,3158 \times 10^{-3}$	1

Zadatak 1.1.-1:

Iskažite navedene veličine prikazane u obliku tablice.

$\frac{T}{K}$	$\frac{K}{L \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}}$	$\frac{k \times 10^4}{m^3 \text{ mol}^{-1} s^{-1}}$
273,2	2,0	0,5

Rješenje:

$$\frac{T}{K} = 273,2 \Rightarrow T = 273,2 \text{ K}$$

$$\frac{K}{L \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}} = 2,0 \Rightarrow K = 2,0 L \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$\frac{k \times 10^4}{m^3 \text{ mol}^{-1} s^{-1}} = 0,5 \Rightarrow k = 0,5 \times 10^{-4} m^3 \text{ mol}^{-1} s^{-1}$$

Zadatak 1.1.-2:

Iskažite navedene veličine prikazane u obliku tablice.

Tvar	$\frac{\Delta_f H^\theta}{kJ \text{ mol}^{-1}}$	$c_p / J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = a_0 + a_1 \times T + a_2 T^2$		
		a_0	$a_1 \times 10^3$	$a_2 \times 10^{-5}$
Al (s)	0	20,67	11,37	-
O ₂ (g)	0	31,46	3,39	- 3,77
Al ₂ O ₃ (s)	- 1675	114,56	12,89	- 34,31

Rješenje:

$$\Delta_f H^\theta (\text{Al}) = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\theta (\text{O}_2) = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\theta (\text{Al}_2\text{O}_3) = - 1675 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$c_p (\text{Al}) = (20,67 + 11,37 \times 10^{-3} T) J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_p (\text{O}_2) = (31,46 + 3,39 \times 10^{-3} T - 3,77 \times 10^{-5} T^2) J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_p (\text{Al}_2\text{O}_3) = (114,56 + 12,89 \times 10^{-3} T - 34,31 \times 10^{-5} T^2) J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Zadatak 1.1.-3: $5 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^2 = ? \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ h}^2$

Rješenje:

$$5 \text{ m}^3 \left(\frac{10^2 \text{ cm}}{1 \text{ m}} \right)^3 \times \text{kg}^{-1} \left(\frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}} \right) \times \text{s}^2 \left(\frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right)^2 = 5 \times 10^6 \text{ cm}^3 \times 10^{-3} \text{ g}^{-1} \times 0,77 \times 10^{-7} \text{ h}^2 =$$
$$= 3,85 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ h}^2$$

Zadatak 1.1.-4: $R = 0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = ? \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Rješenje:

$$R = 0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times \frac{24,217 \text{ cal mol}^{-1}}{\text{L atm mol}^{-1}} = 1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Zadatak 1.1.-5: $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = ? \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Rješenje:

$$1 \text{ J} = 0,009869 \text{ L atm}$$

$$1 \text{ L atm} = 101325 \text{ J}$$

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times \frac{0,239 \text{ cal mol}^{-1}}{\text{J mol}^{-1}} = 1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Zadatak 1.1.-6: $R = 0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = ? \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Rješenje:

$$R = 0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times \frac{101,325 \text{ J mol}^{-1}}{\text{L atm mol}^{-1}} = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Zadatak 1.1.-7: $10 \text{ N m}^{-2} = ? \text{ atm}$

Rješenje:

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 101325 \text{ N m}^{-2}$$

$$10 \text{ N m}^{-2} \times \frac{1 \text{ atm}}{101325 \text{ N m}^{-2}} = 9,87 \times 10^{-5} \text{ atm}$$

Zadatak 1.1.-8: $3,45 \text{ Pa kmol}^{-1} \text{ sat}^{-2} \text{ mm}^{-2} = ? \text{ N dm}^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-2}$

Rješenje:

$$\begin{aligned}
3,45 \text{ Pa kmol}^{-1} \text{ h}^{-2} \text{ mm}^{-2} &= 3,45 \text{ Pa} \times \left(\frac{1 \text{ Nm}^{-2}}{1 \text{ Pa}} \right) \times \left(\frac{10^{-2} \text{ N dm}^{-2}}{1 \text{ Nm}^{-2}} \right) \times \text{kmol}^{-1} \times \left(\frac{10^{-3} \text{ mol}^{-1}}{1 \text{ kmol}^{-1}} \right) \times \text{h}^{-2} \\
&\times \left(\frac{3600^{-2} \text{ s}^{-2}}{1 \text{ h}^{-2}} \right) \times \text{mm}^{-2} \times \left(\frac{1 \text{ dm}^{-2}}{10^{-4} \text{ mm}^{-2}} \right) = \\
&= 2,66 \times 10^{-8} \text{ N dm}^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-2}
\end{aligned}$$

Zadatak 1.1.-9: $7,15 \times 10^5 \text{ mmHg mol}^{-1} \text{ mm}^{-1} \text{ min}^2 = ? \text{ N cm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ h}^2$

Rješenje:

$$\begin{aligned}
7,15 \times 10^5 \text{ mmHg} \left(\frac{133,3 \text{ Pa}}{\text{mmHg}} \right) &\times \left(\frac{1 \text{ Nm}^{-2}}{1 \text{ Pa}} \right) \times \left(\frac{10^{-4} \text{ N cm}^{-2}}{1 \text{ Nm}^{-2}} \right) \times \text{mm}^{-1} \times \\
&\times \left(\frac{1 \text{ cm}^{-1}}{10^{-1} \text{ mm}^{-1}} \right) \times \text{mol}^{-1} \times \text{min}^2 \times \left(\frac{1 \text{ h}^2}{3600 \text{ min}^2} \right) = \\
&= 26,47 \text{ N cm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ h}^2
\end{aligned}$$

Zadatak 1.1.-10: $4,19 \times 10^7 \text{ atm mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^2 = ? \text{ N cm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ h}^2$

Rješenje:

$$\begin{aligned}
4,19 \times 10^7 \text{ atm} \times \left(\frac{101325 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} \right) &\times \left(\frac{1 \text{ Nm}^{-2}}{1 \text{ Pa}} \right) \times \left(\frac{10^{-4} \text{ N cm}^{-2}}{1 \text{ Nm}^{-2}} \right) \times \text{cm}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \times \text{s}^2 \times \left(\frac{1 \text{ h}^2}{3600^2 \text{ s}^2} \right) = \\
&= 32,76 \text{ N cm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ h}^2
\end{aligned}$$

Zadatak 1.1.-11: $60 \text{ s}^6 \text{ kg}^{-5} \text{ mol}^3 = ? \text{ tjedan}^6 \text{ g}^{-5} \text{ čestica}^3$

Rješenje:

$$\begin{aligned}
60 \text{ s}^6 \times \left(\frac{1 \text{ tjedan}^6}{4,894073 \times 10^{34} \text{ s}^6} \right) &\times \text{kg}^{-5} \times \left(\frac{1 \text{ g}^{-5}}{1 \times 10^{15} \text{ kg}^{-5}} \right) \times \text{mol}^3 \times \left(\frac{(6,023 \times 10^{23})^3 \text{ čestica}^3}{\text{mol}^3} \right) = \\
&= \frac{60 \text{ tjedan}^6 \text{ g}^{-5} \times 2,184933 \times 10^{71} \text{ čestica}^3}{4,894073 \times 10^{34} \times 1 \times 10^{15}} = \\
&= 2,68 \times 10^{23} \text{ tjedan}^6 \text{ g}^{-5} \text{ čestica}^3
\end{aligned}$$

Zadatak 1.1.-12: $0,44 \text{ V mol dm}^{-3} \text{ A min} = ? \text{ kmol Pa}$

Rješenje:

$$\begin{aligned}
0,44 \text{ mol} \times \left(\frac{1 \text{ kmol}}{10^3 \text{ mol}} \right) &\times \text{VA} \times \left(\frac{1 \text{ W}}{1 \text{ VA}} \right) \times \left(\frac{1 \text{ J s}^{-1}}{1 \text{ W}} \right) \times \left(\frac{1 \text{ Nm}}{1 \text{ J}} \right) \times \\
&\times \text{min} \times \left(\frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \right) \times \text{dm}^{-3} \times \left(\frac{1 \text{ m}}{10^{-3} \text{ dm}^{-3}} \right) \times \left(\frac{1 \text{ Pa}}{1 \text{ Nm}^{-2}} \right) = \\
&= 26,4 \text{ kmol Pa}
\end{aligned}$$

Zadatak 1.1.-13: $13,82 \times 10^{-9} \text{ L}^{-1} \text{ V min}^2 \text{ A mol}^{-1} = ? \text{ Pa s mmol}^{-1}$

Rješenje:

$$\begin{aligned} & 1,62 \times 10^{-11} \text{ dm}^{-3} \times \left(\frac{1 \text{ m}^{-3}}{10^{-3} \text{ dm}^{-3}} \right) \times VA \times \left(\frac{1W}{1VA} \right) \times \left(\frac{1Js^{-1}}{1W} \right) \times \left(\frac{1Nm}{1J} \right) \times \text{min}^2 \times \left(\frac{3600s^2}{\text{min}^2} \right) \times \\ & \times \text{mol}^{-1} \times \left(\frac{10^{-3} \text{ mmol}^{-1}}{\text{mol}^{-1}} \right) = \frac{1,62 \times 10^{-11} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ Nm} \times 3600 \text{ s}^2 \times 10^{-3} \text{ mmol}^{-1}}{10^{-3}} = \\ & = 5,832 \times 10^{-8} \text{ Nm}^{-2} \text{ smmol}^{-1} \times \left(\frac{1Pa}{1Nm^{-2}} \right) = \\ & = 5,832 \times 10^{-8} \text{ Pa s mmol}^{-1} \end{aligned}$$

2. IDEALNI PLINOVI

2.1. Opća plinska jednađba

Opća plinska jednađba daje odnos parametara koji prikazuju stanje idealnog plina:

$$pV_m = RT \quad \text{za } n = 1 \text{ mol} \quad (2.1.-1)$$

$$pV = nRT \quad \text{za } n > 1 \text{ mol} \quad (2.1.-2)$$

gdje je p tlak, V_m molarni volumen, V volumen, n broj molova, R opća plinska konstanta i T termodinamička temperatura.

Ukoliko su neki od parametara konstantni, opća plinska jednađba se pojednostavljuje:

- a) $T = \text{konst.}$ i $n = \text{konst.}$ → **Boyle-Mariottov zakon** koji kaže da je produkt tlaka i volumena neke određene količine plina na određenoj temperaturi konstantan:

$$(pV)_{T,n} = \text{konst.} \quad (2.1.-3)$$

- b) $p = \text{konst.}$ i $n = \text{konst.}$ → **Gay-Lussacov zakon** koji kaže da se volumen plina pri konstantnom tlaku povećava s temperaturom i to kod svih plinova za isti iznos:

$$\left(\frac{V}{T} \right)_{p,n} = \text{konst.} \quad (2.1.-4)$$

- c) $p = \text{konst.}$ i $T = \text{konst.}$ → **Avogadrov zakon** koji kaže da plinovi istog volumena sadrže isti broj molekula na istoj temperaturi i pri istom tlaku:

$$\left(\frac{V}{n} \right)_{p,T} = \text{konst.} \quad (2.1.-5)$$

Sve navedene jednačbe vrijede i za plinske smjese:

- a) **Daltonov zakon** daje odnos ukupnog tlaka p i parcijalnih tlakova p_i u idealnoj plinskoj smjesi:

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_k = \sum_k p_i \quad (2.1.-6)$$

- b) **Amagatov zakon** daje odnos ukupnog volumena V i parcijalnih volumena V_i u idealnoj plinskoj smjesi:

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_k = \sum_k V_i \quad (2.1.-7)$$

Prema definiciji idealni plin je onaj koji u potpunosti zadovoljava opću plinsku jednačbu. Drugim riječima, da bi se realni plin ponašao kao idealni, treba zadovoljiti uvjete iz molekularno-kinetičke teorije plinova koja kaže da je idealni plin moguće realizirati eksperimentalno kad se realni plin nađe na visokoj temperaturi i pri malim tlakovima.

Ponašanje idealnog plina karakteriziraju sljedeća obilježja:

- potpuno se zanemaruju međumolekularne sile,
- udaljenosti među molekulama su velike, tako da čestice prilikom kretanja ne smetaju jedna drugoj,
- molekule plina gibaju se nasumično u svim mogućim smjerovima neovisno jedna o drugoj,
- pri svakom sudaru molekule može se mijenjati samo smjer njezine brzine, ali ne i iznos.

Zadatak 2.1.-1: Izračunati brojčani iznos opće plinske konstante $R/J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, ako jedan mol idealnog plina pri tlaku 1 atm i temperaturi 273,16 K zauzima volumen od 22,414 L.

Rješenje:

$$pV = nRT$$

$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{1 \text{ atm} \times 22,414 \text{ L}}{1 \text{ mol} \times 273,16 \text{ K}} = 0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$R = 0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times \frac{101,325 \text{ J mol}^{-1}}{\text{L atm mol}^{-1}} = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Zadatak 2.1.-2: U posudi volumena 200 L nalazi se 64 g kisika na temperaturi 300 K. Pod pretpostavkom da je plin idealan, izračunati njegov tlak.

Rješenje:

$$p = \frac{m}{M} \times \frac{RT}{V} = \frac{64 \text{ g} \times 0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{32 \text{ g mol}^{-1} \times 200 \text{ L}} = 0,246 \text{ atm}$$

Zadatak 2.1.-3: Neki plin pri 20 °C i 0,5 atm zauzima volumen od 10 dm³. Izračunati volumen plina na temperaturi 200 °C i tlaku 2 atm.

Rješenje:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$
$$V_2 = V_1 \times \frac{T_2}{T_1} \times \frac{p_1}{p_2} = 10 \text{ L} \times \frac{473 \text{ K}}{293 \text{ K}} \times \frac{0,5 \text{ atm}}{2 \text{ atm}} = 4,04 \text{ L}$$

Zadatak 2.1.-4: Iz podataka za tlak p i produkt pV , za 1 g O_2 pri 0 °C, izračunati vrijednost plinske konstante $R/L \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

p/atm	0,25	0,50	0,75	1
$pV/L \text{ atm}$	0,700292	0,700133	0,699972	0,699810

Rješenje:

$$\frac{\sum_{i=1}^n pV}{n} = \frac{2,800207}{4} = 0,70005 \text{ L atm}$$
$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{0,70005 \text{ L atm}}{\frac{1}{32} \text{ mol} \times 273 \text{ K}} = 0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

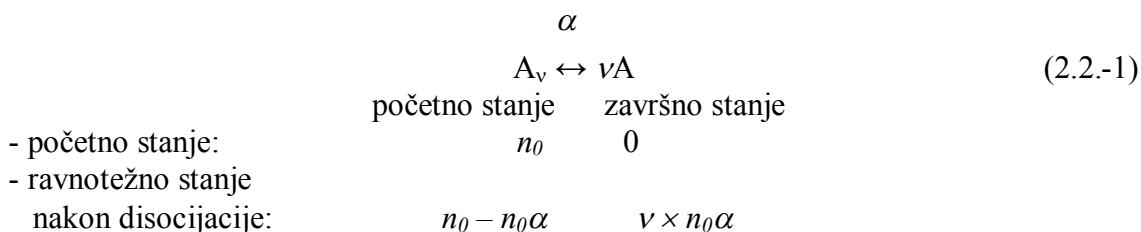
Zadatak 2.1.-5: Metodom V. Mayera određuje se molna masa neke organske lako hlapive tvari. Odvagnuto je 0,0842 g uzorka, a nakon isparavanja tvari, volumen pare u eudiometru povećao se za 18,2 cm³. Temperatura okoline iznosila je 20 °C, a tlak 740 mmHg. Ravnotežni tlak vodene pare iznosi 17,5 mmHg. Kolika je molna masa M te tvari?

Rješenje:

$$pV = \frac{m}{M} RT$$
$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0,0842 \text{ g} \times 0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 293 \text{ K}}{(740 - 17,5) \text{ mmHg} \times 18,2 \times 10^{-3} \text{ L}} \times \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = 116,9 \text{ g mol}^{-1}$$

2.2. Visokotemperaturna disocijacija plinova

Pri povišenoj temperaturi, termička disocijacija plina prikazana je sljedećom reakcijom:



Ukupni broj čestica nakon disocijacije dobije se na sljedeći način:

$$n = n \text{ (reaktanata)} + n \text{ (produkata)} = n = n_0 - n_0\alpha + n_0\alpha = n_0[1 + \alpha(v - 1)] \quad (2.2.-2)$$

gdje je α stupanj disocijacije, a v broj koji pokazuje koliko čestica nastaje disocijacijom jedne čestice.

Kod plina koji disocira, stupanj disocijacije α definiran je kao omjer broja molova plina koji su disocirali i broja molova plina prije disocijacije:

$$\alpha = \frac{n_d}{n_0} \quad (2.2.-3)$$

Zbog disocijacije broj molova plina povećava se j puta prema sljedećoj jednadžbi:

$$j = \frac{n}{n_0} = 1 + \alpha(v - 1) \quad (2.2.-4)$$

gdje je n broj čestica poslije disocijacije, a n_0 broj čestica prije disocijacije.

Odatle slijedi da je:

$$\alpha = \frac{j - 1}{v - 1} \quad (2.2.-5)$$

Srednja molna masa plinske smjese može se izračunati kao:

$$M_{sr} = \frac{m}{n} = \frac{\sum_k n_i M_i}{n} = \sum_k X_i M_i \quad (2.2.-6)$$

gdje je m masa plinske smjese, a n broj molova plinske smjese.

Odnos molne mase nedisociranog plina M_0 i disociranog plina M_{sr} , može se izračunati pomoću jednadžbe (2.2.-2) i relacije $m = M_0 n_0 = M_{sr} n$, pa se dobiva:

$$\frac{M_0}{M_{sr}} = 1 + \alpha(v - 1) \quad (2.2.-7)$$

Na sličan način dobiva se odnos gustoće nedisociranog plina i gustoće disociranog plina uvođenjem jednadžbe (2.1.-2) u (2.2.-7):

$$\frac{\rho_0}{\rho_{sr}} = 1 + \alpha(v - 1) \quad (2.2.-8)$$

Kod $V = konst.$ i $T = konst.$, odnos parcijalnog tlaka i broja molova prikazuje sljedeća jednadžba:

$$\left(\frac{p_i}{p}\right)_{V,T} = \frac{n_i}{n} = X_i \quad (2.2.-9)$$

gdje je:
$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_k = \sum_k n_i \quad (2.2.-10)$$

Kod $p = konst.$ i $T = konst.$, odnos volumena i broja molova daje jednadžba:

$$\left(\frac{V_i}{V}\right)_{p,T} = \frac{n_i}{n} = X_i \quad (2.2.-11)$$

gdje X_i predstavlja molarni razlomak, pri čemu suma molarnih razlomaka nekog sistema sa k komponentata mora biti jednak jedinici:

$$X = X_1 + X_2 + \dots + X_k = \sum_k X_i = 1 \quad (2.2.-12)$$

Iz svega toga proizlazi da je:

$$j = \frac{n}{n_0} = \frac{p}{p_0} = \frac{M_0}{M_{sr}} = \frac{\rho_0}{\rho_{sr}} \quad (2.2.-13)$$

Međutim, treba obratiti pažnju na sljedeće:

$$\left(\frac{p_i}{p}\right)_{V,T} \neq \left(\frac{V_i}{V}\right)_{p,T} \quad (2.2.-14)$$

Zadatak 2.2.-1: Zrak sadrži 78,5 vol. % N_2 ; 21,0 vol. % O_2 i 0,5 vol. % Ar. Izračunati molarne udjele, parcijalne tlakove i srednju molnu masu zraka, ako ukupni tlak iznosi 1 atm.

Rješenje:

$$B = 100 \text{ L}$$

$$X(N_2) = \frac{n(N_2)}{n} = \frac{V(N_2)}{V} = \frac{78,5 \text{ L}}{100 \text{ L}} = 0,785 \quad X(N_2) + X(O_2) + X(Ar) = 1$$

$$X(O_2) = \frac{V(O_2)}{V} = \frac{21 \text{ L}}{100 \text{ L}} = 0,210$$

$$X(Ar) = \frac{V(Ar)}{V} = \frac{0,5 \text{ L}}{100 \text{ L}} = 0,005$$

$$\left(\frac{p_i}{p}\right)_{V,T} = \frac{n_i}{n} = X_i \quad \rightarrow \quad p_i = X_i \times p$$

$$p(N_2) = 0,785 \times 1 \text{ atm} = 0,785 \text{ atm}$$

$$p(O_2) = 0,210 \times 1 \text{ atm} = 0,210 \text{ atm}$$

$$p(Ar) = 0,005 \times 1 \text{ atm} = 0,005 \text{ atm}$$

$$\sum p_i = 1 \text{ atm}$$

$$M_{sr} = \sum X_i M_i = X(N_2) \times M(N_2) + X(O_2) \times M(O_2) + X(Ar) \times M(Ar) =$$

$$= 0,785 \times 28 \text{ g mol}^{-1} + 0,21 \times 32 \text{ g mol}^{-1} + 0,005 \times 40 \text{ g mol}^{-1} =$$

$$= 28,90 \text{ g mol}^{-1}$$

Zadatak 2.2.-2: Izračunati j za zadanu reakciju visokotemperaturne disocijacije, ako je poznat n_0 i stupanj disocijacije α . Koristiti jednadžbu $j = n/n_0!$

Rješenje:

a) $\alpha = 0,2$
 $H_2 \leftrightarrow 2H$
 $n_0 = 10 \text{ mol}$
 $\frac{n_0(1-\alpha)}{8} \quad \frac{v \times n_0 \alpha}{2 \times 10 \times 0,2 \text{ mol}}$
 $\frac{10(1-0,2) \text{ mol}}{8} \quad \frac{4 \text{ mol}}{4}$
 $j = \frac{12 \text{ mol}}{10 \text{ mol}} = 1,2$

ili $j = 1 + \alpha(v - 1) = 1 + 0,2(2 - 1) = 1,2$

b) $\alpha = 0,2$
 $SO_3 \leftrightarrow SO_2 + \frac{1}{2} O_2$
 $n_0 = 10 \text{ mol}$
 $\frac{10(1-0,2)}{8} \quad \frac{10 \times 0,2}{2} \quad \frac{0,5 \times 10 \times 0,2}{1}$
 $j = \frac{(8 + 2 + 1) \text{ mol}}{10 \text{ mol}} = 1,1$

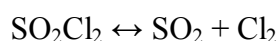
ili $j = 1 + 0,2(1,5 - 1) = 1,1$

c) $\alpha = 0,4$ $n_0 = 8 \text{ mol}$
 $2NH_3 \leftrightarrow N_2 + 3H_2$
 $\frac{2 \times 8(1-0,4)}{9,6} \quad \frac{8 \times 0,4}{3,2} \quad \frac{3 \times 8 \times 0,4}{9,6}$
 $j = \frac{n}{2n_0} = \frac{22,4 \text{ mol}}{2 \times 8 \text{ mol}} = 1,4$

d) $\alpha = 0,4$ $n_0 = 8 \text{ mol}$
 $NH_3 \leftrightarrow \frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2$
 $\frac{8(1-0,4)}{4,8} \quad \frac{0,5 \times 8 \times 0,4}{1,6} \quad \frac{\frac{3}{2} \times 8 \times 0,4}{4,8}$
 $j = \frac{11,2 \text{ mol}}{8 \text{ mol}} = 1,4$

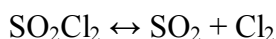
e) $\alpha = 0,1$ $n_0 = 3 \text{ mol}$
 $H_2 \leftrightarrow 2H$
 $\frac{3(1-0,1)}{2,7} \quad \frac{2 \times 3 \times 0,1}{0,6}$
 $j = \frac{3,3 \text{ mol}}{3 \text{ mol}} = 1,1$

Zadatak 2.2.-3: Sulfuriklorid disocira prema jednadžbi:



Ukupni tlak ravnotežnih para na $T = 1000 \text{ K}$ iznosi $p = 0,900 \text{ atm}$, a parcijalni tlak klora $p_{Cl_2} = 0,25 \text{ atm}$. Izračunati stupanj disocijacije α i j .

Rješenje:



$$n_0(1-\alpha) \quad n_0\alpha \quad n_0\alpha$$

$$n = n_0 - n_0\alpha + 2n_0\alpha = n_0(1 + \alpha)$$

$$\frac{p(\text{Cl}_2)}{p} = \frac{n(\text{Cl}_2)}{n}$$

$$\frac{0,25 \text{ atm}}{0,9 \text{ atm}} = \frac{n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)} = \frac{\alpha}{1+\alpha} \times (1+\alpha)$$

$$\frac{0,25}{0,9}(1+\alpha) = \alpha$$

$$0,25(1+\alpha) = 0,9\alpha$$

$$0,25 + 0,25\alpha = 0,9\alpha$$

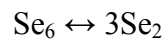
$$0,9\alpha - 0,25\alpha = 0,25$$

$$0,65\alpha = 0,25$$

$$\alpha = \frac{0,25}{0,65} = 0,385$$

$$j = 1 + \alpha(\nu - 1) = 1 + 0,385(2 - 1) = 1,385$$

Zadatak 2.2.-4: Pare selena pri višim temperaturama disociraju prema jednađbi:



Kod 700 °C i 600 mmHg, stupanj disocijacije iznosi 0,28. Izračunati parcijalne tlakove komponenata kod zadanih uvjeta.

Rješenje:

$$p(\text{Se}_6) = \frac{n(\text{Se}_6)}{n} \times p = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1-\alpha) + 3n_0\alpha} \times p = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+2\alpha)} \times p = \frac{1-0,28}{1+2 \times 0,28} \times 600 \text{ mmHg}$$

$$p(\text{Se}_6) = 277 \text{ mmHg} \times \left(\frac{133,322 \text{ Pa}}{1 \text{ mmHg}} \right) = 36930 \text{ Pa}$$

$$p(\text{Se}_2) = \frac{n(\text{Se}_2)}{n} \times p = \frac{3n_0\alpha}{n_0(1+2\alpha)} \times p = \frac{3 \times 0,28}{1+0,56} \times 600 \text{ mmHg} = 323 \text{ mmHg} \left(\frac{133,322 \text{ Pa}}{1 \text{ mmHg}} \right) =$$

$$= 43063 \text{ Pa}$$

$$\sum p_i = 600 \text{ mmHg} = 79993 \text{ Pa} = 79,993 \text{ kPa}$$

Zadatak 2.2.-5: SO₃ kod viših temperatura disocira prema jednađbi:



Tlak para prije disocijacije iznosio je 1 atm, a nakon disocijacije 1,25 atm. Izračunati j i α .

Rješenje:

$$j = \frac{n_d}{n_0} = \frac{p_d}{p_0} = \frac{1,25 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} = 1,25$$
$$\alpha = \frac{j-1}{\nu-1} = \frac{1,25-1}{1,5-1} = \frac{0,25}{0,5} = 0,5$$

Zadatak 2.2.-6: U posudi volumena 5,3 L zagrijava se 12,7 g J₂. Na temperaturi 1000 K ukupni tlak para iznosi 0,800 atm. Jod disocira prema jednađbi:



Izračunati srednju molnu masu jodnih para, stupanj disocijacije joda te parcijalne tlakove komponenata, ako je $M(\text{J}_2) = 254,0 \text{ g mol}^{-1}$.

Rješenje:

$$M_{sr} = \frac{mRT}{pV} = \frac{12,7 \text{ g} \times 0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 1000 \text{ K}}{0,800 \text{ atm} \times 5,3 \text{ L}} = 245,6 \text{ g mol}^{-1}$$

$$j = \frac{M_0}{M_{sr}} = \frac{254,0 \text{ g mol}^{-1}}{245,6 \text{ g mol}^{-1}} = 1,034$$

$$\alpha = \frac{j-1}{\nu-1} = \frac{1,034-1}{2-1} = 0,034$$

$$p(\text{J}_2) = \frac{n(\text{J}_2)}{n} \times p$$

$$n = n_0(1-\alpha) + 2n_0\alpha = n_0(1+\alpha)$$

$$p(\text{J}_2) = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)} \times p = \frac{1-0,034}{1+0,034} \times 0,8 \text{ atm} = 0,747 \text{ atm}$$

$$p(\text{J}) = \frac{n(\text{J})}{n} \times p = \frac{2n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)} \times p = \frac{2 \times 0,034}{1+0,034} \times 0,800 \text{ atm} = 0,053 \text{ atm}$$

Zadatak 2.2.-7: Disocijacija SO₃ prikazana je jednađbom:



Pri temperaturi 620 °C i tlaku 750 mmHg, parcijalni tlak SO₂ iznosi 214 mmHg. Izračunati sastav nastale plinske smjese u volumnim i masenim postocima.

Rješenje:

$$\varphi(\text{SO}_2) = \text{vol.\%} = \frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} = \frac{n(\text{SO}_2)}{n} = \frac{n_0\alpha}{n} \Rightarrow \alpha = ?$$

$$\alpha = ? \text{ iz zadanog: } p(\text{SO}_2) = \frac{n(\text{SO}_2)}{n} \times p$$

$$n = n_0(1 - \alpha) + n_0\alpha + 0,5n_0\alpha = n_0(1 + 0,5\alpha) \qquad 0,285 = \frac{214}{750}$$

$$214 \text{ mmHg} = \frac{n_0\alpha}{n_0(1 + 0,5\alpha)} \times 750 \text{ mmHg} / \times (1 + 0,5\alpha)$$

$$214 + 107\alpha = 750\alpha$$

$$\alpha = \frac{214}{643} = 0,333$$

$$\frac{V(\text{SO}_2)}{V} = \frac{n(\text{SO}_2)}{n} = \frac{n_0\alpha}{n_0(1 + 0,5\alpha)} = \frac{0,333}{1,166} \times 100 = 28,6 \%$$

$$\frac{V(\text{O}_2)}{V} = \frac{0,5n_0\alpha}{n_0(1 + 0,5\alpha)} = \frac{0,166}{1,166} \times 100 = 14,2 \%$$

$$\text{vol. \% SO}_3 = 57,2 \% = \varphi(\text{SO}_3)$$

$$w(i) = \text{mas. \%} = \frac{m_i}{m} = \frac{n_i \times M_i}{n \times M_{sr}} = \frac{V_i}{V} \times \frac{M_i}{M_{sr}} = \text{vol. \%} \times \frac{M_i}{M_{sr}} = \varphi(i) \times \frac{M_i}{M_{sr}}$$

$$M(\text{SO}_3) = 32 + 3 \times 16 = 80 \text{ g mol}^{-1}; M(\text{SO}_2) = 64 \text{ g mol}^{-1}; M(\text{O}_2) = 32 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_{sr} = \sum X_i \times M_i = X(\text{SO}_3) \times M(\text{SO}_3) + X(\text{SO}_2) \times M(\text{SO}_2) + X(\text{O}_2) \times M(\text{O}_2) = \\ = 0,572 \times 80 + 0,286 \times 64 + 0,142 \times 32 = 45,76 + 18,30 + 4,54 = 68,6$$

$$m\%(\text{SO}_2) = 28,6\% \times \frac{64}{68,6} = 26,7 \%$$

$$m\%(\text{SO}_3) = 57,2\% \times \frac{80}{68,6} = 66,7 \%$$

$$m\%(\text{O}_2) = 14,2\% \times \frac{32}{68,6} = 6,6 \%$$

$$\sum m\% = 100,0$$

Zadatak 2.2.-8: Amonijak zagrijavanjem disocira prema jednađbi:



Eksperimentalno je utvrđeno da nastala plinska smjesa sadrži 45,6 vol. % NH₃ pri temperaturi 480 °C i tlaku 5 atm. Izračunati: a) stupanj disocijacije, α i b) srednju molnu masu plinske smjese, M_{sr} .

Rješenje:

$$\text{a) } \alpha = ?$$

$$n = n_0(1 - \alpha) + 0,5n_0\alpha + 1,5n_0\alpha = n_0(1 + \alpha)$$

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} = \frac{n(\text{NH}_3)}{n} \Rightarrow \frac{n_0(1 - \alpha)}{n_0(1 + \alpha)} = 0,456$$

$$0,456 + 0,456\alpha = 1 - \alpha$$

$$\alpha = \frac{0,544}{1,456} = 0,374$$

$$b) X(N_2) = \frac{n(N_2)}{n} = \frac{0,5n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)} = \frac{0,5 \times 0,374}{1,374} = 0,136$$

$$X(H_2) = \frac{\frac{3}{2}n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)} = \frac{1,5 \times 0,374}{1,374} = 0,408$$

$$X(NH_3) = 0,456$$

$$M_{sr} = \sum X_i M_i = 0,136 \times 28 \text{ g mol}^{-1} + 0,408 \times 2,016 \text{ g mol}^{-1} + 0,456 \times 17 \text{ g mol}^{-1} = 12,38 \text{ g mol}^{-1}$$

Zadatak 2.2.-9: 10 g krutog J_2 stavi se u tikvicu volumena 1 dm³, koja se zatim napuni dušikom pri 20 °C i 750 mmHg, te zatvori. Tikvica se zagrije na 300 °C. Sav jod na toj temperaturi prelazi u pare J_2 . Izračunati: a) ukupni tlak u atm, b) parcijalne tlakove od N_2 i J_2 i c) sastav plina u vol. %.

Rješenje:

$$a) n(J_2) = \frac{m}{M(J_2)} = \frac{10 \text{ g}}{253,84 \text{ g mol}^{-1}} = 0,0394 \text{ mol}$$

$$n(N_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{750 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \times 1 \text{ L}}{0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 293 \text{ K}} = 0,041 \text{ mol}$$

$$n = n(J_2) + n(N_2) = 0,0804 \text{ mol}$$

$$\text{nakon disocijacije: } p = \frac{nRT}{V} = \frac{0,0804 \text{ mol} \times 0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 573 \text{ K}}{1 \text{ L}} = 3,78 \text{ atm}$$

$$b) \left(\frac{p_i}{p} \right)_{V,T} = \frac{n_i}{n} = X_i$$

$$p(N_2) = 3,78 \text{ atm} \times \frac{0,041 \text{ mol}}{0,0804 \text{ mol}} = 1,93 \text{ atm}$$

$$p(J_2) = 3,78 \text{ atm} \times \frac{0,0394 \text{ mol}}{0,0804 \text{ mol}} = 1,85 \text{ atm}$$

$$c) V(J_2) = \frac{1,85 \text{ atm}}{3,78 \text{ atm}} \times 100 = 49 \%$$

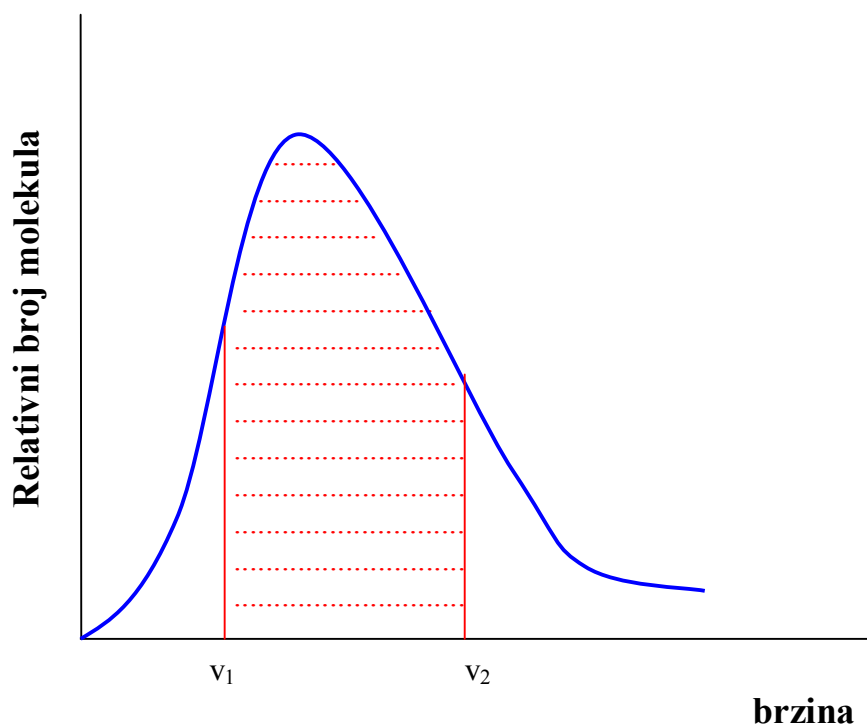
$$V(N_2) = \frac{1,93 \text{ atm}}{3,78 \text{ atm}} \times 100 = 51 \% \text{ ili}$$

$$V(N_2) = V \times \frac{n(N_2)}{n} = 1 \text{ L} \times \frac{0,041 \text{ mol}}{0,0804 \text{ mol}} = 0,51 \text{ L} \Rightarrow 51 \%$$

$$V(J_2) = V \times \frac{n(J_2)}{n} = 1 \text{ L} \times \frac{0,0394 \text{ mol}}{0,0804 \text{ mol}} = 0,49 \text{ L} \Rightarrow 49 \%$$

2.3. Kinetička teorija plinova: Maxwell-Boltzmannov zakon

Maxwell-Boltzmannov zakon predstavlja prirodni zakon raspodjele brzina molekula (slika 2.3.1.), a zasniva se na Boltzmannovoj ideji o energiji molekula koje zaposjedaju određene energetske razine. Što je ta energetska razina viša, manja je vjerojatnost da je broj takvih molekula velik. Također, primjenjuje se statističko načelo: molekula se giba određenom brzinom.



Slika 2.3.1. Maxwell-Boltzmannov zakon

Slika 2.3.1. prikazuje asimetričnu krivulju (strmiji porast nego pad funkcije) s maksimumom koja prikazuje udio čestica svake pojedine brzine, tj. koliko ima čestica u plinu s nekom određenom brzinom. Iz asimetrične raspodjele brzina vidljivo je da bržih čestica ima nešto više. Vjerojatnost da će molekula imati brzinu u području između brzina v_1 i v_2 izračuna se integracijom raspodjele između ih granica. Integral je jednak površini ispod krivulje između granica v_1 i v_2 (područje označeno crvenim točkicama).

Budući da je Maxwell-Boltzmannova krivulja asimetrična, može se izračunati nekoliko različitih prosječnih brzina:

- srednja aritmetička brzina:
$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (2.3.-1)$$

- srednja geometrijska brzina:
$$\sqrt{\bar{c}^2} = \bar{\bar{c}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (2.3.-2)$$

- najvjerojatnija brzina kojom se kreće najveći broj čestica:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad (2.3.-3)$$

Maxwellova jednađba raspodjele brzina molekula glasi:

$$dN_c = N \times \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} c^2 dc \quad (2.3.-4)$$

gdje je N_c udio čestica od ukupnog broja čestica, a N ukupan broj čestica.

Zadatak 2.3.-1: Izračunati srednju geometrijsku brzinu molekula kisika kod 0 °C.

Rješenje:

$$\sqrt{\bar{c}^2} = \bar{c} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8,314 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 273,16 \text{ K}}{32 \text{ g mol}^{-1} \times \left(\frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}}\right)}} = 461 \text{ m s}^{-1}$$

Zadatak 2.3.-2: Uz pretpostavku da se H₂ ponaša kao idealan plin, izračunati srednju aritmetičku brzinu \bar{c} , srednju geometrijsku brzinu $\bar{c} = \sqrt{\bar{c}^2}$ i najvjerojatniju brzinu kojom se kreće najveći broj čestica α , pri 27 °C.

Rješenje:

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \times 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{3,14 \times 2,016 \text{ g mol}^{-1}} \left(\frac{1 \text{ N m}}{1 \text{ J}}\right) \times \left(\frac{1 \text{ kg m s}^{-2}}{1 \text{ N}}\right) \times \left(\frac{10^3 \text{ g}}{1 \text{ kg}}\right)} =$$

$$= 1,775 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$$

$$\sqrt{\bar{c}^2} = \bar{c} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8,314 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{2,016 \text{ g mol}^{-1}} \left(\frac{10^3 \text{ g}}{1 \text{ kg}}\right)} = 1,926 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2 \times 8,314 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{2,016 \text{ g mol}^{-1}} \left(\frac{10^3 \text{ g}}{1 \text{ kg}}\right)} = 1,573 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$$

Zadatak 2.3.-3: Izračunati koji udio molekula N ima brzinu što je u intervalu između najvjerojatnije brzine α i brzine veće od najvjerojatnije za 0,1 %.

Rješenje:

Maxwellova jednađba razdiobe brzina molekula:

$$\frac{dN_c}{N} = \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} c^2 dc \quad \text{za interval brzina: } c + dc$$

$$\frac{dN_\alpha}{N} = \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} e^{-\frac{\alpha^2}{c^2}} \alpha^2 d\alpha / \int \quad \text{za interval brzina (uz } c = \alpha): \alpha + d\alpha$$

$$\frac{1}{N} \int_0^{N_\alpha} dN_\alpha = \int_\alpha^{1,001\alpha} \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} c^2 d\alpha = \int_\alpha^{1,001\alpha} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\alpha} e^{-1} d\alpha = \frac{4}{\sqrt{\pi} \times e} \int_\alpha^{1,001\alpha} \frac{1}{\alpha} d\alpha$$

uz pretpostavku: $\alpha = \text{konst.}$

$$\frac{N_\alpha}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi} \times e} \frac{1}{\alpha} \int_\alpha^{1,001\alpha} d\alpha = \frac{4}{\alpha \sqrt{\pi} e} \times \alpha /_{\alpha}^{1,001\alpha} = \frac{4}{\alpha \sqrt{\pi} e} \times (1,001\alpha - \alpha) =$$

$$= \frac{4}{\sqrt{3,14} \times 2,718} \times \frac{1}{\alpha} (0,001\alpha) = \frac{4}{\sqrt{3,14} \times 2,718} \times 0,001 = 8,305 \times 10^{-4} =$$

$$= 0,083 \%$$

3. REALNI PLINOVI

Realnim plinovima nazivamo plinove koji odstupaju od zakona za idealne plinove. Do odstupanja dolazi zbog međudjelovanja pojedinih molekula, što je posljedica povećanog tlaka ili snižene temperature.

Od jednadžbi koje za realne plinove daju p-V-T odnose najpoznatije su:

a) Virijalna jednadžba stanja:

$$(pV)_{T,n} = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots + Np^n \quad (3.-1)$$

gdje su A, B, C, D, N virijalni koeficijenti koji ovise samo o temperaturi.

b) Van der Waalsova jednadžba stanja:

$$\left(p + \frac{a^2}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad \text{za } n = 1 \text{ mol} \quad (3.-2)$$

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad \text{za } n > 1 \text{ mol} \quad (3.-3)$$

gdje su a i b konstante koje se mogu izračunati pomoću kritičnih parametara odgovarajućeg plina:

$$a = 3p_k V_k^2 \quad (3.-4)$$

$$b = \frac{V_k}{3} = \frac{RT_k}{8p_k} \quad (3.-5)$$

Kritični volumen, temperatura i tlak računaju se pomoću sljedećih izraza:

$$V_k = 3b \qquad T_k = \frac{8a}{27Rb} \qquad p_k = \frac{a}{27b^2} \qquad (3.-6)$$

c) Berthelotova jednadžba stanja:

$$pV = RT \left[1 + \frac{8}{128} \times \frac{pT_k}{p_k T} \left(1 - 6 \frac{T_k^2}{T^2} \right) \right] \qquad (3.-7)$$

d) Beattie-Bridgemanova jednadžba:

$$pV^2 = RT \left[V + B_0 \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] \left(1 - \frac{c}{VT^3} \right) - A_0 \left(1 - \frac{a}{V} \right) \qquad (3.-8)$$

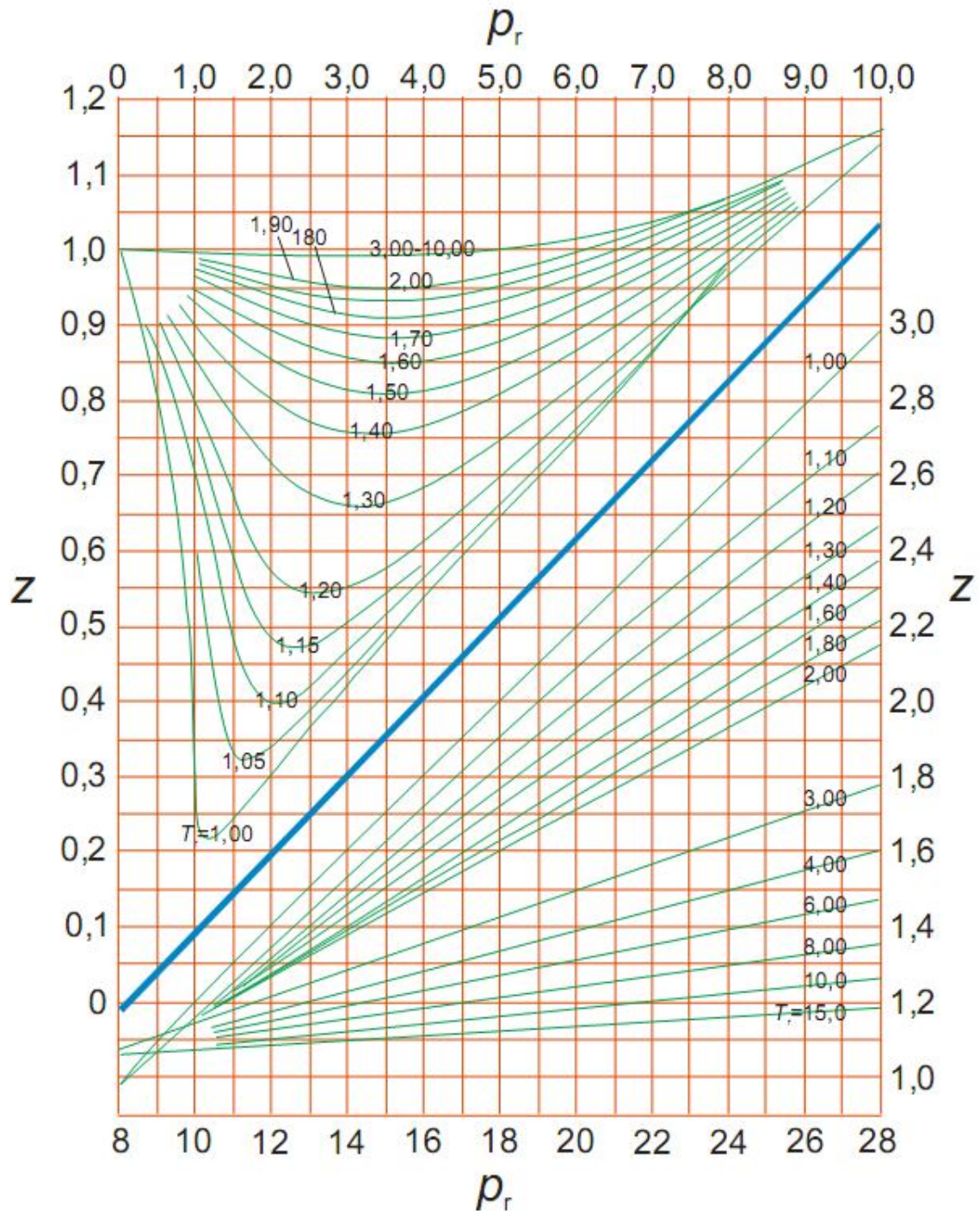
gdje su a , b , c , A_0 i B_0 konstante.

e) Korigirana opća plinska jednadžba:

$$pV = znRT \qquad (3.-9)$$

gdje je z koeficijent kompresibilnosti koji je funkcija reduciranog tlaka i temperature (slika 3.1.), a reducirani tlak, temperatura i volumen mogu se izračunati pomoću sljedećih izraza:

$$p_r = \frac{p}{p_k} \qquad T_r = \frac{T}{T_k} \qquad V_r = \frac{V}{V_k} \qquad (3.-10)$$



Slika 3.1. Koeficijent kompresibilnosti kao funkcija reduciranog tlaka i temperature

Zadatak 3.-1: 100 kg CO₂ nalazi se pri tlaku $p = 50$ atm i temperaturi $v = 100^\circ\text{C}$. Izračunati volumen plina pomoću: a) opće plinske jednadžbe, b) Van der Waalsove jednadžbe i c) korigirane opće plinske jednadžbe. Konstante Van der Waalsove jednadžbe iznose: $a = 3,60$ atm mol⁻² L²; $b = 0,0427$ L mol⁻¹, a kritični parametri $T_K = 304,1$ K i $p_K = 72,9$ atm.

Rješenje:

$$\text{a) } n = \frac{m}{M} = \frac{100 \times 10^3 \text{ g}}{44,0 \text{ g mol}^{-1}} = 2,27 \times 10^3 \text{ mol}$$

$$V_{id} = \frac{nRT}{p} = \frac{2,27 \times 10^3 \text{ mol} \times 0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 373,2 \text{ K}}{50 \text{ atm}} = 1391 \text{ L}$$

$$\text{b) } \left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) - nRT = 0 / \frac{V^2}{p}$$

$$V^3 - \left(nb + \frac{nRT}{p} \right) \times V^2 + \frac{an^2}{p} \times V - \frac{abn^3}{p} = 0$$

$$V^3 - \left(2,27 \times 10^3 \text{ mol} \times 0,0427 \text{ L mol}^{-1} + 1391 \text{ L} \right) \times V^2 + \frac{3,60 \text{ atm mol}^{-2} \text{ L}^2 \left(2,27 \times 10^3 \right)^2 \text{ mol}^2 \times V}{50 \text{ atm}} - \frac{3,60 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2} \times 0,0427 \text{ L mol}^{-1} \left(2,27 \times 10^3 \right)^3 \text{ mol}^3}{50 \text{ atm}} = 0$$

$$V^3 - 1488V^2 + 3708 \times 10^2 V - 3579 \times 10^4 = 0$$

$$x_2 = x_1 - \frac{f(x_1)}{f'(x_1)}$$

$$V_1 = 1391 \text{ L iz a)}$$

$$f(V) = V^3 - 1488V^2 + 3708 \times 10^2 V - 3579 \times 10^4$$

$$f'(V) = 3V^2 - 2976V + 3708 \times 10^2$$

$$f(1391) = 1391^3 - 1488 \times 1391^2 + 3708 \times 10^2 \times 1391 - 3579 \times 10^4 = 291 \times 10^6$$

$$f'(1391) = 3 \times 1391^2 - 2976 \times 1391 + 3708 \times 10^2 = 2,04 \times 10^6$$

$$V_2 = V_1 - \frac{f(V_1)}{f'(V_1)} = 1391 - \frac{291 \times 10^6}{2,04 \times 10^6} = 1248 \rightarrow \text{Newtonov iteracijski postupak!!!}$$

$$f(1248) = 53 \times 10^6$$

$$f'(1248) = 1,33 \times 10^6$$

$$V_3 = 1208$$

$$f(1208) = 3 \times 10^6$$

$$f'(1208) = 1,55 \times 10^6$$

$$V_4 = 1205$$

$$V = 1205 \text{ L}$$

$$\text{c) } p_r = \frac{p}{p_K} = \frac{50 \text{ atm}}{72,9 \text{ atm}} = 0,686$$

$$T_r = \frac{T}{T_K} = \frac{373,2 \text{ K}}{304,1 \text{ K}} = 1,227$$

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

$$V = z \times V_{id} = 0,87 \times 1391 \text{ L} = 1210 \text{ L}$$

Zadatak 3.-2: U boci volumena 10 L nalazi se 2 kg kisika pod tlakom od 100 atm. Pomoću koeficijenta kompresibilnosti izračunati temperaturu na kojoj se nalazi plin. Kritični parametri za kisik iznose $p_K = 50,1 \text{ atm}$ i $T_K = 154,4 \text{ K}$.

Rješenje:

$$pV = znRT$$

$$T_r = \frac{T}{T_K} \quad T = T_r \times T_K$$

$$pV = znRT_r T_K$$

$$100 \text{ atm} \times 10 \text{ L} = z \times \frac{2 \times 10^3 \text{ g}}{32 \text{ g mol}^{-1}} \times 0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 154,4 \text{ K} \times T_r$$

$$z = \frac{1,26}{T_r} \quad (\text{jednadžba hiperbole})$$

$$p_r = \frac{p}{p_K} = \frac{100 \text{ atm}}{50,1 \text{ atm}} = 2,0 \quad (\text{jednadžba pravca})$$

Rješenje je određeno presjecištem pravca i hiperbole. Nacrtati pravac $p_r = 2,0$ i uvrštavati nove vrijednosti za T_r da bi se dobila hiperbola.

T_r	1,45	1,52	1,40	1,50	1,57 ne sijeku se
z	0,87	0,83	0,90	0,84	0,80

Linearna grafička interpolacija daje rezultat:

$$T_r = 1,49, z = 0,845, \text{ a } T = T_r \times T_K = 1,49 \times 154,4 \text{ K} = 230 \text{ K}$$

Zadatak 3.-3: Izračunati volumen koji zauzima 1 mol klora kod 200°C i 2000 atm pomoću koeficijenta kompresibilnosti, ako su $T_K = 417,2 \text{ K}$ i $p_K = 76,1 \text{ atm}$.

Rješenje:

$$T_r = \frac{T}{T_K} = \frac{473,2 \text{ K}}{417,2 \text{ K}} = 1,13$$

$$p_r = \frac{p}{p_K} = \frac{2000 \text{ atm}}{76,1 \text{ atm}} = 26,3$$

Iz grafičkog prikaza na slici 3.1.: $z = 2,56$

$$V = \frac{znRT}{p} = \frac{2,56 \times 1 \text{ mol} \times 0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 473,2 \text{ K}}{2000 \text{ atm}} = 0,05 \text{ L}$$

4. OSNOVI TERMODINAMIKE

4.1. Prvi zakon termodinamike i termokemija

I. zakon termodinamike govori o održanju energije i glasi: „Suma svih vrsta energije u nekom izoliranom sistemu je konstantna.“ Drugim riječima, I. zakon termodinamike govori o tome da se ne može konstruirati „PERPETUUM MOBILE“, tj. stroj koji bi stalno proizvodio rad i energiju iz ničega. Naime, svaka se energija može u idealnim uvjetima pretvoriti u rad, ali se rad ne može 100 % pretvoriti u energiju zbog postojanja određenog gubitka.

I. zakon termodinamike matematički se definira sljedećim izrazom:

$$H = U + pV \quad (4.1.-1)$$

gdje je U unutarnja energija sistema, a H je entalpija.

Unutarnja energija je energija oscilacijskih, rotacijskih i translacijskih gibanja osnovnih sastavnih dijelova sistema kao što su atomi, molekule i ioni. Promjena unutarnje energije je definirana kao suma reverzibilno dovedene topline Q i rada W kojeg sistem prima kao energiju:

$$\Delta U = Q + W = Q - pdV \quad (4.1.-2)$$

pri čemu se **toplina** definira kao neusmjereno gibanje čestica, odnosno kao energija pri prijelazu iz mehaničke u unutrašnju energiju.

Entalpija je ukupna energija koju neki sistem može imati. Promjena entalpije ΔH definira količinu dovedene topline sustavu ili odvedene topline iz sustava. Reakcije kod kojih se oslobađa toplina, $\Delta H < 0$, nazivaju se **egzotermne reakcije** (npr. oksidacija), a reakcije kod kojih se sistemu dovodi toplina, $\Delta H > 0$, nazivaju se **endotermne reakcije** (npr. redukcija).

Prijelaz nekog promatranog sistema iz početnog u konačno stanje može se prikazati općenitom jednadžbom:



gdje su $v_1, v_2 \dots$ stehiometrijski koeficijenti, A_1 i A_2 tvari koje reakcijom nestaju (reaktanti), a A_3 i A_4 su tvari koje reakcijom nastaju (produkti).

Bilanca tvari u kemijskoj reakciji definirana je sljedećim izrazom:

$$\sum_k v_i A_i = 0 \quad (4.1.-4)$$

što znači da se jednadžba (4.1.-3) može pisati i kao:

$$-v_1A_1 - v_2A_2 + v_3A_3 + v_4A_4 = 0 \quad (4.1.-5)$$

Pri računanju bilo koje bilance neophodno je napisati jednadžbu reakcije uz koju je bilanca vezana stehiometrijski. Na primjer, za reakciju (4.1.-3) promjena entalpije iznosi:

$$\Delta_r H = \sum_k v_i H(A_i) = -v_1 H(A_1) - v_2 H(A_2) + v_3 H(A_3) + v_4 H(A_4) \quad (4.1.-6)$$

Cilj termokemijskih mjerenja je upoznavanje toplinskih promjena do kojih dolazi kod kemijskih reakcija. Toplinske promjene odraz su promjena energetskog stanja sistema. Termokemijskim mjerenjima obično se želi odrediti promjena unutrašnje energije, odnosno promjena entalpije za vrijeme reakcije, koja se odvija izotermno ($T = \text{konst.}$). Kako se izotermnost reakcije za vrijeme reakcije teško može postići, reakcija se obično vodi u dva stupnja, što je termodinamički ispravno, jer ΔU i ΔH kao veličine stanja sistema ne ovise o putu reakcije, već samo o početnom i konačnom stanju. Upravo o tome govori **Hessov zakon** koji kaže da je promjena topline u jednoj kemijskoj reakciji ista, nezavisno od toga da li se reakcija odvija u jednom ili više stupnjeva. To znači da promjena entalpije, tj. energije u nekoj kemijskoj reakciji zavisi samo od početnog i konačnog stanja određenog sustava i da ne zavisi od međustanja kroz koja sistem prolazi. Drugim riječima, suma toplinskih efekata jednog niza, međusobno povezanih reakcija, jednaka je sumi toplinskih efekata drugog niza, ako su reaktanti i produkti u oba niza jednaki i po stanju i po sastavu.

Pod pojmom toplinski efekt podrazumijeva se promjena entalpije ili promjena unutrašnje energije sistema. Njihovu ovisnost o temperaturi daje **Kirchhoffov zakon**:

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_p = \Delta c_p \quad (4.1.-7)$$

$$\left[\frac{\partial(\Delta U)}{\partial T} \right]_V = \Delta c_v \quad (4.1.-8)$$

gdje je Δc_p promjena toplinskog kapaciteta kod konstantnog tlaka, a Δc_v promjena toplinskog kapaciteta kod konstantnog volumena. **Toplinski kapacitet** sistema je veličina o kojoj ovisi temperaturna promjena za vrijeme reakcije, a definira se kao količina topline potrebna da se temperatura sistema promijeni za 1 °C. Ako sistem sadrži 1g jedne jedine tvari, tada se toplinski kapacitet naziva **specifični toplinski kapacitet** i izražava se u $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$.

Parcijalni diferencijal označava da su svi parametri osim temperature konstantni. Integriranje u granicama od T_1 do T_2 daje:

$$\Delta H^{T_2} - \Delta H^{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT \quad (4.1.-9)$$

$$\Delta U^{T_2} - \Delta U^{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_v dT \quad (4.1.-10)$$

Ako je $T_1 = 0 \text{ K}$, $T_2 = T$, $\Delta H^{T_1} = \Delta H^{0K} = \Delta H^0$, $\Delta H^{T_2} = \Delta H^T$, jednađba (4.1.-9) prelazi u:

$$\Delta H^T - \Delta H^0 = \int_{0K}^T \Delta c_p dT \quad (4.1.-11)$$

H^0 je ekstrapolirana vrijednost entalpije na 0 K, to je hipotetska veličina ili formalno gledano integracijska konstanta. Promjena toplinskog kapaciteta kod konstantnog tlaka za promatranu reakciju izračuna se iz izraza:

$$\Delta c_p = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2 + \Delta a^{-2} T^{-2} \quad (4.1.-12)$$

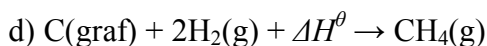
Sređivanjem i integriranjem se na kraju dobije:

$$\begin{aligned} \Delta H^{T_2} - \Delta H^{T_1} = & \Delta a_0 (T_2 - T_1) + \frac{\Delta a_1}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \\ & + \frac{\Delta a_2}{3} (T_2^3 - T_1^3) - \Delta a_{-2} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \end{aligned} \quad (4.1.-13)$$

Zadatak 4.1.-1: Iz standardnih promjena entalpija pri sagorijevanju grafita, vodika i metana

- a) $\text{C}(\text{graf}) + \text{O}_2(\text{g}) - 393,51 \text{ kJ} \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$
- b) $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) - 285,84 \text{ kJ} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- c) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) - 890,31 \text{ kJ} \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

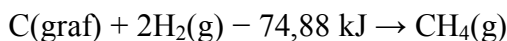
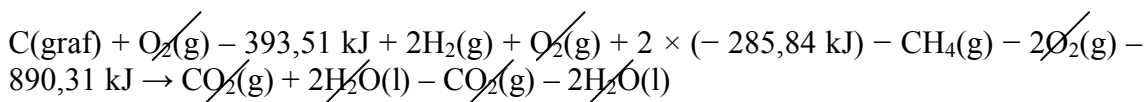
izračunati standardnu promjenu entalpije stvaranja metana prema jednađbi:



Napomena: uobičajeno je pisati ΔH^θ uz reaktante; tako je predznak mjerodavan. Isto tako, ako je ΔH^θ zadan, njegov predznak je zadan kao da je ΔH upisan uz reaktante.

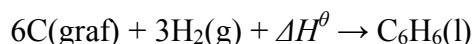
Rješenje:

$$\Delta_r H^\theta(\text{d}) = \Delta H^\theta(\text{a}) + 2\Delta H^\theta(\text{b}) - \Delta H^\theta(\text{c})$$



Reakcija je egzotermna.

Zadatak 4.1.-2: Izračunati promjenu entalpije stvaranja benzena iz grafitu i plinovitog vodika prema jednadžbi:

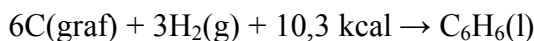
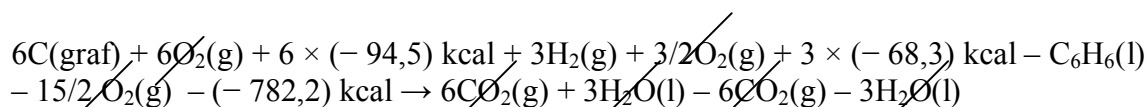


ako je iz literature poznato da standardne entalpije sagorijevanja iznose:

- a) $\text{C}(\text{graf}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ $\Delta H_1^\theta = -94,5 \text{ kcal}$
 b) $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta H_2^\theta = -68,3 \text{ kcal}$
 c) $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) + 15/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\Delta H_3^\theta = -782,2 \text{ kcal}$

Rješenje:

$$\Delta_r H^\theta = 6\Delta H^\theta(\text{a}) + 3\Delta H^\theta(\text{b}) - \Delta H^\theta(\text{c})$$



Reakcija je endotermna.

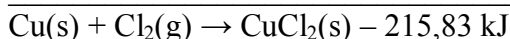
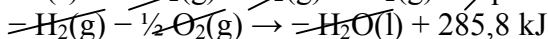
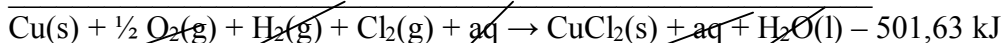
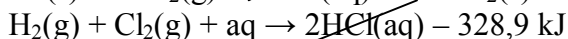
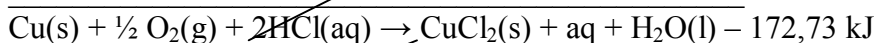
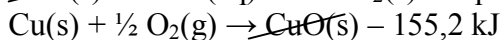
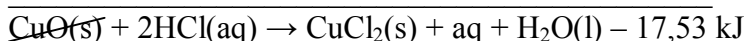
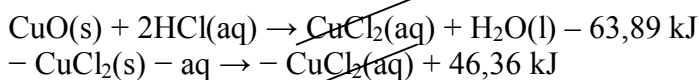
Zadatak 4.1.-3: Izračunati promjenu entalpije nastajanja bezvodnog CuCl_2 iz sljedećih jednadžbi:

- a) $\text{CuO}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{CuCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) - 63,89 \text{ kJ}$
 b) $\text{CuCl}_2(\text{s}) + \text{aq} \rightarrow \text{CuCl}_2(\text{aq}) - 46,36 \text{ kJ}$
 c) $\text{Cu}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CuO}(\text{s}) - 155,2 \text{ kJ}$
 d) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{aq} \rightarrow 2\text{HCl}(\text{aq}) - 328,9 \text{ kJ}$
 e) $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) - 285,8 \text{ kJ}$

$\text{HCl}(\text{aq}) =$ otopljeno u vodi; praktički beskonačna razrijeđenost

Rješenje:

$$\Delta H^\theta = \Delta H^\theta(\text{a}) - \Delta H^\theta(\text{b}) + \Delta H^\theta(\text{c}) + \Delta H^\theta(\text{d}) - \Delta H^\theta(\text{e})$$



Zadatak 4.1.-4: Izračunati promjenu standardne entalpije reakcije:

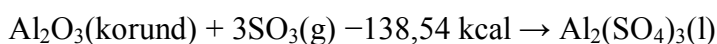
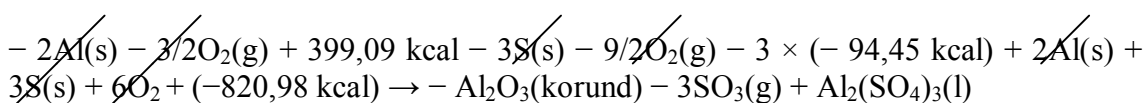


Promjene standardnih entalpija formiranja iznose:

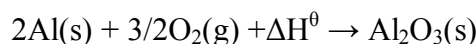
- a) $2\text{Al}(\text{s}) + 3/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{korund})$ $\Delta H_a^\theta = -399,09 \text{ kcal}$
 b) $\text{S}(\text{s}) + 3/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_3(\text{g})$ $\Delta H_b^\theta = -94,45 \text{ kcal}$
 c) $2\text{Al}(\text{s}) + 3\text{S}(\text{s}) + 6\text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{l})$ $\Delta H_c^\theta = -820,98 \text{ kcal}$

Rješenje:

$$\Delta_r H^\theta = -\Delta H^\theta(a) - 3\Delta H^\theta(b) + \Delta H^\theta(c)$$



Zadatak 4.1.-5: Za reakciju



pomoću podataka u tablici izračunati: a) jednadžbu koja daje ovisnost promjene entalpije reaktanata o temperaturi i b) promjenu entalpije reakcije na temperaturi $T = 600 \text{ K}$.

Tvar	$\Delta H^\theta / \text{kJ mol}^{-1}$	$c_p / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = a_0 + a_1 T + a_2 T^{-2}$		
		a_0	$a_1 \times 10^3$	$a_2 \times 10^{-5}$
Al(s)	0	20,67	11,39	-
O ₂ (g)	0	31,46	3,39	- 3,77
Al ₂ O ₃ (s)	- 1675	114,56	12,89	- 34,31

Rješenje:

$$\Delta H = \pm \sum v_i \Delta H_i$$

$$\Delta H^\theta = \Delta H^{298,2}$$

$$\Delta H^\theta = v(\text{Al}) \times \Delta H^\theta(\text{Al}) + v(\text{O}_2) \times \Delta H^\theta(\text{O}_2) + v(\text{Al}_2\text{O}_3) \times \Delta H^\theta(\text{Al}_2\text{O}_3) =$$

$$= -2 \times 0 - \frac{3}{2} \times 0 + 1 \times (-1675) =$$

$$= 1675 \text{ kJ}$$

$$\Delta c_p = \pm \sum v_i c_{p_i}$$

$$\Delta c_p = v(\text{Al}) \times c_p(\text{Al}) + v(\text{O}_2) \times c_p(\text{O}_2) + v(\text{Al}_2\text{O}_3) \times c_p(\text{Al}_2\text{O}_3) =$$

$$= -2 \text{ mol} \times (20,67 + 11,39 \times 10^{-3} T) \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} - \frac{3}{2} \text{ mol} \times (31,46 + 3,39 \times 10^{-3} T - 3,77 \times$$

$$10^5 T^{-2}) \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} + 1 \text{ mol} \times (114,56 + 12,89 \times 10^{-3} T - 34,31 \times 10^5 T^{-2}) \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\Delta c_p = (26,03 - 14,975 \times 10^{-3} T - 28,65 \times 10^5 T^{-2}) \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta H^T = \Delta H^{298,2} + \int_{298K}^T \Delta c_p dT$$

$$\Delta H^T = -1675000 + \int_{298}^T (26,03 - 14,975 \times 10^{-3} T - 28,65 \times 10^5 T^{-2}) dT$$

$$\Delta H^T / J = -1675000 J + \left[26,03 \times (T - 298) - 7,49 \times 10^{-3} (T^2 - 298^2) + 28,65 \times 10^5 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right] J =$$

$$= -1675000 J + 26,03 T - 26,03 \times 298 - 7,49 \times 10^{-3} T^2 + 7,49 \times 10^{-3} \times 298^2 + 28,65 \times 10^5 \times T^{-1} -$$

$$- \frac{28,65 \times 10^5}{298} = \left(-1675000 - 26,03 \times 298 + 7,49 \times 10^{-3} \times 298^2 - \frac{28,65 \times 10^5}{298} \right) + 26,03 T -$$

$$- 7,49 \times 10^{-3} T^2 + 28,65 \times 10^5 \times T^{-1} = (-1675000 - 7756,94 + 665,142 - 9614,09) +$$

$$+ 26,03 T - 7,49 \times 10^{-3} T^2 + 28,65 \times 10^5 \times T^{-1}$$

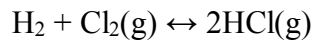
$$\Delta H^T / J = -1691705,9 + 26,03 T - 7,49 \times 10^{-3} T^2 + 28,65 \times 10^5 T^{-1}$$

$$\Delta H^{600} = -1691705,9 + 26,03 \times 600 - 7,49 \times 10^{-3} \times 600^2 + 28,65 \times 10^5 \times 600^{-1} =$$

$$= -1691705,9 + 15618 - 2696,4 + 4775 =$$

$$= -1674009,3 \text{ J} = -1674,01 \text{ kJ}$$

Zadatak 4.1.-6: Izračunati promjenu entalpije reakcije nastajanja klorovodika kod 1000 K prema jednadžbi



ako je standardna promjena entalpije $\Delta H^\theta = -44,0 \text{ kcal}$, a molarni toplinski kapaciteti su zadani kao funkcija temperature:

$$c_p(\text{H}_2) / \text{cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 6,5 + 0,0009T$$

$$c_p(\text{Cl}_2) / \text{cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 7,4 + 0,001T$$

$$c_p(\text{HCl}) / \text{cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 6,5 + 0,001T$$

Rješenje:

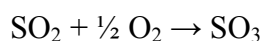
$$\Delta c_p = 2 \times (6,5 + 0,001T) - 1 \times (6,5 + 0,0009T) - 1 \times (7,4 + 0,001T) = (-0,9 + 0,0001T) \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta H^{1000} = -44000 + \int_{298}^{1000} (-0,9 + 0,0001T) dT = -44000 \text{ cal} - 0,9 \times (1000 - 298) +$$

$$+ 0,0001 \times \left(\frac{1000^2 - 298^2}{2} \right) = -44000 \text{ cal} - 631,8 + 45,56 =$$

$$= -44586,24 \text{ cal}$$

Zadatak 4.1.-7: Izračunati promjenu entalpije reakcije



na 600 K prema podacima iz tablice.

Tvar	$\Delta H^\theta / \text{kJ mol}^{-1}$	$c_p / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = a_0 + a_1 T$	
		a_0	$a_1 \times 10^3$
O ₂	-	31	3
SO ₂	- 297	42	12
SO ₃	- 395	57	27

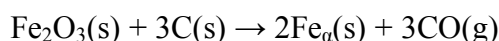
Rješenje:

$$\Delta H^\theta = -1 \times (-297) - \frac{1}{2} \times 0 + 1 \times (-395) = 297 - 395 = -98 \text{ kJ} = -98000 \text{ J}$$

$$\begin{aligned} \Delta c_p &= -1 \times (42 + 12 \times 10^{-3} T) - \frac{1}{2} \times (31 + 3 \times 10^{-3} T) + 1 \times (57 + 27 \times 10^{-3} T) = \\ &= -42 - 12 \times 10^{-3} T - 15,5 - 1,5 \times 10^{-3} T + 57 + 27 \times 10^{-3} T = (-0,5 + 13,5 \times 10^{-3} T) \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^{600} &= \Delta H^\theta + \int_{298}^{600} (-0,5 + 13,5 \times 10^{-3} T) dT = -98000 - 0,5(600 - 298) + \\ &+ \frac{13,5 \times 10^{-3}}{2} \times (600^2 - 298^2) = -98000 - 151 + 6,75 \times 10^{-3} (360000 - 88804) = \\ &= -98000 - 151 + 1830,573 = \\ &= -96320,427 \text{ J} \end{aligned}$$

Zadatak 4.1.-8: Za reakciju



promjena standardne entalpije iznosi $\Delta H^\theta = 117800 \text{ cal}$. Izračunati promjenu entalpije ove reakcije na 727°C.

$$c_p(\text{Fe}_\alpha) / \text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 4,18 + 5,92 \times 10^{-3} T$$

$$c_p(\text{CO}) / \text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 6,79 + 0,96 \times 10^{-3} T - 0,11 \times 10^5 T^{-2}$$

$$c_p(\text{Fe}_2\text{O}_3) / \text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 23,49 + 18,6 \times 10^{-3} T - 3,55 \times 10^5 T^{-2}$$

$$c_p(\text{C}) / \text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1} = 4,10 + 1,02 \times 10^{-3} T - 2,10 \times 10^5 T^{-2}$$

Rješenje:

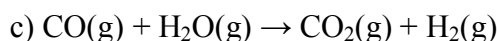
$$\Delta c_p = \pm \sum v_i \times c_{p_i}$$

$$\begin{aligned} \Delta c_p / \text{cal K}^{-1} &= -1 \times (23,49 + 18,6 \times 10^{-3} T - 3,55 \times 10^5 T^{-2}) - 3 \times (4,10 + 1,02 \times 10^{-3} T - \\ &2,10 \times 10^5 T^{-2}) + 2 \times (4,18 + 5,92 \times 10^{-3} T) + 3 \times (6,79 + 0,96 \times 10^{-3} T - 0,11 \times 10^5 T^{-2}) = \\ &= -23,49 - 18,6 \times 10^{-3} T + 3,55 \times 10^5 T^{-2} - 12,3 - 3,06 \times 10^{-3} T + 6,3 \times 10^5 T^{-2} + 8,36 + \\ &+ 11,84 \times 10^{-3} T + 20,37 + 2,88 \times 10^{-3} T - 0,33 \times 10^5 T^{-2} = -7,06 - 6,94 \times 10^{-3} T + 9,52 \times 10^5 T^{-2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^{1000} / \text{cal} &= \Delta H^\theta + \int_{298}^{1000} \Delta c_p dT = 117800 + \int_{298}^{1000} (-7,06 - 6,94 \times 10^{-3} T + 9,52 \times 10^5 T^{-2}) dT = \\ &= 117800 - 7,06 \times (1000 - 298) - \frac{6,94 \times 10^{-3}}{2} \times (1000^2 - 298^2) - \frac{9,52 \times 10^5}{1000 - 298} = \\ &= 117800 - 4956,12 - 3161,8501 - 1356,1254 = \\ &= 108325,91 \text{ cal} \end{aligned}$$

Zadatak 4.1.-9: Za reakcije: a) $\text{C}(\text{graf}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}(\text{g})$
b) $\text{C}(\text{graf}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

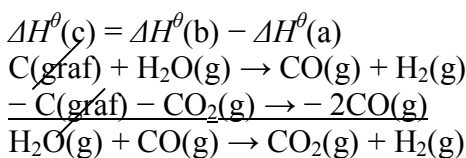
standardne entalpije iznose 173,6 i 133,9 kJ. Izračunati promjenu entalpije reakcije



pri temperaturi 1000 K, iz molarnih toplinskih kapaciteta:

$$\begin{aligned} c_p(\text{CO}) / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} &= 28,41 + 4,10 \times 10^{-3} T - 0,46 \times 10^5 T^{-2} \\ c_p(\text{H}_2\text{O}) / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} &= 30,00 + 10,71 \times 10^{-3} T - 0,33 \times 10^5 T^{-2} \\ c_p(\text{CO}_2) / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} &= 44,14 + 9,04 \times 10^{-3} T - 8,53 \times 10^5 T^{-2} \\ c_p(\text{H}_2) / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} &= 27,28 + 3,26 \times 10^{-3} T - 0,502 \times 10^5 T^{-2} \end{aligned}$$

Rješenje:



$$\Delta H^\theta(\text{c}) = \Delta H^\theta(\text{b}) - \Delta H^\theta(\text{a}) = 133,9 - 173,6 = -39,7 \text{ kJ}$$

$$\Delta c_p = \pm \sum v_i \times c_{p_i}$$

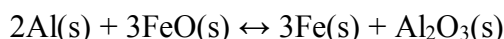
$$\begin{aligned} \Delta c_p / \text{J K}^{-1} &= -1 \times (28,41 + 4,10 \times 10^{-3} T - 0,46 \times 10^5 T^{-2}) - 1 \times (30 + 10,71 \times 10^{-3} T - \\ &0,33 \times 10^5 T^{-2}) + 1 \times (44,14 + 9,04 \times 10^{-3} T - 8,53 \times 10^5 T^{-2}) + 1 \times (27,28 + 3,26 \times 10^{-3} T - \\ &- 0,502 \times 10^5 T^{-2}) = -28,41 - 4,10 \times 10^{-3} T + 0,46 \times 10^5 T^{-2} - 30 - 10,71 \times 10^{-3} T + \\ &+ 0,33 \times 10^5 T^{-2} + 44,14 + 9,04 \times 10^{-3} T - 8,53 \times 10^5 T^{-2} + 27,28 + 3,26 \times 10^{-3} T - 0,502 \times 10^5 T^{-2} = \\ &= 13,01 - 2,51 \times 10^{-3} T - 8,242 \times 10^5 T^{-2} \end{aligned}$$

$$\Delta H^{1000} / kJ = \Delta H^\theta + \int_{298}^{1000} \Delta c_p dT = -39700 + \int_{298}^{1000} (13,01 - 2,51 \times 10^{-3} T - 8,242 \times 10^{-5} T^{-2}) dT =$$

$$-39700 + 13,01 \times (1000 - 298) - \frac{2,51 \times 10^{-3}}{2} (1000^2 - 298^2) + \frac{8,242 \times 10^{-5}}{1000 - 298} =$$

$$= -39700 + 9133,02 - 1143,551 + 1174,0741 = -30,54$$

Zadatak 4.1.-10: Izračunati promjenu entalpije pri $T = 1000$ K za reakciju Al sa FeO:



ako standardne promjene entalpija formiranja pri 298 K za Al_2O_3 i FeO iznose:

$$\Delta H^\theta (Al_2O_3) = -400,0 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\theta (FeO) = -63,3 \text{ kcal mol}^{-1}$$

U tablici su vrijednosti razlika entalpija $\Delta H^T - \Delta H^\theta$ za pojedine tvari u reakciji:

$\Delta H^T - \Delta H^\theta / \text{cal mol}^{-1}$				
T/K	Al	Al_2O_3	Fe	FeO
400	600	2150	640	1210
500	1230	4850	1320	2440
600	1890	7200	2045	3720
700	2580	9960	2830	4980
800	3310	12810	3705	6280
900	4060	15720	4695	7590
1000	7330	18670	5900	8920

Rješenje:

$$\Delta H^T = \Delta H^\theta + \int_{298}^T \Delta c_p dT \quad \text{ili} \quad \Delta H^T = \Delta H^\theta + (\Delta H^T - \Delta H^\theta)_{\text{tablica}}$$

$$\Delta_r H^\theta = -3 \text{ mola FeO} \times (-63,3) \text{ kcal mol}^{-1} + 1 \text{ mol } Al_2O_3 \times (-400,0) \text{ kcal mol}^{-1} =$$

$$= -210,1 \text{ kcal}$$

$$(\Delta_r H^T - \Delta H^\theta)_{\text{tablica}} = \pm \sum v_i \times \Delta H_i = -v_{Al} \times \Delta H_{Al}^T - v_{FeO} \times \Delta H_{FeO}^T + v_{Fe} \times \Delta H_{Fe}^T + v_{Al_2O_3} \times \Delta H_{Al_2O_3}^T$$

$$\Delta_r H^{1000} - \Delta_r H^\theta = -2 \text{ mola} \times 7330 \text{ cal mol}^{-1} - 3 \text{ mola} \times 8920 \text{ cal mol}^{-1} + 3 \text{ mola} \times 5900 \text{ cal mol}^{-1} +$$

$$+ 1 \text{ mol} \times 18670 \text{ cal mol}^{-1} =$$

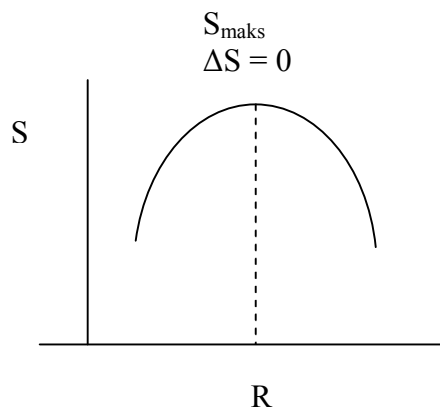
$$= -5,05 \text{ kcal}$$

$$\Delta_r H^{1000} = \Delta_r H^\theta + (\Delta H^T - \Delta H^\theta) = (-210,1) \text{ kcal} + (-5,05) \text{ kcal} = -215,15 \text{ kcal}$$

4.2. Drugi zakon termodinamike i promjena entropije

Drugi zakon termodinamike kaže da toplina ne može sama od sebe prelaziti s hladnijeg tijela na toplije, tj. nije moguć proces čiji jedini rezultat bi bio spontan prelazak topline s hladnijeg tijela na toplije. Drugim riječima, toplina spontano može prelaziti samo s toplijeg tijela na hladnije. Znači, II. zakon termodinamike omogućava određivanje smjera procesa i kvantitativnih odnosa u stanju ravnoteže. Osnovu za izračunavanje daju termodinamičke funkcije kao što su entropija S , entalpija H i Gibbsova slobodna energija G .

Entropija S je težnja sistema da spontano prijeđe u stanje veće neuređenosti, dakle, entropija je mjerilo nereda sistema. Entropija S u stanju ravnoteže je maksimalna, a promjena entropije ΔS je jednaka nuli.



Entropija je termodinamička funkcija stanja koja za izolirani sistem pri povrativim procesima ostaje konstantna, a pri nepovrativim raste. Promjena entropije za povrativne procese može se izračunati kao:

$$dS = \frac{q_{rev}}{T} \quad (4.2.-1)$$

gdje je q_{rev} reverzibilno dovedena toplina. Uvrštenjem odavde dobivenog izraza $q_{rev} = SdT$ u jednadžbu (4.1.-2) i uz jednadžbu

$$dH = Q + Vdp \quad (4.2.-2)$$

dobivaju se jednadžbe koje povezuju I. i II. zakon termodinamike:

$$dU = TdS - pdV \quad (4.2.-3)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (4.2.-4)$$

Nakon njihovog sređivanja dobivaju se izrazi za izračunavanje promjene entropije:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV \quad (4.2.-5)$$

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dp \quad (4.2.-6)$$

Za izohorne procese, $V = \text{konst.}$:

$$(S_2 - S_1)_V = \int_1^2 \frac{dU}{T} = \int_1^2 c_V d \ln T \quad (4.2.-7)$$

Za izobarne procese, $p = \text{konst.}$:

$$(S_2 - S_1)_p = \int_1^2 \frac{dH}{T} = \int_1^2 c_p d \ln T \quad (4.2.-8)$$

Za izotermne procese, $T = \text{konst.}$, promjena entropije posljedica je ili promjene volumena ili promjene tlaka, pri čemu je $dU = 0$ i $dH = 0$:

$$(S_2 - S_1)_T = \int_1^2 \frac{pdV}{T} = \int_1^2 \frac{RT}{VT} dV = \int_1^2 R d \ln V \quad (4.2.-9)$$

$$(S_2 - S_1)_T = -\int_1^2 \frac{Vdp}{T} = -\int_1^2 \frac{RT}{pT} dp = -\int_1^2 R d \ln p \quad (4.2.-10)$$

Za izobarno-izotermne procese, $p = \text{konst.}$ i $T = \text{konst.}$, promjena entropije posljedica je dovođenja topline koja se troši na neku faznu promjenu:

$$(S_2 - S_1)_{p,T} = -\int_1^2 \frac{dH}{T} = \frac{\Delta H}{T} \quad (4.2.-11)$$

Boltzmannova interpretacija II. zakona termodinamike, tj. izračunavanja promjene entropije:

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1} \quad (4.2.-12)$$

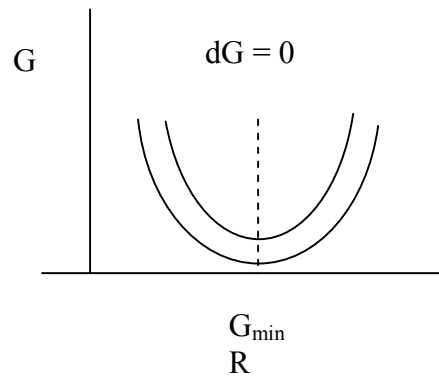
gdje je k Boltzmannova konstanta, a W_1 i W_2 termodinamičke vjerojatnosti.

Kao kriterij za određivanje karakteristika nekog procesa koristi se i **Gibbsova slobodna energija G** , a to je energija oslobođena ili apsorbirana u reverzibilnom procesu pri konstantnoj temperaturi i tlaku. Definirana je jednačbom:

$$G = H - TS \quad (4.2.-13)$$

Naziva se još i Gibbsova energija ili samo slobodna energija. Promjena Gibbsove slobodne energije ΔG , određuje smjer kemijske reakcije. Ako je ΔG neke reakcije negativan, reakcija će se odvijati spontano dok se ne uspostavi ravnotežno stanje. Kada je postignuto ravnotežno stanje, onda je $\Delta G = 0$. Što je ΔG negativniji, sustav je stabilniji.

$dG = 0$ stanje ravnoteže
 $dG > 0$ proces nije spontan (nije moguć)
 $dG < 0$ proces je moguć



Kao posljedica I. zakona termodinamike javlja se **rad W** koji nije funkcija stanja, već funkcija procesa, tj. količina rada ovisi o putu po kojem se iz početnog stanja prelazi u konačno stanje. Maksimalni rad može se ostvariti samo kod reverzibilnih promjena. Pritom, rad se može izračunati na nekoliko načina, ovisno o primijenjenim uvjetima:

a) rad izobarnog procesa, $p = \text{konst.}$:

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -p(V_2 - V_1) = 0(\dots) = 0 \quad (4.2.-14)$$

b) rad izoternog procesa, $T = \text{konst.}$:

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = -RT - \int_{V_1}^{V_2} d \ln V = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} \dots \text{ za } n = 1 \text{ mol} \quad (4.2.-15)$$

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \dots \text{ za } n > 1 \text{ mol} \quad (4.2.-16)$$

c) rad adijabatnog procesa, $Q_{ad} = 0$:

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = -R \int_{V_1}^{V_2} T d \ln V \quad (4.2.-17)$$

Zadatak 4.2.-1: Izračunati promjenu unutarnje energije U , entalpije H , entropije S te rad W i toplinu Q za proces u kojem se 10 g vodika najprije izobarno hladi s 30°C na 20°C , a zatim izotermno komprimira od 1 na 2 atm. Molarni toplinski kapacitet vodika $c_p(\text{H}_2) = 28,83 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ostaje konstantan u zadanom temperaturnom intervalu.

Rješenje:

$$T_1 = 303,2 \text{ K}$$

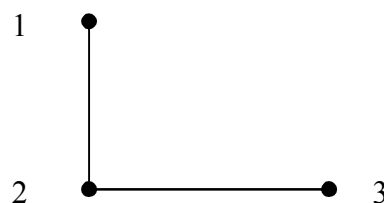
$$T_2 = 293,2 \text{ K}$$

$$p_1 = p_2 = 1 \text{ atm}$$

$$p_3 = 2 \text{ atm}$$

$$m = 10 \text{ g}$$

$$c_p(\text{H}_2) = 28,83 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$



$$\Delta U, \Delta H, \Delta S, W, Q = ?$$

1 = početno stanje = p

2 = konačno (završno) stanje = z

$$(\Delta U)_p = nc_v dT = nc_v(T_z - T_p)$$

$$(\Delta U)_T = 0$$

$$(\Delta H)_p = \int_1^2 nc_p dT = nc_p(T_z - T_p)$$

$$\left(\frac{V}{T}\right)_p = konst.$$

$$(\Delta H)_T = 0$$

$$(\Delta S)_p = \int_1^2 n \frac{c_p}{T} dT = \int_1^2 nc_p d \ln T = nc_p \ln \frac{T_z}{T_p}$$

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0} \rightarrow \text{Gay-Lussac z.}$$

$$(\Delta S)_T = -nR \ln \frac{p_z}{p_p}$$

$$(pV)_T = konst. \rightarrow \text{Boyle z.}$$

$$(W)_p = -p(V_2 - V_1)$$

$$c_p = c_v + R$$

$$(W)_T = -nRT \ln \frac{V_z}{V_p}$$

$$(Q)_p = (\Delta H)_p$$

$$(Q)_T = -(W)_T$$

$$\Delta U_{12} = \frac{10 \text{ g}}{2,016 \text{ g mol}^{-1}} (28,83 - 8,314) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} (293,2 - 303,2) \text{ K} = -1018 \text{ J}$$

$$\Delta U_{23} = 0$$

$$\Delta U_{13} = \Delta U_{12} + \Delta U_{23} = -1018 \text{ J}$$

$$\Delta H_{12} = 4,96 \text{ mol} \times 28,83 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} (293,2 - 303,2) \text{ K} = -1430 \text{ J}$$

$$\Delta H_{23} = 0$$

$$\Delta H_{13} = \Delta H_{12} + \Delta H_{23} = -1430 \text{ J}$$

$$\Delta S_{12} = 4,96 \text{ mol} \times 28,83 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 2,3 \log \frac{293,2 \text{ K}}{303,2 \text{ K}} = -5,25 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_{23} = -4,96 \text{ mol} \times 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 2,3 \log \frac{2 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} = -28,6 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_{13} = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} = -5,25 \text{ J K}^{-1} - 28,6 \text{ J K}^{-1} = -33,85 \text{ J K}^{-1}$$

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = \frac{4,96 \text{ mol} \times 0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 303 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 123,5 \text{ L}$$

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = konst. \rightarrow V_2 = V_1 \times \frac{T_2}{T_1} = 123,5 \text{ L} \times \frac{293,2 \text{ K}}{303,2 \text{ K}} = 119,4 \text{ L}$$

$$W_{12} = -1 \text{ atm} (119,4 \text{ L} - 123,5 \text{ L}) \times \frac{101,3 \text{ J mol}^{-1}}{\text{L atm mol}^{-1}} = 415 \text{ J}$$

$$V_3 = V_2 \times \frac{p_2}{p_3} = 119,4 \text{ L} \times \frac{1 \text{ atm}}{2 \text{ atm}} = 59,7 \text{ L}$$

$$W_{23} = -4,96 \text{ mol} \times 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 293 \text{ K} \times 2,3 \log \frac{59,7 \text{ L}}{119,4 \text{ L}} = 8381 \text{ J}$$

$$\begin{aligned}
 W_{13} &= W_{12} + W_{23} = 415 \text{ J} + 8381 \text{ J} = 8796 \text{ J} \\
 Q_{12} &= \Delta H_{12} = -1430 \text{ J} \\
 Q_{23} &= -W_{23} = -8381 \text{ J} \\
 Q_{13} &= Q_{12} + Q_{23} = -1430 \text{ J} - 8381 \text{ J} = -9811 \text{ J} \\
 \Delta U_{13} &= Q_{13} + W_{13} = -9811 \text{ J} + 8796 \text{ J} = -1015 \text{ J}
 \end{aligned}$$

Zadatak 4.2.-2: Odrediti da li je proces skrućivanja benzena povrativ ili nepovrativ kod: a) $5,5^\circ\text{C}$ i kod b) $-4,5^\circ\text{C}$. Tlak je konstantan i iznosi 1 atm. Promjena entalpije pri taljenju benzena kod $5,5^\circ\text{C}$ iznosi $\Delta_{sl}H = 9920 \text{ J}$. Molarni toplinski kapacitet krutog benzena iznosi $122,6 \text{ J K}^{-1}$, a tekućeg $126,8 \text{ J K}^{-1}$. Normalno talište benzena je $5,5^\circ\text{C}$.

Rješenje:

a) $\Delta S = \frac{Q}{T}$

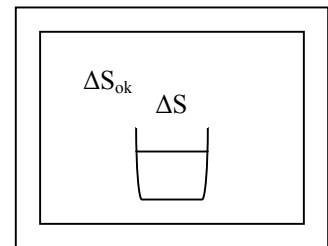
- fazna promjena je izobarno-izotermni proces: $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$

$$\Delta S_{\text{sistema}} = \frac{\Delta_{ls}H}{T_{ls}} = -\frac{\Delta_{sl}H}{T_{ls}} = -\frac{9920 \text{ J}}{278,7 \text{ K}} = -35,6 \text{ J K}^{-1}$$

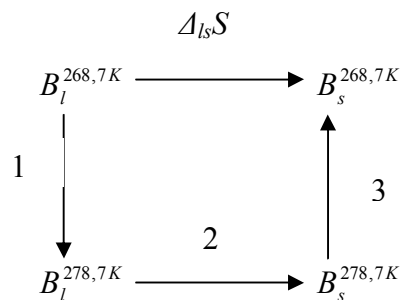
$$\Delta S_{\text{okoline}} = -\Delta S_{\text{sistema}} = \frac{\Delta_{sl}H}{T_{ls}} = \frac{9920 \text{ J}}{278,7 \text{ K}} = 35,6 \text{ J K}^{-1} \rightarrow \text{prima sve što daje unutarnji}$$

sistem pa je suprotnog predznaka

$$\Delta S_{\text{ukupno}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{okoline}} = -35,6 \text{ J K}^{-1} + 35,6 \text{ J K}^{-1} = 0 \rightarrow \text{proces je reverzibilan}$$



b)



$$\Delta_{ls}S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} n c_p d \ln T = 126,8 \text{ J K}^{-1} \times 2,3 \log \frac{278,7 \text{ K}}{268,7 \text{ K}} = 4,6 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta_{ls}H}{T_{sl}} = -\frac{9920 \text{ J}}{278,7 \text{ K}} = -35,6 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_2}^{T_3} n c_p d \ln T = 122,6 \text{ J K}^{-1} \times 2,3 \log \frac{268,7 \text{ K}}{278,7 \text{ K}} = -4,5 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta_{ls}S = 4,6 \text{ J K}^{-1} - 35,6 \text{ J K}^{-1} - 4,5 \text{ J K}^{-1} = -35,5 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_{okoline} = -\frac{\Delta H^{268,7K}}{T_{268,7}}$$

$$\Delta_{ls} H^{268,7K} = \Delta_{ls} H^{278,7K} + \int_{278,7}^{268,7} \Delta c_p dT = -9920 J + \int_{278,7}^{268,7} (122,6 J K^{-1} - 126,8 J K^{-1}) dT =$$

$$= -9920 J - 4,2 \times (268,7 - 278,7) =$$

$$= -9878 J$$

$$\Delta S_{okoline} = \frac{9878 J}{268,7 K} = 36,7 J K^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta_{ls} S + \Delta S_{okoline} = -35,5 J K^{-1} + 36,7 J K^{-1} = 1,2 J K^{-1} \rightarrow \text{proces je ireverzibilan}$$

Zadatak 4.2.-3: Dvije posude jednakog volumena, svaka po 30 L, napunjene su plinom pri jednakoj temperaturi. Jedna posuda sadrži 28 g dušika, a druga 32 g kisika. Ako se posude međusobno povežu, plin difundira iz jedne u drugu posudu. Izračunati promjenu entropije kod difuzije plinova. Pretpostaviti da se kisik i dušik ponašaju kao idealni plinovi.

Napomena: Difuzija je ireverzibilan proces, no da bi mogli izračunati promjenu entropije, zamislimo da proces vodimo reverzibilno, za svaki plin posebno.

Rješenje:

$V =$ ukupni, konačni volumen = 60 L

$V_1 = V_2 = 30$ L

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

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln \frac{V}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V}{V_2} = 1 \text{ mol} \times 8,314 J \text{ mol}^{-1} K^{-1} \times 2,3 \log \frac{60 L}{30 L} +$$

$$+ 1 \text{ mol} \times 8,314 J \text{ mol}^{-1} K^{-1} \times 2,3 \log \frac{60 L}{30 L} = 5,725 J K^{-1} + 5,725 J K^{-1} = 11,450 J K^{-1} =$$

$$= 2,75 \text{ cal } K^{-1}$$

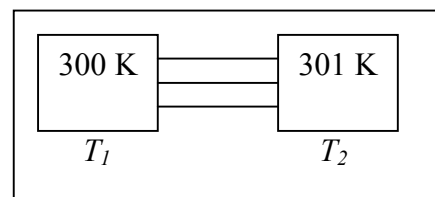
Zadatak 4.2.-4: Kolika je vjerojatnost da energija od 10^{-7} J prijeđe iz toplinskog spremnika $T_p = 300$ K na toplinski spremnik $T_z = 301$ K i kako se pritom mijenja entropija ($k = 1,3806 \times 10^{-23} J K^{-1}$)?

Rješenje:

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

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$



$$\Delta S = \frac{10^{-7} J}{301 K} - \frac{10^{-7} J}{300 K} = -1,11 \times 10^{-12} \text{ J K}^{-1}$$

Boltzmann:

$$\Delta S = k \ln \frac{W_2}{W_1}$$

$$k \ln \frac{W_2}{W_1} = -1,11 \times 10^{-12} \text{ J K}^{-1}$$

$$\ln \frac{W_2}{W_1} = -\frac{1,11 \times 10^{-12} \text{ J K}^{-1}}{1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}} = -0,8 \times 10^{11} = -8 \times 10^{10}$$

$$\frac{W_2}{W_1} = e^{-8 \times 10^{10}} = (e^{-8})^{10^{10}} \approx \frac{1}{(e^8)^{10^{10}}} \approx \frac{1}{1000^{10^{10}}}; \text{ a obrnuto s } T_2 \rightarrow T_1: \frac{W_1}{W_2} = 1000^{10^{10}}$$

Vjerojatnost prijelaza s hladnijeg na toplo ne postoji, ali obrnuto s toplijeg na hladno postoji i iznosi $1000^{10^{10}}$.

Zadatak 4.2.-5: Koja je promjena temperature i entropije kad je 1 mol idealnog plina podvrgnut procesu prigušivanja od 2 do 1 atm?

Rješenje:

Za proces prigušivanja idealnog plina vrijedi jednačba $\Delta H = 0$, pa se može pisati:

$$dH = c_p dT, \quad \text{tj.} \quad \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT = 0$$

Integral je jednak nuli samo za $T_2 = T_1$, dakle $\Delta T = 0$ i prema tome nema promjene temperature kad je idealni plin podvrgnut procesu prigušivanja, tj.

$$\Delta T \text{ (prig. id. p.)} = 0$$

$$\Delta S = -R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad p_2 = 1 \text{ atm} \quad p_1 = 2 \text{ atm}$$

$$\Delta S = -R \ln 0,5 = R \ln 2 = 0,69315R$$

4.3. Složeni sistemi: Otopine i parcijalne molarne veličine

Količinski odnosi pojedinih komponenata u složenim sistemima najčešće se izražavaju pomoću molarne koncentracije (molariteta), molalne koncentracije (molaliteta) i molarnih razlomaka:

$$c_i = \frac{n_i}{V} \quad [\text{mol L}^{-1}] \quad (4.3.-1)$$

$$c_{m,i} = \frac{n_i}{m_1} \quad [\text{mol kg}^{-1}] \quad (4.3.-2)$$

$$x_i = \frac{n_i}{n} \quad (4.3.-3)$$

gdje je c molarna koncentracija, n_i broj molova i -te komponente, n ukupan broj molova, V volumen otopine, c_m molalna koncentracija, m_1 masa otapala i x molarni razlomak. Indeks „ i “ označava odgovarajuću komponentu, indeks „1“ otapalo, a indeks „2“, ako je sistem dvokomponentan, otopljenu tvar.

Veličine stanja sistema mogu se podijeliti na ekstenzivne i intenzivne. **Ekstenzivne veličine stanja** ovise o sastavu otopine i pišu se velikim slovom. One su aditivne i njihova vrijednost za cijeli sistem jednaka je zbroju vrijednosti koje se odnose na njihove pojedine dijelove. **Intenzivne veličine stanja** nisu aditivne, tj. ne ovise o sastavu otopine i pišu se malim slovom.

Kod višekomponentnih sistema svaka ekstenzivna veličina ovisi o sastavu sistema. Koliko se neka ekstenzivna veličina Y promijeni dodatkom 1 mola određene komponente i , pokazuje **parcijalna molarna veličina** \bar{y}_i :

$$\bar{y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} \quad (4.3.-4)$$

gdje j u indeksu označava da su količine svih komponenti osim i -te konstantne.

Sumiranjem parcijalnih molarnih veličina za cijeli sistem dobiva se odgovarajuća ekstenzivna veličina:

$$Y = n_1 \bar{y}_1 + n_2 \bar{y}_2 + \dots \quad (4.3.-5)$$

Diferenciranjem ove jednadžbe koja vrijedi samo za neki određeni omjer koncentracija komponenata, a uzimajući u obzir da ne dolazi ni do kakve promjene u sastavu otopine, dobivamo izraz:

$$dy = n_1 d\bar{Y}_1 + \bar{Y}_1 dn_1 + n_2 d\bar{Y}_2 + \bar{Y}_2 dn_2 + \dots \quad (4.3.-6)$$

S obzirom na izraz: $dy = \bar{Y}_1 dn_1 + \bar{Y}_2 dn_2 + \dots$ mora istovremeno biti ispunjen uvjet:

$$n_1 d\bar{Y}_1 + n_2 d\bar{Y}_2 + \dots = 0 \Rightarrow d\bar{Y}_1 = -\frac{n_2}{n_1} d\bar{Y}_2 \quad (4.3.-7)$$

koji je poznat pod imenom **Gibbs-Duhemova jednadžba** i koji općenito definira promjenu parcijalnih molarnih veličina u zavisnosti od promjene sastava otopine.

Neka parcijalna molarna veličina može se osim pomoću Gibbs-Duhemove jednadžbe odrediti i drugim metodama poput metode tangente, prividnih molarnih veličina i metode odsječka.

Zadatak 4.3.-1: 20 mas. % otopina NaOH ima gustoću $1,1 \text{ g cm}^{-3}$. Izračunati molaritet, molalitet, molarne udjele i molarne postotke za obje komponente.

Rješenje:

$$m_1 = 80 \text{ g}$$

$$m_2 = 20 \text{ g}$$

$$\rho = 1,1 \text{ g cm}^{-3}$$

$$c_1 = ?, c_2 = ?, c_{m_1} = ?, c_{m_2} = ?, X_1 = ? \text{ i } X_2 = ?$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{100 \text{ g}}{1,1 \text{ g cm}^{-3}} = 90,9 \text{ cm}^3$$

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{80 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 4,44 \text{ mol}$$

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{20 \text{ g}}{40 \text{ g mol}^{-1}} = 0,5 \text{ mol}$$

$$c_1 = \frac{n_1}{V} = \frac{4,44 \text{ mol}}{90,9 \text{ cm}^3} \times \left(\frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} \right) = 48,84 \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_2 = \frac{n_2}{V} = \frac{0,5 \text{ mol}}{90,9 \text{ cm}^3} \times \left(\frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} \right) = 5,5 \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_{m_1} = \frac{n_1}{m_2} = \frac{4,44 \text{ mol}}{20 \text{ g}} \times \left(\frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \right) = 222 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$c_{m_2} = \frac{n_2}{m_1} = \frac{0,5 \text{ mol}}{80 \text{ g}} \times \left(\frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \right) = 6,25 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{4,44 \text{ mol}}{(4,44 + 0,5) \text{ mol}} = 0,899 = 89,9 \%$$

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{0,5 \text{ mol}}{(4,44 + 0,5) \text{ mol}} = 0,101 = 10,1 \%$$

Zadatak 4.3.-2: Ovisnost molarne entalpije otapanja o molarnom udjelu silicija u taljevini Si-Mn prikazana je jednadžbom:

$$\Delta H / \text{kJmol}^{-1} = -104,7 X_{Si} + 104,7 X_{Si}^3$$

Odrediti parcijalnu molarnu entalpiju otapanja mangana u taljevini koja sadrži 25 mol. % Si.

Rješenje:

$$\text{GIBBS-DUHEMOVA JEDNADŽBA: } n_1 d\bar{H}_1 + n_2 d\bar{H}_2 = 0$$

Oznaka «2» je za Mn.

$$d\bar{H}_2 = -\frac{n_1}{n_2} d\bar{H}_1 / \text{integrirati uz } n_1 \rightarrow 0$$

$$\int_{s \text{ tan } d. st.}^{\text{ravn. st.}} d\overline{H}_2 = \int_{s \text{ tan } d. st.}^{\text{ravn. st.}} -\frac{n_1}{n_2} d\overline{H}_1 \quad n_1 \rightarrow 0: \text{ gornja granica nije fiksna, inače ne bi imali konstantu integracije } \Delta H.$$

$$\overline{\Delta H}_2 = -\frac{n_1}{n_2} \overline{\Delta H}_1 + \Delta H \quad X_1 = -\frac{n_1}{n_2} \text{ ako } n_1 \rightarrow 0$$

$$\overline{\Delta H}_{Mn} = -X_{Si} \times \overline{\Delta H}_{Si} + \Delta H$$

$$X_{Si} = \text{zadano (0,25)}$$

$$\overline{\Delta H}_{Si} = \text{dobije se deriviranjem jednadžbe zadane u zadatku}$$

$$\Delta H = \text{jednadžba zadana u zadatku}$$

$$\overline{\Delta H}_{Mn} = ?$$

$$X_{Si} = \frac{25}{100} = 0,25$$

$$\overline{\Delta H}_{Si} = \left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial X_{Si}} \right) = -104,7 + 3 \times 104,7 X_{Si}^2 = -104,7 + 314,1 X_{Si}^2$$

$$\overline{\Delta H}_{Mn} = -X_{Si} \times (-104,7 + 3 \times 104,7 X_{Si}^2) + (-104,7 X_{Si} + 104,7 X_{Si}^3)$$

$$\overline{\Delta H}_{Mn} = -2 \times 104,7 X_{Si}^3 = -2 \times 104,7 \times 0,25^3 = -3,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

5. FAZNA RAVNOTEŽA

5.1. Jednokomponentni sistemi L-G: Clausius-Clapeyronova jednadžba

Stanje ravnoteže između dvije faze određeno je **Clapeyronovom jednadžbom**:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (5.1.-1)$$

gdje su ΔS , ΔV i ΔH promjene molarne entropije, volumena i entalpije faznog prijelaza do kojeg dolazi pri temperaturi T . Ukoliko se promatra ravnoteža tekućina-para, $\Delta V = V_g - V_l$, zbog $V_l \ll V_g = RT/p$ volumen tekuće faze može se zanemariti pa izraz prelazi u **Clausius-Clapeyronovu jednadžbu**, koja daje ovisnost ravnotežnog tlaka para o temperaturi:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \rightarrow \text{diferencijalni oblik} \quad (5.1.-2)$$

Način integriranja ovisi o tome kako ΔH ovisi o temperaturi u odgovarajućem intervalu:

1. u malim temperaturnim intervalima, kad ΔH ne ovisi o temperaturi:

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + konst. \quad (5.1.-3)$$

$$\ln p = -\frac{A}{T} + B \quad (5.1.-4)$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (5.1.-5)$$

2. $\Delta H = f(T)$, $\Delta c_p = konst.$

$$\Delta H^T = \Delta H^0 + \int \Delta c_p dT \quad (5.1.-6)$$

$$\ln p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta c_p}{R} \ln T + konst. \quad (5.1.-7)$$

3. $\Delta H = f(T)$, $\Delta c_p = f(T)$

$$\Delta H^T = \Delta H^0 + \Delta a_0 T + \frac{\Delta a_1}{2} T^2 + \frac{\Delta a_2}{3} T^3 - \Delta a_{-2} T^{-1} \quad (5.1.-8)$$

$$\ln p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta a_0}{R} \ln T + \frac{\Delta a_1}{2R} T + \frac{\Delta a_2}{6R} T^2 + \frac{\Delta a_{-2}}{2R} T^{-2} + konst. \quad (5.1.-9)$$

Zadatak 5.1.-1: Izračunati temperaturu kod koje se tali led pod tlakom od 3 atm. Promjena entalpije pri taljenju leda kod normalnog tališta iznosi 6008 J mol^{-1} . Molarni volumeni leda i vode iznose $19,652 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, odnosno $18,018 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Rješenje:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} = \frac{6008 \text{ J mol}^{-1}}{273,15 \text{ K} \times (18,018 - 19,652) \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1}} \times \frac{\text{L atm mol}^{-1}}{101,325 \text{ J mol}^{-1}} = -133 \text{ atm K}^{-1}$$

$$\frac{dT}{dp} = -\frac{1}{133 \text{ atm K}^{-1}} = -0,0075 \text{ K atm}^{-1}$$

$$\int_{273,15}^T dT = -0,0075 \text{ K atm}^{-1} \int_{1 \text{ atm}}^{3 \text{ atm}} dp$$

$$T - 273,15 \text{ K} = -0,0075 \text{ K atm}^{-1} \times (3 - 1) \text{ atm}$$

$$T = -0,0075 \times 2 \text{ K} + 273,15 \text{ K} = 273,15 \text{ K} - 0,0150 \text{ K} = 273,135 \text{ K}$$

Ili na drugi način:

$$\frac{dp}{dT} = -133$$

$$\int_{1 \text{ atm}}^{3 \text{ atm}} dp = -133 \text{ atm K}^{-1} \int_{273,15}^T dT$$

$$(3 - 1) \text{ atm} = -133 \text{ atm K}^{-1} (T - 273,15)$$

$$\frac{2 \text{ atm}}{133 \text{ atm K}^{-1}} = 273,15 - T$$

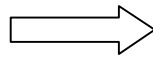
$$T = 273,15 - \frac{2}{133} K = 273,135 \text{ K}$$

Zadatak 5.1.-2: Ovisnost tlaka vodene pare o temperaturi dana je podacima u tablici. U zadanom temperaturnom intervalu ΔH isparavanja ne ovisi o temperaturi. Grafičkom metodom odrediti: a) jednadžbu koja daje odnos $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ i

b) promjenu entalpije pri isparavanju vode.

Rješenje:

$$\text{a) } \log p = -\frac{\Delta H}{2,3RT} + \text{konst.}$$



$$x = 1/T \quad y = \log p$$

$$y = a + bx$$

$$b = -\frac{\Delta H}{2,3R} \quad a = \text{konst.}$$

$t/^{\circ}\text{C}$	0	10	20	30	40	50
T/K	273,2	283,2	293,2	303,2	313,2	323,2
$\frac{1}{T} \times 10^3$	3,66	3,53	3,41	3,30	3,19	3,09
$\log p$	0,661	0,964	1,243	1,502	1,743	1,966
$\ln p$	1,52	2,217	2,858	3,454	4,008	4,521

Grafička metoda:

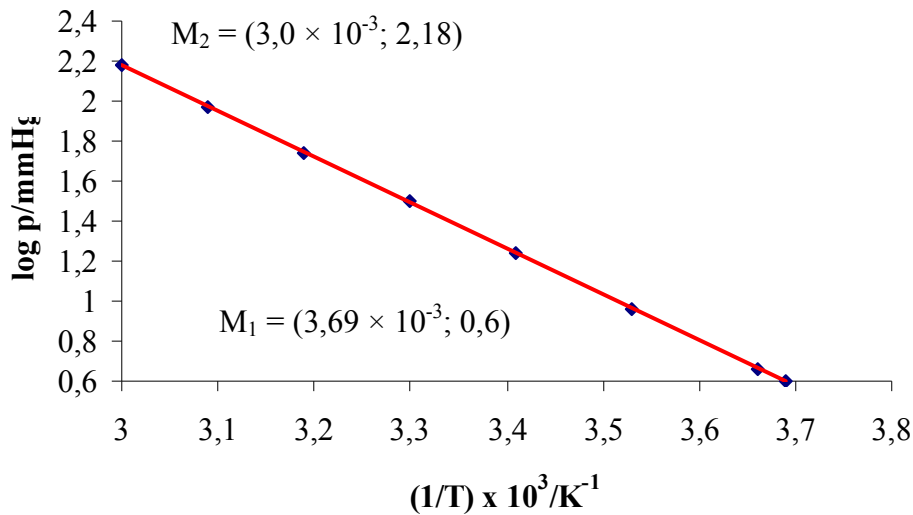
$$y - y_1 = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \times (x - x_1)$$

$$\log p - 0,6 = \frac{2,18 - 0,6}{(3,00 - 3,69) \times 10^{-3}} \times \left(\frac{1}{T} - 3,69 \times 10^{-3} \right)$$

$$\log p = -\frac{2,29 \times 10^3}{T} + 8,45 + 0,6$$

$$\log p = -\frac{2290}{T} + 9,05$$

$$\ln p / \text{mmHg} = -\frac{5267}{T} + 20,82$$



Metoda najmanjih kvadrata:

$$y = a + bx$$

$$\sum y_i = \sum \log p \qquad \sum x_i = \sum \frac{1}{T} \times 10^3 \qquad \sum x_i^2 = \sum \left(\frac{1}{T} \times 10^3\right)^2$$

$$\sum y_i = ka + b \sum x_i \qquad \sum x_i y_i = a \sum x_i + b \sum x_i^2$$

i	y _i	x _i × 10 ³	x _i ² × 10 ⁶	(x _i y _i) × 10 ³
1	0,6610	3,663	13,4175	2,4212
2	0,9635	3,531	12,4679	3,4021
3	1,2432	3,410	11,6281	4,2393
4	1,5022	3,298	10,8768	4,9542
5	1,7428	3,192	10,1888	5,5630
6	1,9660	3,094	9,5728	6,0828
Σ	8,0787	20,188 × 10 ⁻³	68,1519 × 10 ⁻⁶	26,6626 × 10 ⁻³

$$6a + 20,188 \times 10^{-3} b = 8,0787$$

$$20,188 \times 10^{-3} a + 68,1519 \times 10^{-6} b = 26,6626 \times 10^{-3}$$

$$D = \begin{vmatrix} 6 & 20,188 \times 10^{-3} \\ 20,188 \times 10^{-3} & 68,1519 \times 10^{-6} \end{vmatrix} = \frac{408,9114 \times 10^{-6}}{\frac{-407,5553 \times 10^{-6}}{1,3561 \times 10^{-6}}}$$

$$D_a = \begin{vmatrix} 8,0785 & 20,188 \times 10^{-3} \\ 26,6626 \times 10^{-3} & 68,1519 \times 10^{-6} \end{vmatrix} = \frac{550,5651 \times 10^{-6}}{\frac{-538,2645 \times 10^{-6}}{12,3006 \times 10^{-6}}}$$

$$D_b = \begin{vmatrix} 6 & 8,0785 \\ 20,188 \times 10^{-3} & 26,6626 \times 10^{-3} \end{vmatrix} = \frac{159,9756 \times 10^{-3}}{-3,1131 \times 10^{-3}}$$

$$a = \frac{D_a}{D} = \frac{12,3006 \times 10^{-6}}{1,3561 \times 10^{-6}} = 9,0705 \quad b = \frac{D_b}{D} = -\frac{3,1131 \times 10^{-3}}{1,3561 \times 10^{-6}} = -2,2956 \times 10^3$$

$$\log p = -\frac{2295,6}{T} + 9,0705 \quad \ln p = -\frac{5286,7}{T} + 20,8893$$

b) Ako se traži samo ΔH , dovoljno je naći samo tangens kuta:

$$\operatorname{tg} \alpha = b = -\frac{\Delta H}{2,3R}$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{2,18 - 0,60}{(3,0 - 3,69) \times 10^{-3}} = -2,29 \times 10^3$$

$$\Delta H = 2,29 \times 10^3 \times 2,3 \times 8,314 \text{ J mol}^{-1} = 43,8 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

Zadatak 5.1.-3: Grafičkom metodom izračunati promjenu entalpije pri isparavanju metana u temperaturnom intervalu od -185°C do -161°C . Dani su sljedeći podaci:

p/torr	60	100	200	400	760
t/°C	-185	-181	-175	-169	-161

U tom temperaturnom intervalu promjena entalpije pri isparavanju ne ovisi o temperaturi. Pri računanju koristiti jednadžbu: $\log p = -\frac{\Delta H}{2,3RT} + \text{konst.}$

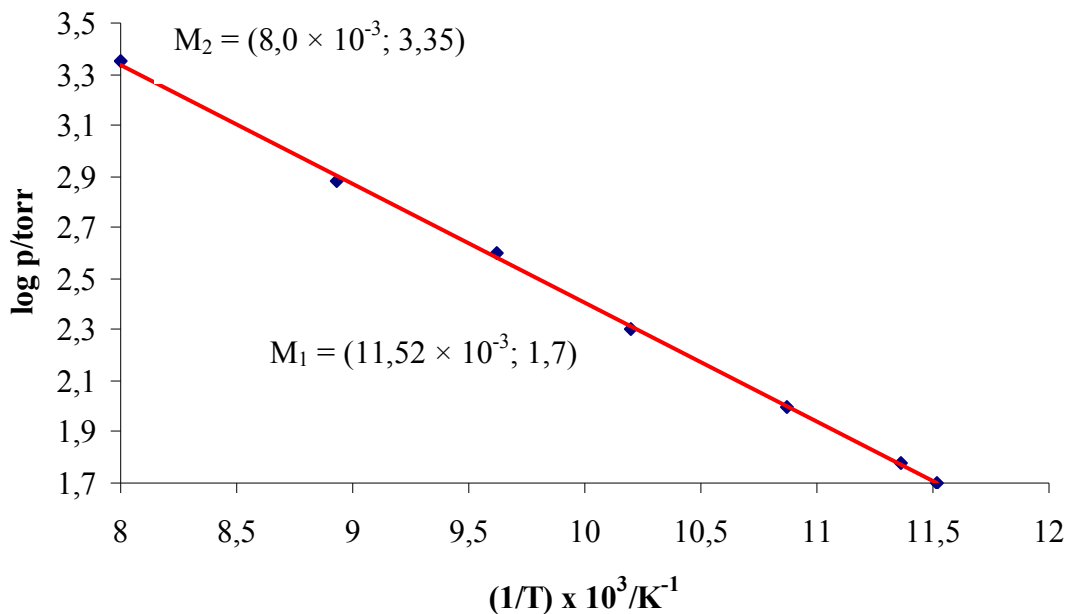
Rješenje:

T/K	p/torr	$\frac{1}{T} \times 10^3$	log p
88	60	11,36	1,778
92	100	10,87	2,000
98	200	10,20	2,301
104	400	9,62	2,602
112	700	8,93	2,881

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{3,35 - 1,70}{(8,0 - 11,52) \times 10^{-3}} = -468,75$$

$$\Delta H = 468,75 \times 4,574 = 2114,06 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$\Delta H = 468,75 \times 2,3 \times 8,314 \text{ J mol}^{-1} = 8963,53 \text{ J mol}^{-1}$$



Zadatak 5.1.-4: Grafičkom metodom izračunati promjenu entalpije pri isparavanju vode, ako je poznata ovisnost tlaka para vode o temperaturi.

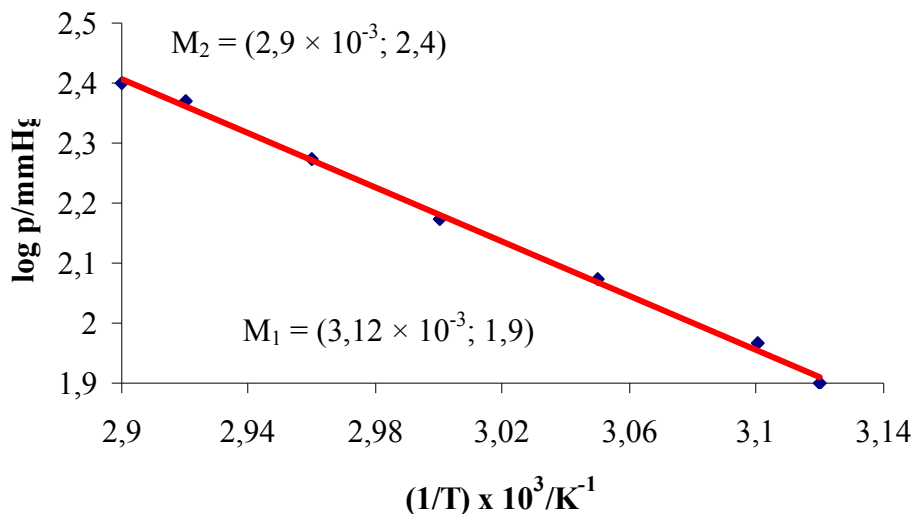
$t/^\circ\text{C}$	50	55	60	65	70
T/K	323	328	333	338	343
$\frac{1}{T} \times 10^3$	3,1	3,05	3,0	2,96	2,92
$p \times 10^{-3}/\text{mmHg}$	0,093	0,118	0,149	0,188	0,234
$\log p/\text{mmHg}$	1,968	2,072	2,173	2,274	2,369

Rješenje:

$$\text{tg} \alpha = \frac{2,400 - 1,900}{(2,90 - 3,12) \times 10^{-3}} = -\frac{0,500}{0,22} \times 10^3 = -2273$$

$$\text{tg} \alpha = -\frac{\Delta H}{2,303R}$$

$$\Delta H = -\text{tg} \alpha \times 2,303R = 2273 \times 19,15 = 43528 \text{ J mol}^{-1}$$



Zadatak 5.1.-5: Ravnotežni tlak para butanola prikazan je kao funkcija temperature jednadžbom:

$$\log p = -\frac{4849}{T} - 14,701 \log T + 53,1187$$

Izračunati promjenu entalpije isparavanja jednog mola butanola kod 25 °C.

Rješenje:

$$2,3 \log p = -\frac{2,3 \times 4849}{T} - 14,701 \times 2,3 \log T + 2,3 \times 53,1187 / \frac{\partial}{\partial T}$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{2,3 \times 4849}{T^2} - \frac{14,701}{T} \dots \dots = \frac{\Delta H}{RT^2} / \times RT^2$$

$$2,3 \times R \times 4849 - 14,701 \times R \times T = \Delta H$$

$$\Delta H = 2,3 \times 8,314 \text{ J mol}^{-1} \times 4849 - 14,701 \times 8,314 \text{ J mol}^{-1} \times 298 = 92723,55 - 36422,79 = 56300,76 \text{ J mol}^{-1}$$

Zadatak 5.1.-6: Tlak para etilena kao funkciju temperature prikazuje jednadžba:

$$\log p / \text{mmHg} = -\frac{834,13}{T} + 1,75 \log T - 0,008375T + 5,32340$$

Izračunati promjenu entalpije pri isparavanju etilena kod normalnog vrelišta pomoću gornje jednadžbe.

Rješenje:

Clausius-Clapeyronova jednadžba: $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{R} \times \frac{1}{T} + C$$

$$2,3 \log p = -\frac{\Delta H}{R} \times \frac{1}{T} + C$$

$$\log p = -\frac{\Delta H}{2,3R} \times \frac{1}{T} + C'$$

Jednadžbu zadanu u zadatku treba pomnožiti s 2,3 i derivirati po T da se dobije sljedeće:

$$\log p / \text{mmHg} = -\frac{834,13}{T} + 1,75 \log T - 0,008375T + 5,32340 / \times 2,3$$

$$\ln p / \text{mmHg} = -\frac{834,13 \times 2,3}{T} + 1,75 \ln T - 0,008375 \times 2,3T + 5,32340 \times 2,3 / \times \frac{\partial}{\partial T}$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{834,13 \times 2,3}{T^2} + \frac{1,75}{T} - 2,3 \times 0,008375 = \frac{\Delta H}{RT^2} / \times RT^2$$

$$\Delta H = 834,13 \times 2,3R + 1,75RT - 2,3 \times 0,008375 \times RT^2$$

T = ? → određuje se Newtonovim iteracijskim postupkom

Newtonov iteracijski postupak: $x_2 = x_1 - \frac{f(x_1)}{f'(x_1)}$, gdje je x_1 prvo pretpostavljeno

rješenje za T.

Treba naći funkciju: $f(x) \Rightarrow -\frac{834,13}{T} + 1,75 \log T - 0,008375T + 5,32340 - \log p$

$$\log 760 = 2,88$$

$$f(x) = -\frac{834,13}{T} + 1,75 \log T - 0,008375T + 5,32340 - 2,88$$

$$f'(x) = \frac{834,13}{T^2} + \frac{1,75}{2,3T} - 0,008375$$

Pretpostavka: $x = 200 = T$

$$f(200) = -\frac{834,13}{200} + 1,75 \log 200 - 0,008375 \times 200 + 2,44340$$

$$f(200) = -4,1706 + 4,0270 - 1,6750 + 2,44340 = 0,6248$$

$$f'(200) = 0,020853 + 0,0038 - 0,008375 = 0,016278$$

$$x_2 = 200 - \frac{0,6248}{0,016278} = 200 - 38,3831 = 161,62 \rightarrow T = 162$$

$$f(162) = -5,1489 + 3,8667 - 1,3567 + 2,44340 = -0,1955$$

$$f'(162) = 0,031784 + 0,0047 - 0,008375 = 0,028109$$

$$x_3 = 162 + \frac{0,1955}{0,028109} = 162 + 6,9551 = 168,96 \rightarrow T = 169$$

$$f(169) = -4,9357 + 3,8988 - 1,4154 + 2,44340 = -0,0089$$

$$f'(169) = 0,02921 + 0,0045 - 0,008375 = 0,025335$$

$$x_4 = 169 + \frac{0,0089}{0,025335} = 169 + 0,3513 = 169,35$$

T = 169 K

$$\Delta H = 834,13 \times 2,3R + 1,75RT - 2,3 \times 0,008375 \times RT^2$$

$$\Delta H / \text{J mol}^{-1} = 834,13 \times 2,3 \times 8,314 + 1,75 \times 8,314 \times 169 - 2,3 \times 0,008375 \times 8,314 \times 28561$$

$$\Delta H = 15950,4 + 2458,9 - 4574,0 = 13835,3 \text{ J mol}^{-1}$$

Zadatak 5.1.-7: Odrediti ovisnost tlaka i temperature za ravnotežu na granici faza voda/vodena para, ako kod tlaka od 1 atm promjena entalpije pri isparavanju vode iznosi $\Delta_{lg}H = 41092 \text{ J mol}^{-1}$.

Rješenje:

$$p = 1 \text{ atm}$$

$$T_{lg} = 100 \text{ }^\circ\text{C} = 373 \text{ K}$$

$$\Delta_{lg}H = 41092 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\int d \ln p = \int -\frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{R} \times \frac{1}{T} + \text{konst.in.}$$

$$\ln 1 \text{ atm} = -\frac{41092 \text{ J mol}^{-1}}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 373 \text{ K}} + \text{konst.in.}$$

$$0 = -13,2 + \text{konst.in.}$$

$$\text{konst.in.} = 13,2$$

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{R} \times \frac{1}{T} + 13,2$$

$$\ln p = -\frac{41092 \text{ J mol}^{-1}}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \times \frac{1}{T} + 13,2$$

$$\ln p = -\frac{4942}{T} + 13,2 \quad \text{ili} \quad p = 13,2 \times e^{-\frac{4942}{T}}$$

5.2. Dvokomponentni sistemi L-G: Koligativna svojstva i Raoultov zakon

Koligativna svojstva su neka termodinamička svojstva razrijeđenih otopina koja ovise samo o koncentraciji otopljene tvari, odnosno o broju prisutnih kinetičkih jedinica (molekula, iona), a ne o njihovoj prirodi, tj. vrsti. Koligativna svojstva su povišenje vrelišta, sniženje ledišta, sniženje tlaka para otopine i osmotski tlak. To su sve fenomeni povezani s **Raoultovim zakonom** koji kaže da je sniženje ravnotežnog tlaka pare otopine u odnosu na tlak para otapala proporcionalno molarnom udjelu otapala u otopini:

$$p_1 = x_1 \cdot p_1^0 \quad (5.2.-1)$$

gdje je p_1 parcijalni tlak para iznad otopine, p_1^0 parcijalni tlak para iznad čistog otapala, a x_1 molarni udio komponente 1.

Samo idealne otopine se ponašaju prema Raoultovom zakonu, a idealne otopine su one otopine u kojima se pretpostavlja da raznovrsne molekule ni na koji način ne djeluju

jedna na drugu. Takve otopine stvaraju samo one komponente koje se miješaju u tekućem stanju bez promjene toplote i bez promjene volumena.

Znači, Raoultov zakon daje odnos ravnotežnih tlakova para iznad otopine čistog otapala pri čemu je hlapljivo samo otapalo. To se očigledno vidi na p-T dijagramu (slika 5.2.1.), gdje krivulja tlaka para otopine siječe ordinatu-vrijednost izvjesnog tlaka kod više temperature od krivulje tlaka para otapala-**POVIŠENJE VRELIŠTA**. Isto tako, krivulja tlaka para otopine siječe ravnotežnu krivulju S-L kod niže temperature od krivulje tlaka para otapala-**SNIŽENJE LEDIŠTA**.

Povišenje vrelišta može se izračunati pomoću jednadžbe:

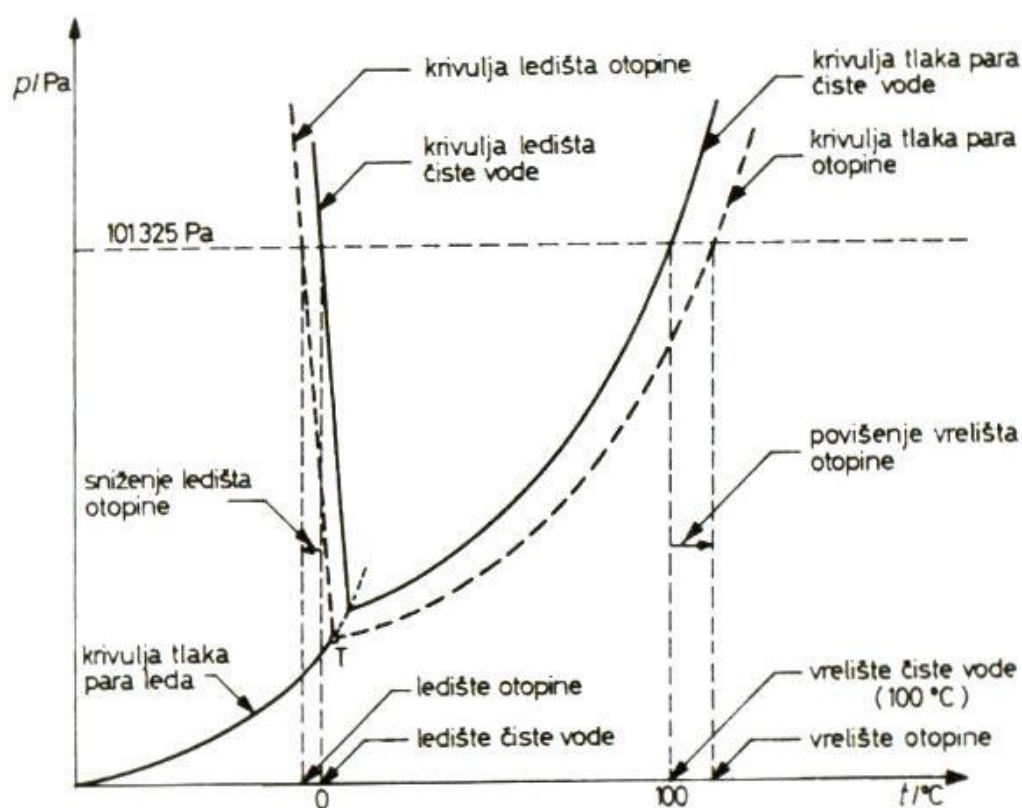
$$\Delta_{lg}T = E_{lg} \cdot c_m = E_{lg} \cdot \frac{n_2}{m_1} = E_{lg} \cdot \frac{m_2}{M_2 \times m_1} \quad (5.2.-2)$$

gdje je E_{lg} ebulioskopska konstanta, c_m molalitet otopljene tvari u otopini, m_1 masa otapala, m_2 masa otopljene tvari i M_2 molna masa otopljene tvari.

Na sličan način dobije se i sniženje ledišta:

$$\Delta_{sl}T = E_{sl} \cdot c_m = E_{sl} \cdot \frac{n_2}{m_1} = E_{sl} \cdot \frac{m_2}{M_2 \times m_1} \quad (5.2.-3)$$

gdje je E_{sl} krioskopska konstanta.



Slika 5.2.1. p-T dijagram za otapalo i otopinu

Ebulioskopska i krioskopska konstanta predstavljaju povišenje vrelišta, odnosno sniženje leđišta idealne otopine koja sadrži 1 mol otopljene tvari u 1000 g otapala. Te konstante su poznate za neka otapala, a mogu se i izračunati prema sljedećim izrazima:

$$E_{lg} = \frac{RT_{sl}^2 M_1}{\Delta_{lg} H} \quad [\text{kg Kmol}^{-1}] \quad (5.2.-4)$$

$$E_{sl} = \frac{RT_{sl}^2 M_1}{\Delta_{sl} H} \quad [\text{kg Kmol}^{-1}] \quad (5.2.-5)$$

gdje je $\Delta_{lg}H$ promjena entalpije pri isparavanju, $\Delta_{sl}H$ promjena entalpije pri skrućivanju, a M_1 molna masa otapala.

Osmotski tlak π je tlak koji je potreban da se zaustavi osmoza, tj. tlak kojim treba tlačiti koncentriraniju otopinu da se spriječi prodiranje molekula otapala kroz prolupopusnu membranu:

$$\pi = cRT \text{ ili } \pi = jcRT \quad (5.2.-6)$$

gdje je j Van't Hoffov koeficijent koji kazuje koliki je broj čestica nastalih disocijacijom.

Osmoza je spontano kretanje molekula otapala kroz semipermeabilnu membranu iz razrijeđene otopine (ili iz čistog otapala) u koncentriraniju otopinu. Sličan fenomen osmozi je dijaliza koja se odvija na stijenkama većine životinjskih i biljnih ćelija. Razlikuje se od osmoze po tome što membrana dopušta prijenos i molekula otapala i malih molekula i iona otopljenih tvari (primjena hemodijalize: kod umjetnog bubrega za prečišćavanje krvi).

Ako se na otopinu koja je u kontaktu sa semipermeabilnom membranom, primijeni veći tlak od osmotskog tlaka, voda se može istjerati iz otopine. To je proces suprotan osmozi pa se naziva reverzna osmoza, a primjenjuje se za dobivanje pitke vode iz morske vode (desalinacija morske vode).

Zadatak 5.2.-1: Kod temperature 30 °C ravnotežni tlakovi para benzena i toluena iznose 118,2 mmHg i 36,7 mmHg. Izračunati:

- ravnotežne tlakove za sastave otopina benzen-toluen: $x = 0,0; 0,1; 0,2 \dots 1,0$ i
- odgovarajuće sastave parne faze.

Rješenje:

Parcijalni tlakovi prema Raoultovom zakonu:

$$p_1 = p_{01} \times x_1 \quad \rightarrow \quad p_A = p_{0A} \times x_A \quad \quad p_B = p_{0B} \times x_B$$

Sastav parne faze prema Daltonovom zakonu:

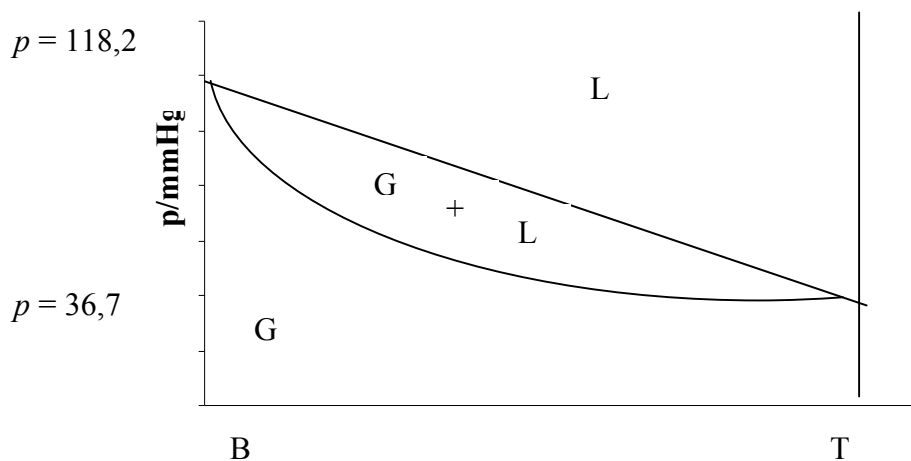
$$p_i = p \times y_i \quad \quad y_i = \frac{p_i}{p} \quad \rightarrow \quad y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_{0A} \times x_A}{p_{0A} \times x_A + p_{0B} \times x_B}$$

a)

x_b	p_b	x_t	p_t
0,0	$p_b = 118,2 \text{ mmHg} \times 0,0 = 0$	1,0	$p_t = 36,7 \text{ mmHg} \times 1,0 = 36,7 \text{ mmHg}$
0,1	$p_b = 118,2 \text{ mmHg} \times 0,1 = 11,8 \text{ mmHg}$	0,9	$p_t = 36,7 \text{ mmHg} \times 0,9 = 33,0 \text{ mmHg}$
0,2	$p_b = 118,2 \text{ mmHg} \times 0,2 = 23,6 \text{ mmHg}$	0,8	$p_t = 36,7 \text{ mmHg} \times 0,8 = 29,4 \text{ mmHg}$
0,3	itd.	0,7	itd.

x_B	x_T	p_B/mmHg	p_T/mmHg	p/mmHg	y_B	y_T
0,0	1,0	0,0	36,7	36,7	0,00	1,00
0,1	0,9	11,8	33,0	44,8	0,26	0,74
0,2	0,8	23,6	29,4	53,0	0,45	0,55
0,3	0,7	35,5	25,7	61,2	0,58	0,42
0,4	0,6	47,3	22,0	69,3	0,68	0,32
0,5	0,5	59,1	18,4	77,5	0,76	0,24
0,6	0,4	71,0	14,7	85,7	0,83	0,17
0,7	0,3	82,8	11,0	93,8	0,88	0,12
0,8	0,2	94,6	7,4	102,0	0,93	0,07
0,9	0,1	106,4	3,7	110,1	0,97	0,03
1,0	0,0	118,2	0,0	118,2	1,00	0,00

$T = 30^\circ\text{C}$



$$b) \quad y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{p_{0B} \times x_B}{p_{0B} \times x_B + p_{0A} \times x_A} \quad x_B = 0,1$$

$$y_B = \frac{11,8}{11,8 + 33,0} = 0,26$$

Zadatak 5.2.-2: Tlak vodene pare kod 25°C iznosi $23,7 \text{ mmHg}$. Koji je tlak iznad 10 % otopine glicerina u vodi ($M_{gl} = 92,0 \text{ g mol}^{-1}$)?

Rješenje:

$$T = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$$

$$p_1^0 = 23,7 \text{ mmHg}$$

$$m(\text{glicerina}) = 10 \% \text{ otopine} = 10 \text{ g}$$

$$M(\text{glicerina}) = 92,0 \text{ g mol}^{-1}$$

$$p = ?$$

$$p = p_1^0 \times (1 - x_2)$$

$$x_2 = \frac{n(\text{gl})}{n(\text{gl}) + n(\text{H}_2\text{O})}$$

$$n(\text{gl}) = \frac{m(\text{gl})}{M(\text{gl})} = \frac{10 \text{ g}}{92,0 \text{ g mol}^{-1}} = 0,1087 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{90 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 5 \text{ mol}$$

$$x(\text{gl}) = \frac{0,1087 \text{ mol}}{0,1087 \text{ mol} + 5 \text{ mol}} = 0,0213$$

$$p = 23,7 \text{ mmHg} (1 - 0,0213) = 23,7 \text{ mmHg} \times 0,9787 = 23,2 \text{ mmHg}$$

Zadatak 5.2.-3: U otopini elektrolita koncentracije $c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ osmotski tlak iznosi 3,7 bara kod 27 °C. Na koliko iona disocira molekula elektrolita?

Rješenje:

$$c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\pi = 3,7 \text{ bara}$$

$$T = 27 \text{ }^\circ\text{C} = 300 \text{ K}$$

$$j = ?$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

$$\frac{1 \text{ atm}}{1 \text{ bar}} = \frac{1,01 \times 10^5 \text{ Pa}}{10^5 \text{ Pa}} / \div 1,01$$

$$\frac{1 \text{ atm}}{1,01 \text{ bar}} = 1$$

$$\pi = jcRT$$

$$j = \frac{\pi}{cRT} = \frac{3,7 \text{ bara}}{0,05 \text{ mol dm}^{-3} \times 0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 300 \text{ K}} \times \left(\frac{1 \text{ atm}}{1,01 \text{ bar}} \right) = 2,98 \cong 3$$

čestice

Zadatak 5.2.-4: Krvni serum ima ledište na $-0,56 \text{ }^\circ\text{C}$. Koliki je osmotski tlak seruma na $35 \text{ }^\circ\text{C}$, ako se uzme da 1 cm^3 otopine seruma sadrži 1 cm^3 vode? Krioskopska konstanta za vodu iznosi $1,86 \text{ kg K mol}^{-1}$.

Rješenje:

$$T(\text{seruma}) = -0,56 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T(\text{H}_2\text{O}) = 0 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T = 35 \text{ }^\circ\text{C} = 308 \text{ K}$$

$$E_{sl}(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ kg K mol}^{-1}$$

$$1 \text{ cm}^3 \text{ seruma} = 1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O} (\rho = 1 \text{ kg dm}^{-3})$$

$$\pi = ?$$

$$\pi = cRT$$

$$\Delta T = E_{sl} \times c_m$$

$$\Delta T = T(\text{H}_2\text{O}) - T(\text{seruma}) = 0 \text{ }^\circ\text{C} - (-0,56 \text{ }^\circ\text{C}) = 0,56 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$c_m = \frac{\Delta T}{E_{sl}} = \frac{0,56 \text{ K}}{1,86 \text{ kg K mol}^{-1}} = 0,301 \text{ mol kg}^{-1} \Rightarrow c(\text{mol L}^{-1}) = ?$$

$$c = 0,301 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\pi = 0,301 \text{ mol dm}^{-3} \times 0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 308 \text{ K} \times \left(\frac{1,01 \text{ bar}}{1 \text{ atm}} \right) = 7,68 \text{ bara}$$

Zadatak 5.2.-5: 10 g uree ($M = 60,1 \text{ g mol}^{-1}$) otopljeno je u 1 L vode. Izračunati osmotski tlak otopine kod 20 °C.

Rješenje:

$$m = 10 \text{ g}$$

$$M = 60,1 \text{ g mol}^{-1}$$

$$V = 1 \text{ L}$$

$$T = 20 \text{ }^\circ\text{C} = 293 \text{ K}$$

$$\pi = ?$$

$$\pi = j c R T = 1 \times c R T = \frac{n}{V} R T = \frac{m}{M V} \times R T = \frac{10 \text{ g}}{60,1 \text{ g mol}^{-1} \times 1 \text{ L}} \times 0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 293 \text{ K}$$

$$\pi = 4 \text{ atm}$$

Zadatak 5.2.-6: U otopini koja sadrži 40 g proteina na litru vode, izmjeren je osmotski tlak od 1600 Pa kod 25 °C. Kolika je molna masa proteina?

Napomena: $j = 1$ jer proteini ne disociraju!

Rješenje:

$$m = 40 \text{ g}$$

$$V = 1 \text{ L}$$

$$\pi = 1600 \text{ Pa}$$

$$T = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$$

$$M = ?$$

$$\pi = jcRT = 1 \times cRT = \frac{n_2}{V} RT = \frac{m_2}{MV} \times RT \Rightarrow M = \frac{m}{V\pi} RT$$

$$M = \frac{40 \text{ g}}{1 \text{ L} \times 1600 \text{ Pa}} \times 0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \left(\frac{101325 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} \right) = 61899,44 \text{ g mol}^{-1}$$

Zadatak 5.2.-7: Čisti ugljikov tetraklorid (CCl_4) vrije na 349,8 K. Za koliko se povisi vrelište CCl_4 , ako se u njemu otopi 2,5 % sumpora? Promjena entalpije pri isparavanju CCl_4 iznosi $\Delta_{\text{lg}}H = 195,72 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1}$.

Rješenje:

$$T(\text{CCl}_4) = 349,8 \text{ K}$$

$$m(\text{S}) = 2,5 \% \text{ otopine} = 2,5 \text{ g}$$

$$\Delta_{\text{lg}}H = 195,72 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1}$$

$$\Delta T = ?$$

$$\Delta T = E_{\text{lg}} \times c_m = E_{\text{lg}} \times \frac{n_2}{m_1} = E_{\text{lg}} \times \frac{n(\text{S})}{m(\text{CCl}_4)}$$

$$n(\text{S}) = \frac{m}{M} = \frac{2,5 \text{ g}}{32 \text{ g mol}^{-1}} = 0,078 \text{ mol}$$

$$m(\text{CCl}_4) = 100 - 2,5 = 97,5 \text{ g}$$

$$E_{\text{lg}} = \frac{RT^2}{\Delta H} = \frac{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (349,8 \text{ K})^2}{195,72 \times 10^3 \text{ J kg}} = 5,198 \text{ kg K mol}^{-1}$$

$$\Delta T = 5,198 \text{ kg K mol}^{-1} \times \frac{0,078 \text{ mol}}{97,5 \text{ g}} \times \left(\frac{10^3 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \right) = 4,16 \text{ K}$$

5.3. Višekomponentni sistemi: Nernstov zakon raspodjele i ekstrakcija

Ako se promatra trokomponentni sistem kod kojeg su dvije komponente međusobno netopljive, tada je raspodjela treće komponente između prve dvije određena **Zakonom raspodjele**:

$$K = \frac{(a_3^I)\gamma}{a_3^{II}} \quad (5.3.-1)$$

K predstavlja konstantu raspodjele, a_3^I i a_3^{II} su aktiviteti treće komponente u prvoj i drugoj fazi, a γ je konstanta definirana kao:

$$\gamma = \frac{M_3^I}{M_3^{II}} \quad (5.3.-2)$$

gdje su M_3^I i M_3^{II} srednje molne mase treće komponente u prvoj i drugoj fazi.

U slučaju većih razrjeđenja, kad $c \rightarrow 0$, $a \rightarrow c$ i kad je $\gamma = 1$, $M_3^I = M_3^{II}$, jednadžba za konstantu raspodjele prelazi u **Nernstov zakon raspodjele**:

$$K_c = \frac{c_3^I}{c_3^{II}} \quad (5.3.-3)$$

gdje su c_3^I i c_3^{II} koncentracije raspodijeljene (treće) komponente u prvoj i drugoj fazi.

Važna posljedica zakona raspodjele je da se otopljena tvar iz jednog otapala može ukloniti drugim otapalom, ako su otapala međusobno netopljiva. To je postupak **ekstrakcije**. Količina tvari koja se može ukloniti zavisi od iznosa konstante raspodjele. Postupa se na taj način da se otopina iz koje se želi uklanjati otopljena tvar izmiješa s određenom količinom drugog otapala. Otopljena tvar raspodjeljuje se između oba otapala prema iznosu konstante raspodjele. Kako su otapala međusobno netopljiva nemoguće ih je razdvojiti, npr. pomoću lijevka za odjeljivanje. Višestruko ponavljanje postupka omogućava uklanjanje otopljene tvari, u željenoj količini, iz prvog otapala.

Iz Nernstovog zakona raspodjele moguće je izvesti osnovni **Zakon ekstrakcije**:

$$m_n = m_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + V_1 K_c} \right)^n \quad (5.3.-4)$$

gdje je m_0 početna masa tvari koja se ekstrahira iz volumena V_0 , n broj ekstrakcija, m_n masa tvari koja ostaje neekstrahirana nakon n ekstrakcija, K_c konstanta raspodjele pisana kao odnos koncentracija otopine kojom se ekstrahira i one iz koje se ekstrahira.

Zadatak 5.3.-1: Nernstova konstanta raspodjele K_c za razdjeljenje vodik-peroksida među vodom i amilnim alkoholom iznosi 7,01. Otopina sadrži 1,95 g H_2O_2 u 500 cm^3 amilnog alkohola. Koliko će H_2O_2 ostati u alkoholu, ako se ekstrakcija provede 5x sa po 20 cm^3 vode?

Rješenje:

$$K_c = 7,01$$

$$m_0 = 1,95 \text{ g } H_2O_2$$

$$V_0 = 500 \text{ cm}^3 \text{ amilnog alkohola} = 0,5 \text{ dm}^3$$

$$V_1 = 20 \text{ cm}^3 H_2O = 0,02 \text{ dm}^3$$

$$n = 5$$

$$m_5 (H_2O_2) = ?$$

$$m_n = m_0 \times \left(\frac{V_0}{V_0 + V_1 \times K_c} \right)^n$$

$$m_5 = 1,95 \text{ g} \times \left(\frac{0,5 \text{ dm}^3}{0,5 \text{ dm}^3 + 0,02 \text{ dm}^3 \times 7,01} \right)^5 = 0,57 \text{ g}$$

6. KEMIJSKA RAVNOTEŽA

6.1. Konstanta ravnoteže

Kod reverzibilnih ili povrativih reakcija uz polaznu reakciju zbiva se i povratna reakcija. Ukupnu reakciju možemo općenito prikazati jednadžbom:



gdje su v_1 , v_2 , v_3 i v_4 stehiometrijski koeficijenti. Predznak stehiometrijskog koeficijenta pozitivan je za one tvari koje nastaju reakcijom, (ulaze u sistem), tj. produkte, a negativan za tvari koje reakcijom nestaju (izlaze iz sistema), tj. reaktante.

U skladu s time, brzina polazne reakcije v_1 s vremenom se smanjuje jer opada koncentracija reaktanata, a brzina povratne reakcije v_2 s vremenom raste, jer raste koncentracija produkata reakcije. U trenutku kada su te dvije brzine jednake nastupa dinamička ravnoteža. Tada kažemo da se reaktanti i produkti kemijske reakcije nalaze u **kemijskoj ravnoteži**. Promatramo li ravnotežu u jednoj fazi ili sistemu koji obuhvaća više faza, razlikujemo **homogene i heterogene ravnoteže**. Ako pritom promatramo heterogene ravnoteže samo s gledišta broja faza i komponenata, govorimo o **faznim ravnotežama**.

Dakle, brzine polazne i povratne reakcije izražavaju se kao:

$$v_1 = k_1 \cdot a_{A_1}^{v_1} \cdot a_{A_2}^{v_2} \quad (6.1.-2)$$

$$v_2 = k_2 \cdot a_{A_3}^{v_3} \cdot a_{A_4}^{v_4} \quad (6.1.-3)$$

U ravnotežnom stanju uz uvjet da je $v_1 = v_2$ vrijedi izraz poznat kao **zakon o djelovanju masa**:

$$K_a = \frac{a_{A_3}^{v_3} \cdot a_{A_4}^{v_4}}{a_{A_1}^{v_1} \cdot a_{A_2}^{v_2}} = \prod_k a_{A_i}^{v_i} \quad (6.1.-4)$$

gdje je a_{A_i} aktivitet tvari A_i , a K_a **termodinamička konstanta ravnoteže** izražena pomoću aktiviteta odgovarajućih tvari u stanju ravnoteže. Konstanta ravnoteže može se izraziti i na drugi način:

a) pomoću molarnog udjela:
$$K_x = \frac{x_{A_3}^{v_3} \times x_{A_4}^{v_4}}{x_{A_1}^{v_1} \times x_{A_2}^{v_2}} = \prod_k x_{A_i}^{v_i} \quad (6.1.-5)$$

b) pomoću broja molova:
$$K_n = \frac{n_{A_3}^{v_3} \times n_{A_4}^{v_4}}{n_{A_1}^{v_1} \times n_{A_2}^{v_2}} = \prod_k n_{A_i}^{v_i} \quad (6.1.-6)$$

c) pomoću fugaciteta:
$$K_f = \frac{f_{A_3}^{v_3} \times f_{A_4}^{v_4}}{f_{A_1}^{v_1} \times f_{A_2}^{v_2}} = \prod_k f_{A_i}^{v_i} \quad (6.1.-7)$$

d) pomoću koncentracije:
$$K_c = \frac{c_{A_3}^{v_3} \times c_{A_4}^{v_4}}{c_{A_1}^{v_1} \times c_{A_2}^{v_2}} = \prod_k c_{A_i}^{v_i} \quad (6.1.-8)$$

e) pomoću parcijalnog tlaka:
$$K_p = \frac{p_{A_3}^{v_3} \times p_{A_4}^{v_4}}{p_{A_1}^{v_1} \times p_{A_2}^{v_2}} = \prod_k p_{A_i}^{v_i} \quad (6.1.-9)$$

f) pomoću molaliteteta:
$$K_{c_m} = \frac{c_{m A_3}^{v_3} \times c_{m A_4}^{v_4}}{c_{m A_1}^{v_1} \times c_{m A_2}^{v_2}} = \prod_k c_{m A_i}^{v_i} \quad (6.1.-10)$$

Konstanta kemijske ravnoteže je brojčana vrijednost koja nam pokazuje u kolikoj mjeri se određena reakcija provodi. Što je veća konstanta ravnoteže neke kemijske reakcije, to je ravnoteža više pomaknuta na stranu stvaranja produkata reakcije. Mnoge reakcije s kojima se susrećemo provode se gotovo do kraja, što znači da se gotovo svi reaktanti pretvore u produkte. To međutim nije uvijek tako, nego postoje i slučajevi kada reakcija prestaje prije nego se svi reaktanti potroše, tako da kao rezultat takve reakcije uz produkte, imamo i preostale reaktanate.

Red veličine konstante ravnoteže kreće se od oko 10^{-50} do 10^{50} . Vrijednosti konstante kemijske ravnoteže manje od 0,01 ukazuju da je reakcija više pomaknuta na stranu reaktanata, vrijednosti između 0,01 i 100 su osrednje te su u tom slučaju u ravnoteži prisutni i reaktanti i produkti, dok vrijednosti iznad 100 ukazuju da je reakcija značajnije pomaknuta na stranu produkata.

Konstanta ravnoteže mijenja se s temperaturom i stoga treba uvijek navesti temperaturu na kojoj je bila određena. Ako se želi izračunati konstanta ravnoteže na osnovu termodinamičkih podataka, bez mjerenja same ravnoteže, tada se računanje svodi na izračunavanje promjene slobodne Gibbsove energije na odgovarajućoj temperaturi, koja je direktno povezana s konstantom ravnoteže sljedećom jednačinom:

$$\Delta G^T = -RT \ln K^T \quad (6.1.-11)$$

Zadatak 6.1.-1: Za reakciju $2\text{Cl}(\text{g}) \leftrightarrow \text{Cl}_2(\text{g})$ konstanta ravnoteže iznosi $K_p = 4 \times 10^8 \text{ atm}^{-1}$ pri temperaturi 1000 K. Izračunati stupanj disocijacije α (Cl_2) kod te temperature ako je ukupni tlak $p = 1 \text{ atm}$.

Rješenje:

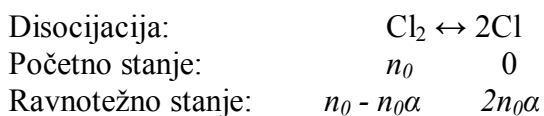
$$K_p = 4 \times 10^8 \text{ atm}^{-1}$$

$$p = 1 \text{ atm}$$

$$T = 1000 \text{ K}$$

$$\overline{K_p (\text{disocijacije}) = ?}$$

Procedura rješavanja: a) napisati jednadžbu kemijske reakcije, b) napisati bilancu tvari za kemijsku reakciju u ravnotežnom stanju, tj. odrediti broj molova n pojedinih tvari u ravnotežnom stanju, c) odrediti odnose između broja molova, tlakova, molarnih udjela i stupnja disocijacije i d) napisati jednadžbu za konstantu ravnoteže K .



$$n = n_0 - n_0\alpha + 2n_0\alpha = n_0 + n_0\alpha = n_0(1 + \alpha)$$

$$K_p = \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{Cl}}^2} = 4 \times 10^8 \text{ atm}^{-1}$$

$$K_p (\text{disocijacije}) = \frac{1}{K_p} = \frac{p_{\text{Cl}}^2}{p_{\text{Cl}_2}} = \frac{\left[\frac{2n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)} \times p \right]^2}{\frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)} \times p} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \times p$$

$$\frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \times p = \frac{1}{4 \times 10^8}$$

$$\frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \times p = 0,25 \times 10^{-8} / (1-\alpha^2)$$

$$4\alpha^2 \times p = 0,25 \times 10^{-8} \times (1-\alpha^2)$$

$$4\alpha^2 \times 1 = 0,25 \times 10^{-8} - 0,25 \times 10^{-8} \alpha^2$$

$$4\alpha^2 = 0,25 \times 10^{-8}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{0,25}{4} \times 10^{-8}} = 2,5 \times 10^{-5}$$

Zadatak 6.1.-2: Prema reakciji $\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$ iz 5 molova N_2 i 8 molova O_2 nastaje 6 molova NO . Izračunati koliko molova NO nastaje iz 3 mola N_2 i 5 molova O_2 .

Rješenje:

Početna smjesa: $\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$

Ravnotežna smjesa:

Stanje I	Stanje II	Stanje I:	Stanje II:
$n(\text{N}_2) = 5$	3	$\left(5 - \frac{x}{2}\right) \text{ mol} = 2$	$\left(3 - \frac{x}{2}\right)$
$n(\text{O}_2) = 8$	5	$\left(8 - \frac{x}{2}\right) \text{ mol} = 5$	$\left(5 - \frac{x}{2}\right)$
$n(\text{NO}) = 6$	x	6 mola = 6	x

$$K_n = \frac{n_{NO}^2}{n_{N_2} \times n_{O_2}} = \frac{6^2}{2 \times 5} = 3,6 \rightarrow \text{iz stanja I.}$$

$$3,6 = \frac{x^2}{\left(3 - \frac{x}{2}\right)\left(5 - \frac{x}{2}\right)}$$

$$\left(15 - \frac{5}{2}x - \frac{3}{2}x + \frac{x^2}{4}\right)3,6 = x^2$$

$$54 - 9,0x - 5,4x + 0,9x^2 - x^2 = 0$$

$$-0,1x^2 - 14,4x + 54 = 0 / \times (-1)$$

$$0,1x^2 + 14,4x - 54 = 0$$

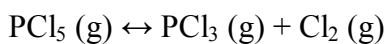
$$x_{1,2} = \frac{-14,4 \pm \sqrt{207,36 + 21,60}}{0,2} = \frac{-14,4 \pm 15,13}{0,2}$$

$$x_1 = \frac{0,73}{0,2} = 3,65 \text{ mol} \rightarrow \text{pravo rješenje!}$$

$$x_2 = \frac{-29,53}{0,2} = -147,65 \text{ mol} \rightarrow \text{neprihvatljivo rješenje!}$$

Zadatak 6.1.-3: Za reakciju $\text{PCl}_5(\text{g}) \leftrightarrow \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ konstanta ravnoteže izražena koncentracijama iznosi kod 250°C , $K_c = 0,0414 \text{ mol L}^{-1}$. Izračunati K_p .

Rješenje:



$$T = 250^\circ\text{C}$$

$$K_c = 0,0414 \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_p = ?$$

$$K_p = K_c \times (RT)^{\Delta v}$$

$$\Delta v = v(\text{Cl}_2) + v(\text{PCl}_3) - v(\text{PCl}_5) = 1 + 1 - 1 = 1$$

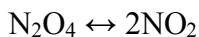
$$K_p = 0,0414 \text{ mol L}^{-1} \times (0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 523 \text{ K}) = 1,78 \text{ atm}$$

Zadatak 6.1.-4: Kod 35°C i 1 atm N_2O_4 disocira 27% prema jednadžbi:



Izračunati K_p .

Rješenje:



$$n_0(1 - \alpha) \quad 2n_0\alpha$$

$$n = n_0 - n_0\alpha + 2n_0\alpha = n_0 + n_0\alpha = n_0(1 + \alpha)$$

$$K_p = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} \quad p_{NO_2} = \frac{2n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)} \times p \quad p_{N_2O_4} = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)} \times p$$

$$K_p = \frac{\left[\frac{2\alpha}{1+\alpha} \times p \right]^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \times p} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \times p = \frac{4 \times 0,27^2}{1-0,27^2} \times 1 \text{ atm} = 0,314 \text{ atm}$$

Zadatak 6.1.-5: Na osnovi termodinamičkih podataka izračunati: a) konstantu ravnoteže za reakciju $N_2(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2NO(g)$ kod $25^\circ C$ i b) stupanj disocijacije NO kod iste temperature, ako je ukupni tlak 1 atm.

Tvar	$\Delta H^\theta / k \text{ cal mol}^{-1}$	$\Delta S^\theta / \text{ cal mol}^{-1} K^{-1}$
$N_2(g)$	-	45,77
$O_2(g)$	-	49,01
$NO(g)$	21,60	50,34

Rješenje:

$$T = 25^\circ C = 298,2 \text{ K}$$

$$p = 1 \text{ atm}$$

$$\text{a) } K_a = ? \quad \text{b) } \alpha(\text{NO}) = ?$$

a)

$$\Delta H^\theta = -\nu(N_2) \times \Delta H^\theta(N_2) - \nu(O_2) \times \Delta H^\theta(O_2) + \nu(NO) \times \Delta H^\theta(NO) = -1 \times 0 - 1 \times 0 + 2 \times 21,6 = 43,2 \text{ kcal} = 43200 \text{ cal}$$

$$\Delta S^\theta = -\nu(N_2) \times \Delta S^\theta(N_2) - \nu(O_2) \times \Delta S^\theta(O_2) + \nu(NO) \times \Delta S^\theta(NO) = -1 \times 45,77 - 1 \times 49,01 + 2 \times 50,34 = -45,77 - 49,01 + 100,68 = 5,90 \text{ cal K}^{-1}$$

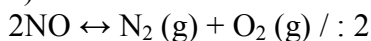
$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta = 43200 \text{ cal} - 298,2 \text{ K} \times 5,90 \text{ cal K}^{-1} = 41440,62 \text{ cal}$$

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_a$$

$$\ln K_a = -\frac{\Delta G^\theta}{RT} = -\frac{41440,62 \text{ cal}}{1,987 \text{ cal K}^{-1} \times 298,2 \text{ K}} = -69,94$$

$$K_a = 4,22 \times 10^{-31}$$

b)



$$1 \text{ mol} \quad 0,5 \text{ mola} \quad 0,5 \text{ mola}$$

$$n(\text{NO}) = n_0(1-\alpha)$$

$$n(\text{N}_2) = 0,5n_0\alpha$$

$$n(\text{O}_2) = 0,5n_0\alpha$$

$$K_p = \frac{p(N_2)^{0,5} \times p(O_2)^{0,5}}{p(NO)} = \frac{\left[\left(\frac{n(N_2)}{n} \times p\right)\right]^{0,5} \times \left[\left(\frac{n(O_2)}{n} \times p\right)\right]^{0,5}}{\frac{n(NO)}{n} \times p} = K_n =$$

$$= \frac{\left(\frac{0,5n_0\alpha}{n}\right)^{(0,5+0,5)} \times p^{(0,5+0,5)}}{\frac{n_0(1-\alpha)}{n} \times p} = \frac{0,5\alpha}{1-\alpha}$$

$$K_p = \frac{1}{K_a} = \frac{1}{4,22 \times 10^{-31}} = \frac{0,5\alpha}{1-\alpha}$$

$$2,37 \times 10^{30} = \frac{0,5\alpha}{1-\alpha} / \times (1-\alpha)$$

$$2,37 \times 10^{30} - 2,37 \times 10^{30} \alpha = 0,5\alpha$$

$$0,5\alpha + 2,37 \times 10^{30} \alpha = 2,37 \times 10^{30}$$

$$2,37 \times 10^{30} \alpha = 2,37 \times 10^{30}$$

$$\alpha \cong 1$$

6.2. Ovisnost konstante ravnoteže o temperaturi

Ovisnost konstante ravnoteže o temperaturi izražena je Van't Hoffovom reakcijskom izobarom:

$$\left(\frac{d \ln K}{dT}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (6.2.-1)$$

Način integriranja Van't Hoffove reakcijske izobare određen je funkcijom $\Delta H = f(T)$:

a) $\Delta H = \text{konst.}$

- neodređeno integriranje: $\ln K^T = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{konst.}$ (6.2.-2)

- određeno integriranje u granicama od T_1 do T_2 :

$$\ln \frac{K^{T_2}}{K^{T_1}} = -\frac{\Delta H}{R} \times \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (6.2.-3)$$

gdje su K^{T_1} i K^{T_2} konstante ravnoteže na temperaturama T_1 i T_2 , a ΔH promjena entalpije.

b) $\Delta H = f(T)$, $\Delta c_p = \text{konst.}$

$$\ln K^T = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta c_p}{R} \ln T + \text{konst.} \quad (6.2.-4)$$

gdje je ΔH^0 integracijska konstanta, hipotetska vrijednost entalpije na temperaturi $T = 0$ K.

$$c) \Delta H = f(T), \Delta c_p = f(T)$$

$$\ln K^T = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta a_0}{R} \ln T + \frac{\Delta a_1}{2R} T + \frac{\Delta a_2}{6R} T^2 + \frac{\Delta a_{-2}}{2R} T^{-2} + \frac{I}{R} \quad (6.2.-5)$$

gdje je I integracijska konstanta.

Preuređenjem jednadžbe (6.2.-5) dobije se sljedeće:

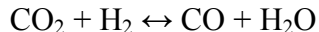
$$\frac{\Delta H^0}{T} - I = -R \ln K^T + \Delta a_0 \ln T + \frac{\Delta a_1}{2} T + \frac{\Delta a_2}{6} T^2 + \frac{\Delta a_{-2}}{2} T^{-2} \quad (6.2.-6)$$

Ako desnu stranu jednadžbe označimo kao Σ -funkcija, dobije se jednadžba pravca:

$$\Sigma^T = \Delta H^0 \times \frac{1}{T} - I \quad (6.2.-7)$$

gdje je $y = \Sigma^T$, $x = \frac{1}{T}$, $a = \Delta H^0$ i $b = -I$.

Zadatak 6.2.-1: U tablici su navedene konstante ravnoteže za reakciju



na raznim temperaturama.

T/K	K_p
300	$1,11 \times 10^{-5}$
500	$7,6 \times 10^{-3}$
700	0,111
900	0,366
1250	1,63
1500	2,75
1750	3,78
2000	4,78
2250	5,64
2500	6,43

Temperaturnu ovisnost molarnih toplinskih kapaciteta pojedinih komponenata, koje sudjeluju u reakciji daju jednadžbe:

$$c_p(\text{CO}_2) / J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 44,14 + 0,04 \times 10^{-3} T - 8,53 \times 10^5 T^{-2}$$

$$c_p(\text{H}_2) / J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 27,28 + 3,26 \times 10^{-3} T + 0,502 \times 10^5 T^{-2}$$

$$c_p(\text{CO}) / J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 28,41 + 4,10 \times 10^{-3} T - 0,46 \times 10^5 T^{-2}$$

$$c_p(\text{H}_2\text{O}) / J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 30,00 + 10,71 \times 10^{-3} T + 0,33 \times 10^5 T^{-2}$$

Odrediti jednadžbu koja daje ovisnost konstante ravnoteže o temperaturi koristeći se metodom Σ -funkcije.

Rješenje:

Σ -funkcija izražava se jednadžbom: $\Sigma = f(T)$

$$\ln K^T = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta a_0}{R} \ln T + \frac{\Delta a_1}{2R} T + \frac{\Delta a_2}{6R} T^2 + \frac{\Delta a_{-2}}{2R} T^{-2} + \frac{I}{R} \times R$$

$$\frac{\Delta H^0}{T} - I = -R \ln K^T + \Delta a_0 \ln T + \frac{\Delta a_1}{2} T + \frac{\Delta a_2}{6} T^2 + \frac{\Delta a_{-2}}{2} T^{-2}$$

Jednadžba se može prikazati u ovisnosti o $\Delta_r H$, tj. kao jednadžba pravca:

$\Sigma^T = \Delta_r H^T \times \frac{1}{T} - I \rightarrow$ iz te se jednadžbe grafički ili metodom najmanjih kvadrata određuje koeficijent smjera ($\Delta_r H^T$) i odsječak na ordinati (I)

$$\Delta c_p = \nu(CO) \times c_p(CO) + \nu(H_2O) \times c_p(H_2O) - \nu(CO_2) \times c_p(CO_2) - \nu(H_2) \times c_p(H_2)$$

$$\Delta c_p / J K^{-1} = -13,01 + 11,51 \times 10^{-3} T + 7,898 \times 10^5 T^{-2}$$

$$\underbrace{\quad}_{\Delta a_0} \quad \underbrace{\quad}_{\Delta a_1} \quad \underbrace{\quad}_{\Delta a_{-2}}$$

$$\Sigma^T = -8,314 \ln K^T - 13,01 \ln T + \frac{11,51}{2} \times 10^{-3} T + \frac{7,898}{2} \times 10^5 T^{-2}$$

T/K	K^T	$\ln K^T$	$\frac{1}{T} \times 10^3$	$\left(\frac{1}{T} \times 10^3\right)^2$	Σ^T	$\left(\frac{1}{T} \times 10^3\right) \times \Sigma^T$
300	$1,11 \times 10^{-5}$	-11,41	3,333	11,11	26,877	89,25
500	$7,6 \times 10^{-3}$	-4,88	2,000	4,00	-35,821	-71,64
700	0,111	-2,20	1,429	2,04	-62,126	-88,78
900	0,366	-1,00	1,111	1,23	-74,486	-82,75
			$7,87 \times 10^{-3}$	$18,38 \times 10^{-6}$	-145,655	$-153,92 \times 10^{-3}$

$$\Sigma y = -145,655 \quad \Sigma x = 7,87 \times 10^{-3} \quad \Sigma x^2 = 18,38 \times 10^{-6} \quad \Sigma xy = -153,92 \times 10^{-3}$$

$$\Sigma y = k \times a + b \Sigma x \rightarrow a = \frac{\Sigma y - b \Sigma x}{k}$$

$$\Sigma xy = a \Sigma x + b \Sigma x^2$$

$$a = \frac{145,655 - 7,873 \times 10^{-3} b}{4}$$

$$-153,92 \times 10^{-3} = \left(\frac{145,655 - 7,873 \times 10^{-3} b}{4} \right) \times 7,873 \times 10^{-3} + 18,385 \times 10^{-6} b$$

$$-153,92 \times 10^{-3} = -0,2867 - 15,49 \times 10^{-6} b + 18,385 \times 10^{-6} b$$

$$b = \frac{(286,7 - 153,9) \times 10^{-3}}{(18,385 - 15,49) \times 10^{-6}} = 45872$$

$$a = -126,7$$

$$\Delta H = 45872$$

$$I = -126,7 \approx -127$$

$$\ln K^T = -\frac{45872}{RT} - \frac{13,01}{R} \ln T + \frac{5,76 \times 10^{-3}}{R} T + \frac{3,95 \times 10^5}{R} T^2 - \frac{127}{R}$$

Zaključak: Za bilo koju temperaturu T moguće je modeliranjem predvidjeti K^T .

LITERATURA

1. P. Atkins, J. De Paula, ATKINS' Physical Chemistry, 8th Edition, Oxford University Press, New York, 2006.
2. P. W. Atkins, M. J. Clugston, Načela fizikalne kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1989.
3. R. Brdička, Osnove fizikalne kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1969.
4. I. Mekjavić, Fizikalna kemija 1 – osnovni pojmovi, primjeri i zadaci, Školska knjiga, Zagreb, 1996.
5. I. Mekjavić, Fizikalna kemija 2 – zadaci, Golden marketing, Zagreb, 1999.
6. W. J. Moore, Fizička kemija, Naučna knjiga, Beograd, 1975.
7. S. Glasstone, Udžbenik fizičke kemije, Naučna knjiga, Beograd, 1967.
8. I. Štern, Primjeri iz termodinamike, Tehnička knjiga, Zagreb, 1963.
9. V. P. Spiridonov, A. A. Lopatkin, Matematička obrada Fizikalno-kemijskih rezultata, Školska knjiga, Zagreb, 1974.
10. T. Cvitaš, N. Kallay, Fizičke veličine i jedinice međunarodnog sustava, Školska knjiga, Zagreb, 1981.
11. G. Bogdanić, I. Štern, Obrada rezultata mjerenja, skripta, Sisak, 1979.