



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

FIZIKALNA KEMIJA

- predavanja –

doc. dr. sc. Anita Begić Hadžipašić

Sisak, 2016.

Naslov: Fizikalna kemija

Autor: doc. dr. sc. Anita Begić Hadžipašić

Recenzenti: prof. dr. sc. Ankica Rađenović, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet

doc. dr. sc. Ljerka Slokar, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet

Izdavač: Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Sisak, 2016.

ZAHVALA

Ovaj nastavni materijal nastao je kao rezultat dugogodišnjeg iskustva u izvođenju nastave iz kolegija Fizikalna kemija, pri čemu su zaslužne mnoge kolege koje su obnašale nastavu iz ovog kolegija te na taj način ugradili svoj doprinos sadašnjoj bazi znanja, koja se koristi u transferu znanja studentima Metalurškog fakulteta. Stoga, s poštovanjem i zahvalnošću navodim 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 i prof. dr. sc. Jadranka Malina.

Naročito se zahvaljujem gđi. Ljiljani Srećec na tehničkoj podršci prilikom izrade ovog nastavnog materijala.

PREDGOVOR

Pojam Fizikalna kemija uveo je M. V. Lomonosov još 1752. g. Fizikalna kemija je znanstvena disciplina koja proučava sisteme u kojima teku fizikalne i kemijske promjene, utvrđuje povezanost tih promjena i objašnjava ih na osnovi dobivenih eksperimentalnih rezultata pomoću zakona fizike. Pritom, moderna fizikalna kemija promatra istraživane sisteme kao kontinuum ili kao diskontinuum materije.

Drugim riječima, fizikalna kemija je grana kemije u kojoj se građa tvari i njihove kemijske promjene proučavaju mjerenjem fizikalnih svojstava tvari kako bi se našle matematičke relacije među njima, a s ciljem da se omogući što točnije teorijsko predviđanje vrijednosti fizikalnih svojstava i pojava te njihovih promjena tijekom kemijskih reakcija. Zbog toga se fizikalna kemija ne usredotočuje na proučavanje pojedinih vrsta tvari, već na međudjelovanja tvari i na opća teorijska načela kojima se kemijske pretvorbe mogu objasniti.

Znači, osnovni problemi kojima se bavi Fizikalna kemija je proučavanje termodinamike i kinetike kemijskih reakcija. Kako je granica između kemije i fizike prilično nejasna, nekim se dijelovima fizikalne kemije bave i fizičari pa odatle dolazi i naziv *kemijska fizika*. Spoznaje fizikalne kemije teorijski su temelj studija metalurgije, a poznavanje fizikalne kemije nužno je i u mnogim drugim strukama, npr. kemijskoj tehnologiji, molekulskoj biologiji, fiziologiji, geologiji, ekologiji i dr.

Ova skripta namijenjena je studentima druge godine preddiplomskog studija Metalurgija (smjer Metalurško inženjerstvo i Industrijska ekologija) na Metalurškom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu u svrhu njihovog razumijevanja i primjene fizikalno-kemijskih zakona u metalurškom inženjerstvu i ostalim proizvodnim procesima.

SADRŽAJ

| | STR. |
|--|-------------|
| 1. TERMINOLOGIJA I NAZIVLJE | 6 |
| 2. IDEALNI PLINOV I | 10 |
| 2.1. Opća plinska jednažba stanja idealnog plina | 11 |
| 2.2. Molekularno-kinetička teorija plinova | 14 |
| 2.3. Visokotemperaturna disocijacija plinova | 15 |
| 2.4. Maxwell-ov zakon o razdiobi brzina molekula | 17 |
| 3. REALNI PLINOV I | 19 |
| 3.1. Virijalna jednadžba stanja | 20 |
| 3.2. Van der Waalsova jednadžba stanja | 21 |
| 3.3. Korigirana opća plinska jednadžba | 23 |
| 4. ZAKONI TERMODINAMIKE | 26 |
| 4.1. Prvi zakon termodinamike i termokemija | 26 |
| 4.2. Drugi zakon termodinamike i entropija | 32 |
| 4.3. Treći zakon termodinamike | 40 |
| 5. OTOPINE (složeni sistemi) I PARCIJALNE MOLARNE VELIČINE | 44 |
| 6. RAVNOTEŽA MEĐU FAZAMA | 51 |
| 6.1. Jednokomponentni sistemi: L-G ravnoteža | 51 |
| 6.2. Jednokomponentni sistemi: S-L ravnoteža | 54 |
| 6.3. Dvokomponentni sistemi: L-G ravnoteža | 56 |
| 6.4. Dvokomponentni sistemi: S-L ravnoteža | 77 |
| 6.5. Trokomponentni sistemi | 84 |
| 7. KEMIJSKA RAVNOTEŽA | 86 |
| 8. RAVNOTEŽA NA GRANICAMA FAZA | 89 |
| 8.1. Površinska napetost | 89 |
| 8.2. Adsorpcija | 99 |
| 9. ELEKTROKEMIJSKA RAVNOTEŽA | 103 |
| 9.1. Homogena elektrokemijska ravnoteža | 103 |
| 9.2. Heterogena elektrokemijska ravnoteža | 106 |
| 9.2.1. Elektrode prvog reda | 108 |
| 9.2.2. Elektrode drugog reda | 111 |
| 9.2.3. Ionske elektrode-redoks elektrode | 113 |
| 9.2.4. Plinske elektrode | 114 |
| 9.2.5. Određivanje elektromotorne sile i termodinamika galvanskog članka | 116 |

| | |
|---|-----|
| 9.2.6. Elektrokemijski izvori struje-galvanski članci: primarni i sekundarni | 117 |
| 10. FIZIKALNA KINETIKA | 120 |
| 10.1. Viskoznost tekućina i talina | 120 |
| 10.2. Difuzija neelektrolita | 125 |
| 10.3. Difuzija u elektrolitima | 127 |
| 11. KEMIJSKA KINETIKA | 134 |
| 11.1. Podjela kemijskih reakcija i metode određivanja reda i konstante brzine reakcije | 134 |
| 11.2. Faktori koji utječu na brzinu kemijske reakcije | 137 |
| 12. LITERATURA | 139 |
| 13. POPIS OZNAKA, KRATICA I POKRATA | 142 |

1. TERMINOLOGIJA I NAZIVLJE

Pojam Fizikalna kemija uveo je još davne 1752. g. M. V. Lomonosov, koji je za studente Ruske akademije nauka držao predavanja pod nazivom „Uvod u fizikalnu kemiju“.

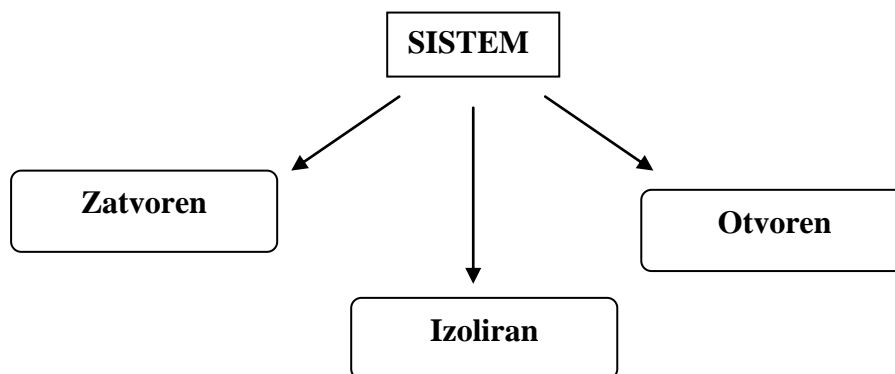
Fizikalna kemija je znanstvena disciplina koja koristi fizikalne zakone i metode kod istraživanja kemijskih sistema i reakcija /1/.

Razlika između sistema i sustava se može objasniti na sljedeći način.

Sistem (lat. *systema* i grč. *σύστημα* *sustēma*) je skup tvorevina, stvarnih ili apstraktnih, koji čine jednu cjelinu, ograničenu u prostoru, a od okoline ga dijeli stvarna ili zamišljena ploha /2/. Bilo koji drugi objekt, koji nema nikakav odnos ni s jednom komponentom sistema, nije dio tog sistema, nego spada u **okolinu sistema**. **Podsystem** je skup elemenata, koji je i sam sistem, a istovremeno je dio cijelog sistema.

Sustav se može definirati kao sistem koji djeluje s nekom svrhom.

Razlikujemo tri vrste sistema, koje su prikazane na slici 1.1.



Slika 1.1. Shematski prikaz vrsta sistema

Ako je sistem zatvoren i od okoline ga dijeli stvarna ploha, granična ploha je dijatermna, tj. odvija se prijelaz topline, ali ne i tvari /3/.

Ako je sistem izoliran i od okoline ga dijeli stvarna ploha, granična ploha je adijabatna, tj. nema prijelaza tvari niti topline.

Ako je sistem otvoren i od okoline ga dijeli zamišljena ploha, kroz graničnu plohu dolazi do izmjene tvari i energije.

U praksi je nemoguće dobiti idealno adijabatnu plohu i potpuno izolirani sistem.

Primjer sistema se najjednostavnije može objasniti na primjeru posude s plinom /4/. Ako je stijenka posude od metala, sistem je zatvoren. Takva stijenka je stvarna i dijatermna. To znači da ona omogućava prijelaz topline, tj. zagrijavanje ili hlađenje plina. Ako se na stijenci posude napravi otvor, sistem postaje otvoren te plin može ulaziti i izlaziti iz posude. Na tom mjestu otvora granična ploha posude se može samo zamisliti.

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

Sistem se od sistema razlikuje po obilježjima, a **obilježje** je svako svojstvo koje se može pripisati nekom sistemu. Ukoliko kvantitativno izrazimo obilježje, onda govorimo o veličini. **Veličina** je kvantitativno izraženo svojstvo tvari određeno mjerenjem /5,6/. 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. Drugim riječima, matematički se veličina može definirati kao umnožak brojanog iznosa i jedinice.

Veličine neophodne da se definira stanje sistema nazivaju se **parametrima**, a njihova brojnost jednaka je brojnosti parametara /5,6/.

Veličine se mogu podijeliti na intenzivne i ekstenzivne. **Intenzivne veličine** ne ovise o količini tvari i pišu se malim slovom (tlak, temperatura), dok **ekstenzivne veličine** ovise o količini tvari i pišu se velikim slovom (masa, volumen) /7/. Ukoliko se intenzivne veličine odnose na jediničnu masu, onda su one **specifične** (specifična masa, specifični volumen), a ako se odnose na jediničnu količinu tvari, nazivamo ih **molarnim** (molarni volumen, molarna energija).

Sistem je **homogen**, ako su sva intenzivna obilježja sistema jednaka za sve dijelove, tj. ako se sastoji samo iz jedne faze.

Heterogen je onaj sistem, kojem je barem jedno intenzivno obilježje različito za pojedine dijelove sistema, tj. onaj sistem koji se sastoji iz više faza.

Sveukupnost svih parametara određuje stanje sistema, a promjena stanja sistema iz početnog u konačno stanje naziva se **procesom**.

Procesi se prema načinu provođenja dijele na /8,9/:

- a) Izotermne: sve veličine se mogu mijenjati osim temperature, tj. temperatura je konstantna, a $dT = 0$.
- b) Izobarne: sve veličine se mogu mijenjati osim tlaka, tj. tlak je konstantan, a $dp = 0$.
- c) Izohorne: sve veličine se mogu mijenjati osim volumena, tj. volumen je konstantan, a $dV = 0$.
- d) Adijabatne: kad procesi teku bez dovodenja i odvođenja topline, tj. toplina je konstantna, a $dQ = 0$.
- e) Izotermno-izobarne: sve veličine se mogu mijenjati osim temperature i tlaka, tj. temperatura i tlak su konstantni, a $dT = 0$ i $dp = 0$.

Tijekom procesa mijenjaju se obilježja sistema, pri čemu je promjena jednaka razlici brojčanih iznosa promatranih obilježja u konačnom i početnom stanju. Ukoliko promjena ovisi samo o početnom i konačnom stanju, a ne o načinu i putu prijelaza iz početnog u konačno stanje, takve veličine se nazivaju **funkcije stanja** (npr. volumen V , unutarnja energija U itd.) /9/. Sve ostale veličine koje ovise o načinu i putu prijelaza iz početnog u konačno stanje, nazivaju se funkcije procesa (npr. toplina Q , rad W).

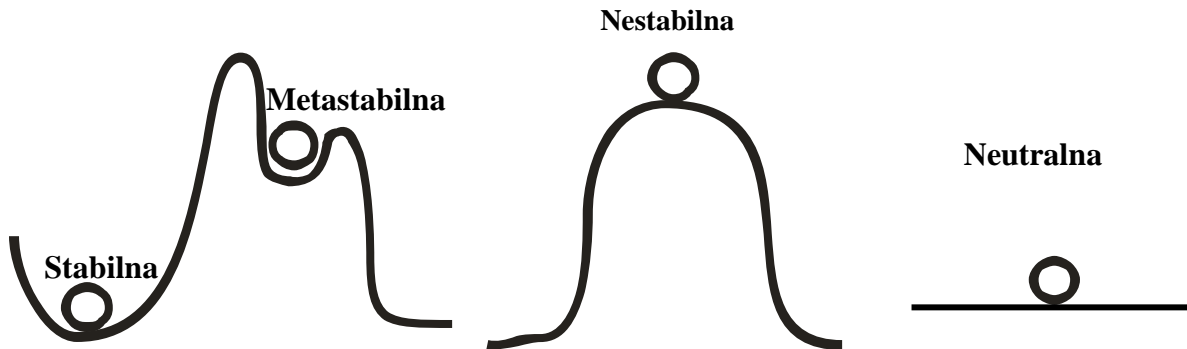
Stanje nekog sistema, koje je određeno odnosom sistema, granične plohe i okoline, može biti:

- ravnotežno,
- stacionarno i
- neravnotežno.

Ravnotežno stanje je ono stanje koje ostaje nepromijenjeno, sve dok i stanje okoline ostaje nepromijenjeno.

Razlikuju se sljedeća stanja ravnoteže (slika 1.2.) /9/:

- stabilna,
- metastabilna,
- nestabilna i
- neutralna.



Slika 1.2. Stanja ravnoteže /9/

U prvom slučaju kugla se nalazi na dnu zaobljene posude i u tom stanju ostaje sve dok se ne pomakne djelovanjem vanjske sile. Čim sila prestane djelovati, kugla se spontano vraća u početno stanje. To je stanje **stabilne ravnoteže**.

U drugom slučaju postoje dvije mogućnosti za uspostavljanje ravnoteže. Na slici se kugla nalazi u višem položaju, to je manje stabilno stanje, stanje **metastabilne ravnoteže**.

Treći slučaj prikazuje **nestabilnu ravnotežu**. Najmanji pomak dovodi kuglu u stanje iz kojeg nije moguć spontan povratak u stanje ravnoteže, odnosno, možemo reći da kugla nastoji da se spontano udalji od stanja ravnoteže.

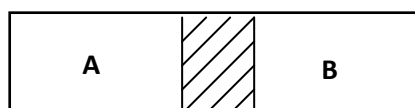
U četvrtom slučaju kugla je u **neutralnoj ravnoteži**. Nakon prestanka djelovanja sile kugla ostaje u stanju u koje je dovedena djelovanjem sile.

U **stacionarnom stanju** sistem se nalazi onda kad to stanje ostane nepromijenjeno zahvaljujući promjenama u okolini. Npr. kroz presjek cijevi stalno protječe ista količina tekućine zato jer tekućina na određeni način s jedne strane utječe u cijev, a s druge istječe.

Sva ostala stanja, koja se ne mogu ubrojiti u ravnotežna ili stacionarna su **neravnotežna**, a takvim stanjima se bavi termodinamika neravnotežnih procesa.

Prema parametrima što određuju stanje ravnoteže razlikujemo mehaničku, termičku, kemijsku i termodinamičku ravnotežu /9/.

Mehanička je ravnoteža ostvarena u onom slučaju kad su mehaničke sile u svim dijelovima sistema uravnotežene, slika 1.3.



Slika 1.3. Mehanička ravnoteža /9/

U cilindričnoj posudi prikazanoj na slici 1.3. plinovi A i B su međusobno odijeljeni pomičnim klipom, koji se može kretati bez trenja (klip je idealno pokretan); ako je tlak s jedne strane

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

klipa jednak tlaku s druge strane klipa, $p_A = p_B$, sistem je u stanju mehaničke ravnoteže /9/. Mehanička se ravnoteža održava i u onom slučaju kad se mijenja npr. sastav ili temperatura plina, ako je ostvaren jedini uvjet da jest $p_A = p_B$.

Kad između plinova A i B granična ploha nije pomičan klip, već nepomična dijatermna ploha (npr. metalna ploča) stanje termičke ravnoteže uspostavljeno je onda, ako je ostvaren odnos $p_A V_A = p_B V_B$.

Pojam termičke ravnoteže omogućava definiranje **nultog zakona termodinamike** koji glasi: *dva sistema koji su u termičkoj ravnoteži s trećim sistemom, i međusobno su u termičkoj ravnoteži* /9,10/. Nulti zakon termodinamike daje osnovu za određivanje jednog od najvažnijih obilježja u termodinamici: temperature.

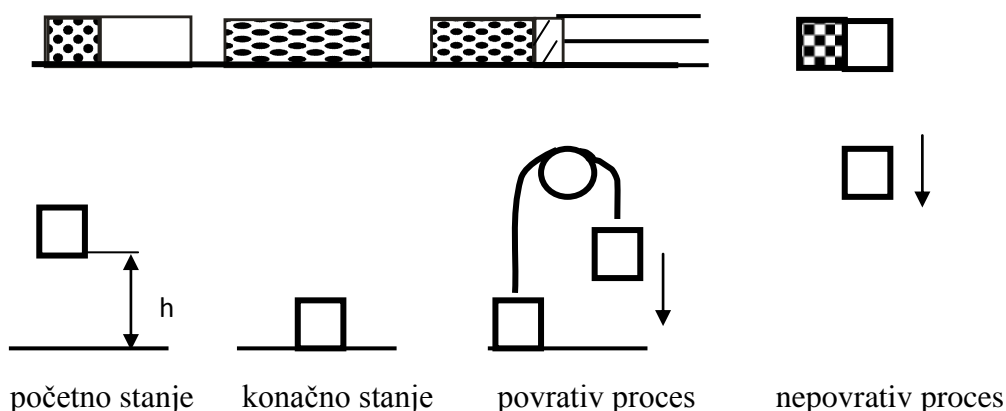
Temperatura je obilježje stanja sistema koje pokazuje da li su dva sistema u termičkoj ravnoteži. Mjerenje temperature jest uspoređivanje sistema poznatih termičkih svojstva (termometra) sa sistemom nepoznatih termičkih svojstava. Baždarenje termometra jest uspoređivanje njegovih termičkih svojstva s termičkim svojstvima sistema koji je dogovorno uzet za standard. Kao jedinice za temperaturu upotrebljavaju se: kelvin, K; celsius, °C; rankin, °R; fahrenheit, °F i druge. (Prema zaključku Generalne konferencije za mjere i utege, Pariz, listopad 1967., kod oznake za jedinicu termodinamičke temperature ispušta se nulica. Piše se K, kelvin, a ne: °K, stupanj kelvina).

Sistem je u **kemijskoj ravnoteži** onda kad mu se unutrašnja struktura i sastav tijekom vremena ne mijenjaju. Stanje kemijske ravnoteže uvjetovano je istovremenim održavanjem mehaničke i termičke ravnoteže. Npr. u sistemu koji se sastoji od ravnotežne plinske smjese molekularnog i atomarnog joda, $J_{2(g)} \leftrightarrow 2 J_{(g)}$, povećanje temperature dovodi do disocijacije, pomicanja ravnoteže u desno, a povećanje tlaka do asocijacije, pomicanje ravnoteže u lijevo.

Termodinamička ravnoteža uspostavljena je kad su uspostavljena sva tri oblika ravnoteže: mehanička, termička, kemijska /9/.

Prema načinu na koji teku, procesi se dijele na **povrative ili reverzibilne** i **nepovrative ili ireverzibilne**, slika 1.4.

Povrativi su oni procesi tijekom kojih nakon povratka sistema u početno stanje, ne ostaje nikakvih promjena u okolini. Tijekom povrativih procesa sistem na putu od početnog do konačnog stanja prolazi kroz niz ravnotežnih međustanja i to tako, da je u svakom trenutku moguć povratak istim putem na prijedena međustanja /1,9,10/.



Slika 1.4. Povrativ i nepovrativ proces /9/

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

Na slici 1.4. prikazana su dva procesa koji se jednom provode povrativo, a drugi put nepovrativo.

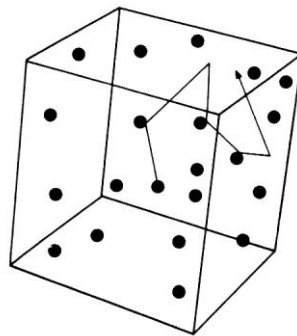
Prvi se primjer odnosi na ekspanziju plina /9/. Povrativa ekspanzija provedena je na taj način da se tlak plina kompenzira klipom koji se može pomicati. Unutrašnji tlak plina p_u , samo je toliko veći od vanjskog tlaka, koliko je potrebno za beskonačno polagano kretanje klipa ($p_u - p_v \rightarrow 0$). Nepovrativa ekspanzija provedena je bez kompenzacije, plin slobodno prolazi kroz membranu.

U drugom primjeru prikazan je pad utega s visine h /9/. Jednom je proces proveden uz kompenzaciju težine utega preko koloture, a drugi put je pad slobodan, bez kompenzacije.

Treba uočiti da je, kod kompenziranog procesa, bilo moguće obaviti rad (pomicati klip, dizati uteg). Potpunija kompenzacija omogućava bolje iskorištenje energije sistema za obavljanje rada.

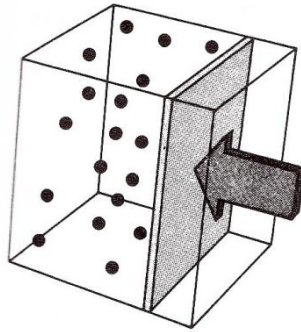
2. IDEALNI PLINOVI

Tri su glavna oblika materije, tj. tri agregatna stanja: čvrsto, tekuće i plinovito. U **plinovitom stanju** molekule su razmjerno razrijeđeno raspodijeljene u prostoru koji jednolično ispunjavaju. One se gibaju u njemu bez ikakvog reda, stalno se sudarajući međusobno i sa stijenkama posude, slika 2.1. /11,12/. Takvo gibanje koje raste s temperaturom, sprječava molekule da se spoje u manje skupove. Zbog toga plin može potpuno mijenjati oblik, a u znatnoj mjeri i volumen pri promjenama tlaka i temperature. Tlak koji plin izvodi rezultat je neprekidnog udaranja čestica o stijenke. Težnja bilo kojeg plina da ispuni prostor rezultat je slobode čestica da se kreću svugdje gdje im je otvoreno. Lagana stlačivost plinova uzrokovana je velikim praznim prostorom između njihovih čestica, slika 2.2 /11/.



Slika 2.1. Priroda plina (sve se čestice kreću) /11/

U **tekućinama** molekule se već nalaze u stalnom kontaktu koji se održava privlačnim silama između njih /11,12/. U tom stanju one imaju još izvjesnu slobodu gibanja, tako da ne zauzimaju međusobno fiksirane položaje. Međutim, pritom se ne mijenjaju njihove srednje intermolekularne udaljenosti. Zbog toga tekućine lako mijenjaju svoj oblik.



Slika 2.2. Plinovi se lagano tlače /11/

U čvrstom agregatnom stanju elementarne čestice su također u užem kontaktu, ali za razliku od tekućina one pokazuju neki unutarnji red. One stvaraju pravilnu strukturu u kojoj su njihovi uzajamni položaji fiksirani. Pritom, čestice mogu oscilirati samo u svojim uzajamno ograničenim položajima. Iz toga proizlazi da se tvari u čvrstom stanju suprotstavljaju promjenama oblika i volumena.

Većina tvari može se pojavljivati u svim navedenim agregatnim stanjima. Snižavanje temperature potpomaže djelovanje privlačnih sila između čestica, koje se na taj način mogu gušće skupljati sve dok ne uspostave neko sređeno stanje /12/. Povećavanje temperature remeti taj poredak i izaziva prijelaz tvari u tekuće i plinovito stanje. Temperatura i tlak pri kojima dolazi do prijelaza tvari iz jednog agregatnog stanja u drugo zavise individualno od prirode same tvari.

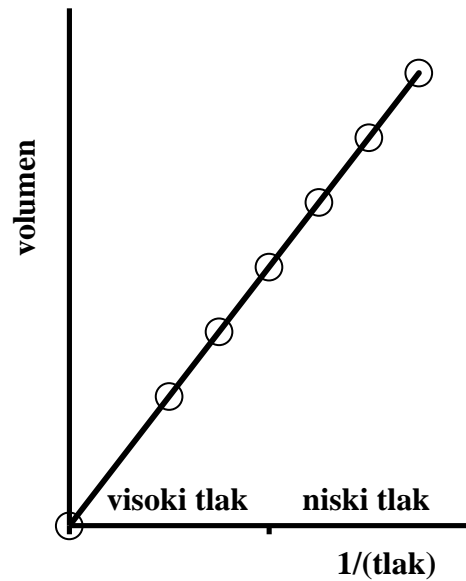
2.1. OPĆA PLINSKA JEDNADŽBA STANJA IDEALNOG PLINA

Postoje tri karakteristična svojstva plinova: njihovo reagiranje na tlak, na temperaturu te njihova ovisnost o količini. Mnogi plinovi imaju i svojstven miris: miris je povezan sa sposobnošću molekula da se vežu na receptore u membranama nosa.

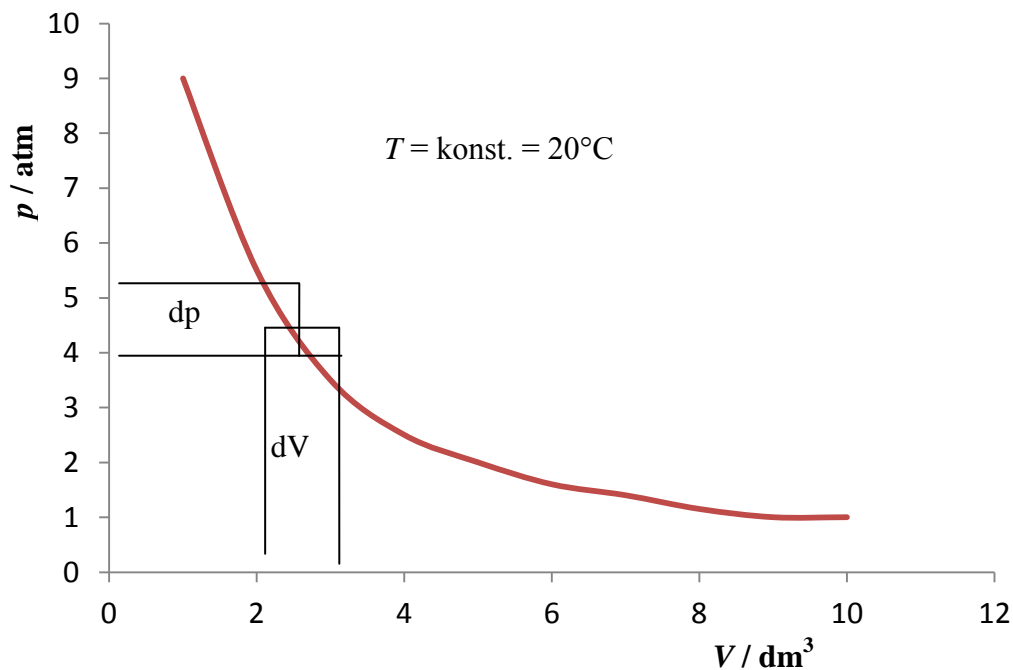
Godine 1660. ustanovio je R. Boyle, a zatim 1679. g. nezavisno od njega i E. Mariotte da pri mjerenju volumena uzorka plina podvrgnutog različitim temperaturama, porastom tlaka dolazi do smanjenja volumena, tj. volumen je obrnuto proporcionalan primijenjenom tlaku, slika 2.1.1. /12/. Drugim riječima, **Boyle-ov zakon** glasi: *produkt tlaka i volumena neke određene količine plina pri konstantnoj temperaturi je konstantan* /6,11,12/:

$$(pV)_T = konst. \quad (2.1.1.)$$

Na slici 2.1.2. prikazana je krivulja koja predstavlja rezultate mjerenja volumena nekog plina u ovisnosti o tlaku, a naziva se Boyle-ova izoterma, jer su mjerenja izvedena pri konstantnoj temperaturi /11/.



Slika 2.1.1. Eksperimentalni dokaz Boyle-ovog zakona /11/

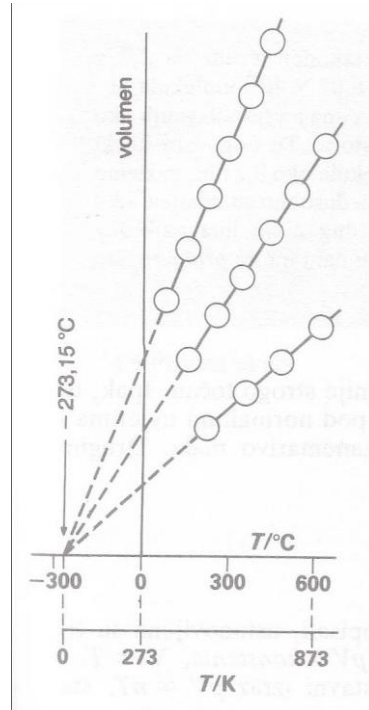


Slika 2.1.2. Ovisnost volumena plina o tlaku kod konstantne temperature (Boyle-ova izoterma) /13/

Pokusi Charlesa i Gay-Lussaca doveli su ih do zaključka da plin reagira na temperaturu na vrlo jednostavan način. **Charlesov zakon** glasi: *volumen plina proporcionalan je temperaturi dok su tlak i masa stalni* /11/.

Novija mjerenja su pokazala da realni plinovi (tj. stvarni plinovi) odstupaju od ovog zakona, isto kao i od Boyleovog zakona. Međutim, pri običnim uvjetima odstupanja su mala i nestaju u slučaju beskonačno rijetkog plina. Kako je prema Charlesovom zakonu volumen plina proporcionalan temperaturi, slijedi da bi pri dovoljno niskoj temperaturi volumen plina

trebao postati nula. Eksperimentalno je ustanovljeno da se volumeni bilo koje količine bilo kojeg plina, kad se nanose u ovisnosti o temperaturi (slika 2.1.3.), ekstrapoliraju na nulu pri istoj temperaturi. Ta temperatura iznosi $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$, što upućuje na činjenicu da postoji prirodna **apsolutna nula temperature** pa prirodna temperaturna ljestvica ili **Kelvinova skala** odnosno termodinamička temperatura uzima $T = 0$ kao temperaturu pri kojoj je volumen idealnog plina nula /11/.



Slika 2.1.3. Eksperimentalni dokaz Charles-ova zakona (različiti uzorci odgovaraju različitim masama plina) /11/

Gay-Lussacov zakon kaže: *da se volumen plina pri konstantnom tlaku povećava s temperaturom i to kod svih plinova za isti iznos, a matematički to izgleda ovako /1,6,11/:*

$$\left(\frac{V}{T}\right)_{p,n} = konst. \quad (2.1.2.)$$

Još jedan važan plinski zakon dolazi od **Avogadra** koji kaže: *jednake množine (brojevi molova) plina zauzimaju jednake volumene pri istoj temperaturi i istom tlaku /1,6,11/.*

Poznato je da su 2 g vodika 1 mol H_2 i da su 32 g kisika 1 mol O_2 . Zato se volumen podijeljen s brojem molova nekog plina naziva molarni volumen V_m , koji je jednak za sve plinove pri istoj temperaturi i istom tlaku. Znači, ako je množina (broj molova) plina n , a molarni volumen V_m , volumen uzorka iznosi /11/:

$$V = n V_m \quad (2.1.3.)$$

Navedena zapažanja se mogu spojiti u jednostavan izraz koji se naziva opća plinska jednadžba stanja idealnog plina /1,6,7,11,12/:

$$pV_m = RT \quad \text{Opća plinska jednadžba za 1 mol idealnog plina} \quad (2.1.4.)$$

$$pV = nRT \quad \text{Opća plinska jednadžba za } n\text{-molova idealnog plina} \quad (2.1.5.)$$

pri čemu je R opća plinska konstanta, tj. rad kojeg izvrši jedan mol plina pri promjeni temperature za jedan stupanj ($R = 8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} = 1,987 \text{ cal} = 0,082 \text{ Latm}$) /1,6,11/.

Budući je i sama Zemljina atmosfera primjer smjese plinova, moramo se baviti i smjesama plinova. Tako je Dalton na osnovi eksperimentalnih podataka proširio zakon idealnog plina uključivši smjese plinova. Eksperiment je zamislio na sljedeći način. Pretpostavimo broj molova nekog plina A kao n_A (npr. 0,1 mol H_2), koji je unesen u posudu volumena V /11/. Tada zakon idealnog plina predviđa da će tlak biti $p_A = n_ART/V$. Kad bismo uveli neki drugi plin B umjesto toga, taj bi imao tlak $p_B = n_BRT/V$, gdje je n_B njegov broj molova (npr. 0,2 mol O_2). Međutim, pretpostavimo da je drugi plin uveden u posudu koja je već sadržavala prvi plin. Koliki bi tlak svaki plin proizveo i koliki bi bio ukupni tlak?

Dalton je došao do zaključka da jedan plin ne osjeća utjecaj drugog plina. Zato, iako je plin A prisutan, plin B uzrokuje tlak p_B prikazan gornjim izrazom. To je zapažanje izraženo **Daltonovim zakonom** koji glasi: *svaki plin u smjesi prouzrokuje jednak tlak kao kad sam zauzima posudu pri istoj temperaturi* /1,6,11/. *Drugim riječima, ukupan tlak plinske smjese jednak je sumi parcijalnih tlakova plinova u smjesi.*

$$p = p_A + p_B \quad (2.1.6.)$$

2.2. Molekularno-kinetička teorija plinova

Molekularno-kinetička teorija plinova temelji se na sljedećem modelu idealnog plina /11/:

- idealni plin se promatra pri visokim temperaturama i niskim tlakovima,
- plin je predstavljen skupom identičnih čestica mase m u stalnom nesređenom kretanju,
- čestice se zamišljaju materijalnim točkama, tj. imaju masu, ali im je volumen jednak nuli,
- čestice se kreću bez međusobnog djelovanja jedne na drugu, osim pri sudarima koji podržavaju njihovo slučajno gibanje,
- svi sudari među česticama i sa stijenkama posude su elastični, tj. pri svakom sudaru molekule može se mijenjati samo smjer njezine brzine, ali ne i iznos. To znači da je njihova ukupna translacijska kinetička energija nakon sudara jednaka onoj prije (kao pri sudaru biljarskih kugli, ali različito od sudara između automobila).

Na osnovi tog modela moguće je izvesti sljedeći izraz za tlak plina, koji se **naziva osnovnom jednadžbom molekularno-kinetičke teorije plinova** /11/:

$$pV = \frac{1}{3}Nm\overline{c^2} \quad (2.2.1.)$$

gdje je V volumen posude, N je broj prisutnih čestica, a $\overline{c^2}$ je njihov srednji kvadrat brzine, tj. srednja vrijednost kvadrata brzina čestica.

Broj čestica može se izraziti brojem molova n preko $N = nL$, gdje je L Avogadrova konstanta. Umnožak nL koji se pojavljuje u jednadžbi predstavlja molnu masu čestica M pa gornji izraz poprima oblik /11/:

$$pV = \frac{1}{3}mM\overline{c^2} \quad (2.2.2.)$$

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

Odnos tlak-volumen za idealni plin točno je prikazan tim izrazom. Srednji kvadrat brzine molekula neovisan je o tlaku i volumenu i tako izraz poprima oblik Boyle-ovog zakona. Srednji kvadrat brzine raste s povećanjem temperature pa se čestice brže kreću. Točna ovisnost može se izvesti usporedbom jednadžbe (2.2.2.) i opće plinske jednadžbe. Iz toga slijedi da je /11/:

$$\frac{1}{3}nM\overline{c^2} = nRT \quad \text{ili} \quad \overline{c^2} = \frac{3RT}{M} \quad (2.2.3.)$$

To znači da je korijen srednjeg kvadrata brzine jednak /11/:

$$\sqrt{\overline{c^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (2.2.4.)$$

Iz svega navedenog se mogu izvesti dva zaključka /11/:

1. korijen srednjeg kvadrata brzine raste kao drugi korijen temperature, tj. molekule zraka se gibaju oko 5% brže za vrućih dana, nego za hladnih i molekula na površini Sunca kreće se prosječno oko 4,5 puta brže, nego jednaka molekula u Zemljinoj atmosferi.
2. Korijen srednjeg kvadrata brzine ovisi o molarnoj masi kao $1/\sqrt{M}$. Drugim riječima, u prosjeku se teže molekule kreću sporije nego lakše.

2.3. Visokotemperaturna disocijacija plinova

Visokotemperaturna disocijacija plinova označava disocijaciju plinova pri povišenim temperaturama, što je prikazano sljedećom reakcijom:



početno stanje završno stanje

- početno stanje: n_0 0

- ravnotežno stanje

nakon disocijacije: $n_0 - n_0\alpha$ $\nu \times n_0\alpha$

Ukupni broj čestica nakon disocijacije dobije se putem sljedeće jednadžbe /5,6/:

$$n = n \text{ (reaktanata)} + n \text{ (produkata)} \rightarrow n = n_0 - n_0\alpha + n_0\alpha = n_0 [1 + \alpha(\nu - 1)] \quad (2.3.2.)$$

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

Stupanj disocijacije α definiran je kao omjer broja molova plina koji su disocirali (n_d) i broja molova plina prije disocijacije (n_0) /5,6/:

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

$$\alpha = \frac{n_d}{n_0} \quad (2.3.3.)$$

Zbog disocijacije broj molova plina povećava se j puta prema sljedećoj jednadžbi /5,6/:

$$j = \frac{n}{n_0} = 1 + \alpha(\nu - 1) \quad (2.3.4.)$$

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

Odatle slijedi da je stupanj disocijacije jednak /5,6/:

$$\alpha = \frac{j - 1}{\nu - 1} \quad (2.3.5.)$$

Srednja molna masa plinske smjese može se izračunati kao /5,6/:

$$M_{sr} = \frac{m}{n} = \frac{\sum_k n_i M_i}{n} = \sum_k X_i M_i \quad (2.3.6.)$$

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 (2.3.2.) i relacije $m = M_0 n_0 = M_{sr} n$, pa se dobiva /5,6/:

$$\frac{M_0}{M_{sr}} = 1 + \alpha(\nu - 1) \quad (2.3.7.)$$

Na sličan način dobiva se odnos gustoće nedisociranog plina i gustoće disociranog plina.

Kod uvjeta $V = konst.$ i $T = konst.$, odnos parcijalnog tlaka i -te komponente (p_i) i broja molova prikazuje sljedeća jednadžba /5,6/:

$$\left(\frac{p_i}{p} \right)_{V,T} = \frac{n_i}{n} = X_i \quad (2.3.8.)$$

gdje je:

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_k = \sum_k n_i \quad (2.3.9.)$$

Kod uvjeta $p = konst.$ i $T = konst.$, odnos volumena i broja molova prikazuje se kao /5,6/:

$$\left(\frac{V_i}{V} \right)_{p,T} = \frac{n_i}{n} = X_i \quad (2.3.10.)$$

gdje je V_i parcijalni volumen i -te komponente, a X_i predstavlja molarni razlomak, pri čemu suma molarnih razlomaka nekog sistema sa k komponenata mora biti jednak jedinici /5,6/:

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

$$X = X_1 + X_2 + \dots + X_k = \sum_k X_i = 1 \quad (2.3.11.)$$

Iz svega toga proizlazi da je /5,6/:

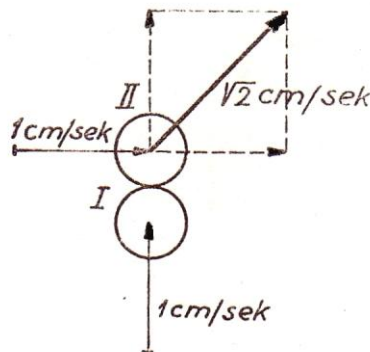
$$j = \frac{n}{n_0} = \frac{p}{p_0} = \frac{M_0}{M_{sr}} = \frac{\rho_0}{\rho_{sr}} \quad (2.3.12.)$$

pri čemu treba obratiti pažnju na sljedeće /5,6/

$$\left(\frac{p_i}{p}\right)_{V,T} \neq \left(\frac{V_i}{V}\right)_{p,T} \quad (2.3.13.)$$

2.4. Maxwell-ov zakon o razdiobi brzina molekula

Ako se pretpostavi da molekule nekog plina posjeduju u izvjesnom momentu potpuno jednake brzine, može se lako dokazati da ubrzo mora doći do nejednolikosti individualnih brzina molekula, i to ovisno o načinu njihovog međusobnog sudara. Da bi se to potvrdilo, promatrat će se način sudara dviju molekula, prikazan na slici 2.4.1. /14/.



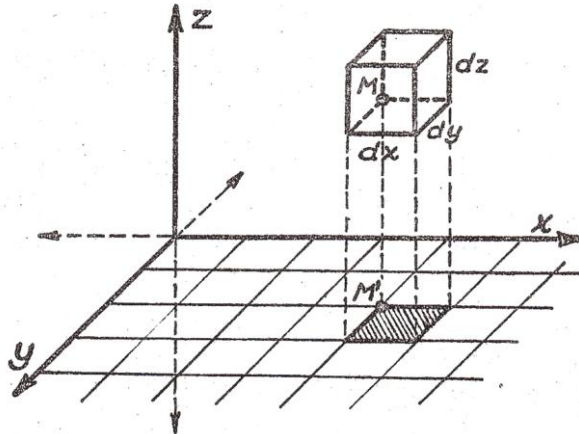
Slika 2.4.1. Okomiti sudar molekula jednakih masa i brzina i rezultanta molekule II nakon sudara /14/

Dakle, radi se o sudaru dviju molekula jednake mase, kojima je smjer gibanja okomit, a brzine su im također jednake, $c_1 = c_2 = 1 \text{ cm s}^{-1}$. Kod okomitog sudara molekula I predaje molekuli II čitav impuls, tj. brzina molekule I nakon sudara je jednaka nuli. Molekula II će nakon sudara imati smjer gibanja koji je određen rezultantom c_r paralelograma brzina, a ta rezultirajuća brzina molekule II iznosi $c^r = \sqrt{2} \cong 1,4$.

Situacija nakon okomitog sudara dviju molekula jednakih masa i brzina je ta da jedna molekula potpuno izgubi brzinu, dok je brzina druge molekule veća od početne. Ponavljanjem okomitih sudara između velikog broja molekula nekog plina, nužno mora rezultirati izvjesni broj molekula s ekstremno velikom brzinom, no isto tako dolazi do postojanja izvjesnog broja molekula s vrlo malom brzinom.

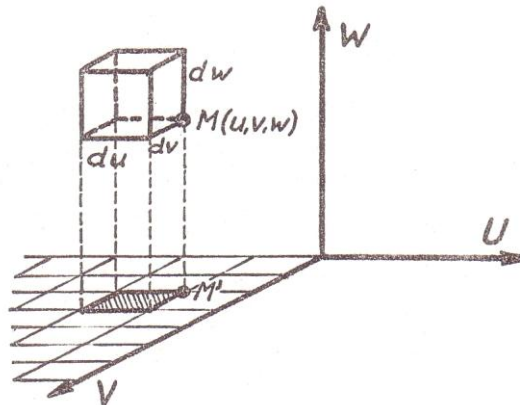
U svrhu definiranja stanja brzina molekula u plinovima, Maxwell se koristio određenim predodžbama o strukturi plinova. Prvo je definirao predodžbu o prostornoj raspodjeli atoma,

tj. molekula plina, koja je određena položajima individualnih molekula unutar ortogonalnog koordinatnog sistema x , y i z , kako prikazuje slika 2.4.2. /14/.



Slika 2.4.2. Prostorni položaj molekule M /14/

Zamislimo da je čitav prostor razdijeljen u sitne kockaste elemente, koji dozvoljavaju u nekom momentu određivanje koordinata svih čestica, koje se nalaze u tom prostoru /14/. Maxwell je pretpostavio neke razdiobe brzina molekula od ekstremno malih do ekstremno velikih uz pretpostavku najrazličitijih smjerova gibanja konstruirao prostor brzina, koji na analogan način dopušta određivanje i veličine i smjera gibanja molekula, slika 2.4.3. /14/.



Slika 2.4.3. Položaj molekule M u prostoru brzina (U , V , W) i elementarno područje brzina (du , dv , dw) /14/

Brzina čestice c određena je u koordinatnom sistemu brzina kao rezultanta brzina u , v , w . Koordinatni sistem brzina se zamišlja razdijeljen u paralelopipedne elemente i to veličine du , dv , dw . Od brzine c do brzine $c + dc$ dolazimo izvođeci promjenu $u + du$, $v + dv$ i $w + dw$. Paralelopipedno područje veličine du , dv i dw naziva se **elementarnim područjem brzina**. Iz iskustva je poznato da plin koji se nalazi u izoliranom sistemu, na koji ne djeluju nikakve vanjske sile, zauzima konstantni volumen, pokazuje konstantni tlak i temperatura plina je konstantna, i to sve neovisno o vremenu. Ovakvo definirano stanje naziva se „**stacionarno stanje**“ plina. Iz ovoga proizlazi da način razdiobe brzina molekule plina u stacionarnom stanju mora također biti konstantan. Prema tome, određivanje razdiobe brzina molekula se sastoji u određivanju broja molekula u pojedinim elementarnim područjima brzina, i to kod stacionarnog stanja plina. Maxwell je to riješio uvođenjem svoga **postulata elementarnog molekularnog vremena**, koji kaže /14/:

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

- između koordinata položaja čestica u prostoru i između koordinata brzina, nema funkcionalne povezanosti,
- ne postoji niti funkcionalna povezanost između pojedinih komponenata brzina u , v , w .

Ovaj postulat je Maxwellu omogućio da se matematičkim putem primjenom teorije vjerojatnosti, riješi problem razdiobe brzina molekula, pri čemu je dobivena **Maxwellova jednadžba razdiobe brzina molekula** /6,14/:

$$dN_{c,c+cd} = N \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} c^2 dc \quad (2.4.1.)$$

gdje je dN broj molekula, koje posjeduju brzine, koje leže između c i $c + dc$, a α je najvjerojatnija brzina, tj. brzina koju posjeduje najveći dio ukupnog broja molekula N nekog plina. Najvjerojatnija brzina se može izračunati pomoću sljedećih jednadžbi /6,14/:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad (2.4.2.)$$

ili

$$\alpha = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (2.4.3.)$$

gdje je k_B Boltzmannova konstanta.

Srednja aritmetička brzina \bar{c} dobiva se pomoću jedne od sljedećih relacija /6,14/:

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (2.4.4.)$$

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (2.4.5.)$$

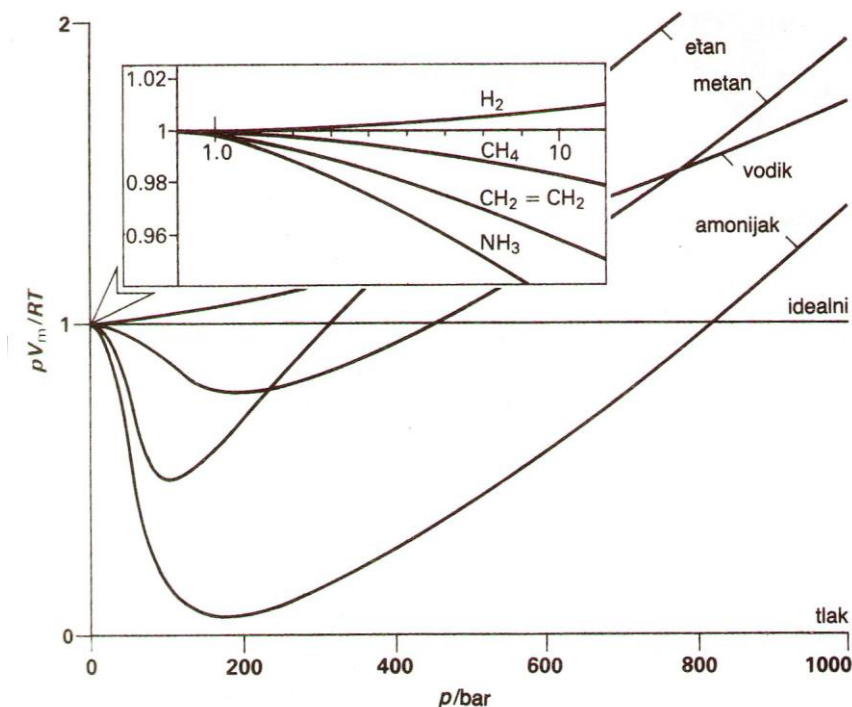
3. REALNI PLINOVI

U slučaju idealnog plina odnos $pV_m/RT = 1$. Izmjerene vrijednosti pV_m/RT prikazane su na slici 3.1. /11/. U nekim slučajevima je ta vrijednost manja od 1 (općenito za tlakove ispod 350 bara), dok je pri većim tlakovima veća od 1. Što bi bili razlozi tome?

Molekule djeluju jedna na drugu, tj. drže se zajedno zbog privlačnih sila. To je i uzrok mogućnosti ukapljenja plinova. Osim toga, molekule nisu točke, one imaju određeni volumen. Privlačenja među molekulama smanjuju tlak plina. Za produkt pV_m se zato očekuje, kada privlačne sile postaju bitne da bude manji od vrijednosti za idealni plin. To je slučaj za tlakove do oko 350 bara.

Pri višim tlakovima, kada je plin gušći, volumen molekula postaje važniji i teže ih je udaljiti jednu od druge. Kao rezultat toga produkt pV_m postaje veći nego njegova vrijednost za idealni

plin. To jasno objašnjava promjenu pV_m/RT od vrijednosti ispod 1 pri umjerenim tlakovima do vrijednosti iznad 1 pri visokim tlakovima.



Slika 3.1. Ovisnost pV_m/RT o tlaku za realne plinove /11/

Drugim riječima, realni plinovi su svi oni plinovi koji odstupaju od zakona za idealne plinove, a to su onda oni plinovi koji se promatraju pri povećanom tlaku ili sniženoj temperaturi /11/.

3.1. Virijalna jednadžba stanja

Kako se svi plinovi pri niskim tlakovima ponašaju približno kao da su idealni za očekivati je da se odstupanja od idealnosti mogu opisati razvojem jednadžbe stanja za idealni plin u red sa sve višim potencijama veličine koja će odražavati razlog odstupanja od idealnosti. Razlog odstupanja od idealnosti su zasigurno sile među česticama, čija će uloga biti to veća što je udaljenost među česticama manja, a to znači pri većim tlakovima i gustoćama čestica. Takav vrlo čest pristup u znanosti, prihvatio je drugi nizozemski fizičar H. Kamerlingh Onnes predloživši 1901. g. dva oblika razvoja u potencijama recipročnog molarnog volumena (recipročni molarni volumen je proporcionalan gustoći broja molekula) ili u potencijama tlaka /1,5,6/. Drugim riječima, za realni plin, pV je polinom n -tog stupnja, poznat kao **virijalna jednadžba stanja realnog plina** /1,5,6/:

$$(pV)_{T,n} = A^* + B^* p + C^* p^2 + D^* p^3 + \dots + N^* p^n \quad f(p) / :RT \quad (3.1.1.)$$

ako $p \rightarrow 0$ $(p,V)_{T,n} = A^*$; $A^* = RT$

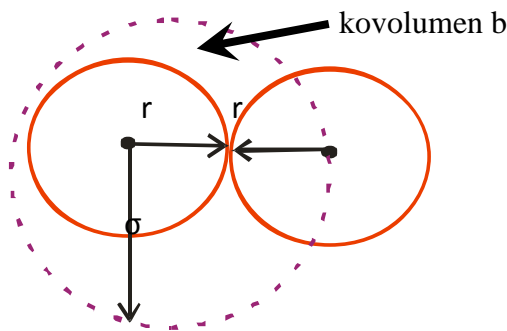
$$\left(\frac{pV}{RT}\right)_T = 1 + B' \frac{p}{RT} + \frac{C'}{V^2} + \frac{D'}{V^3} + \dots + \frac{N'}{V^n} \quad f(V) \quad (3.1.2.)$$

Koeficijenti B , C i D su tzv. virijalni koeficijenti (drugi, treći i četvrti) koji ovise o temperaturi. Pokazalo se da drugi virijalni koeficijent, B , opisuje interakcije među parovima čestica – dvočestične interakcije, a treći koeficijent, C , tročestične interakcije, itd. Određivanjem virijalnih koeficijenata dobivaju se tako informacije o međuumolekulskim silama i potencijalima ili s druge strane oni mogu biti potpore različitim teorijskim modelima međuumolekulskih potencijala /1,5,6/.

3.2. Van der Waalsova jednadžba stanja

Van der Waals uvodi dvije korekcije u opću plinsku jednadžbu /7,14/:

1. **korekcija volumena:** česticama nije na raspolaganju cijeli volumen kao za idealni plin, već se taj volumen idealnog plina umanjuje za iznos koji se naziva kovolumen ili kolizijski volumen b , tj. $V_{real} = V_{id} - b$. Molekule pri sudaru su pritom na udaljenosti $\sigma = 2r$.



2. **korekcija tlaka:** među česticama djeluju sile koje smanjuju predviđeni idealni tlak

$$(p_{id}), \text{ tj. } p_{real} = p_{id} - \frac{a}{V^2}$$

Kad se te korekcije uvrste u opću plinsku jednadžbu $(pV_m) = RT$, dobije se **Van der Waalsova jednadžba stanja realnog plina** /1,5,6,7,9,14/:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad \text{za } n = 1 \text{ mol} \quad (3.2.1.)$$

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad \text{za } n \text{ molova} \quad (3.2.2.)$$

pri čemu su a , b ... Van der Waalsove konstante.

Budući da svaka tvar u dijagramu $p = f(V)$ posjeduje kritičnu točku K , tj točku infleksije, iz točke infleksije mogu se odrediti kritični parametri temperature, tlaka i volumena.

Kritična temperatura T_K je maksimalna temperatura kod koje se može kontinuirano kondenzirati para u kapljevitu fazu, dok je kritični tlak p_K onaj tlak kod kojeg para na T_K

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

prelazi u kapljevinu /1,5,6,9,14/. Izrazi za izračunavanje pojedinih kritičnih parametara su sljedeći /1,5,6,9,14/:

$$T_K = \frac{8a}{27Rb} \quad (3.2.3.)$$

$$p_K = \frac{a}{27b^2} \quad (3.2.4.)$$

$$V_K = 3b \quad (3.2.5.)$$

Pritom za tri konstantne veličine Van der Waalsove jednadžbe, a , b i R dobivamo sljedeće /1,5,6,9,14/:

$$a = 3p_K V_K^2 \quad (3.2.6.)$$

$$b = \frac{V_K}{3} = \frac{RT_K}{8p_K} \quad (3.2.7.)$$

$$R = \frac{8}{3} \frac{p_K V_K}{T_K} \quad (3.2.8.)$$

Iz toga proizlazi da je opća plinska konstanta funkcija kritičnih parametara: $R = f(p_K, V_K, T_K)$.

Sad se pitamo kod kojih uvjeta Van der Waalsov plin zadovoljava Boyleov zakon?

Dokaz: $(pV)_T = \text{konst} \rightarrow \left(\frac{\partial pV}{\partial p} \right) = 0$

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

$$pV + \frac{a}{V} - bp - \frac{ab}{V^2} = RT \quad (3.2.9.)$$

$$pV = RT + bp - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2} \quad (3.2.10.)$$

$$pV = RT + p \left(b - \frac{a}{RT} \right) + \frac{ab}{V^2} \quad (3.2.11.)$$

Pritom izraz u zagradi jednadžbe (3.2.11.) mora biti jednak nuli da bi plin zadovoljio Boyleov zakon /15/. Znači:

$$b - \frac{a}{RT} = 0 \quad (3.2.12.)$$

Pri čemu se razlomak $\frac{a}{Rb}$ iz jednadžbe (3.2.12.) naziva **Boyle-ova temperatura**, a definira se kao ona temperatura kod koje se realni plin počinje ponašati kao idealni /15/.

Uvrštavanjem vrijednosti koje smo izračunali za a , b i R u Van der Waalovu jednadžbu (3.2.1.), dobivamo **reduciranu Van der Waalovu jednadžbu stanja realnog plina** /12/:

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3V_r - 1) = 8T_r \quad (3.2.13.)$$

pri čemu su p_r , V_r i T_r reducirani parametri tlaka, volumena i temperature, a to su zapravo bezdimenzijske veličine koje su omogućile eliminiranje potrebe poznavanja konstanti a i b . Izrazi za njihovo izračunavanje su sljedeći /6/:

$$p_r = \frac{P}{p_k} \quad V_r = \frac{V}{V_k} \quad T_r = \frac{T}{T_k} \quad (3.2.14.)$$

Pošto u jednadžbi (3.2.13.) nema nikakvih individualnih konstanti, mogli bi pomoću nje definirati stanje bilo kojeg plina ili tekućine. Međutim, pokazalo se da to vrijedi samo u ograničenoj mjeri, što je razumljivo ako uočimo da je reducirana jednadžba izvedena iz Van der Waalove jednadžbe, koja nije prikladna za ispravno definiranje tijeka izoterme materije niti u plinovitom, niti u tekućem stanju. Ipak, možemo zamisliti funkciju, koja bi omogućila definiciju plinovitog i tekućeg agregatnog stanja materije, i to neovisno o kemijskom sastavu te materije. Ova zamisao, koja se do sada nije dala realizirati u zadovoljavajućoj mjeri, naziva se **princip korespondentnih stanja**, a on kaže: ako su dva reducirana parametra jednaka za dva realna plina i treći mora biti isti /16/. Eksperimenti koji su izvedeni u svrhu ispitivanja tog pravila pokazali su da reducirana jednadžba ispravno interpretira samo tvari koje su u kemijskom pogledu srodne, tj. kod kojih se kritične vrijednosti ne razlikuju u bitnoj mjeri. Međutim, odstupanja koja nastaju primjenom reducirane jednadžbe kod tvari koje se bitno razlikuju po kemijskom sastavu i strukturi, toliko su izrazita da općenita primjena reducirane jednadžbe stanja u praktičke svrhe ne dolazi u obzir /16/.

Znači, razlog neprimjenjivosti reducirane jednadžbe stanja je u tome što je polazna jednadžba izvedena na osnovu nedostatnih pretpostavki o prirodi međumolekularnih sila. Clausius je bio prvi, koji je u Van der Waalovu jednadžbu uvrstio izraz temperaturene ovisnosti međumolekularnih sila. Tako je nastala Clausiusova jednadžba stanja i ostale jednadžbe realnih plinova koje vrijede u ograničenom intervalu tlakova i temperatura, a nazvane su po njihovim izvođačima, poput Beattie-Brudgeman-ove jednadžbe, Berthelotove, Kamerlingh-Onnes-ove, Redlich-Kwong-ove itd. /6/.

3.3. Korigirana opća plinska jednadžba

Korigirana opća plinska jednadžba se razlikuje od opće plinske jednadžbe po tome što se uvodi koeficijent kompresibilnosti z /1,6,17/:

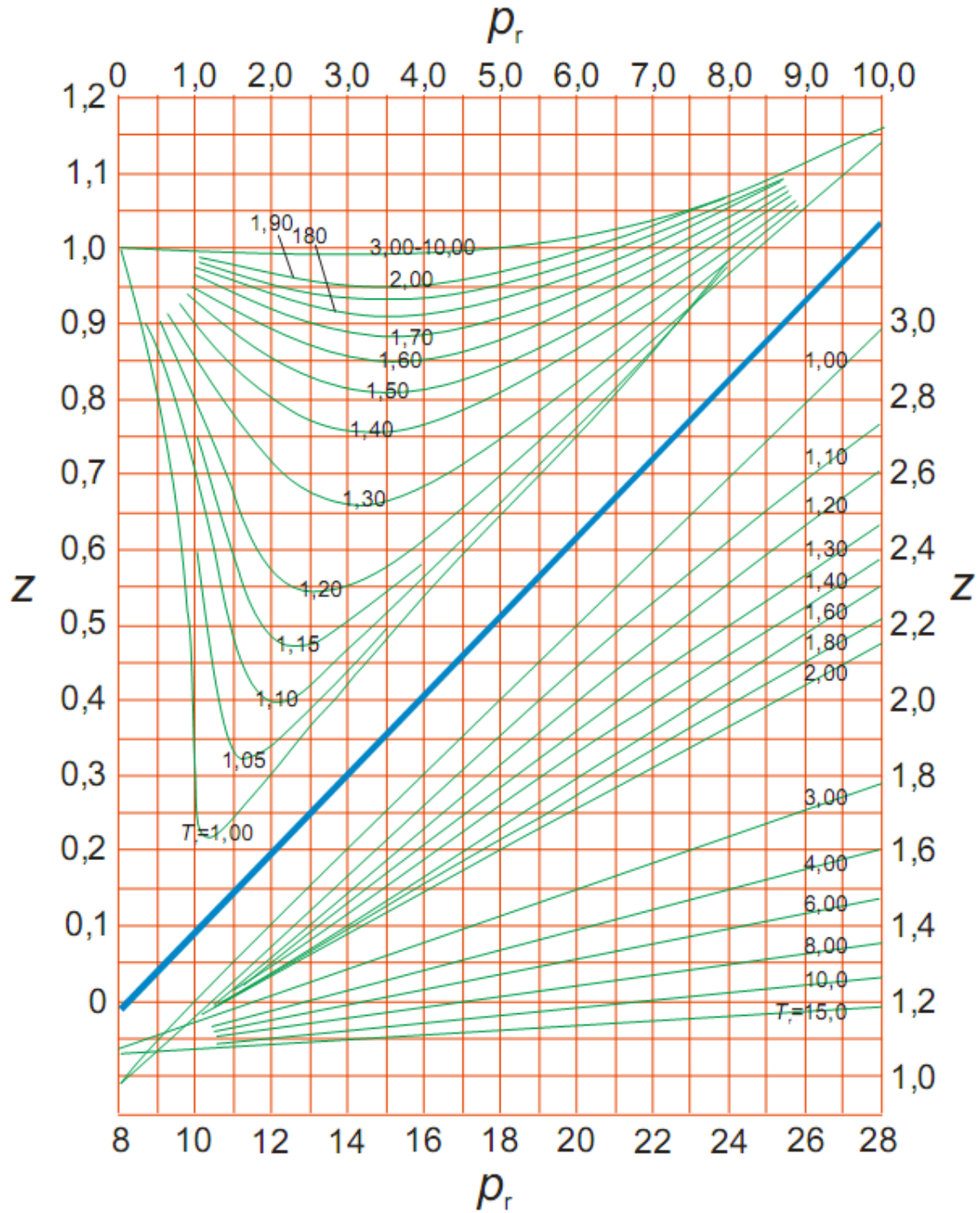
$$pV = znRT \quad (3.3.1.)$$

Koeficijent kompresibilnosti predstavlja omjer između volumena što ga zauzima plin pri određenom tlaku i temperaturi i volumena koji bi taj plin zauzimaao da se ponaša kao idealan /6,17/. On se može odrediti iz dijagrama koji prikazuje koeficijent kompresibilnosti kao funkciju reduciranog tlaka i temperature (slika 3.3.1.) /17/. Drugim riječima, ukoliko su

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

poznati reducirani tlak i reducirana temperatura ili se mogu izračunati pomoću jednadžbe (3.2.14.), onda se koeficijent kompresibilnosti jednostavno odredi iz dijagrama sa slike 3.3.1. Koeficijent kompresibilnosti se određuje iz dijagrama tako da se za vrijednosti reduciranog tlaka od 0-10 promatra gornji trokutasti dio dijagrama, a za vrijednosti od 10-28 promatra se donji trokutasti dio dijagrama. Tamo gdje se u dijagramu sijeku određeni reducirani tlak i izoterma određene reducirane temperature, na ordinati lijevo ili desno (ovisno o primjeni gornjeg ili donjeg dijela dijagrama) očita se koeficijent kompresibilnosti z .

Pritom je važno naglasiti da ovdje vrijedi pravilo **proširenog principa korespodentnih stanja** koji kaže: *ukoliko dva različita plina imaju sva tri reducirana parametra jednaka, tada im mora biti jednak i koeficijent kompresibilnosti /12,14/.*



Slika 3.3.1. Koeficijent kompresibilnosti kao funkcija reduciranog tlaka i temperature /17/

4. ZAKONI TERMODINAMIKE

4.1. Prvi zakon termodinamike

Prvi zakon termodinamike često se objašnjava činjenicom da se ne može konstruirati „PERPETUUM MOBILE“, tj. stroj koji bi stalno radio i proizvodio bez goriva /17/. Drugim riječima, svaka energija se može u idealnim uvjetima pretvoriti u rad, ali se rad ne može 100 % pretvoriti u energiju, budući da uvijek postoji određeni gubitak. Stoga, **I. zakon termodinamike** govori o održanju energije i kaže: „Suma svih vrsta energije u nekom izoliranom sistemu je konstantna,“ što znači da energija ne može biti stvorena niti uništena /1,7,11,12,15/.

Kada se tumači taj zakon, treba imati na umu činjenicu da je energija jedan od osnovnih oblika materije i može se prenijeti u sustav ili iz sustava na dva načina: obavljanjem rada ili pomoću topline /11/. Količina energije prenesena kao rad označava se sa W , a ona energija prenesena kao toplina označava se s Q . Obje veličine izražavaju se obično u Jouleima, J. **Toplina Q** je neusmjereno gibanje čestica, tj. energija pri prijelazu iz mehaničke u unutrašnju energiju. Unutrašnja energija je dio energije koja je rezultat gibanja unutar sistema /6/. To su kod kristala oscilacije atoma ili iona, a kod plina translacije i rotacije. Unutrašnja energija je energija sustava, označava se s U , a promjena unutrašnje energije kad se energija prenosi kao rad ili toplina označava se s ΔU . Toplina i rad su **fukcije procesa**, a ne funkcije stanja, što znači da ovise o putu kojim iz reaktanata nastaju produkti, a ne o početnom i konačnom stanju /1,6,7,12,15/.

Područje fizikalne kemije koje se bavi proučavanjem toplinskih promjena koje prate kemijske reakcije poznato je pod nazivom **termokemija** /1,6,7,12,15/. Toplinske promjene odraz su promjena energetskog stanja sistema. Tako je prema I. zakonu termodinamike poznato da se kod promjene unutrašnje energije sistema uz promjenu topline može obavljati i neki rad prema sljedećoj jednadžbi /1,6,7,12,15/:

$$\Delta U = Q - p\Delta V \quad (4.1.1.)$$

Fizikalno-kemijska promjena (kemijska reakcija) odvija se bez obavljanja rada kad je volumen sistema konstantan. U tom slučaju sustav ne može predati rad okolini i ukupna promjena unutrašnje energije očituje se kao toplina /12/:

$$\Delta U = Q \quad (4.1.2.)$$

U drugim, mnogo češćim slučajevima, kemijske se reakcije odvijaju kod stalnog tlaka pa sistem obavlja određeni volumni rad. U tim slučajevima promjena topline jednaka je promjeni entalpije /12/:

$$Q = \Delta U + p\Delta V = \Delta H \quad (4.1.3.)$$

Entalpija H je veličina stanja koja definira energijsko stanje svakog procesa, odnosno entalpija je ukupna energija koju neki sistem može posjedovati /6/:

$$H = U + pV + \sigma A + h\nu + \dots Q \cdot V \quad (4.1.4.)$$

gdje je: σA – površinska energija,
 $h\nu$ – energija zračenja i
 QV – električna energija.

Promjena entalpije ΔH definira količinu dovedene topline sustavu ili odvedene topline iz sustava. Kada se govori o procesima pri kojima se toplina odvodi, tj. oslobađa (npr. oksidacija), promjena entalpije je manja od nule ($\Delta H < 0$) i takvi procesi se nazivaju **egzotermnim procesima** /12/. Suprotno tome, procesi pri kojima se toplina dovodi, tj. apsorbira (npr. redukcija) nazivaju se **endotermnim procesima** i kod njih je promjena entalpije veća od nule ($\Delta H > 0$).

Poseban slučaj su procesi kod kojih nema promjene entalpije, tj. nema izmjene energije ($\Delta H = 0$) i takvi se procesi nazivaju **adijabatskim procesima**.

Postoje različite vrste entalpija poput entalpije promjene agregatnog stanja, entalpije na djelu, entalpije izgaranja, entalpije stvaranja, entalpije reakcija, entalpije kemijske veze, entalpije neutralizacije, entalpije otapanja itd.

Entalpija promjene agregatnog stanja

Najjednostavniji tip procesa za razmatranje je promjena faze, kao što su procesi **taljenja i isparavanja**. Isparavanje je pretvorba tvari iz tekućeg u plinovito agregatno stanje i to je proces koji je endoterman, tj. treba dovesti energiju kako bi se isparavanje moglo odvijati /7,11,12,15/. Energija u obliku topline koja je potrebna za isparavanje određene količine vode pri atmosferskom tlaku zapravo je jednaka promjeni entalpije u procesu tekuća voda-vodena para pri 100°C. Drugim riječima, molarna entalpija isparavanja vode $\Delta_l^g H$ je prirast entalpije pri danoj temperaturi po jedinici količine tvari i ona za vodu iznosi +40,7 kJmol⁻¹. To zapravo znači da za isparavanje 1 mola vode ili 18 g vode trebamo dovesti energiju od 40,7 kJmol⁻¹ /11/.

Slično isparavanju, čvrste tvari također trebaju energiju za proces taljenja, tj. pretvorbu tvari iz čvrstog u tekuće agregatno stanje. Taljenje se obično odvija pri stalnom tlaku, pri čemu je apsorbirana energija jednaka prirastu entalpije sustava pa govorimo o entalpiji taljenja i molarnoj entalpiji taljenja $\Delta_s^l H$. Stoga, jednostavnije rečeno, entalpija taljenja odgovara toplini koja se veže pri taljenju čvrste tvari /11/.

Entalpija na djelu

Najvažnija promjena entalpije je promjena koja prati kemijsku reakciju, a takve entalpije se mogu mjeriti kalorimetrijom. Kalorimetar je uređaj za mjerenje energije odvedene ili dovedene tijekom kemijske reakcije /7,11,12,15/. Prijenos topline mjeri se praćenjem promjene temperature koju izaziva, a promjena temperature može se prevesti u dovedenu energiju upotrebom toplinskog kapaciteta, plamenog kalorimetra ili kalorimetrijske bombe.

Entalpija izgaranja

Organski spojevi koji sadrže ugljik, vodik i kisik mogu izgarati s kisikom i pritom u procesu potpune oksidacije davati kao jedine produkte ugljik-dioksid i vodu. To su npr. alkoholi, masti, šećeri i steroli. Promjena toplinskog sadržaja koja prati potpunu oksidaciju jednog mola određenog spoja naziva se njegovom entalpijom izgaranja /11,12,18/. Organske tvari koje sadrže dušik potpunom oksidacijom daju ugljik-dioksid, vodu i elementarni dušik. To su npr. aminokiseline, proteini i nukleoproteidi. Glavni sastojci hrane, pogotovo što se tiče energetskog snabdijevanja organizma su masti, ugljikohidrati i bjelanjčevine. Velika

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

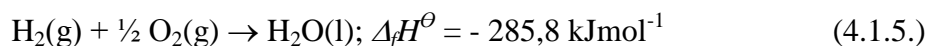
raznolikost sastojaka hrane čini nepraktičnim iskazivanje entalpije izgaranja po molu tvari pa je vjerodostojnije iskazivanje po gramu tvari. Tako se može reći da prosječna entalpija izgaranja masti iznosi $39,1 \text{ kJg}^{-1}$, a ugljikohidrata $17,2 \text{ kJg}^{-1}$. Oksidacijom proteina u kalorimetru oslobađa se 21 kJg^{-1} , a u organizmu 17 kJg^{-1} jer se kao produkt stvara urea, koja izgaranjem oslobađa još $4 \text{ kJg}^{-1}/18/$.

Dnevna energetska potreba organizma ovisi o uvjetima života. Dob, spol, hormonska aktivnost, klimatski uvjeti i bolest neki su od faktora koji uvjetuju energetske potrebe organizma. Međutim, bez obzira na sve to, postoji minimalna energija koja je potrebna organizmu u stanju mirovanja. To je količina energije potrebna za osnovne metaboličke procese i zove se **bazalni metabolizam**. Za odrasla zdrava čovjeka on iznosi između 6000 i 8000 kJ dnevno. Čovjek koji fizički radi troši znatno više energije. Više od 95 % potreba organizma za energijom podmiruje se iz reakcija raznih sastojaka hrane s kisikom. Ustanovljeno je da se u reakciji nekih najvažnijih hranjivih tvari s određenom količinom kisika oslobađa približno ista količina energije /18/. Uz običnu prehranu, u tijelu se oslobađa prosječno $20,2 \text{ kJ}$ po 1 dm^3 utrošenog kisika. Pomoću ovog odnosa moguće je iz volumena kisika utrošenog u danom periodu približno izračunati intenzitet metabolizma. Na ovom principu se određuju i energetske vrijednosti namirnica.

Entalpija stvaranja

Standardna entalpija stvaranja ima simbol $\Delta_f H^\theta$, gdje indeks f označuje da se radi o procesu stvaranja (eng. formation). Ona je jednaka standardnoj entalpiji reakcije u kojoj dolazi do stvaranja spoja iz elemenata, s tim da su elementi i spoj u standardnom stanju, a stehiometrijski koeficijent stvorenog spoja jednak jedan. Pritom se promjena entalpije po jedinici količine nastalog spoja naziva standardna molarna entalpija stvaranja spoja. Dogovorno vrijedi da entalpija kemijskih elemenata i hidratiziranih vodikovih iona u standardnom stanju, tj. pri 298 K i 101 325 Pa iznosi 0, kad su elementi u onom agregatnom stanju koje odgovara stabilnoj ravnoteži kod te temperature i tlaka /11,12/.

Tako se npr. za reakciju stvaranja vode može pisati /11/:



Entalpije stvaranja mogu biti pozitivne ili negativne. Pozitivna entalpija stvaranja označava da se za odvijanje reakcije energija mora dovesti, dok negativna entalpija stvaranja označava da se za odvijanje reakcije energija mora odvesti /11/.

Iz poznatih vrijednosti standardnih entalpija stvaranja može se izračunati standardna entalpija neke reakcije, tako da se od sume entalpija stvaranja produkata oduzme suma entalpija stvaranja reaktanata. Na primjer, standardna entalpija reakcije $\Delta_r H^\theta$ koju prikazuje jednadžba:



može se izračunati na slijedeći način /6,11,12,15/:

$$\Delta_r H^\theta = \Delta_r H_C^\theta - (\Delta_r H_A^\theta + 2\Delta_r H_B^\theta) \quad (4.1.7.)$$

Općenito vrijedi /6,11,1

$$\Delta_r H^\theta = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\theta \quad (4.1.8.)$$

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

gdje ν_i označuje stehiometrijski koeficijent tvari koja sudjeluje u reakciji (za produkte je ν_i pozitivan, a za reaktante negativan broj).

Entalpija stvaranja može se odrediti kalorimetrijski samo za ograničen broj spojeva. Mnoge vrijednosti entalpije stvaranja dobivene su mjerenjem temperature sagorijevanja.

Standardne molarne entalpije stvaranja nekih tvari navedene su u tablici 4.1.1. /11/.

Tablica 4.1.1. Standardne molarne entalpije stvaranja nekih tvari pri temperaturi od 298,15 K /11/

| Tvar | Stanje | $\Delta_f H^\ominus / \text{kJmol}^{-1}$ | Tvar | Stanje | $\Delta_f H^\ominus / \text{kJmol}^{-1}$ |
|--------------------------------|--------|--|---|--------|--|
| H ₂ O | l | -285,8 | HNO ₃ | l | -173,0 |
| H ₂ O | g | -241,8 | HCl | aq | -167,2 |
| H ₂ O ₂ | l | -187,8 | H ₂ SO ₄ | aq | -909,3 |
| NH ₃ | g | -46,1 | CH ₄ | g | -74,8 |
| HF | g | -271,1 | C ₂ H ₂ | g | 226,8 |
| HCl | g | -92,3 | C ₂ H ₄ | g | 52,3 |
| CO | g | -110,5 | C ₂ H ₆ | g | -84,6 |
| CO ₂ | g | -393,5 | C ₆ H ₆ | l | 49,0 |
| NO ₂ | g | 33,2 | CH ₃ OH | l | -239,0 |
| NaCl | s | -411,0 | C ₂ H ₅ OH | l | -277,0 |
| KCl | s | -435,9 | CH ₃ COOH | l | -484,2 |
| NaOH | s | -426,7 | C ₆ H ₁₂ O ₆ | s | -1274,0 |
| Al ₂ O ₃ | s | -1675,7 | C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ | s | -2222,0 |

Entalpija reakcija

Izračunavanje entalpije reakcija i entalpije stvaranja zasniva se na principu održanja energije, a time i na principu prvog zakona termodinamike. Na istom principu zasnivaju se i dva važna termokemijska zakona: Lavoisier-Laplaceov i Hessov zakon. **Lavoisier i Laplace** su na temelju svojih proučavanja u termokemiji došli do saznanja da je količina topline potrebna da se jedan spoj rastavi na svoje elemente, jednaka toplini koja se oslobađa stvaranjem tog spoja iz elemenata /12/. Entalpija razlaganja jednog spoja jednaka je njegovoj entalpiji stvaranja, ali je suprotnog predznaka.

Hessov zakon govori o tome 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 /7,11,12,15/. 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 u ovisnosti o temperaturi. Upravo takva ovisnost je definirana **Kirchhoffovim zakonom** /1,6,11,12,15/. Polazeći od jednadžbe (4.1.4.) za sistem kojemu se mijenjaju unutrašnja i volumna energija, a ostale ostaju konstantne, dobiva se za izobaran proces, nakon diferenciranja i deriviranja po temperaturi, sljedeća jednadžba /1,6/:

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_p = \left[\frac{\partial(\Delta Q)}{\partial T} \right]_p = \Delta c_p \quad (4.1.9.)$$

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

gdje je Δc_p promjena toplinskog kapaciteta kod konstantnog tlaka.

Određeno integriranje u granicama od T_1 do T_2 daje /1,5,6/:

$$\Delta H^{T_2} - \Delta H^{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT \quad (4.1.10.)$$

gdje se promjena toplinskog kapaciteta kod konstantnog tlaka za promatranu reakciju dobiva iz izraza /1,5,6/:

$$\Delta c_p = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2 + \Delta a^{-2} T^{-2} \quad (4.1.11.)$$

Slično vrijedi za sistem gdje je volumen konstantan, a polazi se od jednadžbe (4.1.1.). Nakon diferenciranja i deriviranja po temperaturi dobije se sljedeća jednadžba /1,5,6,12/:

$$\left[\frac{\partial(\Delta U)}{\partial T} \right]_v = \left[\frac{\partial(\Delta Q)}{\partial T} \right]_v = \Delta c_v \quad (4.1.12.)$$

gdje je Δc_v promjena toplinskog kapaciteta kod konstantnog volumena. Slične jednadžbe se dalje dobiju određenim integriranjem kao kod slučaja s entalpijom.

Jednadžbe (4.1.9. i 4.1.12.) predstavljaju Kirchhoffov zakon koji daje temperaturnu ovisnost entalpije kemijske reakcije, a iz njih je vidljivo da **toplinski kapacitet** sistema predstavlja količinu topline potrebnu da se temperatura sistema promijeni za 1 °C /19/. Toplinski kapacitet ovisi o svim tvarima prisutnim u uređaju za mjerenje toplinskih promjena – kalorimetru. Ako sistem sadrži 1 g jedne jedine tvari, tada se toplinski kapacitet naziva **specifični toplinski kapacitet** i izražava se u $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$.

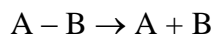
Toplinski kapacitet može se odrediti različitim metodama /19/:

- miješanjem određenih količina vode različitih temperatura,
- vođenjem reakcije koja daje poznatu količinu topline,
- dobivanjem topline iz električne energije – Jouleova toplina,
- određivanjem mase pojedinih komponenata i množenjem s odgovarajućim specifičnim toplinama.

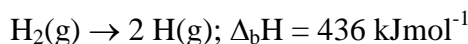
Najčešća metoda određivanja toplinskog kapaciteta je primjenom Jouleove topline.

Entalpija kemijske veze

Entalpija kemijske veze (engl. bond) ima simbol $\Delta_b H$ i odnosi se na reakciju u kojoj dolazi do kidanja kemijske veze u molekuli, npr. u molekuli AB /11,12/:



A i B mogu biti atomi ili različite grupe atoma pa entalpija veze može varirati ovisno o njihovoj strukturi. Ako se radi o diatomnoj molekuli, npr. H_2 , entalpija veze H – H bit će jednaka entalpiji reakcije disocijacije /11,12/:



Kod poliatomnih molekula kod kojih entalpija veze može varirati sa strukturom, obično se iskazuju prosječne vrijednosti entalpije veze za niz srodnih spojeva. Kidanje veze odvija se uz apsorpciju energije pa su entalpije veze uvijek pozitivne. Što je entalpija veze veća, tj. što je

veća energija potrebna da izazove kidanje veze, to je veza čvršća. Neke prosječne vrijednosti entalpija kovalentnih veza navedene su u tablici 4.1.2. /11/.

Tablica 4.1.2. Prosječne vrijednosti entalpija kovalentnih veza /11/

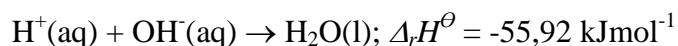
| Veza | $\Delta_b H / \text{kJmol}^{-1}$ |
|--------|----------------------------------|
| H – C | 413 |
| H – N | 391 |
| H – O | 463 |
| C – C | 348 |
| C = C | 612 |
| C – N | 292 |
| C – O | 351 |
| C – Cl | 328 |
| C = O | 743 |

Vodikova veza znatno je slabija od kovalentne i njezina entalpija iznosi 10 do 40 kJmol^{-1} . Za razliku od entalpije vodikove veze, entalpija međumolekularnih privlačnih Van der Waalsovih sila je slabija i kreće se od 1 do 12 kJmol^{-1} /1,7,11,15/.

Pri kemijskoj promjeni dolazi do kidanja veza u molekulama reaktanata i stvaranja novih veza u molekulama produkata. Treba napomenuti da su entalpije veza samo približno aditivne i prenosive.

Entalpija neutralizacije

Prilikom procesa neutralizacije bazom neke u vodi otopljene kiseline i obrnuto povezana je s oslobađanjem topline. Molarna entalpija te reakcije označava se kao entalpija. Ako se neutralizacija jake kiseline odvija pomoću jake baze, tada toplina neutralizacije praktički ne zavisi od kemijske prirode reaktanata. To odgovara prirodni procesa neutralizacije koji se zasniva na reakciji protona i hidroksid-iona /20/:



Suprotni proces je disocijacija vode, a $\Delta_r H^\ominus$ iznosi 55,92 kJ mol^{-1} . Ako su jake kiseline i jake baze potpuno disocirane u vodenoj otopini, to je jedina reakcija koja se odvija prilikom njihove neutralizacije. U slučaju neutralizacije u kojoj sudjeluju slabe kiseline i slabe baze, dolazi do sporednih reakcija čije se topline reakcije pribrajaju toplini čiste reakcije neutralizacije. Tada ukupna toplina neutralizacije odstupa od gore navedene vrijednosti /20/.

Entalpija otapanja i razrjeđivanja

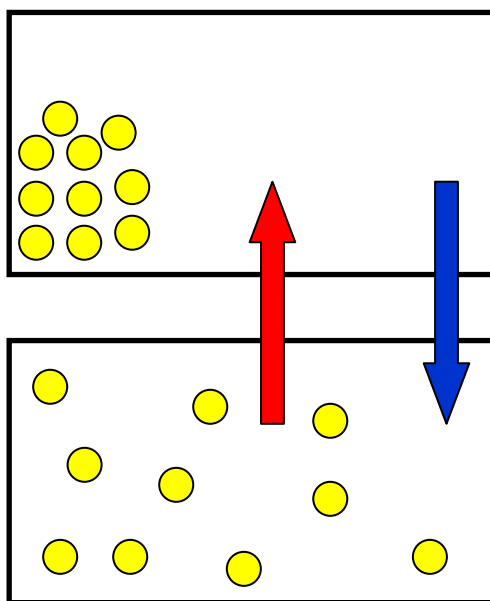
Otapanje tvari općenito je praćeno primanjem topline (npr. otapanje NaCl u vodi) ili oslobađanjem topline (npr. otapanje etanola u vodi), tako da otopina ima drugačiju entalpiju nego otapalo i otopljena tvar /1,12/. Toplinski efekt bit će to veći što je za otapanje dane količine tvari uzeto više otapala. Zbog toga se kao entalpija otapanja obično navodi promjena entalpije do koje dolazi pri otapanju tvari u vrlo velikoj (beskonačnoj) količini otapala, uz pretpostavku da dolazi do stvaranja idealne otopine. Ukoliko se radi o otapanju tvari u manjoj

količini otapala, uz odgovarajuću entalpiju otapanja potrebno je navesti količinu otapala na koju se odnosi. Razlika dviju entalpija otapanja, koje se odnose na različite količine otapala (različite koncentracije), zove se entalpija razrjeđivanja /1,12/. Prilikom otapanja mogu se usporedno zbivati i druge promjene (disocijacija, hidratacija i dr.) pa će toplina otapanja predstavljati sumu toplina navedenih promjena.

4.2. Drugi zakon termodinamike i entropija

U prošlom poglavlju objašnjen je prvi zakon termodinamike, koji daje jedino bilancu energije promatranog procesa. Za razliku od prvog zakona termodinamike, drugi zakon termodinamike omogućava određivanje smjera spontanog procesa i kazuje nam da li je neka reakcija moguća te kakav će biti sastav produkta. Drugim riječima, drugi zakon termodinamike kaže da toplina ne može sama od sebe prelaziti s hladnijeg tijela na toplije, tj. toplina spontano može prelaziti samo s toplijeg tijela na hladnije /6, 9/. Npr. ako neko čvrsto tijelo padne na podlogu, ona se zagrije jer njegova kinetička energija prelazi u toplinsku. Međutim, prema prvom zakonu termodinamike moguć je i obrnuti proces, kad čvrsto tijelo odskoči od podloge pa se podloga ohladi. Prema drugom zakonu termodinamike ovaj obrnuti proces nije moguć /9,10/. Termodinamičke funkcije koje se ovdje primjenjuju za računanje su entropija, entalpija i Gibbsova slobodna energija. Budući je entalpija već objašnjena, ovdje ćemo se fokusirati na entropiju i Gibbsovu slobodnu energiju.

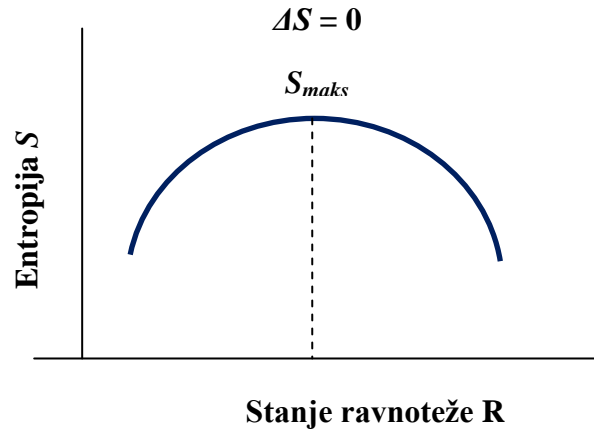
Entropija S je termodinamička funkcija stanja koja predstavlja težnju sistema ka stanju veće neuređenosti (slika 4.2.1.), tj. entropija je mjerilo nereda sistema i iskazuje se u $\text{JK}^{-1}/10/$.



Slika 4.2.1. Shematski prikaz definicije entropije /10/

Ukoliko se radi o entropiji podijeljenoj s brojem molova, onda govorimo o molarnoj entropiji koja se izražava u $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}/10/$.

Entropija kod reverzibilnih procesa ostaje nepromijenjena, dok kod ireverzibilnih procesa raste i u stanju ravnoteže doseže svoj maksimum (slika 4.2.2.) /6/.



Slika 4.2.2. Entropija u stanju ravnoteže /6/

Osnovna jednačba prema kojoj se izračunava promjena entropije jest /6,9/:

$$dS = \frac{\partial Q_{rev}}{T} \quad (4.2.1.)$$

gdje je Q_{rev} reverzibilno dovedena ili odvedena toplina.

Za izobarne procese uvrštenjem jednačbe (4.1.9.) u (4.2.1.) promjena entropije iznosi /6,9/:

$$(dS)_p = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{c_p dT}{T} = c_p d \ln T \quad (4.2.2.)$$

što nakon integriranja pri $c_p = \text{konst.}$ daje /6,9/:

$$\text{- za } n = 1 \text{ mol: } (\Delta S)_p = (S_2 - S_1) = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (4.2.3.)$$

$$\text{- za } n \text{ molova: } (\Delta S)_p = (S_2 - S_1) = n c_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (4.2.4.)$$

Za izohorne procese uvrštenjem jednačbe (4.1.12.) u (4.2.1.) promjena entropije iznosi /6,9,10/:

$$(dS)_v = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{c_v dT}{T} = c_v d \ln T \quad (4.2.5.)$$

što nakon integriranja pri $c_v = \text{konst.}$ daje /6,9,10/:

$$\text{- za } n = 1 \text{ mol: } (\Delta S)_v = (S_2 - S_1) = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (4.2.6.)$$

$$\text{- za } n \text{ molova: } (\Delta S)_v = (S_2 - S_1) = n c_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (4.2.7.)$$

Za izotermne procese mogu se izvesti dvije jednačbe /6,9,10/:

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

$$a) (dS)_T = \int \frac{Q_{rev}}{T} = \int \frac{pdV}{T} = \int \frac{RT}{VT} dV = \int R d \ln V = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4.2.8.)$$

$$b) (dS)_T = \int -\frac{Vdp}{T} = \int -\frac{RT}{pT} dp = -\int R d \ln p = -R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (4.2.9.)$$

Ovdje je važno napomenuti da ako se radi o ekspanziji plina, promjena entropije je pozitivna, jer je pri ekspanziji $V_2 > V_1$ i $p_1 > p_2$. Međutim, pri procesu stlačivanja plina, promjena entropije je negativna. Kod adijabatske promjene toplina je jednaka nuli jer ne ulazi niti izlazi iz sistema, što znači da takve adijabatske promjene ne dovode niti do povećanja niti do smanjenja promjene entropije. Stoga se ovakve promjene nazivaju izoentropijske promjene /1,7,12,15/.

Za izobarno – izotermne procese promjena entropije posljedica je dovođenja topline koja se troši na neku faznu promjenu ili kemijsku reakciju /1,5,6,9/:

$$- \text{ fazne promjene: } (\Delta_{lg} S)_{p,T} = \frac{\Delta_{lg} H}{T_{lg}} ; (\Delta_{sl} S)_{p,T} = \frac{\Delta_{sl} H}{T_{sl}} \quad (4.2.10.)$$

$$- \text{ kemijske reakcije: } (\Delta S)_{p,T} = \pm \sum \nu_i \cdot S_i = \pm \frac{\sum \nu_i \cdot H_i}{T} \quad (4.2.11.)$$

Može se zaključiti da će u slučaju egzotermnih reakcija (budući je promjena entalpije negativna) promjena entropije biti pozitivna. S druge strane, kod endotermnih procesa, promjena entalpije je pozitivna pa će promjena entropije biti negativna /1,5,6,9/.

Ukupna promjena entropije je jednaka zbroju entropija sistema i okoline pa možemo pisati /6/:

$$\Delta S(\text{rever. proc.}) = \text{konst.} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{okoline}} \quad (4.2.12.)$$

BOLTZMANNOVA INTERPRETACIJA II. ZAKONA TERMODINAMIKE

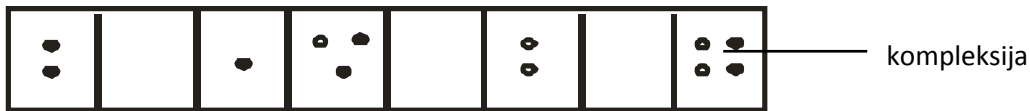
Pri interpretaciji drugog zakona termodinamike Boltzmann se koristio statističkom termodinamikom i termodinamičkom vjerojatnosti koja iznosi $W_{ter} \geq 1/1,8/$. Za razliku od nje, matematička vjerojatnost iznosi $W_{mat} \leq 1$.

Termodinamička vjerojatnost se definira kao broj mikrostanja koji je potreban da se realizira određeno makrostanje. Pritom svaka čestica ima 3 koordinate prostora (x, y, z) i 3 koordinate brzine (u, v, w), što se predočava faznim prostorom u kojem svaka kompleksija daje mikrostanje /21/.

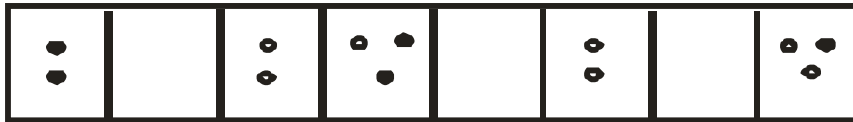
Zamislimo dva makrostanja s određenim mikrostanjem i izračunajmo koje je makrostanje vjerojatnije.

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

Makrostanje br. 1.

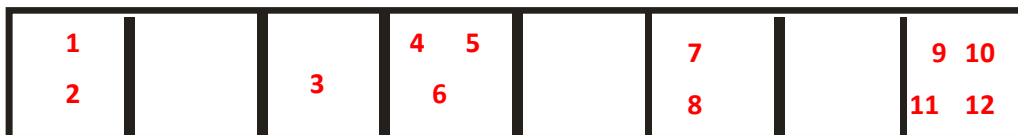


Makrostanje br. 2.

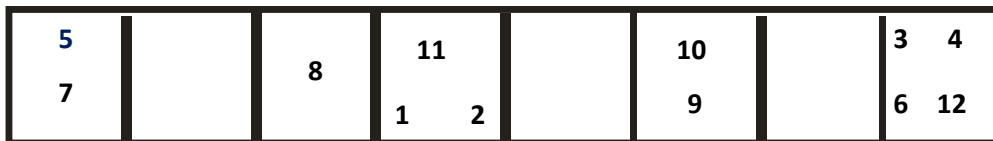


Pretpostavimo da se kod makrostanja br. 1. umjesto točkica nalaze redni brojevi čestica koje rasporedimo na npr. dva načina kako bi dobili dva mikrostanja.

Mikrostanje br. 1.



Mikrostanje br. 2.



Termodinamička vjerojatnost oba mikrostanja će biti jednaka i računa se na sljedeći način /21/:

$$W = \frac{N!}{N_0!N_1!N_2!...} \quad (4.2.13.)$$

gdje je: N – ukupan broj čestica ($N = N_0 + N_1 + N_2 + \dots$)

N_0 – broj čestica u određenim koordinatama faznog prostora

Prema tome, termodinamičke vjerojatnosti prvog i drugog makrostanja iznose /21/:

$$W_I = \frac{12!}{2!0!1!3!2!4!} = \frac{12!}{576} = 831600 \quad (4.2.14.)$$

$$W_{II} = \frac{12!}{2!2!1!3!2!3!} = \frac{12!}{288} = 1663200 \quad (4.2.15.)$$

Najvjerojatnije stanje će onda biti drugo makrostanje jer je termodinamička vjerojatnost drugog makrostanja veća od prvog /21/.

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

Polazeći od ovih predodžbi Boltzmann je dao svoju jednadžbu izračunavanja promjene entropije /1,6,12,21/:

$$S_2 - S_1 = k_B \ln \frac{W_2}{W_1} \quad (4.2.16.)$$

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

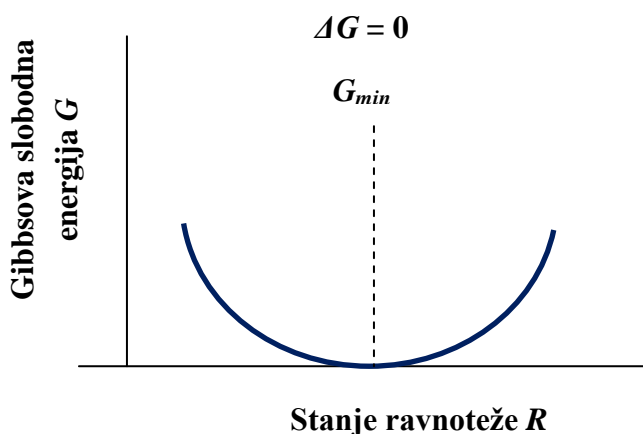
Od termodinamičkih funkcija najviše se primjenjuje Gibbsova slobodna energija G koja nam kazuje već na prvi pogled da li se neka reakcija može odvijati, a izračunava se kao /1,6,12/:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S \quad (4.2.17.)$$

Gibbsova slobodna energija je funkcija stanja, što znači da ne ovisi o putu već o početnom i konačnom stanju prelaska reaktanata u produkte. Njezinu ovisnost o tlaku i temperaturi daje jednadžba

$$\Delta G = V dp - S dT \quad (4.2.18.)$$

Za razliku od entropije, u stanju ravnoteže Gibbsova slobodna energija poprima minimalni iznos, dok njezina promjena je jednaka nuli (slika 4.2.3.) /6/.



Slika 4.2.3. Gibbsova slobodna energija u stanju ravnoteže /6/

Za razliku od entropije koja uvijek treba uzeti u obzir i sistem i okolinu, Gibbsova slobodna energija je funkcija koja je pokazatelj spontanosti i odnosi se samo na promatrani sistem, bez obzira na zbivanja u okolini. Kod spontanih procesa koji sistem vode u stanje ravnoteže, Gibbsova slobodna energija se smanjuje, što znači da što je ΔG negativniji, proces je spontaniji. To znači da nije moguć proces za koji je $\Delta G > 0$ /1,6/.

Osnovne informacije za računanje $\Delta_r G$ nalaze se u tablicama standardnih Gibbsovih slobodnih energija $\Delta_r G^\theta$ (tablica 4.2.1.), gdje se promjena standardne molarne Gibbsove slobodne energije računa prema jednadžbi /1,6,11,12/:

$$\Delta_r G^\theta = \pm \sum \nu_i \cdot G_i^\theta \quad (4.2.19.)$$

Tablica 4.2.1. Standardne molarne Gibbsove slobodne energije stvaranja nekih tvari pri 25°C /6/

| Čvrste tvari | $\frac{\Delta_r G^\theta}{\text{kJ mol}^{-1}}$ | Tekućine | $\frac{\Delta_r G^\theta}{\text{kJ mol}^{-1}}$ | Plinovi | $\frac{\Delta_r G^\theta}{\text{kJ mol}^{-1}}$ |
|--------------------------------|--|----------------------------------|--|-------------------------------|--|
| NaCl | -384,0 | H ₂ O | -237,2 | NH ₃ | -16,5 |
| KCl | -408,3 | CH ₃ OH | -166,4 | NO ₂ | 51,3 |
| NH ₄ Cl | -203,0 | C ₂ H ₅ OH | -174,1 | N ₂ O ₄ | 97,8 |
| Al ₂ O ₃ | -1582,4 | C ₆ H ₆ | 124,3 | CO ₂ | -394,4 |
| Fe ₂ O ₃ | -742,2 | HCl (aq) | -131,3 | CH ₄ | -50,8 |

Spontane reakcije nazivaju se i egzergonim reakcijama, a to su zapravo reakcije koje se odvijaju uz obavljanje rada. Na taj način bi se jednadžba (4.2.17.) mogla definirati kao /1,6,12,21/:

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

ukupna energija reakcije energija koja se može pretvoriti u rad energija koja se ne može pretvoriti u rad (degradirana energija)

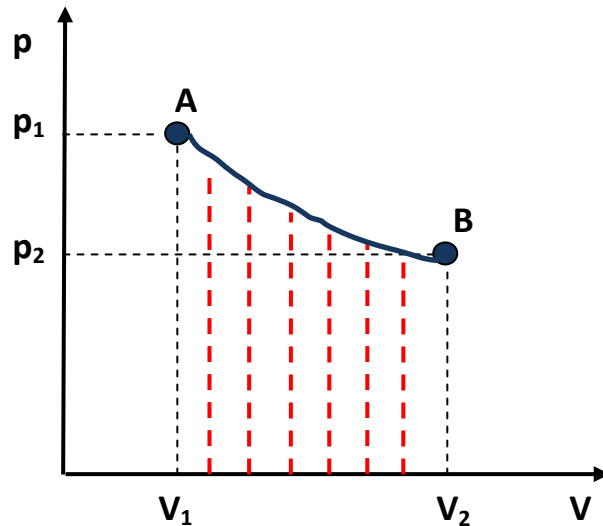
Utjecaj vrijednosti ΔH , ΔS i T na spontanost procesa ΔG prikazan je u tablici 4.2.2. /21/

Tablica 4.2.2. Utjecaj vrijednosti ΔH , ΔS i T na spontanost procesa ΔG /21/

| ΔH | ΔS | ΔG | Utjecaj temperature |
|------------|------------|-------------|---------------------------------|
| < 0 | > 0 | < 0 | proces uvijek spontan |
| < 0 | < 0 | < 0 ili > 0 | spontan kod niskih temperatura |
| < 0 | > 0 | > 0 ili < 0 | spontan kod visokih temperatura |
| < 0 | < 0 | > 0 | nespontan |

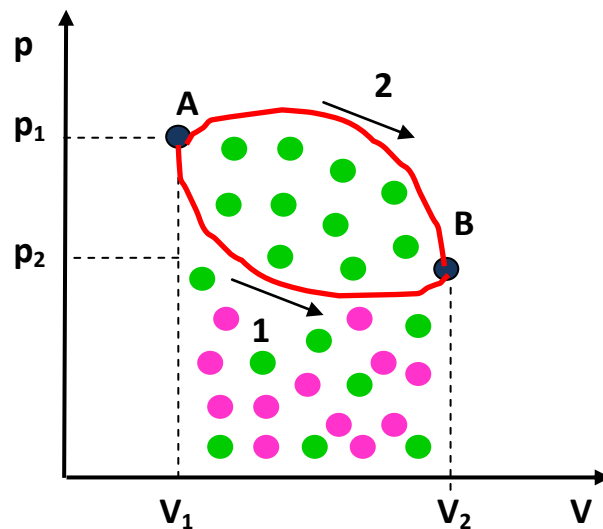
CARNOTOV KRUŽNI PROCES

Carnotov kružni proces predstavlja rad nekog zamišljenog idealnog stroja u kojem se toplina koja se prenosi iz toplinskog spremnika na temperaturi T_2 djelomično pretvara u rad, a ostatak se predaje hladnom rezervoaru na temperaturi T_1 . Na kraju procesa radni medij se vraća u prvobitno stanje, tako da cijeli proces predstavlja jedan zatvoreni kružni proces. Znači, toplinski spremnici pretvaraju primljenu toplinu u mehanički rad, pri čemu je iznos rada plina W obavljen pri termodinamičkom procesu, jednak površini ispod krivulje u $p - V$ dijagramu (slika 4.2.4.) /1,8,12,21/.



Slika 4.2.4. Rad obavljen polazeći od točke A do točke B u $p - V$ dijagramu /1,21/

Ako bi imali dva načina po kojem bi došli iz točke A do točke B, kao što je to prikazano na slici 4.2.5., onda bi rad po krivulji 2 bio veći od rada po krivulji 1, jer je veća površina ispod krivulje. Ovo je dokaz da rad nije funkcija stanja već je funkcija procesa, jer zavisi od puta kojim se dolazi iz početnog u konačno stanje /1,21/.

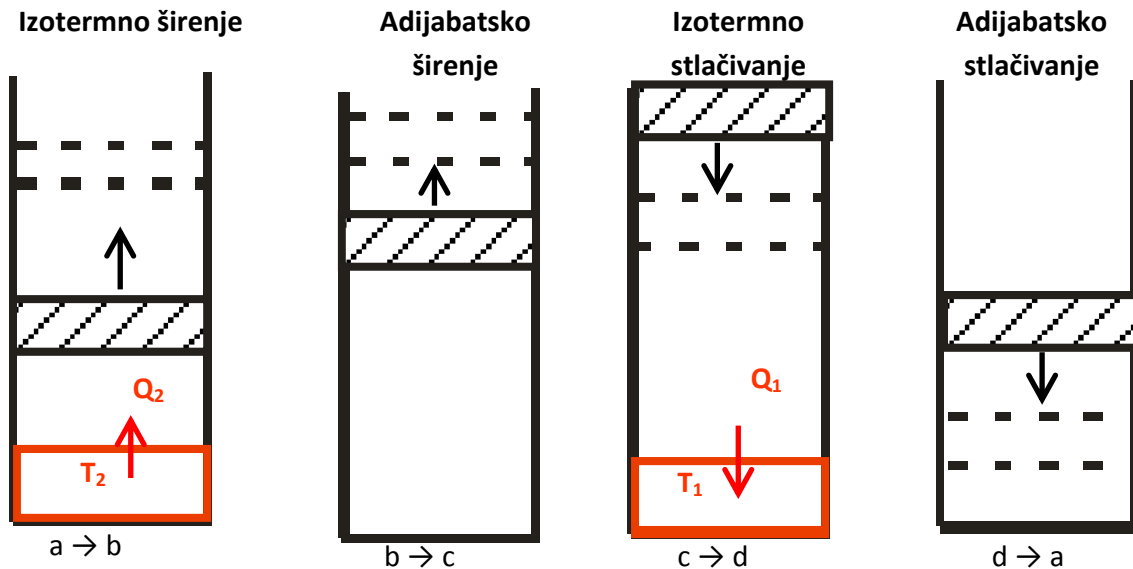
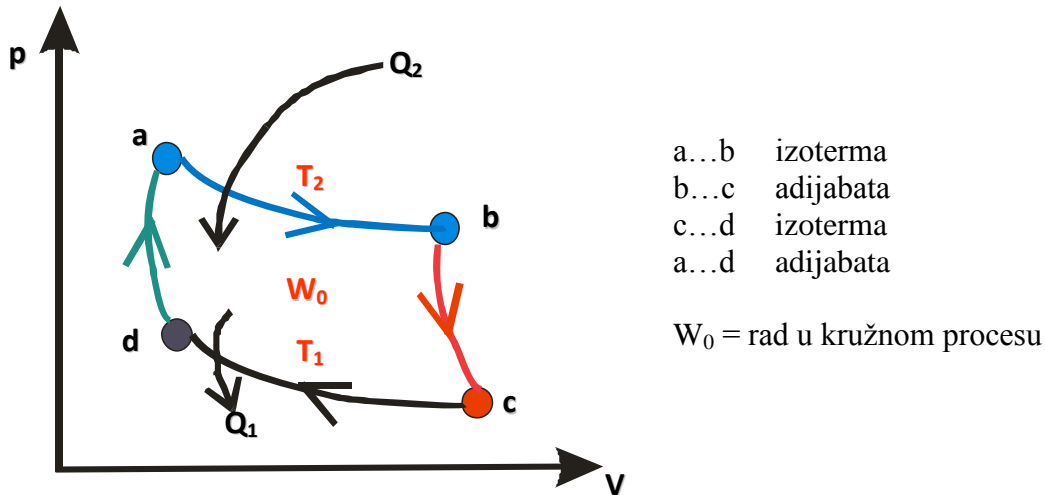


Slika 4.2.5. Rad obavljen polazeći od točke A do točke B različitim putevima u $p - V$ dijagramu /1,21/

Kod Carnotovog kružnog procesa, polazeći od početnog stanja, sistem od okoline prima toplinu i obavlja rad (slika 4.2.6.), a zatim se vraća u početno stanje.

Sastavni dijelovi Carnotova stroja su /1,12,21/:

1. cilindar s pomičnim klipom
2. radni medij (plin, vodena para...) koji se nalazi u cilindru s pomičnim klipom
3. dva toplinska spremnika na različitim temperaturama



Slika 4.2.6. Rad obavljen u Carnotovom kružnom procesu /1,8,21/

Kao što je vidljivo iz slike 4.2.6. pomicanjem klipa mijenja se volumen radnog medija i time obavlja rad i to u četiri koraka /8,21/:

$$W_{ab} = -RT_2 \ln \frac{V_b}{V_a} \quad (4.2.20.)$$

$$W_{bc} = \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_2) \quad (4.2.21.)$$

$$W_{cd} = -RT_1 \ln \frac{V_d}{V_c} \quad (4.2.22.)$$

$$W_{da} = \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) \quad (4.2.23.)$$

gdje je γ omjer toplinskog kapaciteta kod konstantnog tlaka i toplinskog kapaciteta kod konstantnog volumena.

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

Pošto je svaki stupanj u ovom kružnom procesu izveden reverzibilno, dobiva se maksimalni mogući rad za primjenjenu tvar i zadane temperature. Znači, ukupan rad u kružnom procesu dobiva se zbrajanjem svih radova obavljenih u pojedinim stupnjevima /1,8,21/:

$$W_0 = W_{ab} + W_{bc} + W_{cd} + W_{da} \quad (4.2.24.)$$

što na kraju uvrštenjem jednadžbi (4.2.20.-4.2.23.) i sređivanjem daje konačan oblik ukupnog rada u kružnom procesu /1,8,21/:

$$W_0 = -RT_2 \ln \frac{V_b}{V_a} - RT_2 \ln \frac{V_d}{V_c} = Q_2 - Q_1 \quad (4.2.25.)$$

Nakon Carnotova ciklusa i povratka u početno stanje, od topline Q_2 koju topliji spremnik predaje radnom mediju, samo se dio ($Q_2 - Q_1$) pretvara u rad. Preostala toplina Q_1 zagrijava hladniji spremnik i ostaje neiskorištena /1,21/.

Odavde je izvedena veličina stupanj korisnog djelovanja toplinskog stroja η , koja se danas koristi kod radnih strojeva, a računa se kao /1,21/:

$$\eta = \frac{\text{iskorištena energija (rad)}}{\text{uložena energija}} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{W_0}{Q_2} \quad (4.2.26.)$$

Također se može pisati i kao /1,21/:

$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (4.2.27.)$$

iz čega proizlazi da je stupanj korisnosti to veći, što je manji omjer temperature hladnijeg i toplijeg spremnika (snižavanje T_1 ili povećanje T_2). Pritom, snižavanje temperature T_1 ne može biti bitno ispod $T_{okoline}$, a povećanje T_2 dovodi do mijenjanja svojstava spremnika (tali se).

Na kraju se može zaključiti da jednadžba (4.2.27.) vrijedi samo za idealni Carnotov stroj, jer u realnom toplinskom stroju W_0 je uvijek manji, zbog dodatnih pretvorbi energije (trenje) /21/.

4.3. Treći zakon termodinamike

Predodžbe na kojima se zasniva **Nernstovo tumačenje** zakona termodinamike dovele su do novog saznanja koji je nazvan trećim zakonom termodinamike. Na osnovi trećeg zakona termodinamike moguće je odrediti stanje ravnoteže bez direktnog mjerenja /5,7,15/:

$$d(\Delta G)_{p,T} = RT d \ln \prod a_i^{v_i} / \int_{s \tan d. s \tan je}^{ravn.} \quad (4.3.1.)$$

$$\cancel{\Delta G}_{ravn}^0 - \Delta G^\theta = RT \ln K - RT \ln \left(\prod a_i^{v_i} \right)_{s \tan dard.}^0 \quad (4.3.2.)$$

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K^\theta \quad (4.3.3.)$$

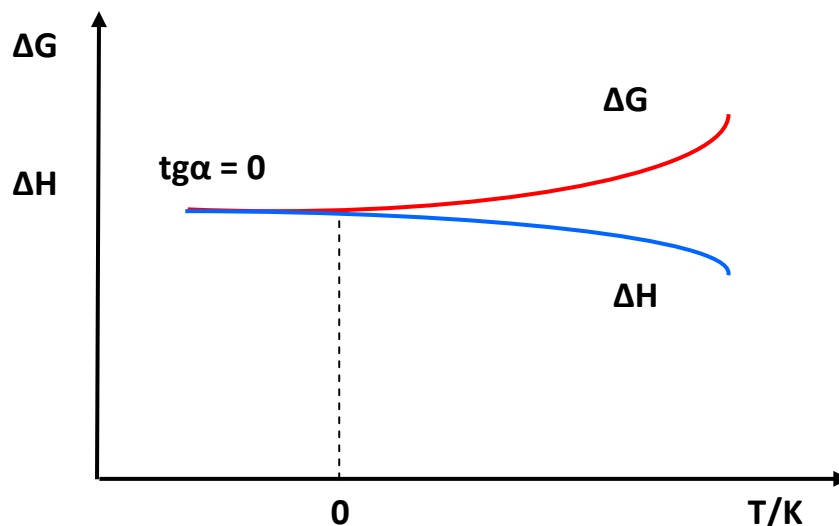
gdje je: a_i – aktivitet tvari i ,
 ν_i – stehiometrijski koeficijent,
 K – konstanta ravnoteže.

Uspoređujući jednadžbe (4.2.17.) i (4.3.3.) može se zaključiti da je konstanta ravnoteže funkcija promjene entalpije i promjene entropije. Poznato je da se promjena entalpije može izračunati iz kalorimetrijskih mjerenja, a za promjenu entropije treba poznavati apsolutni iznos entropije vezan za red i nered u sistemu.

Tako je 1906. g. NERNST protumačio treći zakon termodinamike sljedećom jednadžbom /1,21/:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} = 0 \quad (4.3.4.)$$

Kada bi to predočili grafičkim putem (slika 4.3.1.), može se zaključiti da kada bi se povukla zajednička tangenta za funkcije ΔH i ΔG , ona bi bila paralelna s osi x . S druge strane, pri apsolutnoj nuli funkcije ΔH i ΔG se izjednačavaju, odnosno ΔS nestaje u potpunosti /1,21/.



Slika 4.3.1. Nernstovo tumačenje trećeg zakona termodinamike /1,21/

Godine 1912. PLANCK je definirao treći zakon termodinamike na sljedeći način: granična vrijednost entropije idealno kristalizirane tvari, koja se nalazi u stanju unutarnje termodinamičke ravnoteže, pri apsolutnoj nuli jednaka je nuli. To se bi se moglo napisati na sljedeći način /1,5,9/:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S \rightarrow 0 \text{ J K}^{-1} \quad (4.3.5.)$$

Termodinamičku temperaturu od 0 K praktički nije moguće postići, što znači da su pri termodinamičkoj nuli mogući samo oni procesi kod kojih nema promjene entropije. Dosad najnižu eksperimentalnu temperaturu od 0,000016 K postigli su Simon i Kurti /1,7,9,12/. Osim njih na istim pokusima su radili i Giaque i Haas koji su 1936. g. postigli temperaturu od 0,0014 K metodom adijabatske demagnetizacije paramagnetičnih tvari. Haas je pokuse izveo na osnovu Debyeovih termodinamičkih razmatranja prema kojima iznenadna demagnetizacija

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

paramagnetičnih tvari mora dovesti do sniženja temperature i na taj način i entropije cijelog sistema. 1995.g. Cornell je uspio ohladiti atome Rb do $1,7 \times 10^{-7} \text{ K}$ /1,7,9,12/. Na kraju se može zaključiti da treći zakon termodinamike govori o nemogućnosti postojanja perpetum mobile-a III. vrste, tj. ne može se postići apsolutna nula /1,7,12,15/.

Treći zakon termodinamike omogućava i izračunavanje Gibbsove slobodne energije pri različitim temperaturama pa slijedom toga i konstante ravnoteže neke reakcije. Deriviranjem jednadžbe (4.2.17.) po temperaturi te separacijom i integriranjem dobije se jednadžba s dvostrukim integralom /5,22/:

$$G^T = H^{298} - TS^{298} - \int_{298}^T \int_{298}^T c_p d \ln T dT \quad (4.3.6.)$$

Dvostruki integral iz jednadžbe (4.3.6.) moguće je riješiti na tri načina /5,22/:

1. a) Ako je $T < 298$, onda vrijedi Debye-va jednadžba:

$$c_p = a \cdot T^3 \quad (4.3.7.)$$

b) Ako je $T \approx 298 \text{ K}$:

$$\iint \approx 0 \rightarrow G^T = H^{298} - TS^{298} \quad (4.3.8.)$$

2. Ako je $c_p = \text{konst.}$, $T > 298 \text{ K}$:

$$G^T = H^{298} - TS^{298} - c_p T \left(\frac{298}{T} - \ln \frac{298}{T} - 1 \right) \quad (4.3.9.)$$

3. a) Ako je c_p zadan kao analitički izraz:

$$c_p = f(T) = a_0 + a_1 T^1 + a_2 T^2 + a_{-2} T^{-2} + \dots + a_n T^n \quad (4.3.10.)$$

onda se promjena Gibbsove slobodne energije može izračunati prema **Temkin-Schwarztmannovoj jednadžbi** /5,22/:

$$G^T = H^{298} - TS^{298} - T(a_0 M_0 + a_1 M_1 + a_2 M_2 + a_{-2} M_{-2} + \dots) \quad (4.3.11.)$$

gdje su $M_0, M_1 \dots M_n$ konstante koje su za pojedine temperature izračunate i nalaze se u tablici 4.3.1. /5,22/.

Pritom se za interpolaciju $M_0, M_1 \dots M_n$, koristi sljedeći izraz /5,22/:

$$M^{T_x} = M^{T_1} + \left(\frac{M^{T_2} - M^{T_1}}{T_2 - T_1} \right) \times (T_x - T_1) \quad (4.3.12.)$$

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

gdje je T_x tražena temperatura, T_1 niža temperatura od tražene, T_2 viša temperatura od tražene.

b) Ako je $c_p = f(T)$ i zadan je ili eksperimentalno određen samo na određenoj temperaturi, a ne u obliku jednadžbe, promjena Gibbsove slobodne energije računa se prema **Ulichovoj jednadžbi** /5,22/:

$$G^T = H^{298} - TS^{298} - \overline{\Delta c_p} \cdot T \cdot M_0 \quad (4.3.13.)$$

gdje se, zavisno od zadane temperature, za $\overline{\Delta c_p}$ koriste srednji toplinski kapaciteti koji vrijede za pojedine temperaturne intervale prikazani u tablici 4.3.2. /5,22/.

Tablica 4.3.1. Konstante za izračunavanje promjene Gibbsove slobodne energije prema Temkin-Schwartzman-u /5,22/

| T/K | M_0 | $M_1 \times 10^{-3}$ | $M_2 \times 10^{-6}$ | $M_{-2} \times 10^5$ | $M_3 \times 10^{-9}$ |
|-------|--------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 300 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| 400 | 0,0392 | 0,0130 | 0,0043 | 0,0364 | 0,00144 |
| 500 | 0,1133 | 0,0407 | 0,0149 | 0,0916 | 0,00553 |
| 600 | 0,1962 | 0,0759 | 0,0303 | 0,1423 | 0,01246 |
| 700 | 0,2794 | 0,1153 | 0,0498 | 0,1853 | 0,02257 |
| 800 | 0,3597 | 0,1574 | 0,0733 | 0,2213 | 0,03630 |
| 900 | 0,4361 | 0,2012 | 0,1004 | 0,2521 | 0,05411 |
| 1000 | 0,5088 | 0,2463 | 0,1134 | 0,2783 | 0,07647 |
| 1100 | 0,5765 | 0,2922 | 0,1652 | 0,2988 | 0,10388 |
| 1200 | 0,6410 | 0,3389 | 0,2029 | 0,3176 | 0,13681 |
| 1300 | 0,7019 | 0,3860 | 0,2440 | 0,3340 | 0,17577 |
| 1400 | 0,7595 | 0,4336 | 0,2886 | 0,34385 | 0,22124 |
| 1500 | 0,8141 | 0,4814 | 0,3362 | 0,3610 | 0,27373 |
| 1600 | 0,8665 | 0,5296 | 0,3877 | 0,3723 | 0,33373 |
| 1700 | 0,9162 | 0,5780 | 0,4424 | 0,3824 | 0,40174 |
| 1800 | 0,9635 | 0,6265 | 0,5005 | 0,3915 | 0,47830 |
| 1900 | 1,009 | 0,6752 | 0,5619 | 0,3998 | 0,56379 |
| 2000 | 1,0525 | 0,7240 | 0,6265 | 0,4072 | 0,65882 |
| 2100 | 1,094 | 0,7730 | 0,6948 | 0,4140 | 0,76386 |
| 2200 | 1,134 | 0,8220 | 0,7662 | 0,4203 | 0,87940 |
| 2300 | 1,173 | 0,8711 | 0,8411 | 0,4260 | 1,00594 |
| 2400 | 1,210 | 0,9203 | 0,9192 | 0,4314 | 1,14399 |
| 2500 | 1,246 | 0,9696 | 1,0008 | 0,4363 | 1,29404 |
| 2600 | 1,280 | 1,0189 | 1,0856 | 0,4408 | 1,45660 |
| 2700 | 1,314 | 1,0683 | 1,1738 | 0,44505 | 1,63440 |
| 2800 | 1,346 | 1,1177 | 1,2654 | 0,4490 | 1,82120 |
| 2900 | 1,3775 | 1,1672 | 1,3603 | 0,4572 | 2,02343 |
| 3000 | 1,408 | 1,2166 | 1,4585 | 0,4562 | 2,24182 |

Konstanta ravnoteže neke zadane reakcije pri određenoj temperaturi se onda pomoću dobivene vrijednosti za promjenu Gibbsove slobodne energije može izračunati na osnovu sljedeće jednadžbe /1,5,22/:

$$\ln K^T = -\frac{\Delta G}{RT} \quad (4.3.14.)$$

Ukoliko su dobivene približne vrijednosti konstante ravnoteže zadane reakcije prema Ulichovoj i prema Temkin-Schwartzmannovoj metodi, izračun je točan. Ukoliko se te dvije vrijednosti razlikuju, znači da je prema jednoj od te dvije metode konstanta ravnoteže nepravilno izračunata.

Tablica 4.3.2. Izrazi za računanje srednjih toplinskih kapaciteta za pojedine temperaturne intervale prema Ulich-ovoj metodi /5,22/

| | | |
|-------------|--|---|
| 300-450 K | $\bar{c}_{p,1} = c_p^{300}$ | |
| 450-550 K | $\bar{c}_{p,2} = \frac{1}{2}(\bar{c}_{p,1} + \bar{c}_{p,3})$ | |
| 550-1100 K | $\bar{c}_{p,3} = c_p^{-300,600}$ | $c_p^{-300,600} = \frac{1}{2}(c_p^{300} + c_p^{600})$ |
| 1100-1500 K | $\bar{c}_{p,4} = \frac{1}{2}(\bar{c}_{p,3} + \bar{c}_{p,5})$ | |
| 1500-2600 K | $\bar{c}_{p,5} = \frac{1}{2}(c_p^{-300,600} + c_p^{-600,1200})$ | $c_p^{-600,1200} = \frac{1}{2}(c_p^{600} + c_p^{1200})$ |
| 2600-3400 K | $\bar{c}_{p,6} = \frac{1}{2}(\bar{c}_{p,5} + \bar{c}_{p,7})$ | |
| > 3400 K | $\bar{c}_{p,7} = \frac{1}{3}(c_p^{-300,600} + c_p^{-600,1200} + c_p^{-1200,2400})$ | $c_p^{-1200,2400} = \frac{1}{2}(c_p^{1200} + c_p^{2400})$ |

5. OTOPINE (složeni sistemi) I PARCIJALNE MOLARNE VELIČINE

Pod pojmom smjese podrazumijeva se sistem sastavljen od dvije ili više vrsta molekula, koji je potpuno jednoličan (homogen) s obzirom na kemijska i fizikalna svojstva. Smjese u kojima je jedna tvar u suvišku prema ostalima nazivaju se otopine. Tvar koja je u odnosu na druge u suvišku naziva se otapalo i u njemu su molekule ostalih tvari homogeno raspodijeljene /1,7,12,15/. Sastav otopina izražava se na različite načine, a sadržaj otopljene tvari u otopini može se definirati koncentracijom, izraženom u različitim mjernim jedinicama.

Za tekuće razrijeđene otopine u kojima je otapalo u suvišku u odnosu na otopljenu tvar, koncentracija kojom se izražava broj molova molekula otopljene tvari na jednu litru otopine naziva se **molarina koncentracija ili molaritet** /5,6/

$$c = \frac{n_i}{V} \quad [\text{mol dm}^{-3}] \quad (5.1.)$$

gdje je n_i količina otopljene tvari, a V ukupni volumen otopine.

Molaritet se mijenja s temperaturom, jer volumen otapala ovisi o temperaturi, pa se obično koristi u volumetriji /7,12,15/. Da bi se isključio utjecaj temperature, može se broj molova

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

otopljene tvari svesti na 1000 g otapala, pa se tako izražena koncentracija naziva **molalna koncentracija ili molalitet** /5,6/:

$$c_m = \frac{n_i}{m_i} \quad [\text{mol kg}^{-1}] \quad (5.2.)$$

gdje je m_i masa otapala.

Često je prikladno koncentraciju izraziti molarnim, volumnim ili masenim udjelom /5,6,7/:

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (5.3.)$$

$$\varphi_i = \frac{V_i}{\sum V_i} \quad (5.4.)$$

$$w_i = \frac{m_i}{\sum m_i} \quad (5.5.)$$

gdje je V_i volumen tvari i , a m_i masa tvari i .

Jednadžbe koje vrijede za idealne sisteme po svom obliku su jednostavne pa se npr. tlak za idealni sistem može lako odrediti pomoću jednadžbe /7,12,15/:

$$\mu = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (5.6.)$$

gdje je μ kemijski potencijal.

Ako se jednostavan oblik želi zadržati i kod složenih sistema, a takvi su skoro svi realni sistemi, potrebno je u jednadžbe umjesto koncentracije uvrstiti aktivitet, a umjesto tlaka fugacitet. Drugim riječima, za realne sisteme tlak se može odrediti iz van der Waalsove jednadžbe, što je vrlo komplicirano pa je 1901. g. Lewis definirao **fugacitet f** kao mjeru za tlak. **Fugacitet** je parametar koji kod plinova zamjenjuje tlak, a promjene fugaciteta pri prijelazu iz jednog stanja u drugo odgovara promjeni tlaka do koje bi došlo kad bi se plin ponašao kao idealan. Stoga vrijedi /1,7,12,15/:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1 \quad (5.7.)$$

Fugacitet se nalazi u tablicama, izražava se u Pascalima, a s tlakom je povezan preko koeficijenta fugaciteta γ_f /1,7,12,15/:

$$f = p \cdot \gamma_f \quad (5.8.)$$

gdje je $\gamma_f = 1$, tj. bezdimenzijska veličina.

Za razliku od fugaciteta, aktivitet je bezdimenzijska veličina, a formalni odnosi između aktiviteta i koncentracija mogu se prikazati sljedećim jednadžbama /7,12,15/:

$$a = \gamma_c \cdot c \quad (5.9.)$$

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

$$a = \gamma_{c_m} \cdot c_m \quad (5.10.)$$

$$a = \gamma_x \cdot x \quad (5.11.)$$

gdje je: γ_c – koeficijent aktiviteta izražen molaritetom, $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$

γ_{c_m} – koeficijent aktiviteta izražen molalitetom, kg mol^{-1}

γ_x – racionalni koeficijent aktiviteta, $\gamma_x = 1$.

Jednako kao što je uveden pojam idealnog plina, tako se uvodi i pojam idealne otopine, u kojoj između molekula različitih komponenata djeluju sile jednake onima između čistih komponenata. Budući u stvarnosti nema idealnih plinova tako nema niti idealnih otopina. Samo neke otopine tekućina se ponašaju idealno, tako da se sve ostale koje se ne ponašaju idealno nazivaju realnim otopinama. Svojstva otopina mogu se podijeliti na ekstenzivna i intenzivna. **Ekstenzivna svojstva** su aditivna, njihova vrijednost za cijeli sistem jednaka je zbroju vrijednosti koje se odnose na njihove pojedine dijelove. Ekstenzivna svojstva ovise o sastavu otopine i pišu se velikim slovom, a ponekad se nazivaju i faktori kapaciteta. Primjeri za ekstenzivna svojstva su volumen i masa. **Intenzivna svojstva** ili faktori intenziteta nisu aditivni, tj. ne ovise o sastavu otopine i pišu se malim slovom /7,12,15,24/. Primjeri intenzivnih svojstava su temperatura i tlak.

Kod jednokomponentnih sistema Gibbsova slobodna energija zavisi o temperaturi i tlaku, dok kod višekomponentnih sistema osim temperature i tlaka zavisi još o sastavu, tj. količini tvari prisutnih u sistemu. To se može prikazati na slijedeći način /7,12,15/:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT \dots \text{za 1 – komponentni sistem} \quad (5.12.)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,x} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,x} dT + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial x_i} \right)_{T,p,x_i} dx_i \dots \text{za višekomponentni sistem} \quad (5.13.)$$

Kod višekomponentnih sistema svaka ekstenzivna veličina ovisi o sastavu sistema, a koliko se neka ekstenzivna veličina Y promijeni dodatkom 1 mola određene komponente i , pokazuje **parcijalna molarna veličina** \bar{y}_i /7,12,15,24/:

$$\bar{y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} \quad (5.14.)$$

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

U skladu s navedenom jednačom, slično se definiraju i računaju kao parcijalne molarne veličine i veličine kao parcijalni molarni volumen \bar{V}_{mi} , parcijalna molarna entalpija \bar{H}_{mi} , parcijalna molarna entropija \bar{S}_{mi} , parcijalna molarna Gibbsova slobodna energija \bar{G}_{mi} , odnosno, parcijalni molarni kemijski potencijal μ itd. /7,12,15/:

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

$$\overline{V}_{mi} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} \quad (5.15.)$$

$$\overline{H}_{mi} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} \quad (5.16.)$$

$$\overline{S}_{mi} = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} \quad (5.17.)$$

$$\mu \equiv \overline{G}_{mi} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} \quad (5.18.)$$

Ekstenzivna veličina se dobiva sumiranjem parcijalnih molarnih veličina za cijeli sistem /5,7,12,15/:

$$Y = n_1 \overline{y}_1 + n_2 \overline{y}_2 + \dots \quad (5.19.)$$

Promatrajmo otopinu koja sadrži n_1 molova komponente 1 i n_2 molova komponente 2. Neka je volumen otopine V i pretpostavimo da dodavanje još jednog mola 1 ili 2 ne mijenja znatno koncentraciju otopine. Promjena volumena koja nastaje pri dodavanju jednog mola komponente 1 ovoj velikoj količini otopine naziva se **parcijalni molarni volumen** komponente 1 u otopini, na određenom tlaku, temperaturi i koncentraciji, a označava se s \overline{V}_1 . On je definiran promjenom volumena V s brojem molova n_1 , pri stalnoj temperaturi, tlaku i broju molova 2, pa se prema tome može napisati /5,7,12,15/:

$$\overline{V}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} \quad (5.20.)$$

Promijenimo li broj molova bilo koje komponente dane otopine tako da sastav otopine ostane isti, možemo pisati navedene jednadžbe u integriranom obliku /5,7,12,15/:

$$v = \overline{V}_1 n_1 + \overline{V}_2 n_2 + \dots \quad (5.21.)$$

Diferenciranjem jednadžbe (5.15.), koja vrijedi samo za neki određeni omjer koncentracija komponenata, a uzimajući u obzir da ne dolazi ni do kakve promjene u sastavu otopine, dobije se izraz /5,7,12,15/:

$$dv = n_1 d\overline{V}_1 + \overline{V}_1 dn_1 + n_2 d\overline{V}_2 + \overline{V}_2 dn_2 + \dots \quad (5.22.)$$

S obzirom da istovremeno mora biti ispunjen uvjet /5,7,12,15/:

$$n_1 d\overline{V}_1 + n_2 d\overline{V}_2 + \dots = 0 \quad (5.23.)$$

dobije se izraz poznat pod imenom **Gibbs-Duhemova jednadžba** i koji općenito definira promjenu parcijalnih molarnih veličina u zavisnosti od promjene sastava otopine /5,7,12,15,24/:

$$d\bar{V}_1 = -\frac{n_2}{n_1} d\bar{V}_2 \quad (5.24.)$$

Za određivanje parcijalnih molarnih veličina, primjenjuju se **grafičke i numeričke metode** /7,12,15/. Jedna od jednostavnih grafičkih metoda je **metoda tangente** kod koje je princip takav da se nanosi vrijednost ekstenzivne veličine X , pri stalnoj temperaturi i tlaku, za razne smjese dviju komponenata, prema broju molova n_1 jedne komponente, držeći pri tome vrijednost n_2 nepromijenjenu. Nagib krivulje u bilo kojoj točki daje parcijalnu molarnu veličinu \bar{X}_1 za tu koncentraciju /15/. Međutim, ova metoda tangente nije sasvim pouzdana zbog teškoća u točnom povlačenju tangente.

Druga grafička metoda sastoji se u upotrebi **prividne molarne osobine Φ** . Ako je X vrijednost jedne određene osobine za smjesu od n_1 molova jedne i n_2 molova druge komponente, a X_1^0 vrijednost osobine za jedan mol čiste komponente 1, tada je prividna molarna osobina Φ_2 za komponentu 2 dana izrazom /15/:

$$\Phi_2 = \frac{X - n_1 X_1^0}{n_2} \quad (5.25.)$$

gdje je X_1^0 molarna veličina čiste komponente 1.

Održavanjem n_1 stalnim, tako da je $n_1 X_1^0$ konstantno i diferenciranjem u odnosu na n_2 , dobije se /15/:

$$n_2 \left(\frac{\partial \phi_2}{\partial n_2} \right)_{n_1} + \phi_2 = \left(\frac{\partial X}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \bar{X}_2 \quad (5.26.)$$

ili

$$\left(\frac{\partial \phi_2}{\partial \ln n_2} \right)_{n_1} + \phi_2 = \bar{X}_2 \quad (5.27.)$$

Ako se Φ_2 odredi za razne vrijednosti n_2 iz poznatih X i X_1^0 , tada se parcijalna molarna veličina X_2 može dobiti nanošenjem Φ_2 prema $\ln n_2$ pri stalnim vrijednostima n_1 . Slično tome, X_1 se može odrediti iz nagiba Φ_1 prema $\ln n_1$.

Najčešće upotrebljavana grafička metoda određivanja parcijalne molarne veličine je **metoda odsječka ili intercepta** (slika 5.1.) /15/. Ako npr. X predstavlja srednju vrijednost jednog ekstenzivnog svojstva po molu smjese, tj. $X = (n_1 + n_2)\bar{X}$, tada vrijedi /15/:

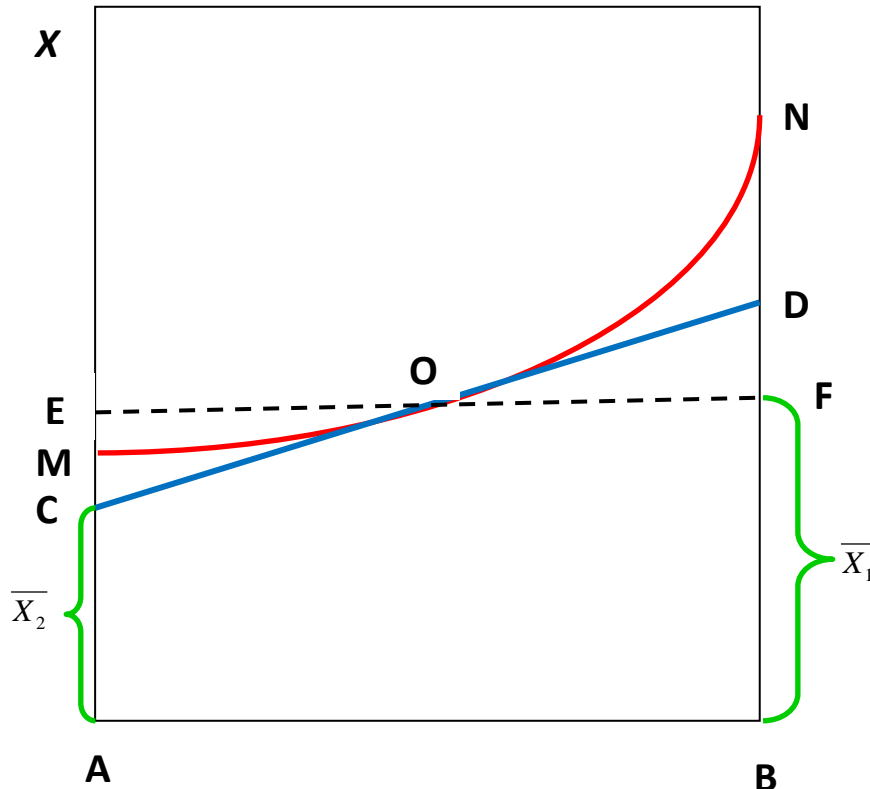
$$\bar{X}_2 = \left(\frac{\partial x}{\partial n_2} \right)_{n_1} = x + (n_1 + n_2) \left(\frac{\partial x}{\partial n_2} \right)_{n_1} \quad (5.28.)$$

Molarni udio X_1 komponente (1) jednak je $n_1/(n_1+n_2)$ i diferenciranje pri stalnom n_1 daje /15/:

$$\partial X_1 = -n_1 \partial n_2 / (n_1 + n_2)^2 = -X_1 \partial n_2 / (n_1 + n_2) \dots \dots \dots (n_1 + n_2) \left(\frac{\partial x}{\partial n_2} \right)_{n_1} = -x_1 \left(\frac{\partial x}{\partial x_1} \right)_{n_1} \quad (5.29.)$$

Iz toga slijedi da je /15/:
$$\bar{X}_2 = x - x_1 \left(\frac{\partial x}{\partial x_1} \right)_{n_1} \quad (5.30.)$$

Vrijednosti X za razne smjese n_1 i n_2 pri konstantnim n_1 nanose se prema molarnim udjelima X_1 , kao što prikazuje krivulja MN na slici 5.1. Neka je O neka točka za koju je potrebno odrediti parcijalnu molarnu veličinu. Kroz točku O povuče se tangenta CD i horizontalna linija EF paralelna s osnovnom linijom AB. Udaljenost AC daje parcijalnu veličinu \bar{X}_2 , a udaljenost BD daje parcijalnu veličinu \bar{X}_1 /15/.



Slika 5.1. Određivanje parcijalnih molarnih veličina grafičkom metodom odsječka /15/

Ova metoda omogućava da se u jednom postupku odrede \bar{X}_1 i \bar{X}_2 , ali ako se upotrijebi postupak koji daje npr. samo \bar{X}_2 , tada se \bar{X}_1 može odrediti pomoću numeričke metode **Gibbs – Duhemovom jednadžbom** /5,15/.

Vrlo česta metoda određivanja parcijalnog molarnog volumena je metoda grafičkog diferenciranja preko gustoće, a izvodi se na način da se pripreme različite otopine (npr. otopine etanola) te se važu prazni piknometri, piknometri napunjeni destiliranom vodom i piknometri napunjeni zadanim otopinama, npr. otopinama etanola. Nakon toga se računa gustoća zadanih otopina etanola prema jednadžbi /24/:

$$\rho^T = \rho_{H_2O}^T \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \quad (5.31.)$$

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

gdje je: m_0 - masa praznog piknometra,

m_1 - masa piknometra napunjenog dest. H_2O ,

m_2 - masa piknometra napunjenog otopinom etanola i H_2O ,

$\rho_{H_2O}^T$ - gustoća vode pri danoj temperaturi (literaturni podatak).

Prosječni parcijalni molarni volumeni $\Delta V'_{et} / \Delta n'_{et}$ računaju se numeričkim postupkom prema primjeru u tablici 5.1., a sve veličine u tablici preračunate su tako da se odnose na jedan mol vode. Broj molova otopine etanola n_{et} na 1 mol vode računa se prema jednadžbi /24/:

$$n'_{et} = \frac{m_{et}}{n_{H_2O} M_{et}} \quad (5.32.)$$

Masa otopine što sadrži jedan mol vode m_{et}' , računa se na osnovi jednadžbe /24/:

$$m_{et}' = (n_{et} / n_{H_2O}) M_{et} + (n_{H_2O} / n_{H_2O}) M_{H_2O} \quad (5.33.)$$

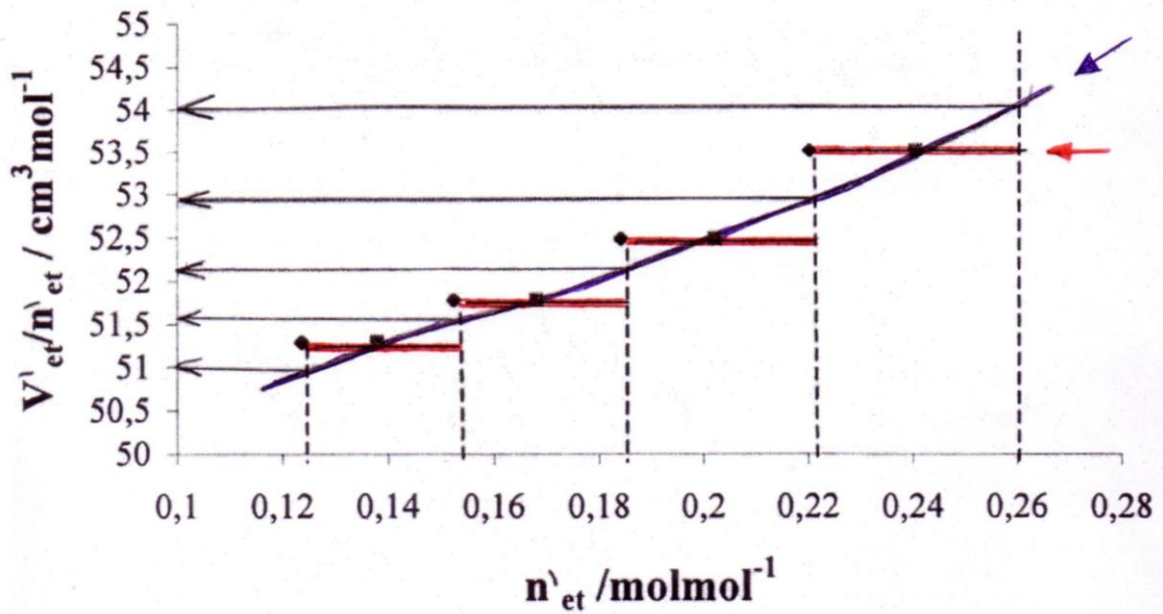
Volumen otopine u kojem je jedan mol vode iznosi /24/:

$$V'_{et} = \frac{m'_{et}}{\rho} \quad (5.34.)$$

Sada je moguće izračunati promjenu volumena $\Delta V'_{et}$ uzrokovanu promjenom broja molova $\Delta n'_{et}$ i prosječne parcijalne molarne volumene $\Delta V'_{et} / \Delta n'_{et}$. Parcijalni molarni volumeni (zadnji stupac u tablici 5.1.) odrede se ekstrapolacijom krivulje $\Delta V'_{et} / \Delta n'_{et} = f(n'_{et})$ dobivene grafičkim diferenciranjem (slika 5.2) /24/.

Tablica 5.1. Primjer izračunavanja prosječnih parcijalnih molarnih volumena /24/

| m_{et} | ρ | n_{et} | n_{H_2O} | n'_{et} | m' | V' | $\Delta n'_{et}$ | $\Delta V'$ | $\Delta V'_{et} / \Delta n'_{et}$ | $\partial V'_{et} / \partial n'_{et}$ |
|----------|-------------------|----------|------------|-----------------------|--------------------|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| vol % | gcm ⁻³ | mol | mol | mol mol ⁻¹ | gmol ⁻¹ | cm ³ mol ⁻¹ | mol mol ⁻¹ | cm ³ mol ⁻¹ | cm ³ mol ⁻¹ | cm ³ mol ⁻¹ |
| 24 | 0,9710 | 0,5217 | 4,2222 | 0,1236 | 23,6856 | 24,3930 | 0,0286 | 1,4667 | 51,2832 | 51,1 |
| 28 | 0,9668 | 0,6087 | 4,0000 | 0,1522 | 25,0012 | 25,8597 | 0,0319 | 1,6516 | 51,7743 | 51,5 |
| 32 | 0,9621 | 0,6956 | 3,7777 | 0,1841 | 26,4686 | 27,5113 | 0,0360 | 1,8893 | 52,4806 | 52,1 |
| 36 | 0,9566 | 0,7826 | 3,5555 | 0,2201 | 28,1246 | 29,4006 | 0,0408 | 2,1831 | 53,5074 | 52,9 |
| 40 | 0,9499 | 0,8696 | 3,3333 | 0,2609 | 30,0014 | 31,5837 | | | | 53,9 |



Slika 5.2. Primjer određivanja parcijalnih molarnih volumena metodom grafičkog diferenciranja /24/

Drugim riječima, kada se na grafičkom prikazu nađu točke prikazane crtkanim linijama i točkicom na slici 5.2., od svake crtkane linije do sljedeće crtkane linije se povuku pune linije označene crvenom bojom. Na tim crvenim linijama se odrede polovice i naznače točkom u obliku kvadratića. Kroz kvadratiće se povuče linija označena na slici 5.2. plavom bojom te se na mjestima gdje plava linija siječe crtkane linije očitavaju parcijalni molarni volumeni \overline{V}_{et} naznačeni u zadnjem stupcu tablice 5.1.

6. RAVNOTEŽA MEĐU FAZAMA

6.1. Jednokomponentni sistemi: L-G ravnoteža

Ravnoteža među pojedinim fazama naziva se faznom ravnotežom. Ako na ravnotežu između nekog broja faza ne utječe gravitacija, električne ili magnetske sile ili površinsko djelovanje, već samo temperatura, tlak i koncentracija, tada je za svaki sistem pri ravnoteži na određenoj temperaturi i tlaku broj stupnjeva slobode F sistema povezan s brojem komponenata K i brojem faza P , **Gibbsovim pravilom faza** prema jednadžbi /5,7,12,15/:

$$F = K - P + 2 \quad (6.1.1.)$$

Faza je definirana kao svaki homogeni fizički odvojeni dio sistema, kojeg od drugih dijelova sistema razdvaja granična površina /7,12,15/. Npr. led, tekuća voda i para su tri faze. Svaka od njih je fizički razdvojena i postoje određene granice između leda i vode, leda i pare te vode i pare.

Riječ faza na grčkom jeziku znači pojavljivanje. Ako je sistem potpuno isti, ne samo po kemijskom nego i po fizikalnom stanju, za njega se kaže da je **homogen** ili da se sastoji samo od jedne faze. Sistem koji se sastoji iz više od jedne faze zove se **heterogeni** /7,12,15/.

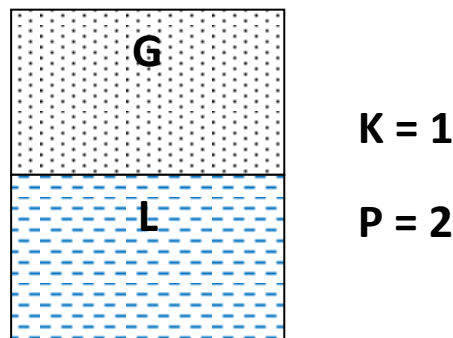
Broj komponenata sistema pri ravnoteži je najmanji broj nezavisno promjenjivih sastojaka pomoću kojih se može izraziti sastav svake prisutne faze, ili neposredno ili u obliku kemijske jednadžbe. Npr. vodeni sistem sastoji se od jedne komponente-vode /7,12,15/. Svaka od faza u ravnoteži, tj. čvrsta, tekuća i plinovita, može se smatrati kao da je načinjena samo od ove komponente. Molekularna složenost vode je različita, ali to ne utječe na broj komponenata. Broj komponenata može se izračunati prema jednadžbi /7,12,15/:

$$K = Sd - Bj \quad (6.1.2.)$$

gdje je Sd brojnost sastavnih dijelova, a Bj brojnost jednadžbi što povezuju sastave koncentracija datih tvari.

Broj stupnjeva slobode sistema je broj promjenjivih veličina takvih kao: temperatura, tlak i koncentracija, koje je potrebno učiniti nepromjenjivim da bi se mogao potpuno odrediti uvjet sistema pri ravnoteži /7,9,12,15/. Znači, kad sistem ima jedan stupanj slobode, on je jednovarijantan, a kad nema nijednog stupnja slobode, tada je nulvarijantan sistem.

Od jednokomponentnih sistema najčešće se susreću oni u kojima su u ravnoteži kapljevinna i para (L-G) (slika 6.1.1.).



Slika 6.1.1. Stanje ravnoteže između kapljevitne i plinovite faze u jednokomponentnom sistemu

Stanje ravnoteže uspostavlja se onda kad je brzina isparavanja jednaka brzini kondenzacije, tj. kad je u određenom vremenskom intervalu, količina isparene kapljevine jednaka količini kondenzirane pare. Termodinamički promatrano stanje ravnoteže uspostavlja se onda kad je za prijelaz kapljevinna → para, promjena Gibbsove slobodne energije jednaka nuli /7,9,12,15/:

$$\Delta_{lg}G = G_g - G_l = 0 \quad (6.1.3.)$$

gdje je G_g Gibbsova slobodna energija plinovite faze, a G_l Gibbsova slobodna energija kapljevitne faze:

$$dG_g = V_g dp - S_g dT \quad (6.1.4.)$$

$$dG_l = V_l dp - S_l dT \quad (6.1.5.)$$

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

Budući da za stanje ravnoteže vrijedi $G_g = G_l$, izjednačavanjem jednačbi (6.1.4.) i (6.1.5.) dobivamo jednačbu kojom je određeno stanje ravnoteže između dvije faze, a naziva se **CLAPEYRONOVA JEDNADŽBA** /5,7,9,12,15/:

$$\frac{p}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (6.1.6.)$$

gdje su ΔS , ΔV i ΔH promjene molarnih entropija, volumena i entalpija faznog prijelaza do kojeg dolazi pri temperaturi T . Clapeyronova jednačba je analitički izraz koji odgovara krivuljama ravnoteže između dvije faze. Ukoliko se promatra ravnoteža tekućina-para, promjena volumena računa se prema sljedećem izrazu /5/:

$$\Delta V = V_g - V_l \quad (6.1.7.)$$

gdje je V_g volumen plinovite faze, a V_l volumen tekuće faze.

Zbog toga što je volumen tekuće faze mnogo manji od volumena plinovite faze, on se može zanemariti pa jednačba (6.1.6.) prelazi u **CLAUSIUS-CLAPEYRONOVU JEDNADŽBU** (izraženu u diferencijalnom obliku), koja daje ovisnost ravnotežnog tlaka para o temperaturi /5-7,9,12,15/:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (6.1.8.)$$

Način integriranja jednačbe (6.1.8.) ovisi o tome kako ΔH ovisi o temperaturi u odgovarajućem intervalu /5,6/:

$$1.) \quad \Delta H = konst..... \int d \ln p = \frac{\Delta H}{R} \int T^{-2} dT \quad (6.1.9.)$$

$$a) \quad \ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \dots \text{određeni integral} \quad (6.1.10.)$$

$$b) \quad \ln p = -\frac{\Delta H}{R} \times \frac{1}{T} + konst. \quad \dots \text{neodređeni integral} \quad (6.1.11.)$$

$$\ln p = -\frac{A}{T} + B \quad \dots \text{jednačba pravca} \quad /:2,3 \quad (6.1.12.)$$

$$\log p = -\frac{\Delta H}{2,3RT} + \frac{konst}{2,3} = -\frac{A}{2,3T} + \frac{B}{2,3} \quad (6.1.13.)$$

$$2.) \quad \Delta H = f(c_p); c_p \approx konst$$

$$a) \quad \Delta H^{T_2} = \Delta H^{T_1} + \Delta c_p \cdot T = \Delta H^\theta + \Delta c_p \cdot T \quad (6.1.14.)$$

$$\ln p = -\frac{A'}{T} + B' \ln T + C' \quad (6.1.15.)$$

$$b) \quad \Delta H = f(c_p); c_p = f(T) = a_0 + a_1T + a_2T^2 + \dots$$

$$d \ln p = \frac{\Delta H^\theta + a_0T + \frac{a_1}{2}T^2 + \frac{a_2}{3}T^3}{RT^2} dT / \int \text{neodređeno} \quad (6.1.16.)$$

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

$$\ln p = -\frac{\Delta H^\theta}{RT} + \frac{a_0}{R} \ln T + \frac{a_1}{2R} T + \frac{a_2}{6R} T^2 + konst. \quad (6.1.17.)$$

$$\ln p = -\frac{A}{T} + B \ln T + CT + DT^2 + konst. \quad (6.1.18.)$$

Eksperimentalno se promjena entalpije ΔH može odrediti iz Clausius-Clapeyronove jednadžbe (6.1.11.) pomoću koeficijenta smjera pravca koji se dobiva grafičkom metodom određivanjem tangensa kuta pravca ili računanjem pomoću metode najmanjih kvadrata.

6.2. Jednokomponentni sistemi: S-L ravnoteža

Najbolji primjer jednokomponentnog sistema ravnoteže između krute i kapljevite faze je voda (slika 6.2.1.).

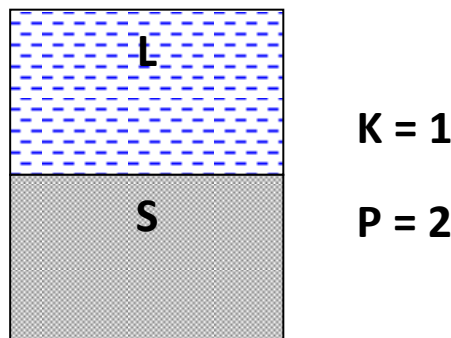
Termodinamički promatrano stanje ravnoteže uspostavlja se onda kad je za prijelaz krutina \rightarrow kapljevina, promjena Gibbsove slobodne energije jednaka nuli /7,12,15/:

$$R = \Delta_{sl}G = G_l - G_s = 0 \quad (6.2.1.)$$

gdje je G_s Gibbsova slobodna energija krute faze, a G_l Gibbsova slobodna energija kapljevite faze /7,12,15/:

$$dG_l = V_l dp - S_l dT \quad (6.2.2.)$$

$$dG_s = V_s dp - S_s dT \quad (6.2.3.)$$



Slika 6.2.1. Stanje ravnoteže između krute i kapljevite faze u jednokomponentnom sistemu

Uvrštavanjem jednadžbi (6.2.2) i (6.2.3.) u jednadžbu (6.2.1.) dobije se sljedeći izraz /7,12,15,21/:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta_{sl}V}{\Delta_{sl}S} \quad (6.2.4.)$$

Budući je poznato da je promjena entropije jednaka omjeru promjene entalpije i temperature dobije se zavisnost tlaka o temperaturi za jednokomponentni sistem, za ravnotežu kruto-tekuće /21/:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta_{sl}V}{\Delta_{sl}H} \quad (6.2.5.)$$

Tu se mogu promatrati dva slučaja /21/:

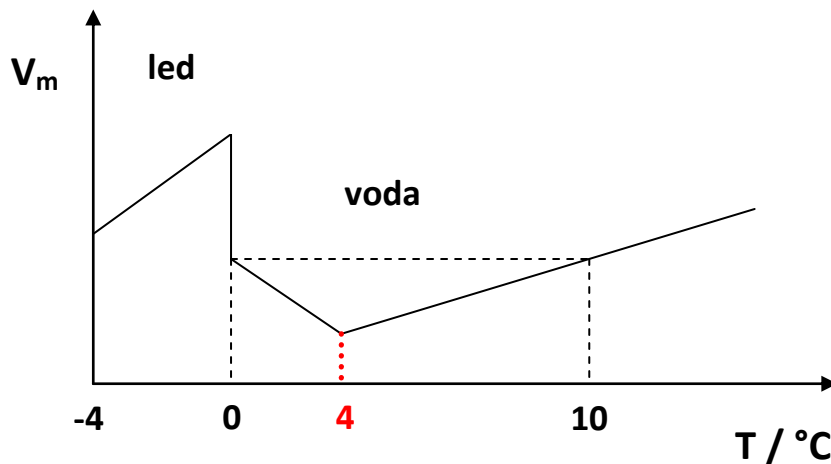
1) Kad je molarni volumen tekuće faze veći od molarnog volumena krute faze $V_m(l) > V_m(s)$ (npr. benzen), tada vrijedi:

$$\Delta_{sl}V_m > 0 \quad \text{i} \quad \frac{dT}{dp} > 0$$

2) Kad je molarni volumen krute faze veći od molarnog volumena tekuće faze $V_m(s) > V_m(l)$, tada vrijedi:

$$\Delta_{sl}V_m > 0 \quad \text{i} \quad \frac{dT}{dp} < 0$$

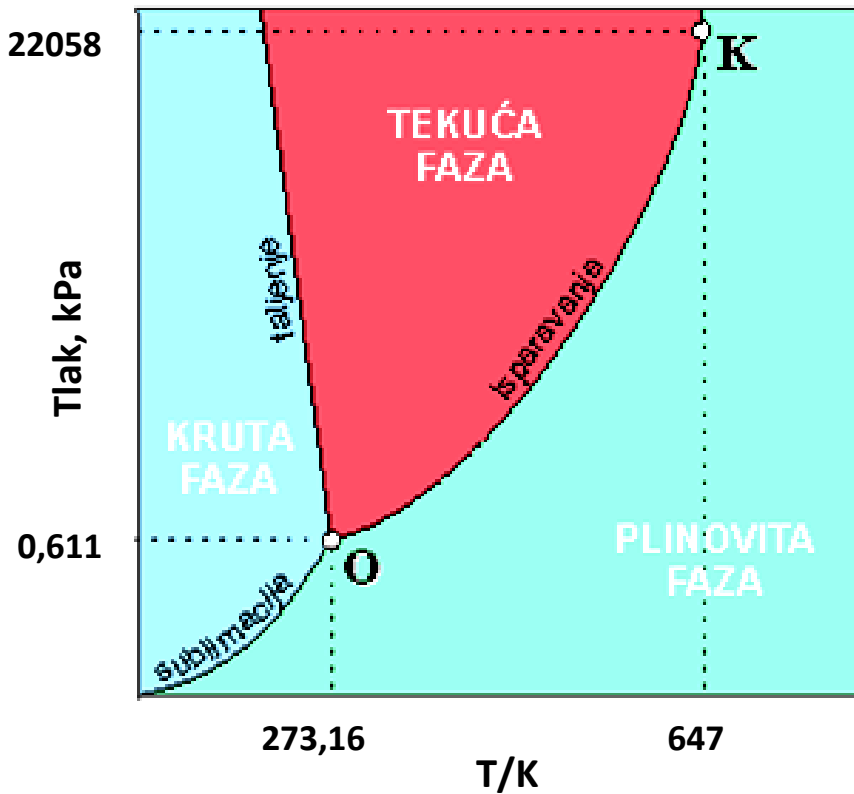
Najbolji primjer za to je voda kod koje porastom temperature do 0°C raste i volumen, dok daljnjim porastom temperature volumen se smanjuje, a gustoća raste (slika 6.2.2.). Tako je gustoća vode najveća pri 4°C /21/.



Slika 6.2.2. Ovisnost molarnog volumena vode o temperaturi /21/

Fazni dijagram vode za uvjete slične sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku prikazan je na slici 6.2.3. /21/.

Linije na faznom dijagramu vode pokazuju uvjete pri kojima su različiti parovi faza u ravnoteži. Linija koja razdvaja tekućinu i paru naziva se krivulja tlaka para, a linija koja razdvaja područje čvrste faze i para naziva se krivulja tlaka para leda. Krivulja tlaka para leda pokazuje uvjete pri kojima su led i vodena para u ravnoteži, a zove se krivulja sublimacije. Gotovo uspravna linija na faznom dijagramu vode označava uvjete pri kojima su led i tekuća voda u ravnoteži, a naziva se krivulja tališta leda. Nagib krivulje pokazuje da se talište snižava povećanjem tlaka. Postoji određeni skup uvjeta pri kojima su led, tekuća voda i vodena para u ravnoteži, a to se naziva trojna točka vode obilježena na dijagramu slovom O. Trojna točka vode se pojavljuje pri uvjetima od 611 Pa i 273,16 K /25/.

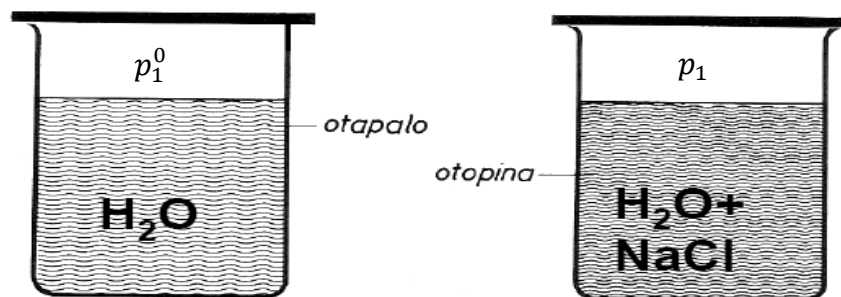


Slika 6.2.3. Fazni dijagram vode /25/

U trojnoj točki vode sistem je prema Gibbsovom pravilu faza nulvarijantan jer sudjeluju jedna komponenta i tri faze. Druga važna točka na dijagramu je kritična točka K, gdje prestaje krivulja tlaka para /25/. Iznad odgovarajuće kritične temperature para i tekućina se ne mogu razlikovati.

6.3. Dvokomponentni sistemi: L-G ravnoteža

Promatrajmo dvokomponentni sistem u kojem je jedna hlapljiva komponenta voda (otapalo), tj. u parnoj fazi su prisutne samo molekule otapala, a druga nehlapljiva otopljeni tvar (komponenta) je natrij-klorid (sol). Otapalo ćemo označiti brojem 1, a otopljenu tvar brojem 2. U drugoj čaši ćemo promatrati samo sistem s čistom vodom (slika 6.3.1.) /26/



Slika 6.3.1. Dvokomponentni sistem sastavljen od vode i soli /26/

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

Znači, imamo dvije komponente i dvije faze u desnoj čaši. Koji će parcijalni tlak vode biti veći - tlak para iznad čistog otapala p_1^0 ili tlak para iznad otopine p_1 ?

Da bismo to dokazali, krenut ćemo od termodinamičkog opisa sistema. Termodinamički opis sistema bio bi sljedeći /21/:

$$dG_{1,g} = V_{1,g} dp - S_{1,g} dT \quad (\text{konačno stanje, parna faza}) \quad (6.3.1.)$$

$$dG_{1,l} = V_{1,l} dp - S_{1,l} dT + RT d \ln a_{1,l} \quad (\text{početno stanje, tekuća faza}) \quad (6.3.2.)$$

Budući da u stanju ravnoteže promjena Gibbsove slobodne energije iznosi nula, vrijedi izraz /21/:

$$(V_{1,g} - V_{1,l})dp - (S_{1,g} - S_{1,l}) dT - RT d \ln a_{1,l} = 0 \quad (6.3.3.)$$

Ako je temperatura konstantna, promjena temperature iznosi nula pa vrijedi /5,21/:

$$V_{1,g} = \frac{RT}{p} \quad (6.3.4.)$$

Budući je volumen plinovite faze puno veći od volumena tekuće faze $V_{1,g} \gg V_{1,l}$, volumen tekuće faze se može zanemariti:

$$V_{1,g} - V_{1,l} \approx V_{1,g}$$

Tada dobivamo /5,21/:

$$\frac{RT}{p} dp = RT d \ln a_1 \quad (6.3.5.)$$

Ako promatramo idealne otopine, vrijedi sljedeće: $x_2 \rightarrow 0$, $x_1 \rightarrow 1$, $a_1 \rightarrow x_1$ pri čemu je x_1 molarni udio komponente 1, a x_2 molarni udio komponente 2.

Ukoliko jednadžbu (6.3.5.) integriramo u određenim granicama prikazanim u sljedećoj jednadžbi:

$$d \ln p = d \ln x_1 / \int_{x_1=1}^{x_1} \int_{p_1^0}^{p_1} \quad (6.3.6.)$$

dobije se jednadžba koja govori o tome kako se mijenja tlak iznad otopine s koncentracijom /5,7,12,15,19/:

$$p_1 = x_1 \cdot p_1^0 \quad (6.3.7.)$$

Jednadžba (6.3.7.) naziva se **Raoultov zakon** koji kaže da je sniženje ravnotežnog tlaka pare otopine p_1 u odnosu na tlak para otapala p_1^0 proporcionalno molarnom razlomku otapala x_1 u otopini /5,7,12,15,19/.

Ako se umjesto x_1 u Raoultov zakon uvrsti relacija $x_1 = 1 - x_2$, dobije se /21/:

$$p_1^0 - p_1 = p_1^0 x_2 \quad (6.3.8.)$$

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

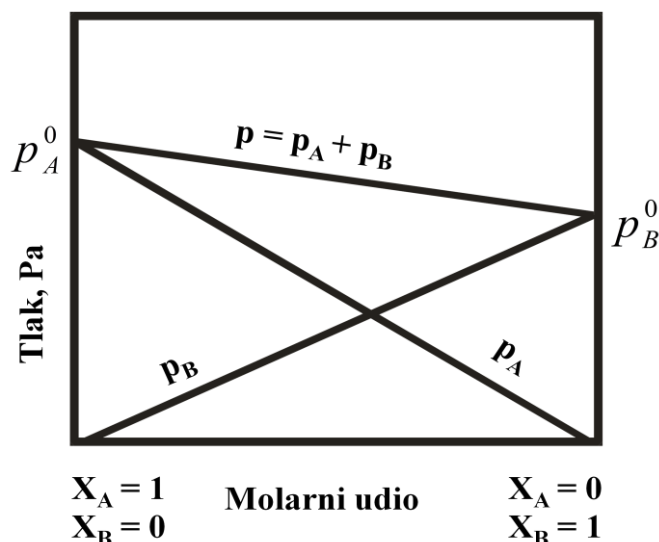
pa se može zaključiti da je tlak para iznad čistog otapala veći od tlaka para iznad otopine:
 $p_1^0 > p_1$.

Ako se pak jednadžba (6.3.8.) napiše kao:

$$\frac{\Delta p}{p_1^0} = x_2 \quad (6.3.10.)$$

onda se naziva Raoultovim zakonom o relativnom sniženju tlaka para nad otopinom /1,21/.

Važno je napomenuti da se samo idealne otopine ponašaju prema Raoultovom zakonu. Svakoju tekućini odgovara na određenoj temperaturi točno definiran tlak pare. Otopimo li u jednoj tekućini neku drugu tekućinu, tada će obje tekućine doprinositi ukupnom tlaku pare svojim parcijalnim tlakovima. Za idealne otopine u kojima se pretpostavlja da raznovrsne molekule ni na koji način ne djeluju jedna na drugu, omjer parcijalnog tlaka pare p_i svake komponente prema njenom tlaku pare kad je u čistom stanju p_i^0 jednak je molarnom razlomku X_i (RAOULT-ov ZAKON). Tako se ponaša, npr. smjesa metanola i etanola, benzena i dikloretana (slika 6.3.2.) /1,15/.

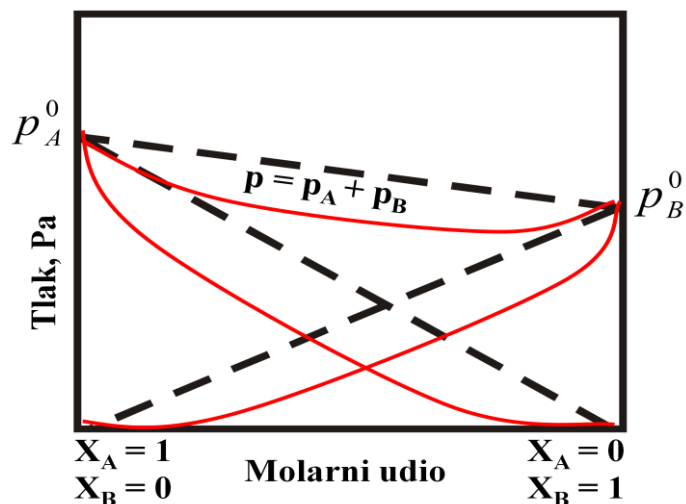


Slika 6.3.2. Sistem koji se ponaša prema Raoultovom zakonu (primjer: metanol-etanol) /1,15/

Znači, idealna otopina se može definirati kao otopina koja se pokorava Raoult-ovom zakonu u širokom području koncentracija i na svim temperaturama. Takve otopine daju samo one komponente koje se miješaju u tekućem stanju bez promjene topline i bez promjene volumena. Međutim, postoje dva glavna razloga zbog kojih otopina ne može biti idealna /1,12,15/:

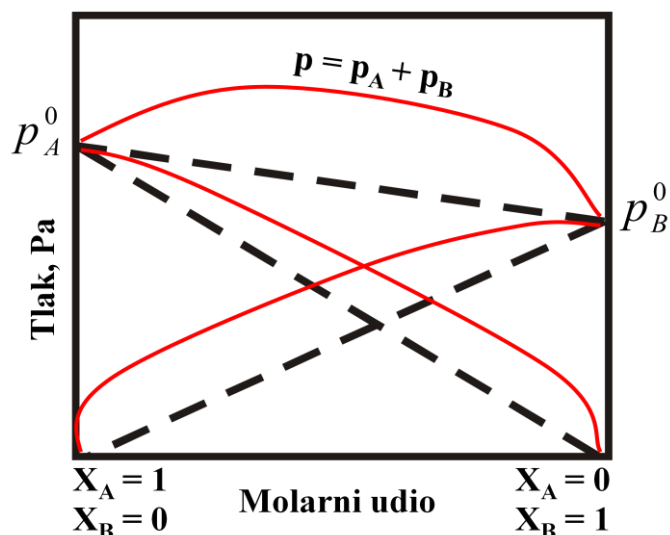
- 1.) dvije komponente nisu u stanju dati idealan sistem, s obzirom da molekule svake od njih utječu na međumolekularne sile, a prema tome, i na tendenciju za udaljavanjem iz otopine i
- 2.) zbog stvaranja spojeva između otopljene tvari i otapala, ili zbog asocijacije neke od komponenata u kompleksne molekule, molekule koje se nalaze u otopini nisu onakve kakvima ih smatramo pri pripremi otopine. Stoga, djeluju li između molekula tekućina A i B sile, tada se njihove smjese ne ponašaju idealno, i njihov ukupni tlak pare, isto kao i parcijalni tlakovi obiju tekućina, pokazuju bitna odstupanja od linearne zavisnosti od molarnog razlomka.

Ako su privlačne sile između molekula A i B veće od privlačnih sila između molekula unutar čistih tekućina A i B, tada su parcijalni tlakovi tih tekućina u smjesi manji nego što bi to odgovaralo nekoj idealnoj otopini pa onda imamo negativno odstupanje od Raoultovog zakona (slika 6.3.3.) /1,12,15/.



Slika 6.3.3. Negativno odstupanje od Raoultovog zakona (primjer: aceton-kloroform) /12/

Ako je privlačna sila između molekula čiste tekućine A daleko veća, nego što je između molekula čiste tekućine B i između molekula A i B, tada jedna tekućina nastoji istisnuti drugu iz zajedničke otopine (miješanje tekućina koje sadrže polarne grupe s nepolarnim tekućinama) pa dolazi do povišenja parcijalnih tlakova tekućina i do pozitivnog odstupanja od Raoultovog zakona /12/. Takvi se slučajevi događaju u pravilu kada se tekućine koje sadrže polarne grupe miješaju s nepolarnim tekućinama. U graničnim slučajevima takve su tekućine međusobno potpuno netopljive ili samo djelomično topljive.



Slika 6.3.4. Pozitivno odstupanje od Raoultovog zakona (primjer: etanol-heptan) /12/

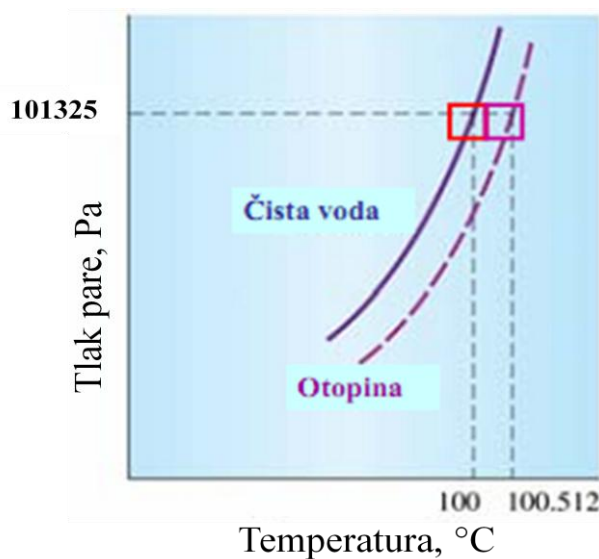
Prema tome, Raoultov zakon daje odnos ravnotežnih tlakova para iznad otopine čistog otapala pri čemu je hlapljivo samo otapalo.

Čitav niz svojstava idealnih otopina zavisi samo od relativnog omjera brojnosti čestica pa se takva svojstva nazivaju koligativna svojstava.

Koligativna svojstva predstavljaju neka termodinamička svojstva razrijeđenih otopina koja ovise samo o koncentraciji otopljene tvari, odnosno o broju prisutnih kinetičkih jedinica (molekula, iona) /1,19/. Zato mjerenje koligativnih svojstava (**sniženje tlaka para, povišenje vrelišta, sniženje ledišta i osmotski tlak**) predstavlja osnovu za nekoliko metoda određivanja molne mase nehlapljivih otopljenih tvari. Od tih metoda molna masa se najčešće određuje mjerenjem sniženja ledišta i povišenja vrelišta.

Budući se koligativno svojstvo povećava s brojem čestica u otopini, postavlja se pitanje, da li će brže prokuhati čista ili zašećerena voda?

Brže će prokuhati čista voda jer otopina ima niži tlak pare i zato i višu točku vrelišta (slika 6.3.5.) /26/.



Slika 6.3.5. Krivulja tlaka pare čiste vode i vodene otopine pri povišenju vrelišta /26/

Povišenje vrelišta može se predstaviti jednačbom /5,12,19/:

$$\Delta T = E_{lg} \cdot c_m \quad (6.3.11.)$$

gdje je: E_{lg} – ebulioskopska konstanta, kg K mol^{-1} ,
 c_m – molalitet otopljene tvari u otopini, mol kg^{-1} .

Molalitet se može izračunati kao /1,5,12/:

$$c_m = \frac{n_2}{m_1} \quad (6.3.12.)$$

Ebulioskopska konstanta predstavlja povišenje vrelišta idealne otopine koja sadrži jedan mol otopljene tvari u 1000 g otapala, a izračunava se pomoću jednačbe /19/:

$$E_{lg} = \frac{RT^2 M_1}{\Delta_{lg} H} \quad (6.3.13.)$$

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

gdje je: n_2 – broj molova otopljene tvari, mol

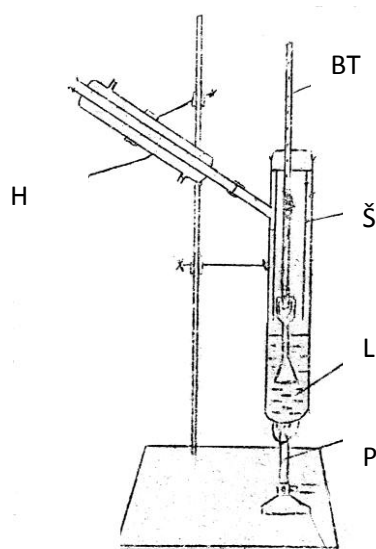
m_1 – masa otapala, g

T – temperatura vrenja otapala, tj. vrelište otapala, K

M_1 – molarna masa otapala, g mol^{-1}

$\Delta_{lg}H$ – promjena entalpije pri isparavanju, J mol^{-1}

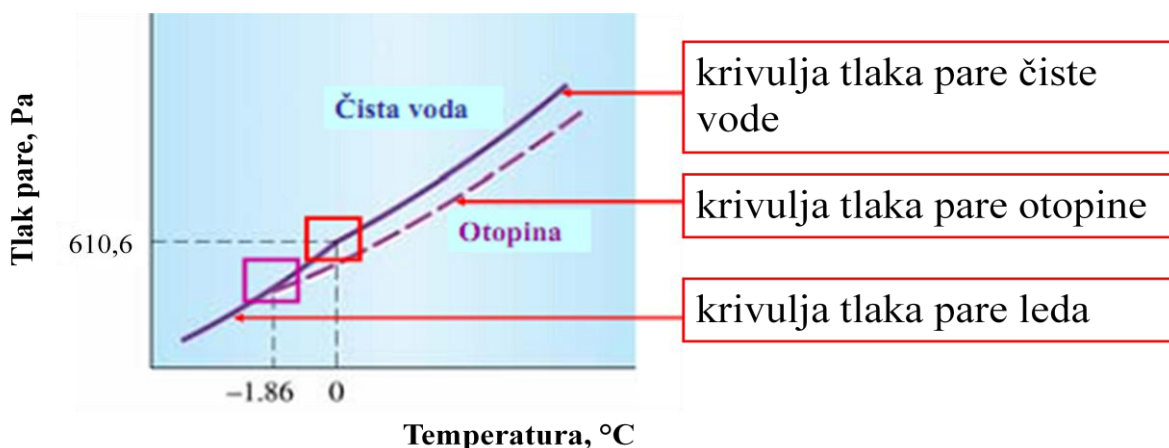
Metodom povišenja vrelišta (ebulioskopski) može se određivati molna masa i to pomoću Cottrellove aparature (slika 6.3.6.) /19/.



Slika 6.3.6. Cottrellova aparatura za određivanje molne mase metodom povišenja vrelišta /19/

Aparatura se grije plamenikom (P) ili električnom grijalicom. Mali lijevak (L) smješten pri dnu posude usmjerava mjehuriće tekućine u centralnu cijev čija su tri grla smještena oko Beckmannovog termometra (BT), tako da para prema termometru prilazi jednoliko. Na taj način je spriječeno pregrijavanje tekućine uz termometar /19/. Unutrašnji stakleni štitnik (Š) pričvršćen na vrhu štiti termometar od dodira s tekućinom koja se vraća iz hladila (H). Brzina grijanja mora biti stalna i ne prevelika da ne bi došlo do pregrijavanja uslijed dizanja tekućine prema povratnom hladilu. U posudu se stavi poznata količina otapala tako da razina tekućine bude ispod vrha staklenog štitnika termometra. Otapalo se zagrije do vrenja. Budući da vrelište osjetno varira s promjenom tlaka, za vrijeme eksperimenta potrebno je nekoliko puta očitati barometarski tlak. Kao podatak za računanje uzima se ona vrijednost koja je približno konstantna. Temperatura se očitava svakih 30 sekundi, a termometar se prilikom svakog očitavanja lagano kvrcne. Nakon toga se određivana tekućina ohladi, a zatim se doda točno odvagana količina ispitivane tvari i eksperiment se ponovi s otopinom na isti način.

Kod eksperimenta s ledištem prije će se zalediti čisto otapalo nego otopina, jer otopina ima niži tlak pare te zato i nižu točku ledišta (slika 6.3.7.) /26/.



Slika 6.3.7. Krivulja tlaka pare čiste vode i vodene otopine pri sniženju ledišta /26/

Jednadžba za sniženje ledišta je analogna onoj za povišenje vrelišta /5,12,19,26/:

$$\Delta T = E_{sl} \cdot c_m \quad (6.3.14.)$$

gdje je: E_{sl} – krioskopska konstanta, kg K mol^{-1} ,
 c_m – molalitet otopljenih tvari u otopini, mol kg^{-1} .

Molalitet se može izračunati prema jednadžbi (6.3.12.).

Krioskopska konstanta predstavlja sniženje ledišta idealne otopine koja sadrži 1 mol otopljenih tvari u 1000 g otapala, a izračunava se pomoću jednadžbe /19,26/:

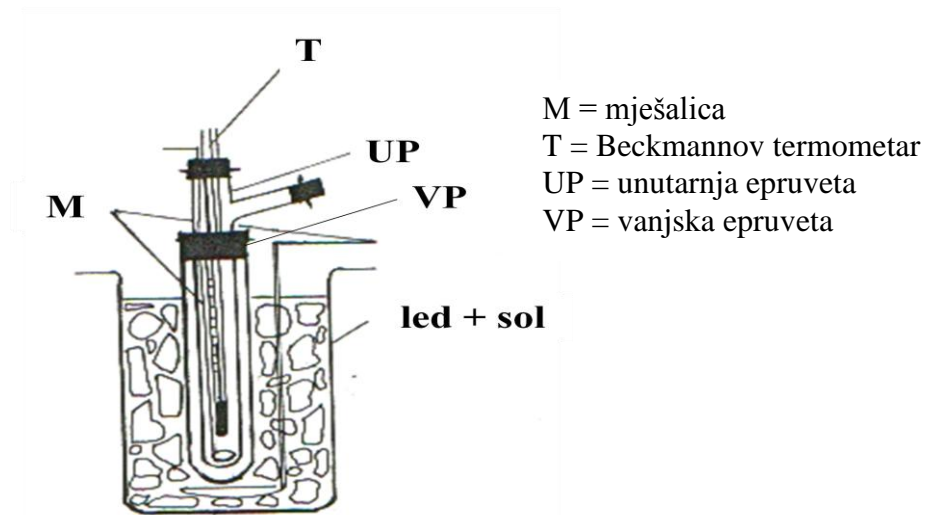
$$E_{sl} = \frac{RT^2 M_1}{\Delta_{sl} H} \quad (6.3.15.)$$

gdje je: T – temperatura ledišta otapala, K
 $\Delta_{sl} H$ – promjena entalpije pri skrućivanju, J mol^{-1}

Osim metodom povišenja vrelišta, molna masa neke otopljenih tvari može se odrediti i metodom sniženja ledišta, tzv. krioskopskom metodom (slika 6.3.8.) /12,19,24/:

Molna masa otopljenih tvari bilo metodom povišenja vrelišta ili sniženja ledišta računa se pomoću sljedeće jednadžbe /19,24,26/:

$$M_2 = E_{sl} \cdot \frac{m_2}{m_1 \Delta T} \quad (6.3.16.)$$



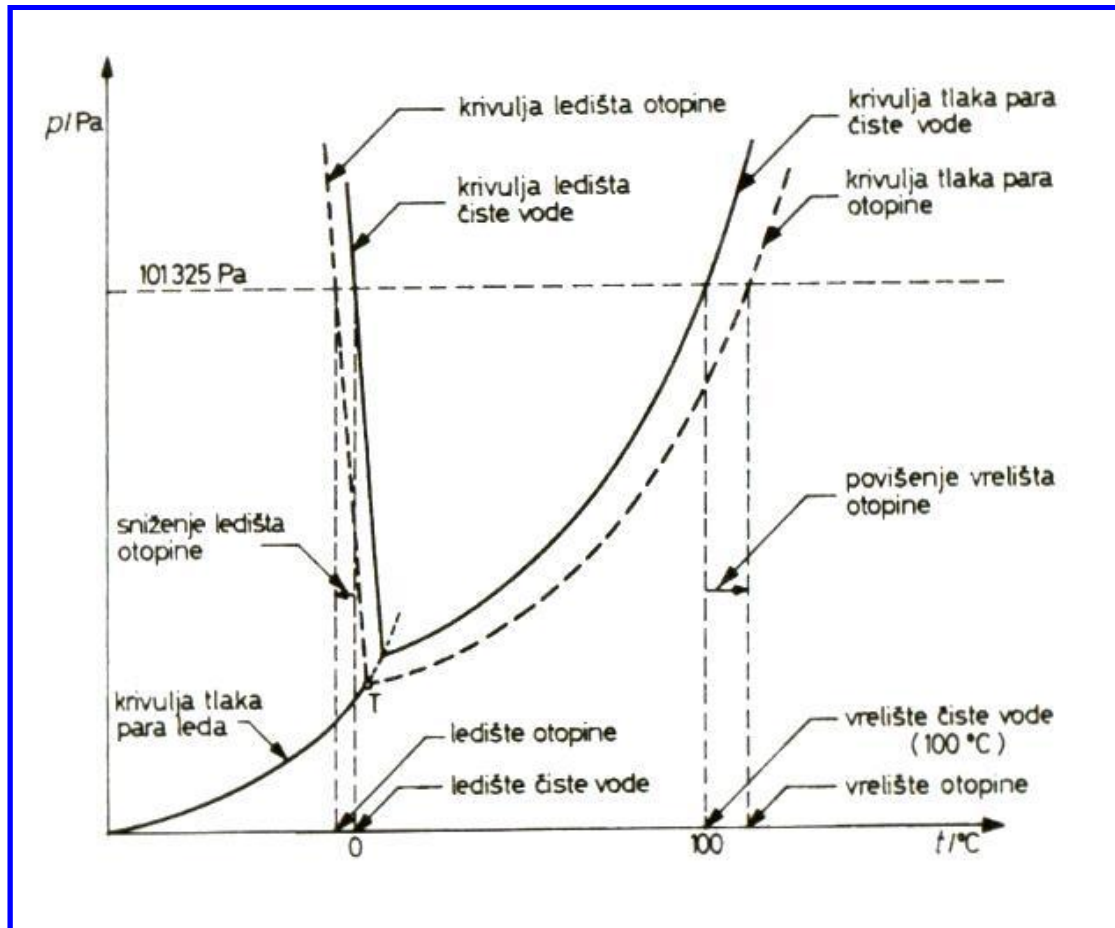
Slika 6.3.8. Aparatura za određivanje molne mase otopljene tvari krijskopskom metodom /24/

Vrijednosti krijskopskih i ebulioskopskih konstanti za neka otapala prikazane su u tablici 6.3.1. /1,11/.

Tablica 6.3.1. Krijskopske i ebulioskopske konstante za neka otapala /1,11/

| Otapalo | Ledište, °C | E_{sb} , kgKmol ⁻¹ | Vrelište, °C | E_{lg} , kgKmol ⁻¹ |
|-----------------|-------------|---------------------------------|--------------|---------------------------------|
| voda | 0 | 1,86 | 100,0 | 0,52 |
| benzen | 5,50 | 5,12 | 80,1 | 2,67 |
| kamfor | 179,50 | 49,00 | 208,3 | 6,00 |
| kloroform | -63,50 | 4,70 | 61,2 | 3,63 |
| etil-eter | -116,20 | 1,79 | 34,5 | 2,02 |
| octena kiselina | 16,63 | 3,90 | 117,9 | 3,07 |

Povišenje vrelišta i sniženje ledišta najbolje se očituje iz dijagrama ovisnosti tlaka para o temperaturi (slika 6.3.9.) /21/.



Slika 6.3.9. p - T dijagram za otapalo i otopinu /6,21/

Iz slike 6.3.9. vidljivo je da krivulja tlaka para otopine siječe ordinatu-vrijednost izvjesnog tlaka kod više temperature od krivulje tlaka para otapala što se očituje kao **POVIŠENJE VRELIŠTA** /21,26/. S druge strane, krivulja tlaka para otopine siječe ravnotežnu krivulju S-L kod niže temperature od krivulje tlaka para otapala što se očituje kao **SNIŽENJE LEDIŠTA** /21,26/.

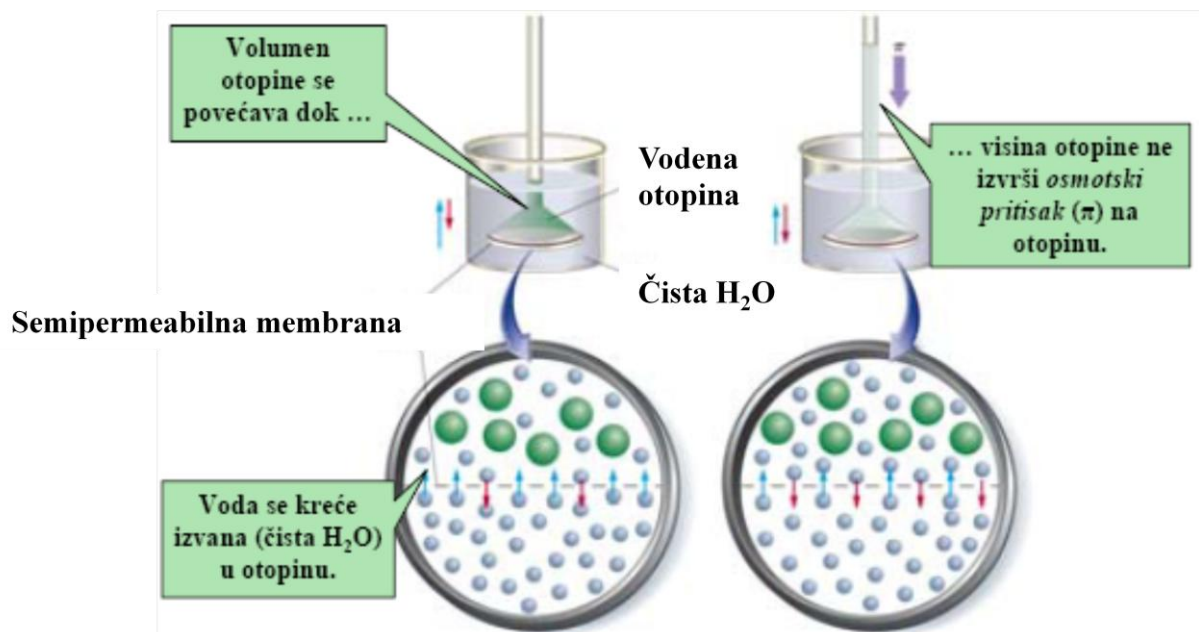
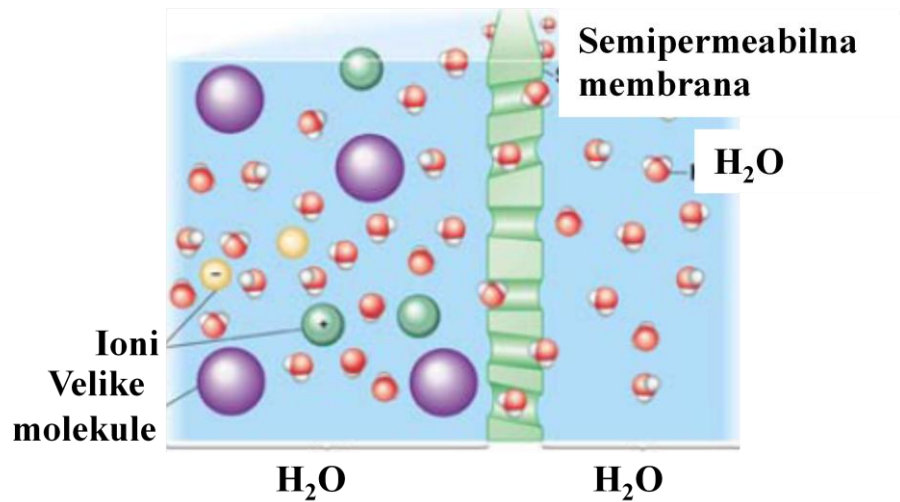
Treće koligativno svojstvo je osmotski tlak. Da bi objasnili što je to osmotski tlak, treba definirati pojam osmoze. Spontano kretanje molekula otapala kroz semipermeabilnu membranu iz razrijeđene otopine (ili iz čistog otapala) u koncentriraniju otopinu naziva se **OSMOZA** (slika 6.3.10.) /26/. Polupropusna ili semipermeabilna membrana je membrana koja propušta samo molekule otapala.

Otopina (na slici zeleno) odvojena je od čiste vode membranom koja je propustljiva za molekule vode, ali ne i za čestice otopljene tvari. Kada je protok vode u ravnoteži, hidrostatski tlak se naziva **osmotski tlak, π** /1,26/.

Osmotski tlak je tlak koji je potreban da se zaustavi osmoza, tj. tlak kojim treba tlačiti koncentriraniju otopinu da se spriječi prodiranje molekula otapala kroz prolupropusnu membranu /1,6,26/:

$$\pi = cRT \quad \text{ili} \quad \pi = j c R T \quad (6.3.17.)$$

gdje je c koncentracija otopine, a j Van't Hoffov koeficijent, tj. broj čestica koje nastaju disocijacijom.



Slika 6.3.10. Spontano kretanje molekula otapala kroz semipermeabilnu membranu iz razrijeđene otopine u koncentriraniju otopinu – **OSMOZA** /26/

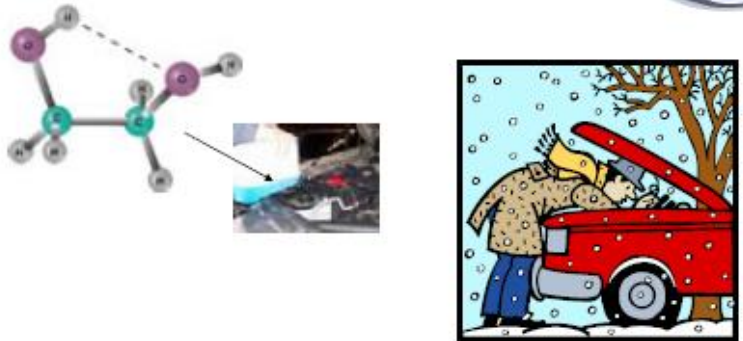
Ako se na otopinu koja je u kontaktu sa semipermeabilnom membranom, primijeni veći tlak od osmotskog tlaka, voda se može istjerati iz otopine - proces suprotan osmozi: **REVERZNA OSMOZA** /26/.

Sličan fenomen osmozi je **DIJALIZA**, koja se događa 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 /26/.

Primjena **hemodijalize**: kod umjetnog bubrega za prečišćavanje krvi.

PRAKTIČNI PRIMJERI SNIŽENJA LEDIŠTA, POVIŠENJA VRELIŠTA I OSMOZE

Etilen glikol u automobilskim hladnjacima služi kao antifriz u zimskim uvjetima, jer snižava točku ledišta sredstva za hlađenje /26/.



Etilen glikol također pomaže u sprječavanju ključanja automobilskih hladnjaka u vrelim ljetnim danima /26/.

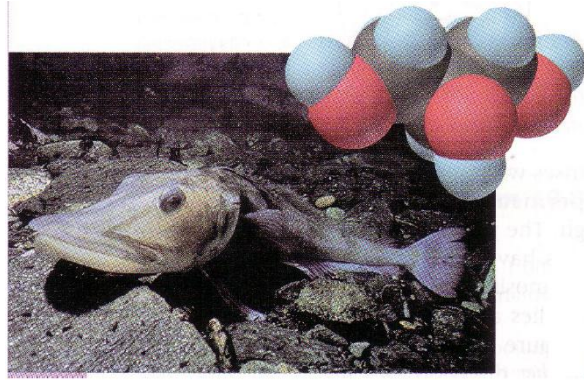


Otopljeni šećeri omogućavaju biljkama otpornost na smrzavanje /26/.



Neke ribe sjevernih mora luče glicerol koji je sličan etilen glikolu (antifrizu) /26/.

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija



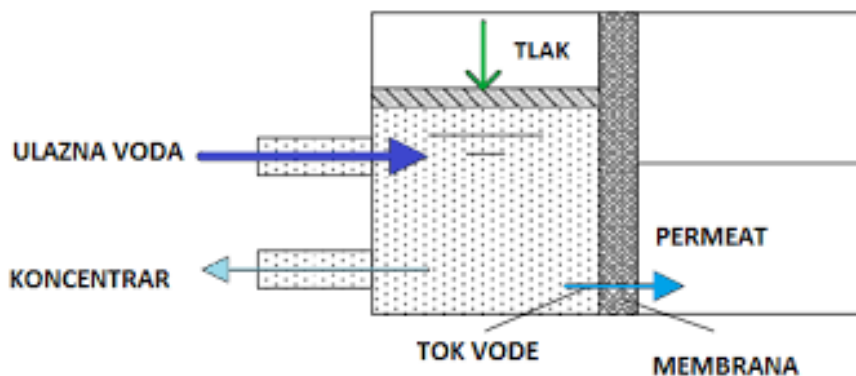
Povećan nivo glukoze u krvi žabe wood-frog (*Rana sylvatica*) i njenim ćelijama služi kao «antifriz»-sprječava smrzavanje vode i omogućava joj da može preživjeti pri niskoj tjelesnoj temperaturi od -8°C /26/.



Natrijev klorid ili kalcijev klorid posipaju se po zaleđenim cestama ili aerodromskim pistama zimi da bi snizili točku leđišta leda i snijega ispod temperature okolnog zraka /26/.

Šećer i sol se koriste za konzerviranje hrane jer uzrokuju kretanje vode iz ćelija bakterija koje se onda isušuju i umiru (krenacija) /26/.

DESALINACIJA MORSKE VODE reverznom osmozom: služi za dobivanje pitke vode iz morske vode /27/.



Hipotonična otopina otopljenih tvari je koncentriranija od okolne podzemne vode i voda ulazi preko korijena do najviših grana stvarajući osmotski tlak i do 2 000 kPa /26/. Izotonični napici: Vindija isosport, Gatorade i sl.

Neke ćelije transparentnog tkiva vanjskog oka, ćelije rožnjače, služe kao pumpa koja sprječava osmozu vode iz vodenastog dijela oka /26/

PRIMJENA RAOULTOVOG ZAKONA U METALURŠKOM INŽENJERSTVU

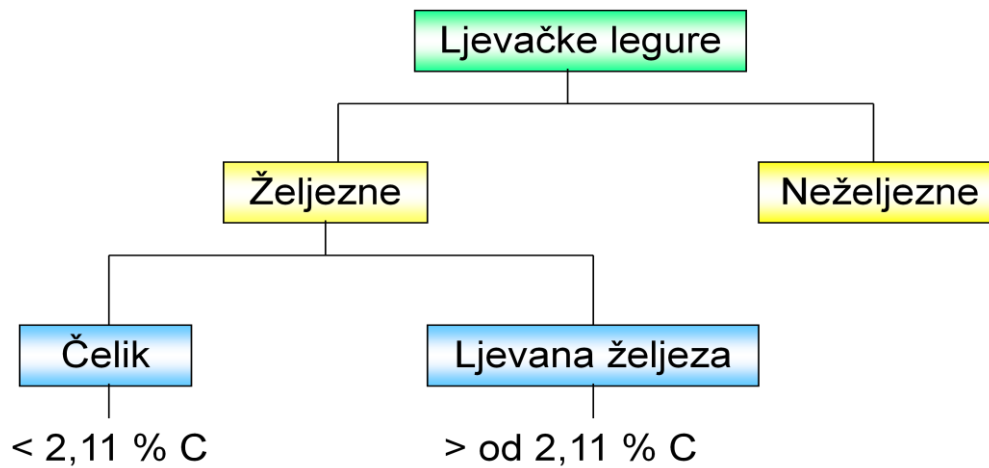
Prvi primjer je dobivanje ultračistih materijala. Npr. štap od nečistog Si provuče se sporo kroz grijač u inertoj atmosferi. Prva zona nečistog štapa se tali. Nečistoće iz prve zone snize talište druge zone, a prva se zona vrati u čvrsto stanje. To se sve ponovi puno puta do željene čistoće (slika 6.3.11.) /1,7,28/.



Slika 6.3.11. Dobivanje ultračistih materijala ($w(\text{Si}) = 99,999999 \%$) /28/

Kao drugi primjer može se navesti elementarni stroncij dobiven elektrolizom taline stroncijevog klorida kojoj se dodaje kalijev klorid radi sniženja tališta.

Treći primjer je dodavanje legirajućih elemenata željezu (slika 6.3.12.).



Slika 6.3.12. Podjela ljevačkih legura

Čisto željezo kao element s tehničkog stanovišta se ne koristi zbog niskih mehaničkih svojstava (max. vlačna čvrstoća $R_m = 196 \text{ MPa}$). Ugljik je jedan od najvažnijih legirajućih elemenata željeza /28/:

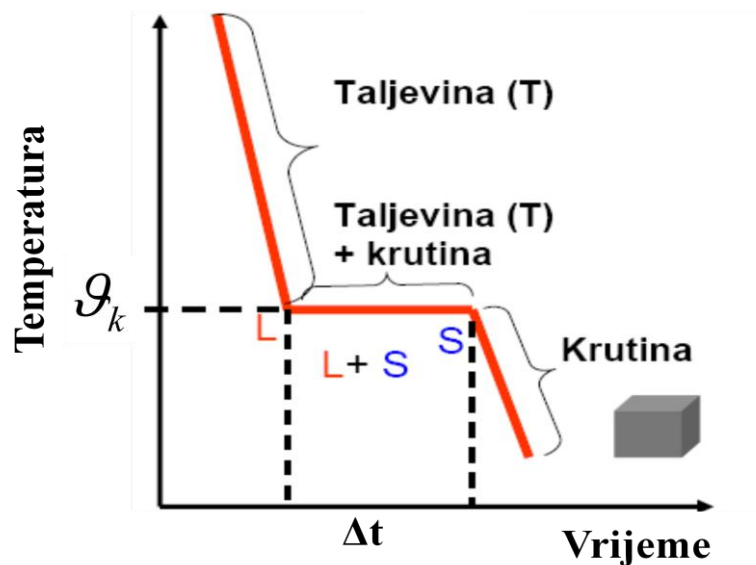
a) Svaki dodatak od 0,1 % C povećava vlačnu čvrstoću za oko 88 MPa, odnosno granicu razvlačenja za oko 40 MPa. Njegovo djelovanje je u tom smislu deset puta veće od djelovanja Cr, Si ili Mn.

b) Ugljik djeluje na sniženje točke taljenja, što ima veliko ekonomsko značenje.

Ravnotežni dvokomponentni fazni dijagrami konstruiraju se iz **krivulja hlađenja** koje se dobivaju posebno za svaki čisti metal (slika 6.3.13.) i svaku njegovu leguru (njegovu kombinaciju sastava, slika 6.3.14.) /19,29/.

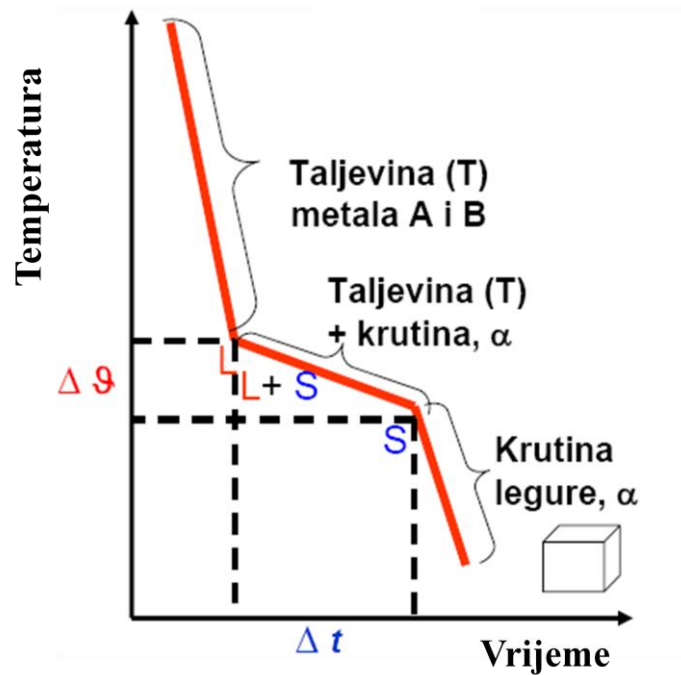
Ako se radi o čistom metalu, za čitavo vrijeme skrućivanja Δt temperatura ϑ_k (temperatura kristalizacije, odnosno temperatura tališta metala) ostaje konstantna (horizontalni dio krivulje). Iako se metal i nadalje ohlađuje, krivulja ne pokazuje pad temperature između točke početka skrućivanja (kristalizacije) L i točke završetka skrućivanja S, jer se oslobađa **latentna toplina kristalizacije** koja nadoknađuje hlađenjem odvedenu toplinu /29,30/. Latentna toplina pri skrućivanju je prikriivena ili pritajena toplinska energija koja se oslobađa pri skrućivanju zbog nižeg energetskeg stanja atoma u kristalnoj rešetki u odnosu na taljevinu.

Daljnijim ohlađivanjem metala, nakon točke S temperatura kristaliziranog metala ponovno pada sve do sobne temperature.



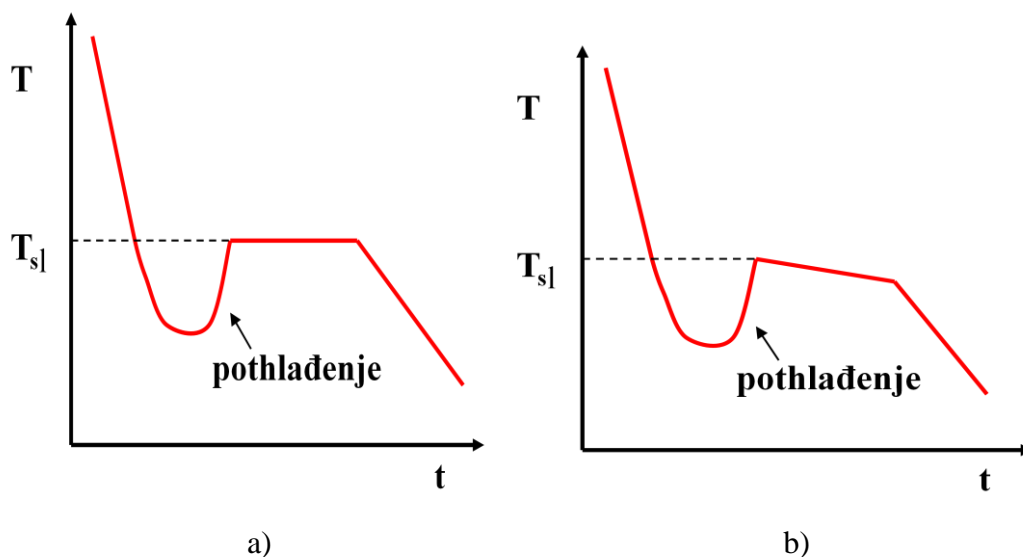
Slika 6.3.13. Krivulja hlađenja čistog metala /29/

Kod legura latentna toplina oslobođena kristalizacijom je nedovoljna da nadoknadi odvedenu toplinu, pa **nema temperaturnog zastoja**, nego se pad temperature samo usporava za vrijeme intervala skrućivanja (slika 6.3.14.) /29/. Razlog je taj što kod legura postojanje druge komponente ometa proces kristalizacije prve komponente i obrnuto.



Slika 6.3.14. Krivulja hlađenja legure metala /29/

Čisti metal i legura mogu se prije nego što se temperatura ustali pothladiti u točki skrućivanja (slika 6.3.15.). Pothlađenja uglavnom nisu velika, a talište se u tom slučaju mora procijeniti. To se radi ekstrapolacijom ravnog dijela krivulje, koji označava skrućivanje metala odnosno legure do strmog dijela krivulje prije pothlađenja. Dobivena vrijednost odgovara vremenu kada bi počelo skrućivanje da nije bilo pothlađivanja. Stanja s pothlađenjem nazivaju se METASTABILNA STANJA /19,24, 29,30/. Takav problem javlja se npr. u ljevarstvu, tj. iako je temperatura niska, dolazi do pothlađenja pa se dodaju centri kristalizacije.



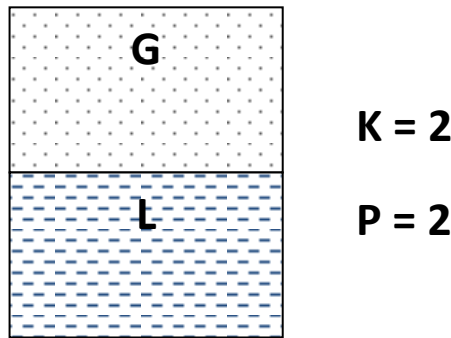
Slika 6.3.15. Krivulja hlađenja: a) metala s pothlađenjem, b) legure s pothlađenjem /19,24/

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

Kontrola mikrostrukture i svojstava lijeva smanjenjem pothlađenja i omogućavanjem nukleacije grafita tijekom skrućivanja postiže se tzv. cijepljenjem. **CIJEPLJENJE** je dodatak ferosilicija s malim količinama Ca, Ba, Sr, Zr ili Ce u cilju modifikacije postojećih nukleacijskih mjesta za otapanje ugljika i njegovu precipitaciju u obliku grafita (jer je on povoljniji oblik od cementita) /31/. Cijepljenjem se postižu sljedeći efekti:

- povećanje čvrstoće,
- povećanje duktilnosti,
- smanjenje tvrdoće,
- poboljšanje obradljivosti,
- homogenija mikrostruktura,
- smanjenje pojave stezanja,
- sprječavanje stvaranja karbida.

Ukoliko promatramo dvokomponentni sistem u kojem su obje komponente hlapljive (npr. otopine plina u tekućini ili smjese organskih otapala), kao na slici 6.3.14., termodinamički opis sistema bio bi sljedeći:



Slika 6.3.16. Stanje ravnoteže između kapljevite i parne faze u dvokomponentnom sistemu

$$dG_{1,g} = V_{1,g} dp - S_{1,g} dT + RT d \ln a_{1,g} \quad (6.3.18.)$$

$$dG_{1,l} = V_{1,l} dp - S_{1,l} dT + RT d \ln a_{1,l} \quad (6.3.19.)$$

Budući da stanju ravnoteže promjena Gibbsove slobodne energije iznosi nula, vrijedi izraz /21/:

$$(V_{1,g} - V_{1,l})dp - (S_{1,g} - S_{1,l})dT + RT d \ln \frac{a_{1,g}}{a_{1,l}} = 0 \quad (6.3.20.)$$

Jednadžba (6.3.20.) može se riješiti na tri načina /21/:

a) $p = \text{konst.}$, $T = \text{konst.}$, onda vrijedi:

$$RT d \ln \frac{a_{1,g}}{a_{1,l}} = 0 \quad (6.3.21.)$$

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

Neodređenim integriranjem jednadžbe (6.3.21.), dobije se **Henryjev zakon**, koji kaže da je tlak para iznad otopine proporcionalan molarnom udjelu tvari u otopini /1,7,12,15/:

$$p_1 = k \cdot x_1 \quad (6.3.22.)$$

Promatrajući jednadžbu (6.3.22.) može se primijetiti da bi grafički prikaz Henryjevog zakona bio zapravo jednadžba pravca kroz ishodište.

Eksperimentalna krivulja će se podudarati s Henryjevim zakonom samo u slučajevima idealnih otopina kad $x_2 \rightarrow 0$.

Henryev zakon se može povezati s topljivošću plinova, tj. s njihovom koncentracijom u otopini. Otapanje plinova u tekućinama posljedica je fizikalnih i kemijskih sila između molekula plina i otapala pa tako povećanjem tlaka raste topljivost, a povećanjem temperature, topljivost se smanjuje. Prema Henryjevom zakonu, topljivost plina u određenom volumenu otapala pri stalnoj temperaturi proporcionalna je parcijalnom tlaku iznad tekućine /21/:

$$\psi = k_\psi \cdot p \quad (6.3.23.)$$

gdje je k_ψ koeficijent topljivosti, a ψ **Bunsenov apsorpcijski koeficijent** koji se računa kao omjer volumena plina i volumena otopine (za neke jednostavne plinove u vodi ili nekim organskim otapalima poznat je i može se naći u literaturi) /32/.

b) $p = \text{konst.}$

Pri ovom uvjetu jednadžba (6.3.20.) prelazi u oblik /21/

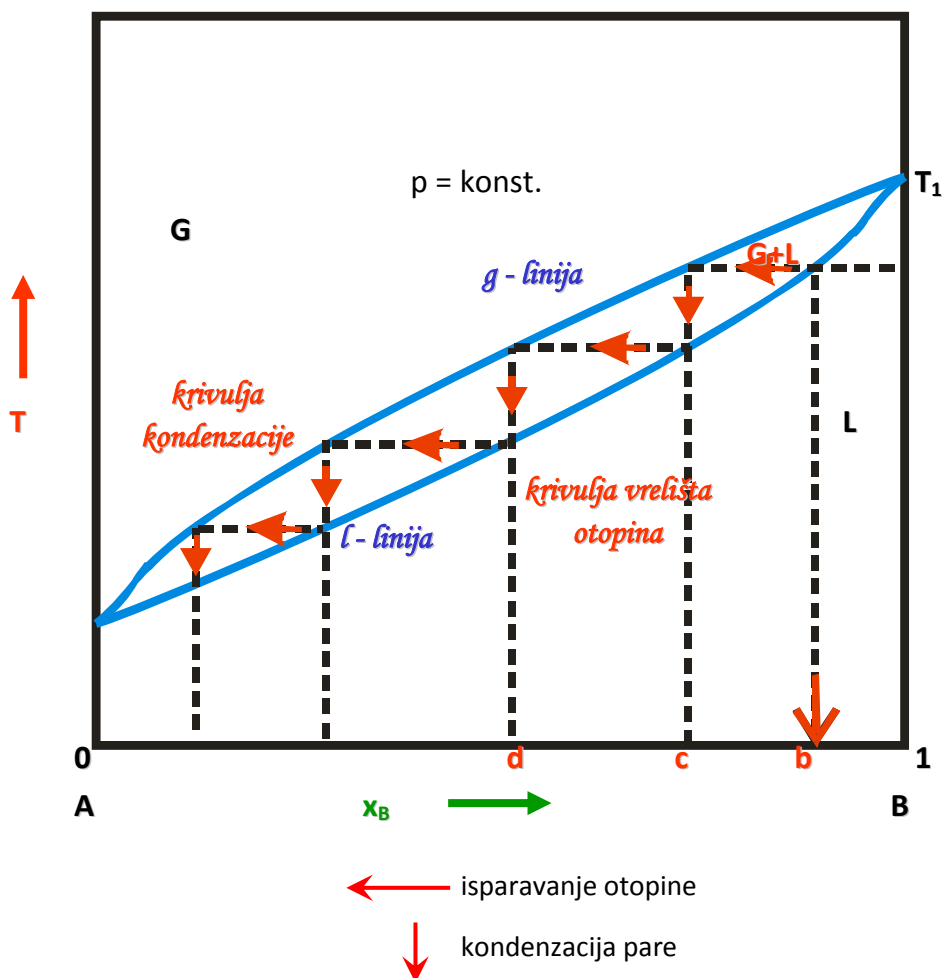
$$d \ln \frac{a_{1,g}}{a_{1,l}} = \frac{\Delta_{lg} S}{RT} dT \quad (6.3.24.)$$

Integriranjem jednadžbe (6.3.24.) dobije se ovisnost temperature od sastava, čiji grafički prikaz je na slici 6.3.17. /7,11/.

U ravnotežnom sistemu tekućina-para sastav kapljevite razlikuje se od sastava parne faze. Odnos sastava parne i tekuće faze u ravnoteži može se dobiti pomoću pravila poluge. Ovaj dijagram na slici 6.3.17. može se izračunati i nacrtati za otapalo koje se pokorava Raoultovom zakonu, ako su poznati podaci za tlakove para čistih komponenata u funkciji od temperature. Stoga, sastav parne faze y_B može se za idealni sistem izračunati prema sljedećoj jednadžbi /7,11/:

$$y_B = \frac{p_B}{p_A + p_B} = \frac{p_B}{p} = \frac{p_B^0 \cdot x_B}{p} = \frac{p_B^0 \cdot x_B}{p_A^0 \cdot x_A + p_B^0 \cdot x_B} \quad (6.3.25.)$$

Dvije krajnje točke na dijagramu su temperature na kojima čiste komponente imaju tlak para 101325 Pa.



Slika 6.3.17. Temperaturna ovisnost sastava za sistem koji se pokorava Raoultovom zakonu [7,11/

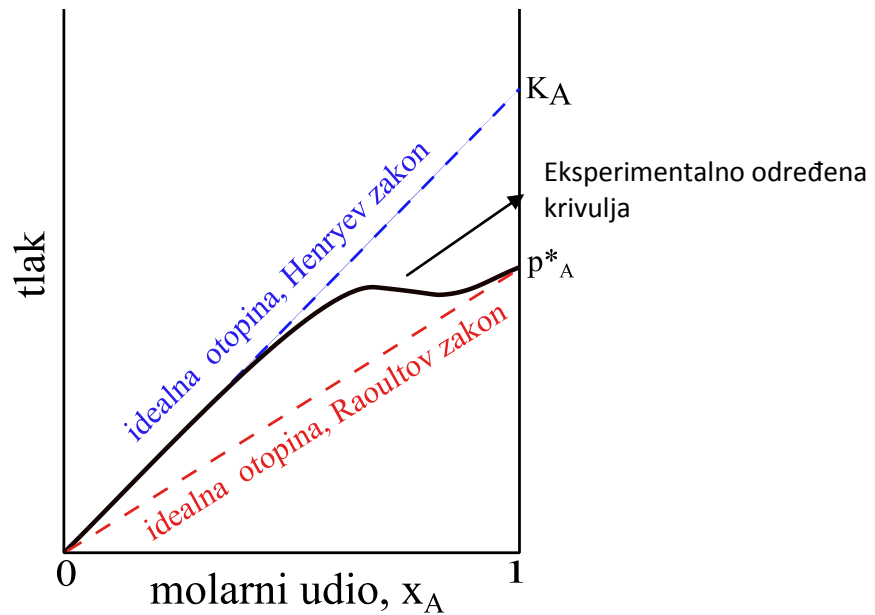
c) $T = \text{konst.}$

Pri ovom uvjetu jednažba (6.3.20.) prelazi u oblik [21/:

$$d \ln \frac{a_{1,g}}{a_{1,l}} = - \frac{\Delta_{1g} V}{RT} dp \quad (6.3.26.)$$

Integriranjem jednažbe (6.3.26.) dobije se ovisnost tlaka od sastava, čiji grafički prikaz je dat na slici 6.3.18. [7/.

Gornja linija na slici 6.3.18. predstavlja ukupan tlak pare nad otapalom u funkciji molnog udjela tekućine. Donja krivulja predstavlja tlak u zavisnosti od sastava pare. Promatramo tekućinu nekog sastava na nekom tlaku-točka C na dijagramu. Ova točka smještena je u jednofaznom području, tako da postoje tri stupnja slobode. Ako se pri stalnom sastavu tlak smanjuje (duž isprekidane linije), ništa se neće dogoditi sve dok se ne dođe do točke B na krivulji za tekućinu, kod koje tekućina počinje isparavati. Para je bogatija isparljivijom komponentom, a sastav prve pare koja se pojavljuje dat je točkom H na krivulji za paru. Ako se tlak i dalje smanjuje ispod točke B, ulazi se u dvofazno područje u kojem koegzistiraju stabilna tekućina i para. Horizontalna isprekidana linija u dvofaznom području koja prolazi kroz točku D naziva se vezivna linija, a ona spaja sastave tekućine i pare koji su u ravnoteži.

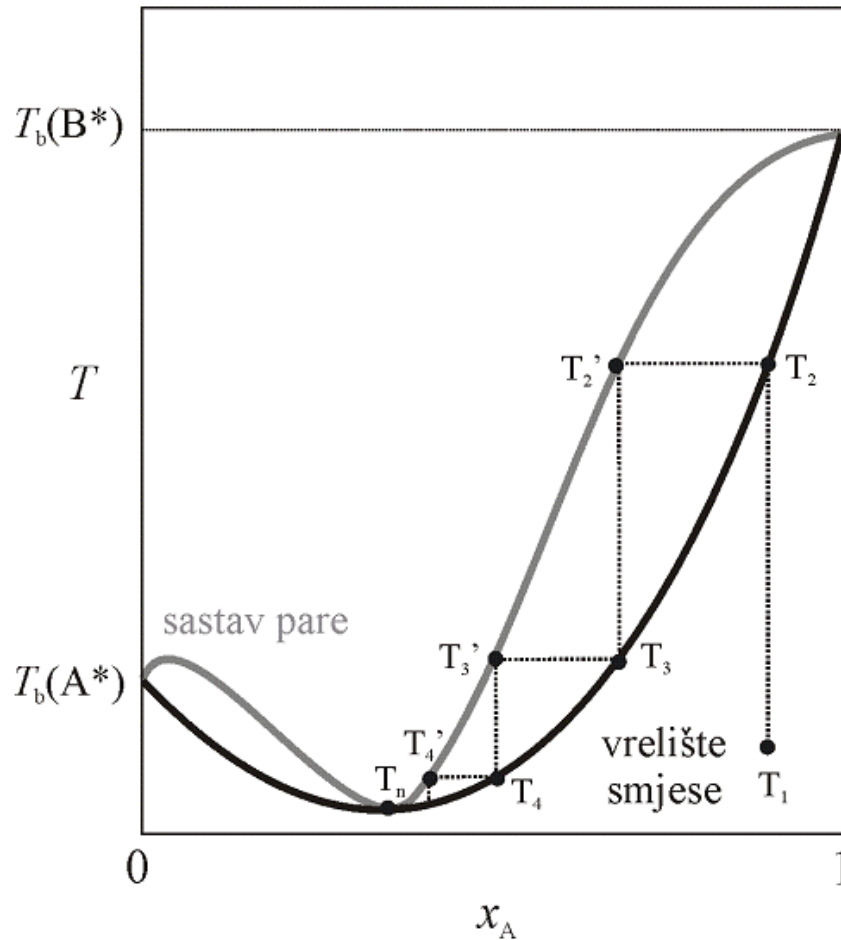


Slika 6.3.19. Usporedba Raoultovog i Henryjevog zakona /1/

Stoga, može se zaključiti da se Raoultov zakon može primijeniti za određivanje p_B ako $x_B \rightarrow 1$, a Henryjev zakon se može primijeniti za određivanje p_B ako $x_B \rightarrow 0$. Za uvjete $x_B \rightarrow 1$, Henryjev zakon prelazi u Raoultov zakon /1/.

Sistem u kojem jedna smjesa ima minimalnu točku vrenja daje krivulje slične onima na slici 6.3.20. /10/ Gornja krivulja pokazuje sastav parne faze. Može se vidjeti da se dvije krivulje susreću na minimumu, tako da ovdje tekućina i para u ravnoteži imaju isti sastav. Stoga će tekućina u točki minimuma vriti na konstantnoj temperaturi i potpuno će predestilirati bez promjene sastava. Takve sisteme koji destiliraju nepromijenjeni nazvani su **azeotropnim smjesama**.

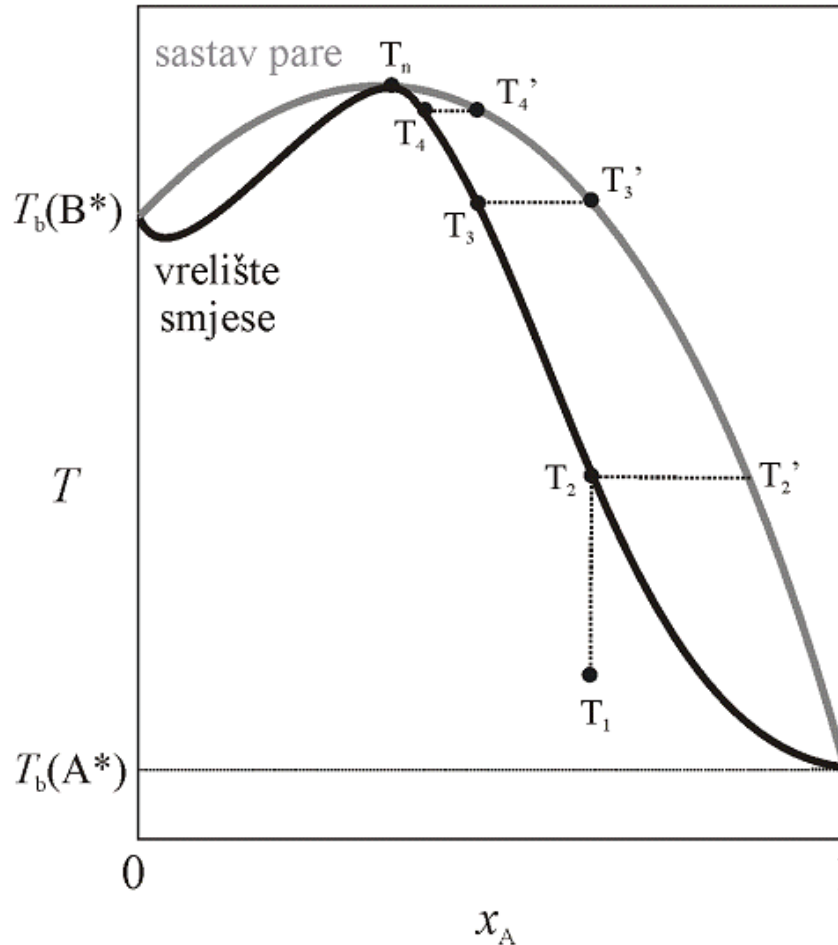
Na slici 6.3.20. crnom punom krivuljom prikazana je ovisnost vrelišta smjese o sastavu smjese, a sivom punom krivuljom prikazana je ovisnost sastava pare o vrelištu smjese /10/. U stanju T_1 temperatura binarne smjese je niža od vrelišta smjese. Povišenjem temperature na T_2 dolazi do vrenja smjese, sastav pare pri toj temperaturi određen je točkom T_2' . Odvajanjem tekuće faze i hlađenjem para nastaje tekuća smjesa koja ima vrelište pri T_3 , a sastav para je određen točkom T_3' . Postupak se može ponavljati sve do stanja T_4 , u kojem je sastav tekuće faze i plinovite faze jednak te daljnjim odvajanjem nije moguće dobiti smjesu s višim množinskim udjelom tvari B.



Slika 6.3.20. Sistem s minimumom točke vrenja /10/

S druge strane, kada krivulja točke vrenja ima maksimum, kao na slici 6.3.21., krivulja para-sastav je još uvijek iznad krivulje za tekućinu. Dvije krivulje se susreću na maksimalnoj točki, gdje opet tekućina i para imaju isti sastav. Stoga, tekućina u maksimalnoj točki će opet destilirati neizmjenjena i nazivati se azeotropnom smjesom.

Na slici 6.3.21. crnom punom krivuljom opet je prikazana ovisnost vrelišta smjese o sastavu smjese, dok je sivom punom krivuljom prikazana ovisnost sastava pare o vrelištu smjese /10/. U stanju T_1 temperatura binarne smjese je niža od vrelišta smjese. Povišenjem temperature na T_2 dolazi do vrenja smjese, sastav pare pri toj temperaturi određen je točkom T_2' . Odvajanjem plinovite faze, zaostaje tekuća smjesa koja ima vrelište pri T_3 , a sastav para je određen točkom T_3' . Postupak se može ponavljati sve do stanja T_4 , u kojem je sastav tekuće faze i plinovite faze jednak te daljnjim odvajanjem nije moguće dobiti smjesu s višim množinskim udjelom tvari B.



Slika 6.3.21. Sistem s maksimumom točke vrenja /10/

6.4. Dvokomponentni sistemi: S-L ravnoteža

Fazni dijagrami dvokomponentnih sistema dijele se na osnovi realiziranih agregatnih stanja i međusobne topljivosti komponenata u pojedinim fazama u više grupa /1,5/ :

a) *Sistem tekuće-tekuće ili čvrsto-čvrsto:*

- 1) obje komponente su međusobno topljive za sve sastave, potpuna međusobna topljivost,
- 2) komponente su međusobno topljive samo za neke sastave, djelomična međusobna topljivost,
- 3) komponente su međusobno netopljive.

b) *Sistemi čvrsto-tekuće s potpunom topljivosti u tekućoj fazi, dijele se prema topljivosti u čvrstoj fazi. U tom slučaju topljivost čvrste faze može biti:*

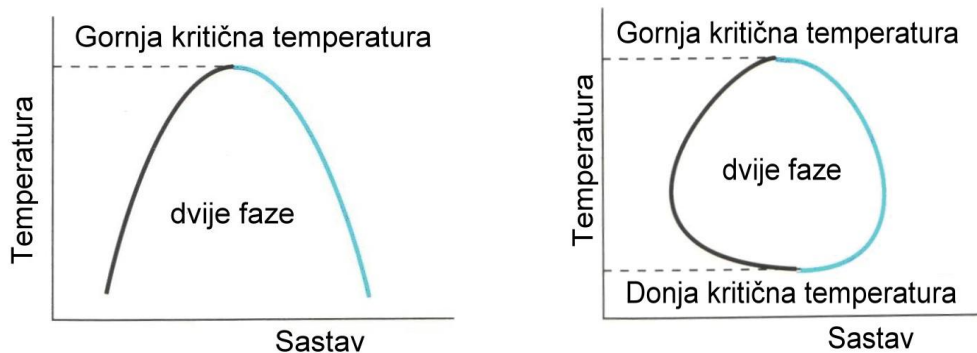
- 1) potpuna,
- 2) djelomična,
- 3) komponente su međusobno netopljive.

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

Posebnu grupu čine sistemi kod kojih u čvrstoj fazi nastaje spoj, tada sistem može biti s:

- 4) kongruentnom točkom taljenja ili
 - 5) inkongruentnom točkom taljenja, kad dolazi do peritektičke reakcije između dvije faze.
- c) Složeni sistemi kod kojih dolazi do raznih kombinacija između pojedinih grupa a) i b)

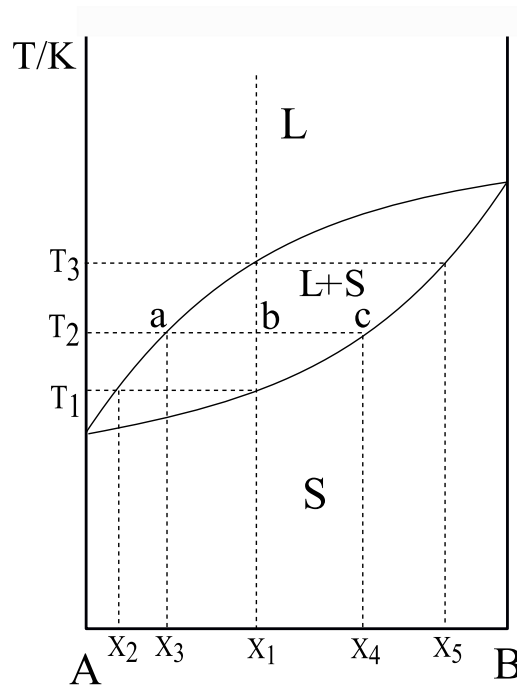
Dijagrame stanja za sisteme tekuće-tekuće kod kojih su na pojedinim temperaturama za određene sastave, komponente međusobno djelomično topljive, prikazuje slika 6.4.1. Dok se na lijevom dijagramu srednje dvofazno područje smanjuje s povećanjem temperature, na drugom desnom dijagramu do smanjenja dovodi i sniženje temperature /1,5/. Pri temperaturama višim od T_{kg} ili manjim od T_{kd} , temperature gornje i donje kritične točke, dolazi do potpune topljivosti za sve koncentracije. S dijagrama se vidi da su u oba sistema komponente međusobno topljive u cijelom temperaturnom intervalu za male koncentracije x_A i x_B .



Slika 6.4.1. Dijagrami stanja za sisteme tekuće-tekuće za komponente koje su međusobno djelomično topljive /1,5/

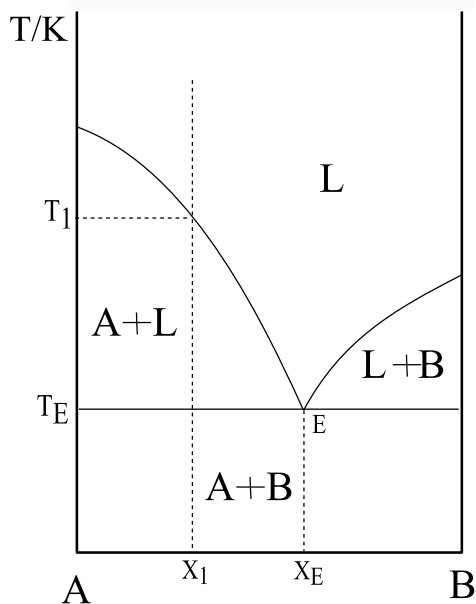
Slika 6.4.2. prikazuje **dijagram stanja za sistem čvrsto – tekuće u kojem su komponente međusobno potpuno topljive i u čvrstoj i u tekućoj fazi** /1,5/.

Područje označeno sa L + S je heterogeno i dvofazno. Ako se čvrsta faza sastava x_1 zagrijava, na temperaturi T_1 javlja se tekuća faza sastava x_2 . Tekuća faza bogatija je na komponenti A, koja ima niže talište. Povećanje temperature sistema na T_2 dovodi do promjene sastava čvrste faze od x_1 do x_4 , a tekuće od x_2 do x_3 . Tijek promjene koncentracije u ovisnosti o temperaturi označen je strelicama. Na temperaturi T_3 , kad je cijela čvrsta faza rastaljena, sistem ponovo postaje jednofazan.

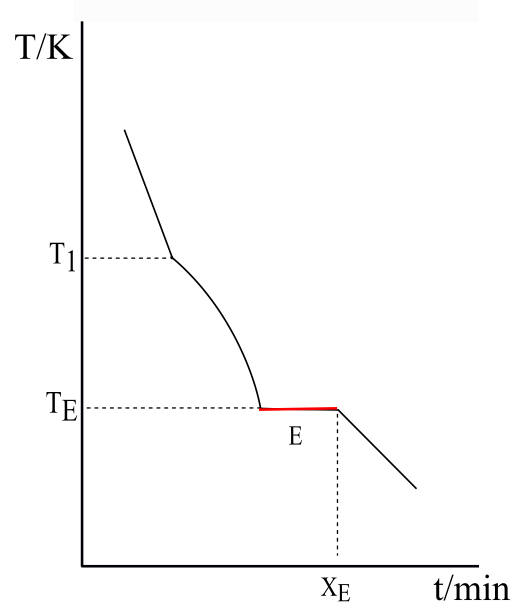


Slika 6.4.2. Dijagram stanja za sistem čvrsto – tekuće u kojem su komponente međusobno potpuno topljive i u čvrstoj i u tekućoj fazi /5/

Slika 6.4.3. prikazuje jednostavan **eutektički sistem**. Komponente A i B u čvrstoj fazi međusobno su netopljive. Točka E se naziva eutektik i određena je eutektičkom temperaturom T_E i eutektičkim sastavom x_E . Hlađenjem otopine sastava x_E na temperaturi T_E dolazi do istovremenog izdvajanja kristala A i B u heterogenoj smjesi. Sistem je tada trofazan, jer se u ravnoteži nalaze A, B i L. Eutektički sastav je sastav s najnižim talištem u danom sistemu /1,5/.



Slika 6.4.3. Jednostavan eutektički sistem /5/



Slika 6.4.4. Krivulja hlađenja/5/

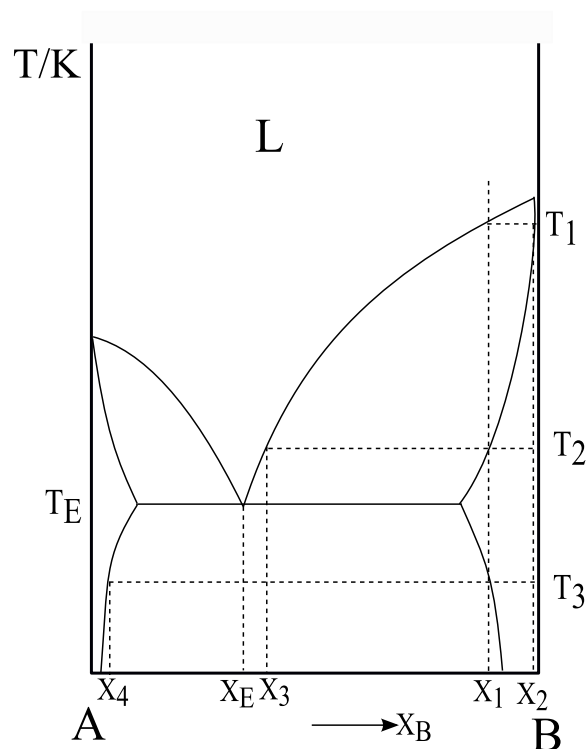
Kod eutektičke temperature sistem je s obzirom na Gibbsovo pravilo faza nulvarijantan. Kako se sistem promatra kod konstantnog tlaka, broj stupnjeva slobode smanjen je za 1, pa vrijedi $F = K - P + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$.

Linija iznad koje više nema čvrste faze naziva se **likvidus linija**, a ona ispod koje nema više tekuće faze **solidus linija** /1,5/.

Hlađenjem taline x_1 na temperaturi T_1 počinje izdvajanje čiste faze A, otopina se obogaćuje na komponenti B i mijenja se sastav do x_E . Na temperaturi T_E , kad je tekuća faza zasićena s obje komponente, obje faze izdvajaju se zajedno kao eutektička smjesa /5/. Sistem je nulvarijantan. Daljnji pad temperature moguć je tek kad se smanji broj faza i time dobije jedan stupanj slobode. Na temperaturi manjoj od T_E sistem se sastoji od dvije faze: jednu čini primarno i sekundarno izdvojena komponenta A, a drugu komponenta B. Komponenta A se primarno izdvaja do temperature T_E , a sekundarno na temperaturi T_E u eutektičkoj heterogenoj smjesi s komponentom B.

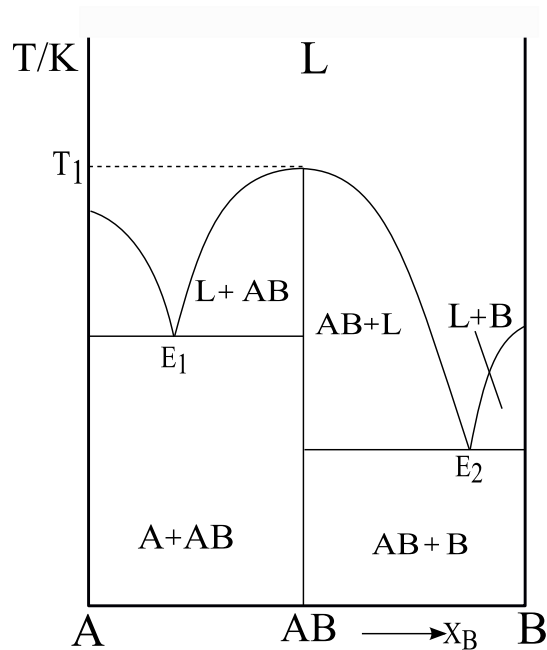
Krivulju hlađenja sastava x_1 prikazuje slika 6.4.4. Na apscisi je nanešeno vrijeme t , a na ordinati temperatura T . Lom krivulje javlja se pri promjeni broja faza, a time i stupnjeva slobode. Kod T_E (označeno crvenom linijom na slici 6.4.4.) došlo je do temperaturnog zastoja, čija dužina je proporcionalna količini eutektičke smjese u sistemu. Najduži zastoj odgovara eutektičkoj smjesi, što prema **Tammannu** omogućava određivanje eutektičkog sastava /5/.

Slika 6.4.5. prikazuje dijagram stanja koji odgovara **sistemu s djelomičnom topljivosti u čvrstoj fazi** /1,5/. Hlađenjem otopine sastava x_1 na temperaturi T_1 dolazi do izdvajanja čvrste otopine β sastava x_2 . Pri daljnjem hlađenju sastav čvrste otopine β mijenja se od x_2 do x_1 , a otopine od x_1 do x_3 . Na temperaturi T_2 otopina je potpuno iskristalizirala i sistem ostaje jednofazan sve do temperature T_3 , kad počinje izdvajanje faze α , sastava x_4 /5/.



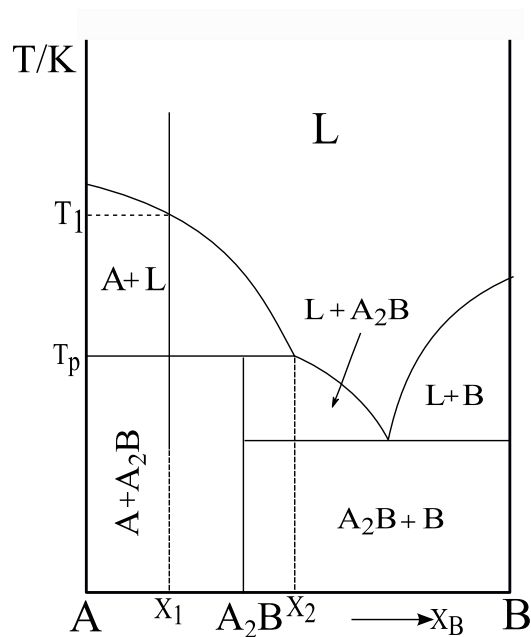
Slika 6.4.5. Dijagram stanja koji odgovara sistemu s djelomičnom topljivosti u čvrstoj fazi /5/

Sistem u kojem postoji mogućnost nastanka spoja između komponente A i B prikazuje slika 6.4.6. Dijagram se može tretirati kao dva spojena jednostavna eutektička dijagrama. Ako se zagrijava čvrsti spoj AB, tada na temperaturi T_1 dolazi do istovremenog taljenja i raspadanja spoja. To je **kongruentno taljenje** /1,5/.



Slika 6.4.6. Sistem s kongruentnom točkom taljenja /5/

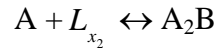
Slika 6.4.7. prikazuje **sistem s inkongruentnom točkom taljenja**. Temperatura raspada spoja ovdje nije identična s temperaturom taljenja. Hlađenjem taline sastava x_1 na temperaturi T_1 počinje izdvajanje čvrste tvari A /1,5/.



Slika 6.4.7. Sistem s inkongruentnom točkom taljenja /5/

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

Pritom se sastav taline mijenja od x_1 do x_2 . Na temperaturi T_p dolazi do **peritektičke reakcije**, reakcije između dvije čvrste i jedne tekuće faze /1,5/:



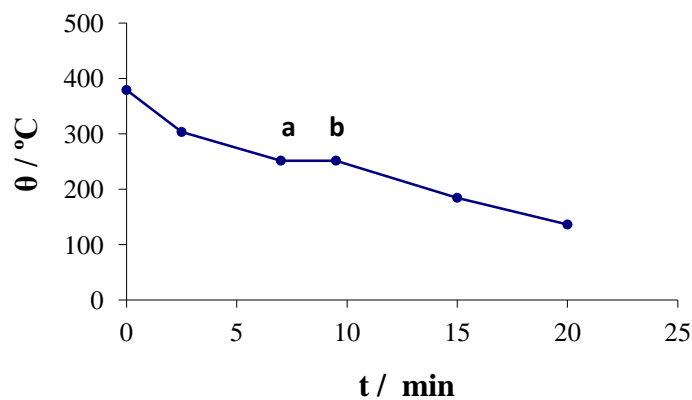
gdje su: A i A_2B - čvrste faze,

L_{x_2} - tekuća faza sastava x_2 .

Ovdje su u ravnoteži tri faze, sistem je nulvarijantan, te dolazi do temperaturnog zastoja.

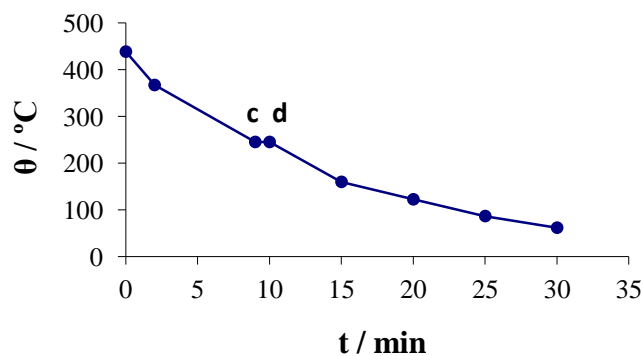
Primjer: konstruiranje faznog dijagrama sistema Zn-Cd na osnovu krivulja hlađenja legure Zn-Cd različitih sastava (slika 6.4.8.) /24/.

10% Zn + 90% Cd



a)

85% Zn + 15% Cd



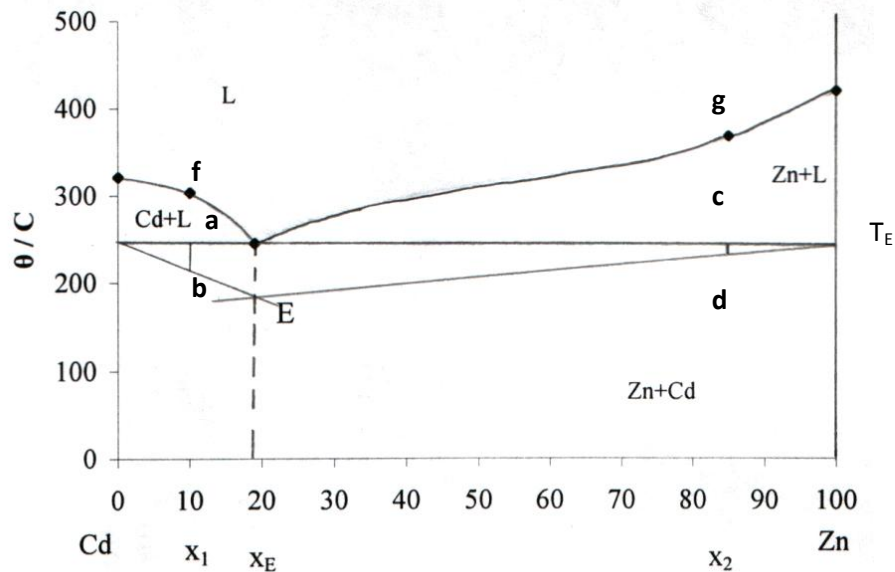
b)

Slika 6.4.8. Krivulja hlađenja za sistem: a) 10 % Zn + 90 % Cd,
b) 85 % Zn + 15 % Cd /24/

Pomoću nacrtanih krivulja hlađenja (na milimetarskom papiru) konstruirati se fazni dijagram Zn-Cd na slijedeći način (slika 6.4.9.). U koordinatni sustav ucrtati se eutektička temperatura prema temperaturi zastoja (a-b; c-d) na krivuljama hlađenja. Lijevo na ordinatu se naznači

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

temperatura taljenja Cd \rightarrow 321 °C, a na desnu ordinatu temperatura taljenja Zn \rightarrow 419 °C. Kod određenih sastava nacrtaju se dužine temperaturnih zastoja a-b i c-d (dužine se izmjere ravnalom na krivuljama hlađenja). Prema krivuljama hlađenja sastav x_1 bio je zadan kao 10 % Zn i 90 % Cd. Njegova dužina temperaturnog zastoja na slici krivulje hlađenja iznosila je 5 mm. Sastav x_2 bio je zadan kao 85 % Zn i 15 % Cd. Njegova dužina temperaturnog zastoja na slici krivulje hlađenja iznosila je 2 mm. Presjecište linija povučenih kroz točke b i d daje točan eutektički sastav x_E koji se očita na apscisi. Likvidus linija dobije se spajanjem temperaturi taljenja čistih komponenata preko točki f i g. Točke f i g označavaju temperature kod kojih dolazi do prvog loma krivulja hlađenja dviju zadanih legura.



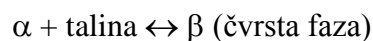
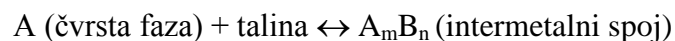
Slika 6.4.9. Dijagram stanja sistema Zn-Cd konstruiran na osnovi krivulja hlađenja legura zadanih sastava /24/

Na osnovi svega navedenog važno je definirati i razlikovati sljedeće pojmove /1,5,30/ :

Eutektik - kad iz jedne tekuće faze nastaju dvije čvrste faze: $T \leftrightarrow \alpha + \beta$

Eutektoid - kad se jedna čvrsta faza raspada na dvije čvrste faze: $\gamma \leftrightarrow \alpha + \beta$

Peritektik - kad iz jedne tekuće i jedne čvrste faze nastaje jedna čvrsta faza:



Peritektoid - kad iz dvije čvrste faze nastaje jedna čvrsta faza: $\alpha + \beta \leftrightarrow \gamma$

6.5. Trokomponentni sistemi

Ako se promatra trokomponentni sistem kod kojeg su dvije komponente međusobno netopljive, tada je raspodjela treće komponente između prve dvije određena zakonom raspodjele /1,5,6/:

$$K = \frac{(a_3^I)^\gamma}{a_3^{II}} \quad (6.5.1.)$$

gdje je: K - konstanta raspodjele,

a_3^I i a_3^{II} - aktiviteti treće komponente u prvoj i drugoj fazi,

M_3^I i M_3^{II} - srednje molne mase treće komponente u prvoj i drugoj fazi,

γ - konstanta definirana kao:

$$\gamma = \frac{M_3^I}{M_3^{II}} \quad (6.5.2.)$$

Kod većih razrjeđenja, kad $c \rightarrow 0$, $a \rightarrow c$ i kad je $\gamma = 1$, $M_3^I = M_3^{II}$, jednadžba za konstantu raspodjele pojednostavljuje se u **NERNSTOV ZAKON RASPODJELE** /1,5,6/:

$$K_c = \frac{c_3^I}{c_3^{II}} \quad (6.5.3.)$$

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 /5,6,9/. Na tome se zasniva 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 /5,6,9/:

$$m_n = m_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + V_1 K_c} \right)^n \quad (6.5.4.)$$

gdje je : m_0 - početna masa tvari koja se ekstrahira iz volumena V_0 ,

m_n - masa tvari koja ostaje neekstrahirana nakon n ekstrakcija,

V_1 - volumen nakon ekstrakcije,

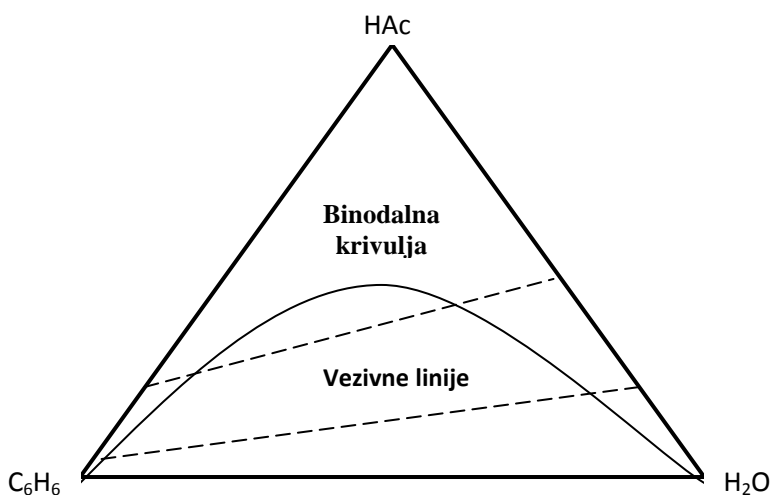
K_c - konstanta raspodjele pisana kao odnos koncentracija otopine kojom se ekstrahira i one iz koje se ekstrahira.

Binodalna krivulja ili krivulja topljivosti je granična linija pri kojoj se događa ravnoteža dvofaznog i jednofaznog sistema u trokomponentnom sistemu, slika 6.5.1. /1,12,24/. Npr. za

trokomponentni sistem C_6H_6 -HAc- H_2O , benzen i voda se kao anorganska i organska tekućina ne miješaju, ali se miješaju kod određene koncentracije HAc. Zato kad se doda određena količina HAc titracijom iz birete, otopina će se razbistriti, što znači da su C_6H_6 i H_2O postali topljivi jedan u drugome. Npr. ulje i voda u domaćinstvu-ulje pliva na vodi zato što je lakše i jer voda ima najveću površinsku napetost, zatim postupak flotacije, gdje se usitnjena ruda stavlja u kupku s vodom pri čemu se dodaju površinski aktivne tvari, zbog čega se ruda diže na površinu i može se odvojiti.

U trokomponentnom sistemu iznad binodalne krivulje nalaze se sve tri komponente, ali u fazi L jer su se pomiješale, a ispod binodalne krivulje su dvije faze $L_1 + L_2$. Samo kad je omjer koncentracija jednak, krivulja se pokorava Nernstovom zakonu raspodjele /1,12/.

Osim binodalne krivulje u trokomponentnom sistemu se određuju i **vezivne linije** koje leže u području ispod binodalne krivulje, a povezuju njena dva nasuprotna dijela. Vezivne linije određuju se povezivanjem udjela npr. acetatne kiseline u benzenskom i vodenom sloju na binodalnoj krivulji /1,12,24/.



Slika 6.5.1. Binodalna krivulja i vezivne linije u trokomponentnom sistemu C_6H_6 - HAc - H_2O /24/

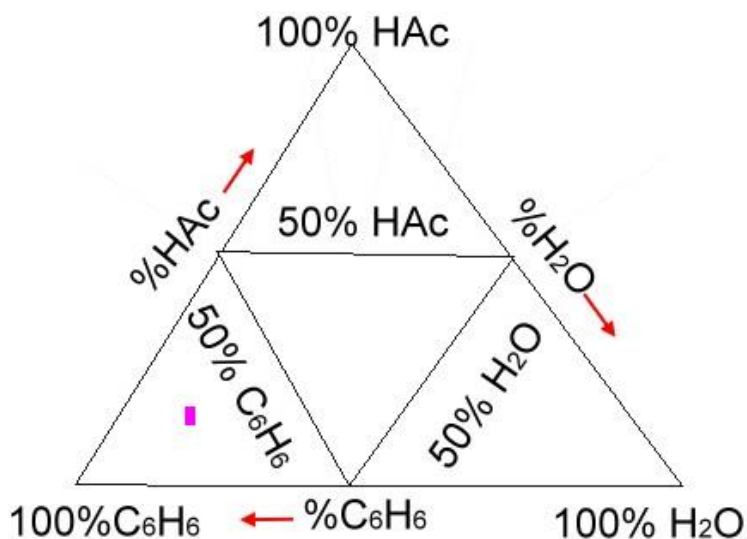
Na slici 6.5.1 vrhovi istostraničnog trokuta predstavljaju čiste komponente (100 %). Točke koje leže na stranicama trokuta jedinične dužine odgovaraju binarnim smjesama i označavaju masene ili molarne razlomke odnosnih komponenata u toj smjesi. Svaka točka unutar trokuta odgovara jednom trokomponentnom sistemu i određuje masene razlomke (molarne razlomke) svih triju komponenata /24/.

Binodalna krivulja određuje se ucrtavanjem molarnog udjela (x) sve tri komponente u trokutasti dijagram. Molarni udjeli x_i komponente i računaju se prema jednadžbi /24/:

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{m_i / M_i}{n} = \frac{V_i \rho_i / M_i}{n_{HAc} + n_{H_2O} + n_B} \quad (6.5.5.)$$

gdje je: m - masa,
 M - molna masa,
 V - volumen,
 ρ - gustoća,
 n - broj molova.

Primjer pronalaženja određenog sastava trokomponentnog sistema $C_6H_6 - HAc - H_2O$ prikazan je na slici 6.5.2.

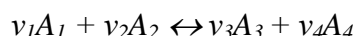


Slika 6.5.2. Primjer pronalaženja određenog sastava trokomponentnog sistema $C_6H_6 - HAc - H_2O$ (točka sastava 75 % C_6H_6 + 10 % H_2O + 15 % HAc (■))

7. KEMIJSKA RAVNOTEŽA

Sistem se nalazi u stanju ravnoteže ako u njemu ne dolazi do spontane pretvorbe tvari ili izmjene energije /1,12/. Kemijske ravnoteže su ravnoteže u sistemima u kojima može doći do kemijskih procesa između tvari koje reagiraju. Prema tome, promatramo li ravnotežu u jednoj fazi ili sistemu koji obuhvaća više faza, razlikujemo homogene i heterogene ravnoteže /12/. Ukoliko promatramo heterogene ravnoteže samo s gledišta broja faza i komponenata, tada govorimo o faznim ravnotežama. Preduvjet za stvaranje kemijske ravnoteže je mogućnost odvijanja reakcije u oba međusobno suprotna smjera, tj. mogućnost postizanja reverzibilnosti. Stanje ravnoteže pritom je karakterizirano time što obje suprotne reakcije postižu istu brzinu i uslijed toga se rezultatne količine komponenata koje sudjeluju u reakciji više ne mijenjaju. Ravnoteže te vrste označavaju se kao dinamičke ravnoteže /12/. Pritom treba ukazati na činjenicu da se u mnogim reakcijama ravnoteža uspostavlja vrlo sporo pa im je potreban katalizator da postignu stanje svoje ravnoteže.

Stanje ravnoteže za neku općenitu kemijsku reakciju može se prikazati jednačbom /6/:



koja je termodinamički definirana s konstantom ravnoteže /5,6/:

$$K_a = \frac{a_{A_3}^{v_3} \cdot a_{A_4}^{v_4}}{a_{A_1}^{v_1} \cdot a_{A_2}^{v_2}} = \prod_k a_{A_i}^{v_i} \quad (7.1.)$$

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

gdje je: K_a - termodinamička konstanta ravnoteže izražena pomoću aktiviteta odgovarajućih tvari u stanju ravnoteže,

a_{A_i} - aktivitet tvari A_i ,

ν_i - stehiometrijski faktor.

Predznak stehiometrijskog faktora pozitivan je za one tvari koje nastaju reakcijom, tj. produkte, a negativan za tvari koje reakcijom nestaju, tj. reaktante.

Konstanta ravnoteže može se, osim aktivitetom, izraziti i na drugi način /5,6/:

a) pomoću molarnih udjela:
$$K_x = \frac{x_{A_3}^{\nu_3} \times x_{A_4}^{\nu_4}}{x_{A_1}^{\nu_1} \times x_{A_2}^{\nu_2}} = \prod_k x_{A_i}^{\nu_i} \quad (7.2.)$$

b) pomoću broja molova:
$$K_n = \frac{n_{A_3}^{\nu_3} \times n_{A_4}^{\nu_4}}{n_{A_1}^{\nu_1} \times n_{A_2}^{\nu_2}} = \prod_k n_{A_i}^{\nu_i} \quad (7.3.)$$

c) pomoću koeficijenta aktiviteta:
$$K_\gamma = \frac{\gamma_{A_3}^{\nu_3} \times \gamma_{A_4}^{\nu_4}}{\gamma_{A_1}^{\nu_1} \times \gamma_{A_2}^{\nu_2}} = \prod_k \gamma_{A_i}^{\nu_i} \quad (7.4.)$$

d) pomoću koncentracija:
$$K_c = \frac{c_{A_3}^{\nu_3} \times c_{A_4}^{\nu_4}}{c_{A_1}^{\nu_1} \times c_{A_2}^{\nu_2}} = \prod_k c_{A_i}^{\nu_i} \quad (7.5.)$$

e) pomoću parcijalnog tlaka:
$$K_p = \frac{p_{A_3}^{\nu_3} \times p_{A_4}^{\nu_4}}{p_{A_1}^{\nu_1} \times p_{A_2}^{\nu_2}} = \prod_k p_{A_i}^{\nu_i} \quad (7.6.)$$

f) pomoću molalитета:
$$K_{c_m} = \frac{c_{m A_3}^{\nu_3} \times c_{m A_4}^{\nu_4}}{c_{m A_1}^{\nu_1} \times c_{m A_2}^{\nu_2}} = \prod_k c_{m A_i}^{\nu_i} \quad (7.7.)$$

Konstanta ravnoteže mijenja se s temperaturom pa treba uvijek navesti temperaturu na kojoj je bila određena /1,5,6/. Velike vrijednosti konstante ravnoteže ukazuju na to da je ravnoteža pomaknuta prema produktima, dok male vrijednosti konstante ravnoteže pokazuju da reakcija teži u obrnutom smjeru, tj. ravnoteža je pomaknuta prema reaktantima.

Kad je konstanta ravnoteže određena na jednoj temperaturi, a želi se odrediti njena vrijednost na drugoj temperaturi, koristi se VAN'T HOFFOVA REAKCIJSKA IZOBARA ($p = \text{konst.}$), kao što slijedi /1,5,6/:

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (7.8.)$$

Drugim riječima, Van't Hoffova reakcijska izobara daje ovisnost konstante ravnoteže o temperaturi na kojoj se odvija kemijska reakcija.

Način integriranja jednadžbe (7.8.) određen je funkcijom $\Delta H = f(T)$ /1,5,6/:

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

1) ako je $\Delta H = \text{konst.}$, tada neodređeno integriranje daje jednadžbu:

$$\ln K^T = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{konst.} \quad (7.9.)$$

a određeno integriranje je u granicama od T_1 do T_2 :

$$\ln \frac{K^{T_2}}{K^{T_1}} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (7.10.)$$

gdje su: K^{T_1} i K^{T_2} - konstante ravnoteže na temperaturama T_1 i T_2 ,
 ΔH - promjena entalpije koja je konstantna u promatranom intervalu.

2) $\Delta H = f(T)$, ali je $\Delta c_p = \text{konst.}$:

$$\ln K^T = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta c_p}{R} \ln T + \text{konst.} \quad (7.11.)$$

gdje je ΔH^0 integracijska konstanta, hipotetska vrijednost entalpije na temperaturi $T = 0$ K.

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

$$\ln K^T = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta a_0}{R} \ln T + \frac{\Delta a_1}{2R} T + \frac{\Delta a_2}{6R} T^2 + \frac{\Delta a_{-2}}{2R} T^{-2} - \frac{I}{R} \quad (7.12.)$$

gdje je I integracijska konstanta.

Ako se želi izračunati konstanta ravnoteže na osnovu termodinamičkih podataka, bez mjerenja same ravnoteže, tada se računanje svodi na izračunavanje slobodne Gibbsove energije na odgovarajućoj temperaturi, koja je direktno povezana s konstantom ravnoteže sljedećom jednadžbom /5/:

$$\Delta G = -RT \ln K_a^T \quad (7.13.)$$

Ovisnost konstante ravnoteže o tlaku pri konstantnoj temperaturi na kojoj se odvija kemijska reakcija dana je jednadžbom koja se naziva VAN'T HOFFOVA REAKCIJSKA IZOTERMA /1,21,33/:

$$\frac{d \ln K_a}{dp} = \frac{-\Delta V}{RT} \quad (7.14.)$$

Način integriranja jednadžbe (7.14.) sličan je kao kod jednadžbe (7.8.).

Neki posebni slučajevi /21/:

- za razrijeđene otopine: $x_1 \rightarrow 0 \rightarrow a_i = x_i$

$$K_a = \pi a_i^{v_i} = \pi \cdot x_1^{v_i} = K_x \quad (7.15.)$$

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

- za idealne plinove:

$$\text{a) } x_i = \frac{p_i}{p} \rightarrow K_x = \pi \cdot x_i^{v_i} = \pi \left(\frac{p_i}{p} \right)^{v_i} = \underbrace{\pi \cdot p_i^{v_i}}_{K_p} \cdot \underbrace{\pi \cdot p_i^{-v_i}}_{p^{-\Delta v}} \quad \text{što daje sljedeću ovisnost:}$$

$$K_x = K_p \cdot p^{-\Delta v} \quad \text{ili} \quad K_p = K_x \cdot p^{\Delta v} \quad (7.16.)$$

$$\text{b) } x_i = \frac{n_i}{n} \rightarrow K_x = \pi \cdot x_i^{v_i} = \pi \left(\frac{n_i}{n} \right)^{v_i} = \underbrace{\pi \cdot n_i^{v_i}}_{K_n} \cdot \underbrace{\pi \left(\frac{1}{n} \right)^{v_i}}_{\left(\frac{1}{n} \right)^{\Delta v}} \quad \text{što daje sljedeću ovisnost:}$$

$$K_p = K_x \cdot p^{\Delta v} = K_n \cdot n^{-\Delta v} \cdot p^{\Delta v} = K_n \left(\frac{p}{n} \right)^{\Delta v} \quad (7.17.)$$

$$\text{c) za plinove: } pV = nRT \rightarrow p = \frac{nRT}{V} = c \cdot R \cdot T$$

$$K_p = \pi \cdot p_i^{v_i} = \pi (c_i \cdot RT)^{v_i} = \pi \cdot c_i^{v_i} \cdot \pi (RT)^{v_i} = K_c (RT)^{\Delta v} \quad (7.18.)$$

$$\text{- za otopine: } c_m = \frac{n_2}{m_1} = \frac{n_2}{n_1 M_1} = \frac{x_2}{M_1} \Rightarrow x_i = c_{m_i} \cdot M_1$$

$$K_x = \pi \cdot x_i^{v_i} = \pi (c_{m_i} \cdot M_1)^{v_i} = \pi \cdot c_{m_i}^{v_i} \cdot \pi M_1^{v_i} = K_{cm} M_1^{\Delta v} \quad (7.19.)$$

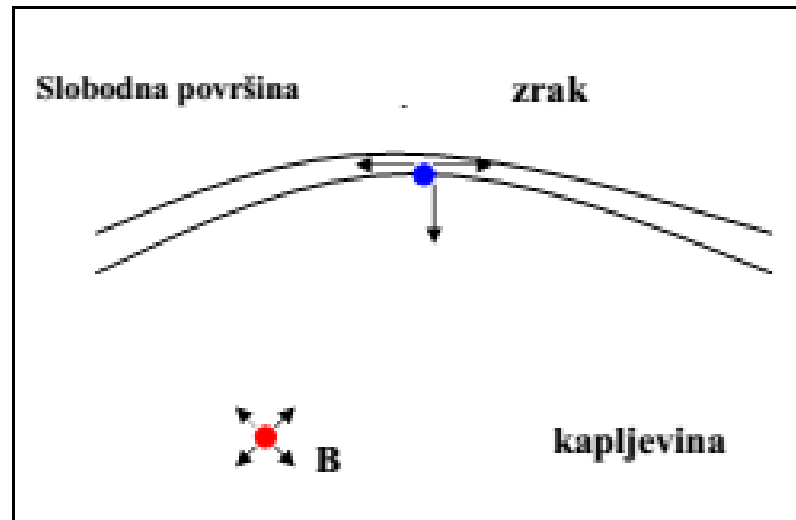
gdje je M_1 molarna masa otapala.

8. RAVNOTEŽA NA GRANICAMA FAZA

8.1. Površinska napetost

Svaka kapljevina se ponaša kao da je omotana elastičnom opnom, tj. teži da poprimi oblik koji daje najmanju površinu, a to je obično oblik kugle, ukoliko nema djelovanja vanjske sile /7,12,15,19,/. Ova težnja objašnjava se različitom veličinom privlačnih sila između molekula kapljevine u unutrašnjosti faze i molekula na faznoj granici. Molekule u unutrašnjosti faze (slika 8.1.1.) podvrgnute su relativno jednoličnom, sa svih strana uravnoteženom djelovanju privlačnih sila. S druge strane, kod molekula u površinskom sloju s jedne strane djeluje sila,

koja se po svojoj veličini znatno razlikuje od sila iz unutrašnjosti faze. Ova razlika u veličini sila može biti vrlo velika npr. kod granice kapljevina-idealni plin, ali tendencija smanjenja površine postoji i kad se djelujuće sile mnogo ne razlikuju, kao npr. kod granice kapljevina-kapljevina /33/.



Slika 8.1.1. Uzrok površinske napetosti /33/

Tendencija smanjenja površine kapljevine naziva se **površinska napetost**, a njen iznos jednak je utrošku energije potrebnoj da se granična površina poveća za jedinicu. Često se površinska napetost σ , izražava i silom koja djeluje protiv povećanja površine /1,7,12,33/. Prema tome, mjerna jedinica površinske napetosti jest Jm^{-2} , odnosno Nm^{-1} :

$$\sigma = \frac{F}{l} \quad (8.1.1.)$$

Ovisno o tipu granične površine razlikuju se površinska napetost i međupovršinska napetost. Pojam površinske napetosti upotrebljava se za pojavu na graničnoj površini kapljevina-plin, dok se pojam međupovršinske napetosti odnosi na efekt koji je karakterističan za kontakt dviju kapljevina ili kapljevine i krute faze /22/. Međupovršinska napetost se termodinamički ne razlikuje od površinske napetosti, a njena numerička vrijednost na kontaktu dviju međusobno zasićenih tekućina najčešće je jednaka razlici njihovih površinskih napetosti. Primjer površinske napetosti na granici faza kapljevito-plinovito je troska-plin kod dobivanja metala.

Površinska napetost opada porastom temperature, pa se mjerenje treba izvoditi kod konstantne temperature.

U tablici 8.1.1. prikazana je zavisnost površinske napetosti vode od temperature i gustoće, a u tablici 8.1.2. su vrijednosti površinske napetosti nekih čistih tvari pri temperaturi od 20°C.

Tablica 8.1.1. Zavisnost površinske napetosti vode od temperature i gustoće /24/

| $T/^{\circ}\text{C}$ | $\sigma \times 10^{-3}/\text{Nm}^{-1}$ | $\rho/\text{g cm}^{-3}$ |
|----------------------|--|-------------------------|
| 16 | 73,34 | 0,99880 |
| 17 | 73,19 | 0,99862 |
| 18 | 73,05 | 0,99843 |
| 19 | 72,90 | 0,99823 |
| 20 | 72,75 | 0,99802 |
| 21 | 72,59 | 0,99780 |
| 22 | 72,44 | 0,99756 |
| 23 | 72,28 | 0,99732 |

Tablica 8.1.2. Vrijednosti površinske napetosti (Nm^{-1}) nekih čistih tvari pri temperaturi od 20°C /7/

| | | | |
|---------------|-------|-------------------|-------|
| izopentan | 13,72 | etiljodid | 29,9 |
| nikalkarbonil | 14,6 | benzol | 28,86 |
| dietiletar | 17,10 | ugljiktetraklorid | 26,66 |
| n - heksan | 18,43 | metilenjodid | 50,76 |
| etilmerkaptan | 21,82 | ugljikdisulfid | 32,33 |
| etilbromid | 24,16 | voda | 72,75 |

Površinska napetost otopina razlikuje se od površinske napetosti čistog otapala. Neke tvari prisutne u otopini u vrlo malim količinama koncentriraju se isključivo u blizini površine te na taj način jako mijenjaju, tj. obično snižavaju površinsku napetost. Takve tvari nazivaju se **površinski aktivne tvari**. Najčešće su to organske tvari čija molekula sadrži jedan jako liofilni, a drugi jako liofobni dio, uslijed čega se ovakve molekule na graničnoj površini pravilno orijentiraju. Tako npr. deterdžent sadrži površinski aktivne tvari koji se nazivaju tenzidi, a djeluju sinergijski s preostalim komponentama i osiguravaju zadovoljavajući učinak u pranju /34/. Tijekom pranja tenzidi se adsorbiraju na površinu, pri čemu mehanizam adsorpcije i jakost interakcija ovisi o ionogenosti i građi tenzida, njihovoj koncentraciji, vrsti i sastavu prljavštine, o naboju površine vlakna uvjetovanim funkcionalnim skupinama, te uvjetima u kupelji (pH, temperatura, dodatak elektrolita). Većina tekstilnih vlakana je negativno nabijena u neutralnim i alkalnim vodenim otopinama. Negativno nabijeni anionski tenzidi se adsorbiraju na tekstilna vlakna i čestice prljavštine, čime povećavaju elektrostatske odbojne interakcije i olakšavaju uklanjanje prljavština s površine vlakna. Istovremeno sprječavaju ponovno taloženje čestica prljavštine iz kupelji na vlakno. Neionski tenzidi također pomažu uklanjanje prljavština i njihovo zadržavanje u kupelji zahvaljujući zaštitnoj hidratnoj ljusci. Suvremene formulacije deterdženata uz anionske i neionske, sadrže i modificirane kationske spojeve koji se u kupelji za pranje vremenski otpuštaju i doprinose mekanom opipu, stupnju dezinfekcije rublja, a da pri tome ne ometaju djelovanje anionskih tenzida.

Osim površinski aktivnih tvari postoji niz spojeva koji otapanjem samo neznatno mijenjaju ili uopće ne utječu na površinsku napetost, a zovu se **površinski inaktivnim tvarima** /19,34/.

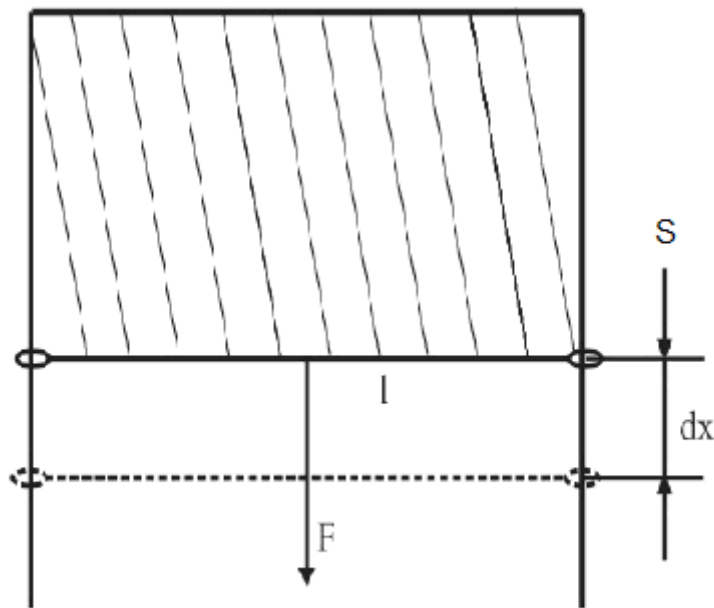
FLOTACIJA je tehnološki proces obogaćivanja ruda na bazi dodavanja površinski aktivnih tvari koje stvaraju filmove (slojeve) s molekulskom četkom. Postupak flotacije započinje

usitnjavanjem rude i miješanjem s vodom uz upuhivanje zraka, te uz dodatak flotacijskih agensa /21,35/:

- a) pjenitelja (sapuni) koji smanjuju površinsku napetost,
- b) skupljača (ditiofosfati) koji vežu čestice minerala formirajući na površini molekulske četke tako da ih ne kvasi voda, već sa zračnim mjehurićima odlaze na površinu, gdje se skupljaju s pjenom, pa se takav koncentrat prerađuje.

Metode za mjerenje površinske napetosti dijele se na **direktne i indirektne** /19,34/. Direktne metode su metoda s okvirom, metoda kapilarne elevacije i metoda težine kapi, a indirektne metode su metoda maksimalnog tlaka mjehura i metoda stalagmometra. Indirektne metode su poredbene metode, jer pomoću njih se prvo odredi površinska napetost vode, a nakon toga površinska napetost zadane otopine.

Metoda s okvirom je direktna metoda mjerenja površinske napetosti koja se izvodi tako da se pomoću žice savijene u oblik pravokutnika obuhvati mala količina tekućine pri čemu se stvori tanka opna (slika 8.1.2.). Jedna stranica pravokutnika je pomična i s njom mijenjamo površinu, a povećanjem ili smanjenjem površine mijenja se i površinska napetost /33,34/.



Slika 8.1.2. Metoda mjerenja površinske napetosti metodom s okvirom /12/

Povećanju površine suprotstavlja se površinska napetost tekućine σ . Pomoću ovog jednostavnog uređaja sa slike 8.1.2. može se mjeriti sila koja kompenzira površinsku napetost /12/:

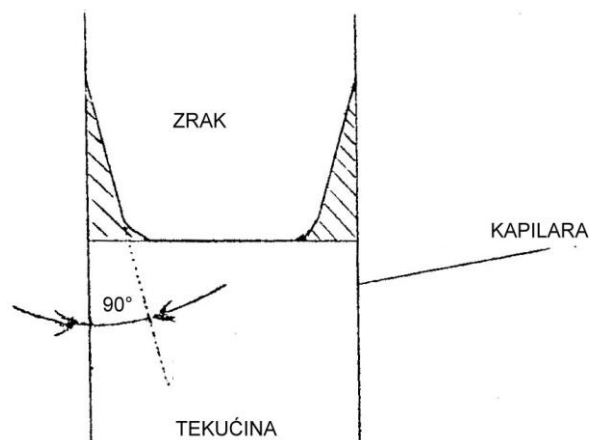
$$F = 2 \cdot l \cdot \sigma \quad (8.1.2.)$$

gdje je l duljina pomične žice.
Pošto opna ima dvije površine, duljina se množi s 2.

Metoda kapilarne elevacije zasniva se na dizanju tekućine u kapilari malog promjera, koja je uronjena u ispitivanu tekućinu. Do podizanja meniskusa u kapilari dolazi, ako tekućina kvasi kapilaru, tj. ako je kontaktni kut θ između kapilare i tekućine manji od 90° (slika 8.1.3.). Meniskus u kapilari se diže sve dok sila koja je uzrok tom efektu (površinska napetost na opsegu kapilare) ne bude uravnotežena gravitacijskom silom, koja djeluje na tekućinu u kapilari /1,19,22/:

$$2r\pi\sigma\cos\theta = mg \quad (8.1.3.)$$

gdje je: r - radijus kapilare,
 σ - napetost površine,
 θ - kut kvašenja,
 m - masa tekućine u kapilari,
 g - gravitacijska konstanta.



Slika 8.1.3. Kontaktni kut u kapilari /19/

Da li će se nivo tekućine u staklenoj kapilari povisiti (u slučaju vode) ili sniziti (u slučaju žive), zavisi od relativne veličine kohezijskih sila između molekula tekućine i adhezijskih sila između tekućine i stijenke kapilare. Te sile određuju kut kvašenja θ , koji predstavlja kut između tekućine i stijenke kapilare. Ako je kut kvašenja manji od 90° , za tekućinu se kaže da kvasi površinu i stvara se konkavan meniskus (voda). Kutu kvašenja od 90° odgovara ravan meniskus, dok pri kutu kvašenja većem od 90° stvara se konveksan meniskus (živa). Pojava uzrokovana konveksnim meniskusom naziva se kapilarna depresija /1,19,22/.

Za vodu i većinu organskih tekućina površina tekućine neposredno uz kapilaru je gotovo paralelna sa stijenkom kapilare, tj. kontaktni kut θ je praktički jednak nuli, odnosno $\cos\theta = 1$. Masa podignute tekućine na visinu h_0 jednaka je /1,19,22/:

$$m = r^2 h_0 \pi \rho \quad (8.1.4.)$$

gdje je: ρ - gustoća tekućine.

Uređenjem se dobije sljedeće /1,19,22/:

$$\sigma = \frac{1}{2} r h_0 g \rho \quad (8.1.5.)$$

U ovaj se izraz umjesto direktno očitane visine meniskusa h_0 uvodi izraz $(h_0 + \frac{r}{3})$, gdje je $r/3$ korekcijski faktor za količinu tekućine koja se nalazi iznad dna meniskusa uz pretpostavku da je meniskus sferičnog oblika /19,22/.

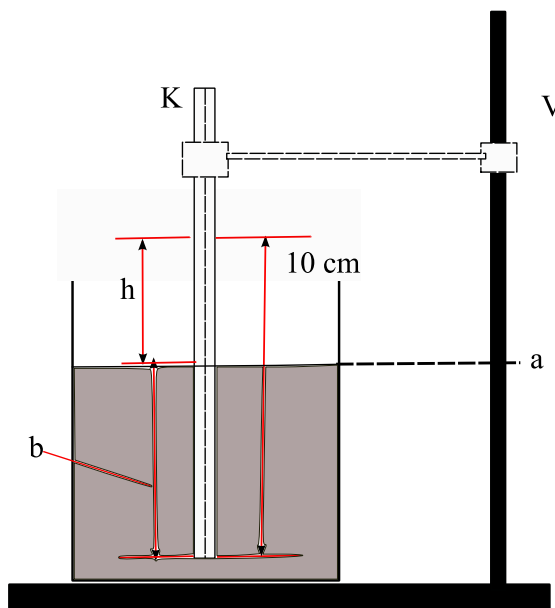
Konačni izraz za izračunavanje površinske napetosti metodom kapilarne elevacije glasi /19,22/:

$$\sigma = \frac{1}{2} r (h_0 + \frac{r}{3}) g \rho \quad (8.1.6.)$$

Aparatura za mjerenje napetosti površine metodom kapilarne elevacije prikazana je na slici 8.1.4. /19,33/. Kapilara (K) je pričvršćena na visinomjeru (V) iznad otopine, koja se nalazi u čaši smještenoj u termostatu. Čista i suha kapilara postavi se iznad prethodno termostatisrane otopine tako da joj vrh bude na razini tekućine. Na visinomjeru se očitava veličina a (cm). Zatim se kapilara pažljivo i polako uranja u otopinu sve dok se meniskus podignute tekućine u kapilari ne ustali na baždarenoj crti (10 cm), te nakon toga na visinomjeru očitava visina b (cm). Visina stupca tekućine h_0 (cm) u kapilari dobije se prema izrazu /19,22/:

$$h_0 = a - (10 - b) \quad (8.1.7.)$$

a napetost površine se dobije uvrštavanjem izmjerenog h_0 u jednadžbu (8.1.5.).



Slika 8.1.4. Aparatura za mjerenje kapilarne elevacije /19/

Metoda težine kapi zasniva se na mjerenju ravnoteže sila u momentu otkidanja kapi s kapilare. U tom je momentu, uz polagano formiranje kapi, gravitacijska sila uravnotežena sa silom površinske napetosti na obodu kapilare /19,22,33/:

$$m \cdot g = 2r\pi\sigma \quad (8.1.8.)$$

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

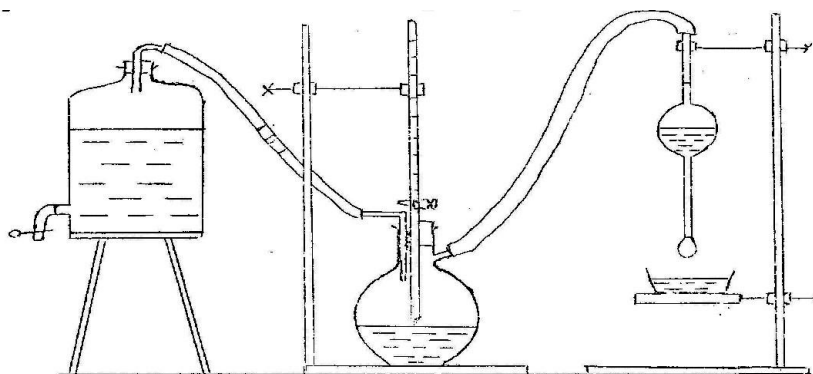
Jednadžba (8.1.8.) vrijedi samo za slučaj idealne kapi. Međutim, budući se stvarno otkine samo dio „idealne“ kapi gornja jednadžba zahtijeva korekciju. Uvođenjem korekcijskog faktora β dobije se sljedeći izraz /19,22/:

$$\sigma = \frac{\beta mg}{2r\pi} \quad (8.1.9.)$$

Faktor β je funkcija polumjera kapilare r i volumena kapi v_k , a određuje se iz ovisnosti $\beta = \frac{r}{v_k^{1/3}}$ te je praktički jednak za sve tekućine jer viskozitet i ostale veličine karakteristične za pojedinu tekućinu ne utječu znatno na mjerenje ovom metodom, ako se kapi formiraju polagano. Površinska napetost na kontaktu dviju tekućina određuje se prema jednadžbi (8.1.9.), ali s time da se vrijednost mase kapi m izrazi kao $v_k\rho$, a za gustoću se uvrštava razlika gustoće obiju faza. Na taj način se dobije konačni izraz koji glasi /19,22/:

$$\sigma = \frac{\beta v_k (\rho_1 - \rho_2) g}{2r\pi} \quad (8.1.10.)$$

Aparatura za mjerenje površinske napetosti metodom težine kapi prikazana je na slici 8.1.5. Postupak mjerenja započinje tako da se kapilara svojim brušenim dijelom uroni u ispitivanu tekućinu, nakon čega se ispuštanjem vode iz velike boce u sistemu postigne vakuum, odnosno nasiše ispitivana tekućina u kapilaru. Čaša s preostalom tekućinom se ukloni, kapilara obriše, a ispod nje se stavi tarirana posudica za vaganje. Otvaranjem hvataljke na bireti pusti se da voda sporo kaplje u bocu sisaljku. Zbog smanjenja volumena u sistemu, na kapilari se vrlo polako formiraju i otkapavaju kapi u posudicu za vaganje, a vaganjem se odredi masa 10-20 kapi i izračuna masa jedne kapi. Volumen jedne kapi dobije se uz pomoć gustoće ispitivane otopine očitane iz tablica, nakon čega se iz dijagrama $\beta = f\left(\frac{r}{v_k^{1/3}}\right)$ odredi korekcijski faktor β i izračuna površinska napetost σ /19/.

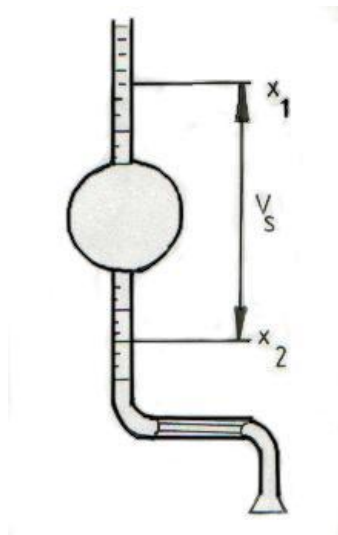


Slika 8.1.5. Aparatura za mjerenje težine kapi /19/

Metoda stalagmometra također se zasniva na mjerenju veličine kapi koja se otkida s kapilare. Međutim, ova metoda je poredbena (indirektna) metoda, jer se njome površinska napetost nepoznate tekućine odredi pomoću tekućine poznate površinske napetosti (obično vode). Na taj način se izbjegava pogreška do koje dolazi uslijed otkidanja kapi prije postizanja

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

ravnoteže. Stalagmometar je pipeta određenog volumena (slika 8.1.6.) iz koje tekućina istječe kroz kapilaru /19,22,24,33/. Prilikom istjecanja otopine, broje se kapi koje se nalaze u određenom volumenu stalagmometra V_s između dviju krajnjih oznaka x_1 i x_2 . Budući volumen stalagmometra ne sadrži cijeli broj kapi, prilikom otkidanja posljednje kapi treba zabilježiti na kojem se podjeljku ispod donje oznake x_2 nivo otopine zaustavio i izvršiti korekciju, tj. umanjiti ukupan broj kapi za taj udio.



Slika 8.1.6. Stalagmometar /19,22,23/

U svrhu korekcije kapi, potrebno je također odrediti koliki broj podjeljaka na stalagmometru odgovara jednoj kapi ispitivane otopine. To se obavlja ispuštanjem samo jedne kapi i očitavanjem pripadajućeg broja podjeljaka. Postupak se obavi za stalagmometar ispunjen prvo destiliranom vodom, a zatim za sve zadane otopine.

Stvarni konačni broj kapi računa se prema izrazu /19,22,24/:

$$b = b_0 - \frac{x}{n} \quad (8.1.11.)$$

gdje je: b_0 - eksperimentom određen cijeli broj kapi,
 x - broj podjeljaka ispod donje oznake,
 n - broj podjeljaka koji zauzima jedna kap.

Napetost površine ispitivane otopine, računa se prema sljedećoj jednadžbi /19,22,24/:

$$\sigma_x = \sigma_v \cdot \frac{\rho_x}{\rho_v} \cdot \frac{b_v}{b_x} \quad (8.1.12.)$$

gdje su: b_v i b_x - broj kapi za destiliranu vodu i ispitivanu otopinu,
 σ_v i σ_x - površinska napetost vode i ispitivane otopine, koje zavise od temperature ϑ i gustoće ρ ,
 ρ_x - gustoća ispitivane otopine.

Broj kapi obrnuto je proporcionalan površinskoj napetosti, pa što je on veći, to je površinska napetost manja.

Metoda maksimalnog tlaka mjehura ima značajnu prednost nad metodom kapilarne elevacije /15,19,22,24/. Kod kapilarne elevacije nečistoće se skupljaju na površini i uzrokuju ozbiljne greške, dok kod metode maksimalnog tlaka mjehura svaki mjehur stvara svježju površinu. Druga prednost je u tome što je izmjereni maksimalni tlak neovisan od kuta dodira između tekućine i cijevi. Metoda maksimalnog tlaka mjehura vezuje se uz ime G. Jaegera koji je ovu metodu koristio za uspoređivanje površinskih napetosti /15/.

Da bi se napravio mjehur na kraju cijevi unutrašnjog polumjera r , koja je uronjena u tekućinu do dubine x , potrebno je primijeniti tlak p , dan sumom /15/:

$$p = x \cdot g \cdot \rho + 2 \cdot \sigma / b \quad (8.1.13.)$$

gdje prvi član sume označava veličinu tlaka koji je potreban da se svlada hidrostatski tlak tekućine, a drugi izraz predstavlja višak tlaka na konkavnoj strani površine mjehura polumjera b . Ako je unutrašnji promjer cijevi mali, tada mjehur ima oblik polulopte i lako se može vidjeti da porastom njegove veličine, polumjer b opada sve dok mjehur ne postane poluloptast, tj. kad je $b = r$. Tada tlak mora biti maksimalan pa je /15/:

$$p_{max} = p = x \cdot g \cdot \rho + 2 \cdot \sigma / r \quad (8.1.14.)$$

U stvarnoj praksi tlak zraka održava se na vrhu cijevi i mjehur postaje nestabilan i otkida se čim se prvi put prijeđe maksimalan tlak dan jednadžbom (8.1.14.). Mjerenjem ovog tlaka podesivim manometrom može se izračunati površinska napetost tekućine budući da se x i r mogu lako odrediti.

Maksimalni tlak mjehura određuje se na aparaturi prikazanoj na slici 8.1.7. /19,22,24/. Posuda A napuni se destiliranom vodom do oznake x , a kapilara K podesi tako da dodiruje površinu kapljevine. Otvaranjem ventila P i V na posudi B koja je ispunjena vodom, stvara se pri istjecanju vode podtlak u cijelom sistemu, a zbog djelovanja atmosferskog tlaka na dijelu kapilare što dodiruje otopinu nastaju mjehurići. Maksimalni tlak unutar mjehura zavisi od površinske napetosti ispitivane otopine i očitava se na manometru M, kad se mjehuri otkidaju s kapilare ujednačenom brzinom. Tlak se određuje zavisno od nivoa kapljevine u manometru kao suma podjeljaka na milimetarskom papiru iznad i ispod nultog položaja. Nulti položaj se određuje tako da se nula milimetarskog papira izjednači s ravninom nivoa kapljevine u manometru, kad je u sistemu destilirana voda, te ostaje takvim tijekom svih mjerenja. Također je važno da se tijekom svih mjerenja ne zatvara ventil V. Nakon određivanja tlaka za vodu, zatvori se ventil P, a voda se ispusti preko ventila C. Posuda A ispuni se ispitivanom otopinom, a mjerenje se obavi na isti način i odredi tlak ispitivane otopine.

Napetost površine računa se prema sljedećoj jednadžbi /19,22,24/:

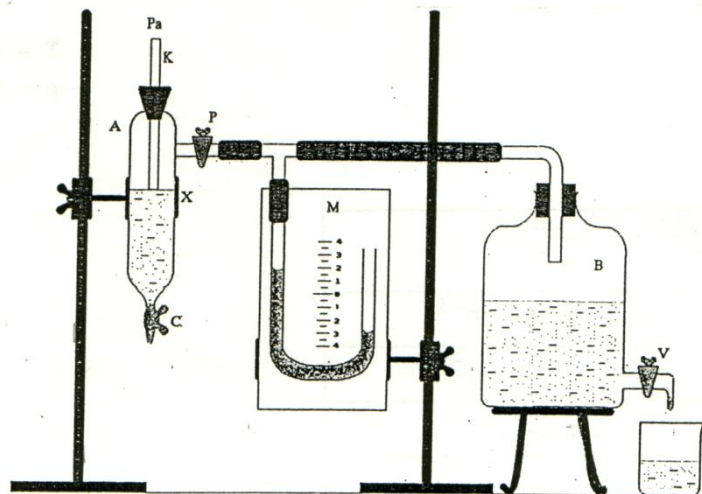
$$\sigma_x / Nm^{-1} = \sigma_v \left(\frac{p_x}{p_v} \right)_{max} \quad (8.1.15.)$$

gdje je: p_v - maksimalni tlak mjehura vode,

p_x - maksimalni tlak mjehura zadane otopine,

σ_x - površinska napetost zadane otopine,

σ_v - površinska napetost vode koja zavisi od temperature i gustoće /36/.



Slika 8.1.7. Aparatura za mjerenje površinske napetosti metodom maksimalnog tlaka mjehura /19,24/

Dosad smo govorili samo o određivanju površinske napetosti kapljevine, a što je s površinskom napetosti talina? Poznavanje fizikalnih svojstava talina je vrlo važno kod metalurških procesa. Riječ „talina“ odnosi se na rastaljene materijale poput metala, soli, troske itd. /37/. Produktivnost i učinkovitost mnogih visokotemperaturnih primjena zasnivaju se na točnom poznavanju površinske napetosti, viskoznosti i gustoće talina. Površinska napetost je važno svojstvo kod proučavanja atomizacije i granulacije u praškastoj metalurgiji, jer je učinkovitost ovih procesa direktno povezana s površinskom napetosti talina /38/. Marangoni efekt se intenzivno proučava u literaturi, a opisuje konvekciju unešenu unutar tekućine kao posljedicu gradijenta površinske napetosti /37/. Marangoni efekt također igra važnu ulogu pri koroziji vatrostalnih materijala na graničnim površinama troska-plin i troska-metal. Brzina apsorpcije dušika u željezu pri proizvodnji čelika također ovisi o ovoj pojavi /39/. U cilju vođenja metalurških procesa kompletna baza poznavanja ovih svojstava treba biti dostupna. Mnoge tehnike korištene pri određivanju fizikalnih svojstava niske temperature tekućina (voda, organske tekućine) nisu primjenjive za određivanje kod talina, zbog mnogobrojnih faktora. Odabir materijala za visoke temperature, kontrola temperature, nadzor i ostalo, ograničavaju metode određivanja površinske napetosti talina. Pri određivanju površinske napetosti kontaminacija drastično utječe na površinsku napetost rastaljenih metala. Nakupljanje oksida također utječe na površinsku napetost u prisustvu vrlo niskih koncentracija kisika. Da bi se još dalje zakomplicirale stvari, metode za određivanje površinske napetosti talina su pretežito statičke, koje omogućavaju kontaminantima da se nakupljaju. Shimizu i ostali su istraživali površinsku napetost rijetkih elemenata (Y, Gd, Nd i La) koji sadrže talinu s 45.2%MgO–54.8%SiO₂ i zaključili da se ona linearno smanjuje s čvrstoćom kationskog polja rijetkih elemenata valencije +3. Iz svih gore navedenih razloga predloženi su različiti modeli za predviđanje površinske napetosti talina i troski /40/. Za trosku s kompliciranim interakcijama Tanaka i ostali su primijenili model uzimajući u obzir radijuse aniona i kationa oksidnih komponenata kao parametre modela za određivanje površinske napetosti /34/. Između svih postojećih modela za određivanje površinske napetosti talina Cheng-Chuan Wu i ostali su predložili model koji se zasniva na Buthlerovoj jednadžbi /40/.

U tablici 8.1.3. navedene su vrijednosti površinske napetosti nekih talina i otopljenih soli /7/.

Tablica 8.1.3. Površinska napetost nekih talina i otopljenih soli /7/

| Talina | T/°C | σ/Nm^{-1} | Otopljena sol | T/°C | σ/Nm^{-1} |
|--------|------|-------------------------|---------------|------|-------------------------|
| Ag | 970 | 800 | AgCl | 452 | 125,5 |
| Au | 1070 | 1000 | NaF | 1010 | 200 |
| Cu | 1130 | 1100 | NaCl | 1000 | 98 |
| Hg | 0 | 470 | NaBr | 1000 | 88 |

8.2. Adsorpcija

Pri istraživanju heterogenih ravnoteža s gledišta Gibbsova zakona, svaka faza se promatra kao potpuno homogena tvar koja u svim svojim dijelovima ima isti sastav /12/. Međutim, u stvarnosti se na granici dviju faza stvara prijelazno područje, tzv. granično područje faza, u kojem sastav nije identičan sastavu unutrašnjosti promatranih faza. To područje nastaje pod utjecajem sila na graničnim površinama, koje se dodiruju, a njegova debljina ne prelazi red veličine dimenzije molekula. Ukoliko se međufazna površina uslijed djelovanja sila obogati nekom tvari, iznad koncentracije koju ta tvar ima unutar te faze, tada akumuliranje te tvari na graničnoj površini obiju faza nazivamo adsorpcijom. Drugim riječima, **adsorpcija** je sposobnost da adsorbensi (neke čvrste tvari) mogu na svojoj površini vezati (tj. adsorbirati) molekule plina ili molekule iz otopine /1,12,19/. Pritom, treba razlikovati pojam adsorpcije, jer je **apsorpcija** sposobnost vezanja molekula po volumenu, tj. mogućnost „upijanja“, npr. apsorbirana svjetlost. Izraz se najčešće upotrebljava kod čvrstih tvari budući se odnosi na više ili manje ujednačeno prodiranje.

Adsorbensi su čvrste tvari koje imaju sposobnost vezanja molekule plina ili molekule iz otopine na svojoj površini /1,19,33/. Adsorpcija je osobito izražena kod poroznih i fino razdijeljenih tvari, tj. kod tvari čija je aktivna specifična površina puno veća od geometrijske površine po jedinici mase. Aktivna površina takvih tvari kreće se reda veličine $10\text{-}1000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Najčešće upotrebljavani adsorbensi su: aktivni ugljen (drveni i koštani), silikagel, zeoliti, Al_2O_3 i dr. Važna karakteristika pojedinih adsorbensa je njihovo selektivno djelovanje, što se koristi za razdvajanje pojedinih komponenata iz smjese tvari. Kada govorimo o adsorpciji treba razlikovati i pojam adsorbat, a to je tvar koja se adsorbira.

Pojava adsorpcije posljedica je djelovanja privlačnih sila između čvrste površine i molekula u otopini (plinu), a to se očituje pojavom toplinskih efekata za vrijeme procesa. Zbog različitih privlačnih sila postoje i različiti tipovi adsorpcijskih pojava /1,19,33/. Tako je **kemisorpcija** vrsta adsorpcije, kod koje se molekule iz otopine vežu na površinu kemijskim kovalentnim vezama. Ovakva adsorpcija karakterizirana je relativno sporim postizanjem adsorpcijske ravnoteže, ali i velikim toplinskim efektom (oko 100 kcal mol^{-1}). Kod **ionske adsorpcije** molekule se vežu elektrostatskim silama pa toplinski efekti nisu toliko izraženi kao kod kemisorpcije. Kada se radi o djelovanju nespecifičnih Van der Waalsovih sila, onda govorimo o **fizikalnoj adsorpcije**. Kod nje je brzina postizanja adsorpcijske ravnoteže vrlo velika, dok je energetska efekat mali (do 10 kcal mol^{-1}).

Količina adsorbirane tvari na čvrstoj površini ovisi o mnogo faktora, a to su: specifična svojstva površine adsorbensa, koncentracija otopine (tlak plina), koncentracija adsorbensa, temperatura i pH vrijednost. Količina adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

(kapacitet adsorpcije) obično se prikazuje kao grafička ovisnost o koncentraciji otopine i naziva se **adsorpcijska izoterma**. Najpoznatije adsorpcijske izoterme nazvane su po njihovim autorima pa tako postoji Freundlichova, Langmuirova, B. E. T. (Brunauer, Emmet i Teller), Gibbsova itd. /1,7,12,15,33/.

Langmuirova razmatranja odnose se na kemijsku adsorpciju pri kojoj adsorbirani plin stvara na površini krute faze monomolekularni sloj /12/. Langmuir je pretpostavio da je ukupna površina podijeljena na elementarne plohe koje su potpuno ravnopravne i od kojih svaka može vezati najviše jednu molekulu plina. Povišenjem tlaka plina te se elementarne plohe postepeno zaposjedaju, dok se ne postigne zasićenje cjelokupne površine. Pri daljnjem povišenju tlaka broj adsorbiranih molekula više ne raste, jer su adsorpcijske sile već potpuno zasićene. Nadalje se pretpostavlja da između adsorbiranih molekula nema uzajamnog djelovanja.

Uvjet za adsorpcijsku ravnotežu plina Langmuir je izveo iz monomolekularnih kinetičkih predodžbi. Kad na površini ne bi bilo adsorpcijskih sila, tada bi se svaka molekula koja udari na površinu adsorbensa odmah odbila. Naime, adsorpcijske sile zadržavaju neko vrijeme dio molekula koje udaraju na površinu te se na konstantnoj temperaturi i pri određenom tlaku uspostavlja dinamička ravnoteža u kojoj je broj molekula zadržanih u jedinici vremena uslijed adsorpcije jednak broju molekula koje se u istom vremenu oslobađaju iz adsorbiranog stanja. Označimo li udio površine koji je u toj ravnoteži zaposjednut adsorbiranim molekulama s θ , tada $(1 - \theta)$ znači udio površine koji nije prekriven molekulama. Broj molekula N_a koje se u jedinici vremena adsorbiraju proporcionalan je tlaku p i slobodnom dijelu površine /12,22/:

$$N_a = k \cdot p(1 - \theta) \quad (8.2.1.)$$

Broj molekula koje se u jedinici vremena oslobađaju iz adsorbiranog stanja N_b uvijek je proporcionalan broju adsorbiranih molekula i time zauzetom dijelu površine /12,22/:

$$N_b = k' \cdot \theta \quad (8.2.2.)$$

Pri ravnoteži vrijedi uvjet $N_a = N_b$ iz čega slijedi da je /12/:

$$\theta = \frac{k \cdot p}{k \cdot p + k'} \quad (8.2.3.)$$

Kako je adsorbirana količina a na jedinicu površine ili mase adsorbensa proporcionalna dijelu zauzete površine ($a = k''\theta$), istovremeno vrijedi izraz /12,22/:

$$a = \frac{k_1 p}{1 + k_2 p} \quad (8.2.4.)$$

gdje je: p - tlak,

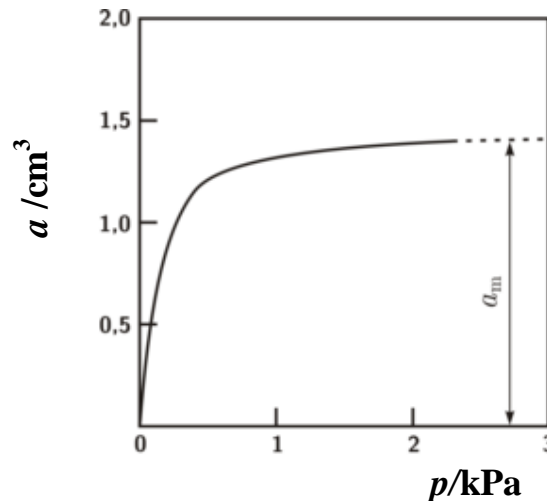
k_1 i k_2 - konstante izvedene iz konstanti k , k' i k'' .

Jednadžba (8.2.4.) naziva se Langmuirova adsorpcijska izoterma, koja je grafički prikazana na slici 8.2.1. /12/. Iz slike 8.2.1. vidljivo je da se zapravo radi o jednadžbi hiperbole koja prolazi kroz ishodište i kojoj je jedna grana paralelna s osi tlaka. Pri dovoljno niskim tlakovima dokle god vrijedi uvjet $k_2 p \ll 1$, adsorbirana količina plina a proporcionalna je tlaku. Pri višim

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

tlakovima, ako je $k_2 p \gg 1$, dolazi do zasićenja površine i adsorbirana količina dostiže maksimalnu vrijednost /12/:

$$a = \frac{k_1}{k_2} \quad (8.2.5.)$$



Slika 8.2.1. Langmuirova adsorpcijska izoterma/12/

Napišemo li Langmuirovu izotermu u obliku /12,22/:

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{k_1} + \frac{k_2}{k_1} p \quad (8.2.6.)$$

možemo je prikazati kao pravac, ako naneseo na ordinatu p/a , a na apscisu tlak p .

Langmuirova adsorpcijska izoterma na srednjim tlakovima prelazi u Freundlichovu adsorpcijsku izotermu /12/:

$$\frac{x}{m} = k_2 - \frac{k_2}{k_1 p} \text{ prelazi u } \frac{x}{m} = k \cdot p^{1/n} \quad (8.2.7.)$$

Osim Langmuirove adsorpcijske izoterme na granici krutina-plin, postoji i Langmuirova izoterma iz otopine, gdje se tlak p zamjenjuje s koncentracijom c , a θ omjerom y/y_m /12/:

$$y = \frac{y_m \cdot c}{K + c} \quad (8.2.8.)$$

gdje je: c - ravnotežna koncentracija adsorbata u otopini,
 y - količina adsorbata koja djelomično pokriva površinu adsorbensa,
 y_m - količina adsorbata potrebna da se cijela površina adsorbensa prekrije monomolekularnim slojem.

Linearno transformirani oblik Langmuirove izoterme izgleda onda ovako /12/:

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

$$\frac{c}{y} = \frac{K}{y_m} + \frac{1}{y_m} \cdot c \quad (8.2.9.)$$

Brunauer-Emmett-Tellerova adsorpcijska izoterma (B.E.T.) dobivena je modifikacijom Langmuirove teorije i to na osnovu pretpostavke da se u nekim slučajevima na površini i nakon stvaranja monomolekularnog sloja mogu adsorbirati daljnje molekule, tj. dolazi do formiranja nekoliko slojeva molekula /1,12,19,22,33/.

B.E.T. jednačba onda glasi /12,22/:

$$V = V_m \cdot \frac{c \cdot p}{(p - p_0) \left[1 + \frac{p}{p_0} (c - 1) \right]} \quad (8.2.10.)$$

Modificiranjem jednačbe (8.2.10.) dobijemo jednačbu pravca /12,22/:

$$\frac{p}{(p_0 - p) \cdot V} = \frac{1}{c \cdot V_m} + \frac{c - 1}{c \cdot V_m} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (8.2.11.)$$

gdje je: p/p_0 - relativni tlak pare,

c - konstanta,

V - ukupni volumen adsorbiranog plina,

V_m - volumen plina koji pokriva površinu s monomolekularnim slojem.

B.E.T. jednačba je prikladna za određivanje površine samo neporoznih ili grubo poroznih tvari, tj. za one tvari kod kojih zakrivljenost površine adsorbensa ne utječe na adsorpciju.

Freundlichova adsorpcijska izoterma najčešće se primjenjuje za objašnjenje procesa adsorpcije iz otopine, a prikazuje ovisnost adsorbirane količine tvari o koncentraciji /12,19,22,24/:

$$a = \alpha \cdot c^{1/n} \quad (8.2.12.)$$

gdje je: $a = x/m$ - količina adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa,

c - ravnotežna koncentracija otopljene tvari,

α i $1/n$ - konstante karakteristične za upotrijebljeni par adsorbens-adsorbat.

Logaritmiranjem Freundlichove adsorpcijske izoterme, dobije se jednačba pravca /12,22,24/:

$$\log \frac{x}{m} = \log \alpha + \frac{1}{n} \log c \quad (8.2.13.)$$

gdje se pomoću metode najmanjih kvadrata mogu odrediti konstante α i $1/n$ iz odsjeka i koeficijenta smjera pravca.

Kao fizikalne sile koje izazivaju adsorpciju na površinama možemo promatrati kapilarne sile, koje se očituju u smanjenju površinske napetosti otapala i povezane su s površinskom aktivnosti otopljenih tvari (površinski aktivne tvari) /12,33/. Na molekule površinski aktivnih tvari djeluju slabije sile nego na molekule otapala. Zbog toga, molekule otopljene tvari se

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

nagomilavaju na površini u nekom suvišku. Uslijed dodira otopine s nekom drugom fazom može doći do povišenja koncentracije otopljene tvari na površini i na graničnoj površini između otopine i plinske faze. Ta granična površina ne može se uzeti kao geometrijska površina koja oštro dijeli dvije faze, već se uzima kao granični sloj konačne debljine, koja se ne može s točnošću utvrditi. Međutim, može se odrediti ukupni suvišak otopljene tvari u tom graničnom sloju u odnosu na količinu iste tvari u unutrašnjosti faze. Taj suvišak se naziva površinskom koncentracijom, a ona označava koliko molova otopljene tvari više sadrži neki granični sloj površine 1 cm^2 i po želji odabrane debljine od sloja istog volumena unutar otopine.

Ravnotežni odnos između površinske napetosti, koncentracije otopine i površinske koncentracije daje Gibbsova adsorpcijska izoterma /12/:

$$\Gamma_2 = \frac{dn_2}{dS} = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad (8.2.14.)$$

gdje je: Γ_2 - površinska koncentracija otopljene tvari,

n_2 - broj molova otopljene tvari u površini S ,

c - koncentracija otopine,

σ - površinska napetost.

Ukoliko otopljena tvar ide u površinski sloj, onda površinska koncentracija raste ili opada, pri čemu razlikujemo dva slučaja /12/:

- ako koncentracija otopine c raste, a površinska koncentracija otopljene tvari Γ_2 opada, onda raste površinska napetost σ ,
- ako koncentracija otopine c raste, onda raste i površinska koncentracija otopljene tvari Γ_2 , jer opada površinska napetost σ .

9. ELEKTROKEMIJSKA RAVNOTEŽA

9.1. Homogena elektrokemijska ravnoteža

Elektrokemijska ravnoteža je ravnoteža u otopinama elektrolita. Bitno je reći da je električna struja oduvijek postojala i da nije izumljena, već otkrivena te da je vrlo važan dio današnjice. Većina stvari i uređaja koje koristimo rade na struju. Međutim, zasluge za otkriće električne struje pridodaju se **Benjaminu Franklinu** za eksperiment sa zmajem u grmljavini /41/. **Tales** iz Mileta (poznat po otkriću Talesovog poučka), 600. g. prije Krista, zapisao je pojavu elektriciteta pri trljanju jantara koji znamo pod imenom statički elektricitet. Mali napredak dogodio se 1600. godine kada je britanski fizičar **William Gilbert** napisao da se tvari mogu naelektrizirati, te je toj pojavi dao ime elektricitet, što je grčka riječ za jantar. Prema tome, njega smatramo ocem modernih istraživanja električne struje. Također je prvi put u povijesti koristio pojmove električna sila, privlačnost i magnetski pol.

Godine 1800. talijanski fizičar **Alessandro Volta** izumio je prvu električnu bateriju – “*Voltin elektrostatički stup*” i uspješno je dokazao da se električna struja može kretati žicama /42/. Primijetio je da katode i anode mogu nastati kemijskim reakcijama, a razlika u električnim

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

potencijalima potaknut će struju da teče. Jedinica za mjerenje električne razlike potencijala volt [V] dobila je ime u čast Alessandru Volti.

Godine 1800. **William Nicholson** and **Anthony Carlisle** koriste elektrolizu za separaciju vode u vodik i kisik /43/.

Godine 1832. **Michael Faraday** počinje s radom na elektrolizi i dolazi do formulacije dva zakona na kojima se zasniva elektroliza:

Prvi Faradayev zakon elektrolize kaže: količine tvari izlučenih elektrolizom proporcionalne su količini protekle struje, što izraženo jednadžbom izgleda ovako /1,12,15,33,43/:

$$m = k \cdot Q = k \cdot I \cdot t \quad (9.1.1.)$$

gdje je: Q - količina elektriciteta,

I - jakost struje,

t - vrijeme.

Drugi Faradayev zakon elektrolize kaže: količine različitih tvari nastalih istom količinom elektriciteta proporcionalne su međusobno svojim kemijskim ekvivalentima /1,12,15,33,43/:

$$m(B) = \frac{Q \cdot M(1/2B)}{F} = \frac{I \cdot t \cdot M(B)}{z \cdot F} \quad (9.1.2.)$$

gdje je: z - naboj iona,

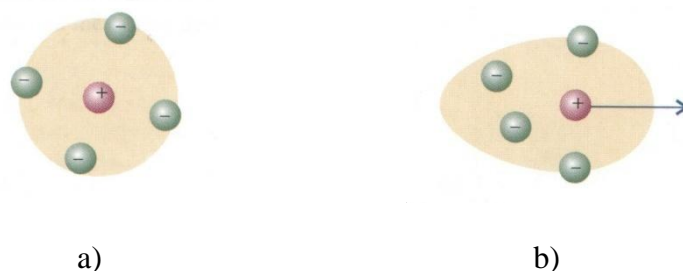
F - Faradayeva konstanta.

Pritom, količina elektriciteta od 96500 C koja dovodi do izdvajanja jednog gram-ekvivalenta (omjer molarne mase tvari i broja elektrona koji se izmjenjuju na elektrodi) bilo kojeg elementa naziva se jedan Faraday /1,12,15,43/.

Godine 1837. Daniell konstruira svoj članak, koji je bio sličan Voltinom, ali se razlikovao po tome što elektrode nisu bile u istom elektrolitu (bakrena u otopini bakrova sulfata, cinkova u otopini cinkova sulfata ili u sulfatnoj kiselini), a elektroliti odijeljeni poroznom membranom. Time je smanjena oksidacija elektroda i produženo trajanje članka. Zato je Daniellov članak bio prvi uporabljivi trajni izvor galvanske struje, pa se u polovini 19. stoljeća primjenjivao za lučnu rasvjetu i električni telegraf /44/.

Godine 1884. Arrhenius počinje raditi na teoriji strukture elektrolita i disocijaciji te 1887. g. utemeljuje teoriju elektrolitske disocijacije (TED).

Godine 1923. Debye i Hückell formiraju **teoriju strukture elektrolita**, koja se zasniva na pretpostavci da su jaki elektroliti u potpunosti disocirani na ione. Pritom se oko pozitivnih čestica (kationa) formiraju negativne čestice (anioni), a oko aniona se formiraju kationi i tako se stvaraju elektronski oblaci (slika 9.1.1.) /1,12,15,22/.



Slika 9.1.1. Simetrični (a) i asimetrični (b) elektronski oblak /22/

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

Ioni su raspodijeljeni sasvim slučajno u elektrolitu, a šanse da bi kation pronašao anion i obrnuto su veće, nego da bi kation pronašao kation ili anion pronašao anion. Pošto je ova teorija elektrostatska teorija, ništa nas ne sprječava da je upotrijebimo za izračunavanje koeficijenta aktiviteta. Tako su Debye i Hückel izveli zakon za izračunavanje srednjeg koeficijenta aktiviteta /22/:

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{Az_+z_-\sqrt{I}}{1+Bd_o\sqrt{I}} \quad (9.1.3.)$$

gdje je: γ_{\pm} - srednji koeficijent aktiviteta,
 z_+ i z_- - valentnost iona (naboj kationa ili aniona),
 I - ionska jakost elektrolita,
 d_o - srednji ionski promjer,
 A, B - konstante.

Pritom se ionska jakost elektrolita računa prema sljedećem izrazu /22/:

$$I = \frac{1}{2} \sum (c_i z_i^2) \quad (9.1.4.)$$

gdje su c i z koncentracija i naboj ionske vrste, a koncentracija se računa pomoću izraza /22/:

$$c_i = c \cdot \nu_i \quad (9.1.5.)$$

Za razrijeđene vodene otopine koncentracije od 10^{-3} - 10^{-5} mol dm^{-3} važi granični Debye-Hückelov (D-H) zakon za koeficijent aktiviteta /1,7,12,15,22/:

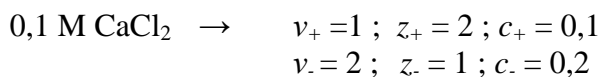
$$\log \gamma_{\pm} = -A \cdot z_+ \cdot z_- \cdot \sqrt{I} \quad (9.1.6.)$$

Ukoliko se za vodu uvrsti konstanta A koja na 298 K iznosi 0,509, jednadžba (9.1.6.) izgleda ovako /1,7,12,15/:

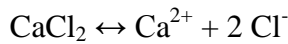
$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot z_+ \cdot z_- \cdot \sqrt{I} \quad (9.1.7.)$$

Razlika između stvarne i idealne promjene slobodne energije je mjerilo koeficijenta aktiviteta dotičnog iona u danoj otopini. Prema D-H graničnom zakonu ionska jakost sredine i valentnost iona elektrolita određuju odstupanje od idealnog ponašanja u danoj otopini, ali nezavisno od njihove kemijske prirode. Iz tog razloga valentni tip elektrolita treba biti važan faktor u određivanju njegovog koeficijenta aktiviteta pri danoj ionskoj jakosti. Pritom je značajno spomenuti da srednji ionski radijus r_i ovisi o naboju ionske vrste z , koncentraciji otopine elektrolita c , viskoznosti elektrolita η , dielektričnoj konstanti ϵ i temperaturi elektrolita T /1,7,12,15/.

Primjer:



A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija



$$I = \frac{1}{2}(0,1 \cdot 2^2 + 0,2 \cdot 1^2) = \frac{1}{2}(0,4 + 0,2) = 0,3$$

9.2. Heterogena elektrokemijska ravnoteža

Galvanski članak je kombinacija elektrolita i dviju različitih metalnih elektroda između kojih dolazi do razlike potencijala. Pomoću galvanskog članka se energija nastala kemijskom reakcijom pretvara u električnu energiju /19/.

Uranjanje metala u otopinu vlastitih iona dovodi do otapanja metala, tj. atomi metala gube elektrone i određenom brzinom odlaze u otopinu. S druge strane, ioni iz otopine primaju elektrone te se određenom brzinom talože na uronjeni metal. Nakon izvjesnog vremena brzina otapanja i izlučivanja metala se izjednače, što znači da se na elektrodi uspostavlja slijedeća ravnoteža /19/:



gdje je z valencija metala.

Galvanski članak se sastoji iz dva polučlanka i shematski se prikazuje tako da se kao lijevi polučlanak prvo navede anoda, tj. elektroda na kojoj se odvija reakcija oksidacije, a zatim kao desni polučlanak katoda, tj. elektroda na kojoj se odvija reakcija redukcije /43/. Pritom jedna vertikalna linija označava granicu faza, a dvije vertikalne linije granicu između elektrolita. Tako se npr. galvanski članak bakar/cink prikazuje shematski kao:



Kada se u galvanskom članku elektrode od cinka i bakra međusobno spoje metalnim vodičem, dolazi do procesa oksidacije i redukcije /1,12,15,45/. Cink elektroda, kada članak radi, daje u otopinu Zn^{2+} - ione, a u strujni krug vodiča elektrone, tj. na elektrodi od cinka odvija se reakcija oksidacije (anoda):



Elektroni, preko metalnog vodiča dolaze na elektrodu od bakra, gdje se odvija proces redukcije (katoda):



Istovremeno ioni u otopini prenose električni naboj kroz otopinu.

U trenutku uspostavljanja ravnoteže elektroda poprima svoj ravnotežni potencijal, što znači da tada postoji stalna razlika potencijala između metala i otopine. Potencijal elektrode ovisi o svojstvima metala, temperaturi i aktivitetu metalnih iona te se izračunava pomoću **Nernstove jednadžbe** /1,7,12,15,19/:

$$E = E^\theta + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}^{v_{ox}}}{a_{red}^{v_{red}}} \quad (9.2.4.)$$

gdje je: E - izmjerena vrijednost elektrodnog potencijala,
 E^θ - standardni elektrodni potencijal,
 z - broj elektrona koji se izmjenjuje u redoks reakciji,
 a_{ox} - aktivitet oksidiranog oblika (iona u otopini),
 a_{red} - aktivitet reduciranog oblika (čisti metal),
 v_{ox} - stehiometrijski koeficijent oksidiranog oblika,
 v_{red} - stehiometrijski koeficijent reduciranog oblika.

Standardni elektrodni potencijal metala je potencijal elektrode kad je aktivitet metalnih iona u otopini jednak jedinici /19/. Označava se s E^θ i predstavlja na određenoj temperaturi konstantnu i karakterističnu vrijednost, koja se nalazi u tablicama. Vrijednosti standardnih elektrodnih potencijala nekih elektroda prikazane su u tablici 9.2.1. /11/.

Tablica 9.2.1. Standardni elektrodni potencijali pri 25 °C, E^θ/V /11/

| Najelektropozitivnije, najviše reducirajuće jedinke | |
|---|--------|
| $\text{Li}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}$ | -3,045 |
| $\text{K}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{K}$ | -2,924 |
| $\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ca}$ | -2,76 |
| $\text{Na}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Na}$ | -2,712 |
| $\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mg}$ | -2,375 |
| $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Al}$ | -1,706 |
| $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn}$ | -0,763 |
| $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}$ | -0,409 |
| $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Sn}$ | -0,136 |
| $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pb}$ | -0,126 |
| $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$ | 0 |
| $\text{AgBr} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$ | 0,071 |
| $\text{AgCl} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$ | 0,223 |
| $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$ | 0,340 |
| $\text{Cu}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$ | 0,552 |
| $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{I}^-$ | 0,535 |
| $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}$ | 0,770 |
| $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Hg}$ | 0,779 |
| $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}$ | 0,800 |
| $2 \text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Hg}_2^{2+}$ | 0,905 |
| $\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{Br}^-$ | 1,065 |
| $4 \text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ | 1,229 |
| $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$ | 1,358 |
| $\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Au}$ | 1,42 |
| $\text{Ce}^{4+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$ | 1,443 |
| Najmanje elektropozitivne, najmanje reducirajuće jedinke | |

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

Nernstova jednadžba se može pojednostavniti ako se uzme da je aktivitet čiste metalne faze jednak jedinici, te ako se pretpostavi da se radi kod standardne temperature (298 K). Tada se uvrštenjem svih poznatih veličina u jednadžbu (9.2.4.) dobije /19/:

$$E = E^\theta + \frac{0,0591}{z} \log a_{ox}^{v_{ox}} \quad (9.2.5.)$$

Još jedan vrlo važan pojam je **elektromotorna sila galvanskog članka** koja predstavlja razliku ravnotežnih potencijala elektroda kada članak ne daje struju /1,19,33,46/:

$$EMS = E_k - E_a \quad (9.2.6.)$$

gdje je: EMS - elektromotorna sila galvanskog članka,

E_k - elektrodni potencijal katode,

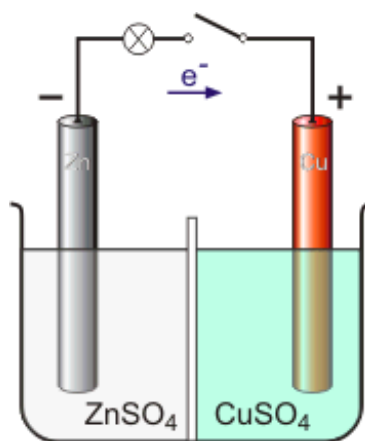
E_a - elektrodni potencijal anode.

Budući da se apsolutne vrijednosti elektrodnih potencijala ne mogu odrediti, koriste se poznati potencijali referentnih elektroda za određivanje relativnih potencijala ostalih elektroda.

9.2.1. Elektrode prvog reda

Elektrode prvog reda su metalne elektrode uronjene u otopinu vlastitih iona, tj. kod elektroda prvog reda metal se nalazi u ravnoteži sa svojim kationom. Elektrode prvog reda dijele se na tri vrste /47,48/:

a) metal ionske (u Daniellovom članku), slika 9.2.1.1.



Slika 9.2.1.1. Daniellov članak /47/

Daniellov članak shematski se prikazuje kao: $Zn | Zn^{2+} || Cu^{2+} | Cu$

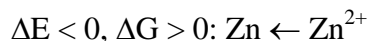
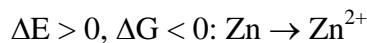
Reakcije koje se odvijaju u Daniellovom članku već su prikazane jednadžbama (9.2.2.) i (9.2.3.). Elektromotorna sila Daniellovog članka računa se pomoću Nernstove jednadžbe:

$$EMS = E(Cu^{2+} | Cu) - E(Zn^{2+} | Zn) \quad (9.2.1.1.)$$

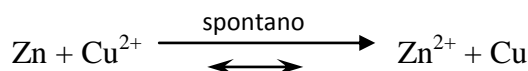
A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

$$EMS = \Delta E^\theta + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} \quad (9.2.1.2.)$$

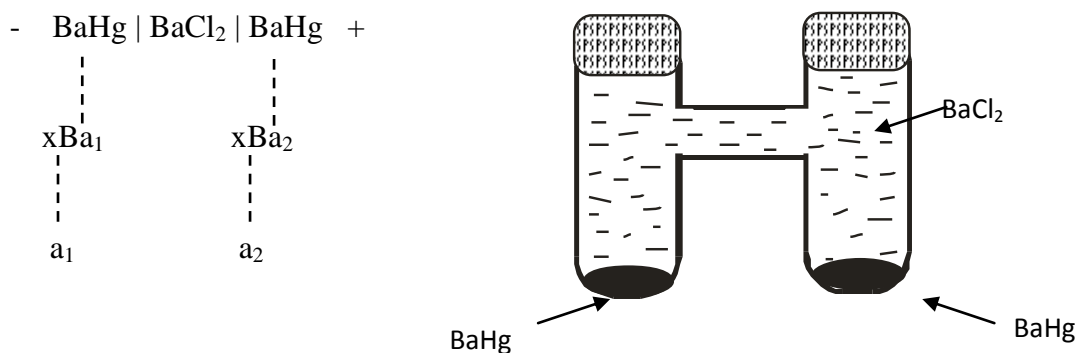
Smjer reakcije prikazane jednačbom (9.2.2.) ovisi o predznaku razlike potencijala i promjeni Gibbsove slobodne energije /21/:



ravnoteža: $\Delta E = 0, E_{MF} = 0$



b) Ba Hg elektrode u koncentracijskom članku (slika 9.2.1.2.) /21/



Slika 9.2.1.2. Ba Hg elektrode u koncentracijskom članku /21/

Reakcija u oba polučlanka glasi: $Ba \leftrightarrow Ba^{2+} + 2e^-$ (9.2.1.3.)

Nernstova jednačbba daje sljedeće: $E = \Delta E^\theta + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ba^{2+}}}{a_{Ba}}$ (9.2.1.4.)

Budući je $a_1 > a_2$: $EMS = E_+ + E_-$.

Elektromotorna sila računa se pomoću sljedećih izraza /21/ :

$$EMS = E^\theta + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ba^{2+}}}{a_{BaHg,2}} - \left(E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ba^{2+}}}{a_{BaHg,1}} \right) \quad (9.2.1.5.)$$

$$\Delta E = 0 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{BaHg1}}{a_{BaHg2}} \quad (9.2.1.6.)$$

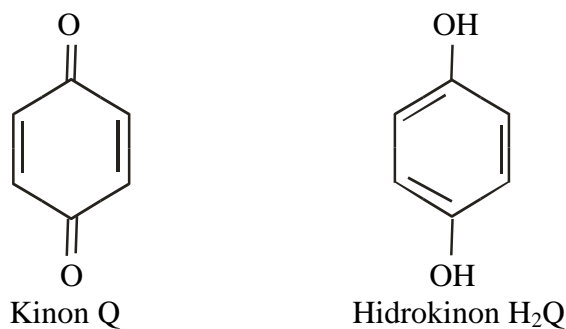
Kada $x \rightarrow 0, a \rightarrow x$, EMS je:

$$EMS = \frac{RT}{zF} \ln \frac{x_1}{x_2} \quad (9.2.1.7.)$$

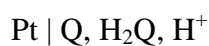
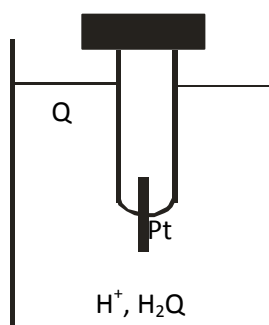
Što znači da je elektromotorna sila funkcija koncentracije.

c) organske elektrode

Predstavnik organskih elektroda je **kinhidron elektroda** koja je zapravo ekvimolarni spoj kinona i hidrokinona (slika 9.2.1.3.), a elektroda se priprema tako da se u ispitnu otopinu zasićenu kinhidron praškom (kristalici žutosmeđe boje) uroni glatka Pt-elektroda (slika 9.2.1.4.) /19,21/.



Slika 9.2.1.3. Strukturna formula kinona i hidrokinona /19/



Slika 9.2.1.4. Kinhidron elektroda /21/

Tada se na elektrodi uspostavlja slijedeća ravnoteža /19/:



Potencijal elektrode iznosi /19/: $E = E^\theta(\text{kinh}) + \frac{0,0591}{2} \log \frac{a_{\text{Q}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2\text{Q}}}$ (9.2.1.9.)

Budući da su u kiselim otopinama do pH = 7,87 aktiviteti kinona i hidrokinona jednaki, to je:

$$E = E^\theta(\text{kinh}) + 0,0591 \log a_{\text{H}^+} = E^\theta(\text{kinh}) - 0,0591 \text{pH} \quad (9.2.1.10.)$$

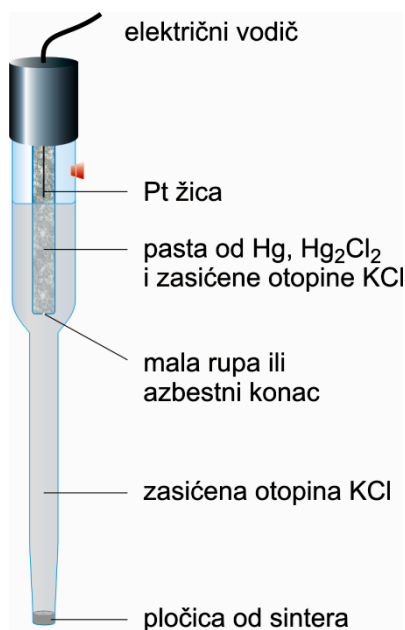
Standardni elektrodni potencijal E^θ kinhidron elektrode iznosi 0,703 V.

Osnovni nedostatak kinhidron elektrode je što se upotrebljava samo u kiselim otopinama /19/.

9.2.2. Elektrode drugog reda

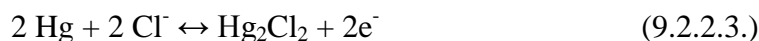
Elektrode drugog reda su one metalne elektrode kod kojih se metal nalazi u ravnoteži s anionom svoje teško topljive soli /49/. Zbog stabilnosti potencijala elektrode drugog reda često se upotrebljavaju kao standardne elektrode, a dijele se na četiri vrste:

a) **Kalomel elektroda** priprema se u staklenim posudicama najrazličitijih oblika u kojima je kao električni kontakt utaljena Pt-žica. Pt-žica nalazi se u živi koja je u dodiru s kalomel pastom pripremljenom od Hg_2Cl_2 izmiješanog s malo žive i sa zasićenom otopinom KCl. Kalomel pasta nalazi se u zasićenoj otopini KCl (slika 9.2.2.1.) /19,50/.



Slika 9.2.2.1. Kalomel elektroda /50/

Na kalomel elektrodi uspostavlja se slijedeća ravnoteža /19/:



Prema tome, njen potencijal jednak je /19/:

$$E = E^0 (Hg/Hg_2^{2+}) + \frac{0,0591}{2} \log a_{Hg_2^{2+}} \quad (9.2.2.4.)$$

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

Kako je kalomel pasta teško topiva sol, aktivitet živinih iona određen je izrazom za konstantu produkta topljivosti /19/:

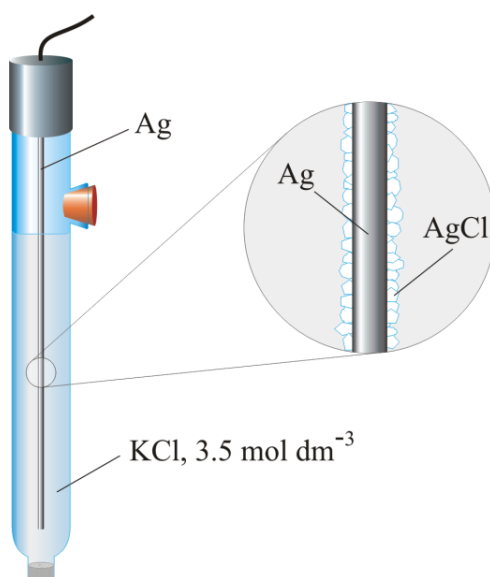
$$K_{pt} = a_{Hg_2^{2+}} \cdot a_{Cl^-}^2 \quad (9.2.2.5.)$$

Uvrštavanjem izraza za aktivitet živinih iona dobije se /19/:

$$E = E^\theta(kal) - 0,0591 \log a_{Cl^-} \quad (9.2.2.6.)$$

Dakle, potencijal kalomel elektrode ovisi o aktivitetu kloridnih iona koji je konstantan (zasićena otopina KCl), pa je zato i potencijal elektrode konstantan.

b) Ag/AgCl elektroda sastoji se od posrebrene Pt-žice na kojoj je elektrolitički formiran sloj AgCl. Njen potencijal iznosi 0,2223V kod 25°C (slika 9.2.2.2.) /19,50/.



Slika 9.2.2.2. Ag/AgCl elektroda /50/

Na Ag/AgCl elektrodi uspostavlja se slijedeća ravnoteža /19/:



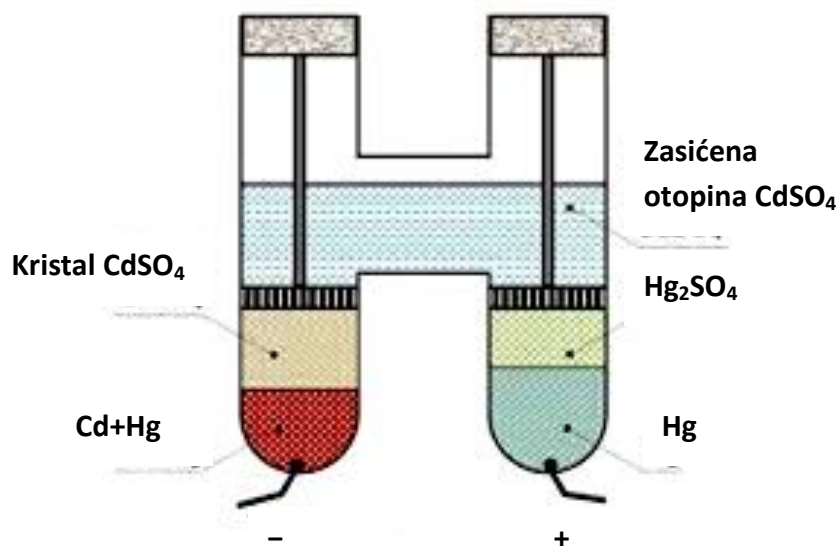
Nernstova jednadžba za elektrodni potencijal /19/:

$$E = E^\theta(Ag^+|Ag) + \frac{RT}{zF} \ln a_{Ag^+} = E^\theta + \frac{RT}{zF} \ln \frac{K_{pt}}{a_{Cl^-}} = E^\theta + \frac{RT}{zF} \ln a_{Cl^-} \quad (9.2.2.10.)$$

Iz jednadžbe (9.2.2.10.) proizlazi da elektrodni potencijal Ag/AgCl elektrode ovisi o aktivitetu kloridnih iona.

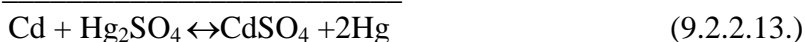
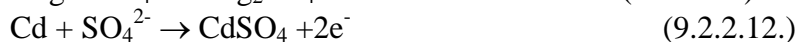
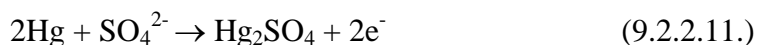
- c) $Hg / HgSO_4$ (živa | živin sulfat) } Zajedno tvore Westonov galvanski članak
 d) $Cd / CdSO_4$ (kadmij | kadmijev sulfat) }

Iz svega ranije rečenog proizlazi da je za mjerenje elektromotorne sile nepoznatog članka potrebno imati jedan članak poznate i konstantne elektromotorne sile. U tu svrhu služi **Westonov standardni članak** (slika 9.2.2.3.) u kojem pozitivni pol čini živa sulfat, a negativni pol je 12,5 % kadmij amalgam s kadmij sulfatom /19/. U lijevom i desnom kraku nalaze se kristali kadmij sulfata $3CdSO_4 \times 8H_2O$, koji osigurava zasićenost elektrolita.



Slika 9.2.2.3. Westonov galvanski članak /51/

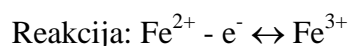
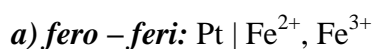
Budući da se na elektrodama zbivaju slijedeći procesi /19/:



potencijali pozitivne i negativne elektrode ovise o koncentraciji sulfat iona.

Zbog zasićenosti otopine s obzirom na kadmij sulfat, koncentracija sulfat iona je konstantna pa je i razlika potencijala između elektroda stalna, tj. članak ima konstantnu elektromotornu silu od 1,0183 V. Temperatura beznačajno utječe na elektromotornu silu Westonovog članka.

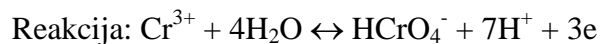
9.2.3. Ionske elektrode-redoks elektrode



$$\text{Nenstova jednađba za tu elektrodu /1,21,33/: } E = E^\theta + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (9.2.3.1.)$$

$$E^\theta = 0,771 \text{ V}$$

b) kromo – kromi: $\text{Pt} | \text{Cr}^{3+}, \text{HCrO}_4^-, \text{H}^+$



$$\text{Nenstova jednađba za tu elektrodu /1,21,33/: } E = E^\theta + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{HCrO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^7}{a_{\text{Cr}^{3+}}} \quad (9.2.3.2.)$$

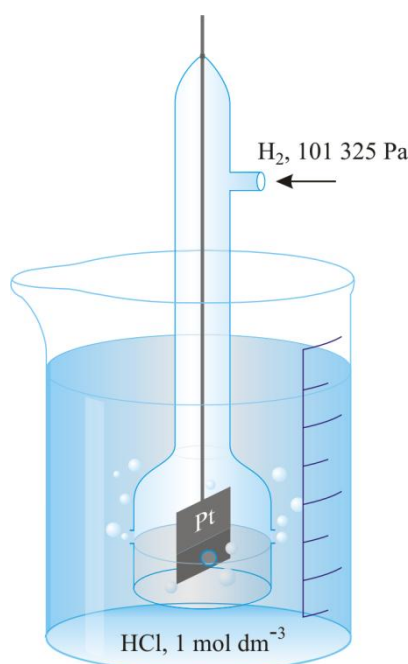
$$E^\theta = 1,3 \text{ V}$$

Zajedno formiraju galvanski članak: $\text{Pt} | \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} || \text{Cr}^{3+}, \text{HCrO}_4^-, \text{H}^+ | \text{Pt}$

9.2.4. Plinske elektrode

a) vodikova elektroda

Elektrodni potencijali mjere se prema standardnoj vodikovoj elektrodi čiji je potencijal jednak nuli. Standardna vodikova elektroda $\text{Pt}_{(s)}/\text{H}_{2(g)}, \text{H}^+_{(aq)}$ priprema se uranjanjem platinske pločice u zakiseljenu otopinu u kojoj je aktivitet vodikovih iona jednak jedinici i kroz koju struji plinoviti vodik pod tlakom od 101325 Pa i pri temperaturi od 298 K (slika 9.2.4.1.) /1,19,50/. Pri tome se na elektrodi uspostavlja slijedeća ravnoteža:



Slika 9.2.4.1. Standardna vodikova elektroda /50/

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

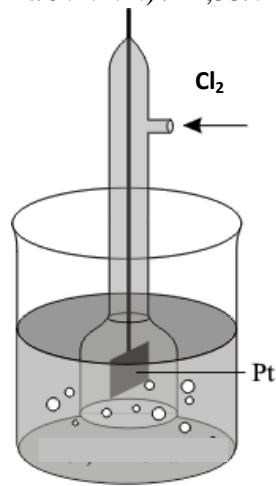
Potencijal elektrode iznosi /19/:

$$E = E^\theta(H^+ / H_2) + 0,0591 \log \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}} \quad (9.2.4.2.)$$

Potencijal vodikove elektrode $E^\theta(H^+ / \frac{1}{2} H_2)$ prema dogovoru je jednak nuli pa se potencijal neke nepoznate elektrode određuje mjerenjem elektromotorne sile članka, sastavljenog od normalne vodikove elektrode i nepoznate elektrode /1,19,50/.

Vodikova elektroda se u svakodnevnoj praksi zbog mnogih razloga ne priprema, već se umjesto nje koriste druge standardne elektrode, tj. elektrode sa stalnim i poznatim potencijalom u odnosu na normalnu vodikovu elektrodu. Najviše primjenjivane standardne elektrode su već spomenute elektrode: zasićena kalomel elektroda i Ag/AgCl elektroda.

b) Klorna elektroda se priprema uranjanjem platinske pločice u otopinu u kojoj je aktivitet kloridnih iona jednak jedinici i kroz koju struji plinoviti klor pod tlakom od 101325 Pa i pri temperaturi od 298 K (slika 9.2.4.2.) /21,33/.



Slika 9.2.4.2. Standardna klorna elektroda /21/

Pri tome se na elektrodi uspostavlja slijedeća ravnoteža /21/:



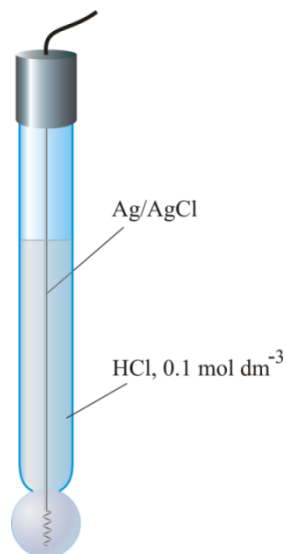
Potencijal elektrode iznosi /21,33/:

$$E = E^\theta + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{H_2}^{1/2} / atm}{a_{Cl^-}} \quad (9.2.4.4.)$$

Osim vodikove elektrode postoji još nekoliko **elektroda reverzibilnih na H⁺-ione**, a najčešće se upotrebljavaju staklena i Kinhidron elektroda /1,19,50/.

Staklena elektroda (slika 9.2.4.3.) se sastoji od vrlo tanka staklene membrane, izrađene od specijalnog stakla, unutar koje se nalazi neka referentna elektroda (obično Ag/AgCl) u otopini iona na koji je referentna elektroda reverzibilna (Cl⁻) /19,33,50/. Njezin potencijal ovisi samo o koncentraciji H⁺-iona, tj. o pH otopine, pa se zato i naziva elektrodom reverzibilnom na H⁺-ione. Staklena elektroda je elektroda osjetljiva na vodikove ione, a može se također prirediti i staklena elektroda osjetljiva na natrijeve ione.

Velika i glavna **prednost** staklenih elektroda je što su upotrebljive u svim vodenim otopinama bez obzira kakve sporedne tvari sadrže (nečistoće, oksidirajuće i reducirajuće agense, elektrodne otrove). Osim toga, staklena elektroda može biti izvedena u najrazličitijim oblicima pa je upotrebljiva i kad imamo vrlo male količine otopine za ispitivanje (1 kap). Vrlo važna karakteristika staklene elektrode je njen veliki električni otpor, što je dugo vremena bilo uzrok ograničenoj upotrebi /10,19,50/. Ta je poteškoća prevladana konstruiranjem specijalnih elektronskih uređaja. Površina staklene membrane mora biti hidratizirana da bi djelovala kao pH elektroda. Kada se staklena membrana uroni u vodenu otopinu na njenoj površini se formira tanki gel sloj pri čemu dolazi do ionske izmjene između iona natrija u kristalnoj rešetki stakla i vodikovog iona /10,19,50/.



Slika 9.2.4.3. Staklena elektroda /50/

Razlog zbog kojeg se u praksi najčešće upotrebljava staklena elektroda je taj što je kod nje eliminiran difuzijski potencijal E_{dif} . **Difuzijski potencijal** je posljedica difuzije kationa i aniona na granici između dvije otopine, a naziva se još i potencijal fazne granice ili potencijal tekućeg spoja. Izraz za njegovo izračunavanje izveo je **Henderson** /1,12/:

$$E_{dif} = (v_- - v_+) \cdot \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (9.2.4.5.)$$

gdje su: v_- i v_+ - prijenosni brojevi aniona i kationa.

9.2.5. Određivanje elektromotorne sile i termodinamika galvanskog članka

Gornja razmatranja pokazuju važnost mjerenja elektromotorne sile članka radi određivanja pojedinačnih potencijala elektroda. **Određivanje elektromotorne sile** galvanskog članka može se provesti na različite načine. Ukoliko se radi o **direktnom određivanju elektromotorne sile**, upotrebljava se osjetljivi galvanometar koji se priključi na elektrode članka preko velikog otpora poznate vrijednosti /10,12,19/. Na tom principu zasnivaju se voltmetri. Međutim, direktna metoda nije uvijek prikladna, jer se pri prolasku struje mijenja napetost na elektrodama. Iz tog razloga prednost imaju metode u kojima se napetost mjeri u

stanju kada člankom ne prolazi struja. Jedna takva metoda je **Poggendorfova metoda kompenzacije** /10,19,24,33/. Međutim, posljednjih desetljeća sve više se upotrebljavaju **cijevni voltmetri**, koji imaju prednost u tome što se prilikom mjerenja napetosti praktički ne oduzima izvoru struje nikakva struja, tako da se opet radi o mjerenju u stanju kad ne teče struja. Iz tog razloga nije važno kakav je otpor strujnog kruga, a on može biti vrlo visok, jer se time ne utječe na točnost mjerenja.

Za elektrokemijske reakcije pri $p, T = \text{konst.}$ osnovni kriterij za određenje smjera spontane reakcije jest predznak $\Delta_r G$. Spontane reakcije su egzergone kada je $\Delta_r G < 0$ i mogu se koristiti za dobivanje rada. Maksimalni rad se dobije kad proces teče reverzibilno. Energija koja stoji na raspolaganju ovisi o ΔG . Uz pogodan mehanizam, pretvorba u rad može biti potpuna (reverzibilni put), djelomična, ili do pretvorbe ne dolazi (neiskorištena Gibbsova energija se nepovratno izmjenjuje s okolinom u obliku topline). Relacije pomoću kojih se nakon određivanja elektromotorne sile na raznim temperaturama mogu izračunati termodinamički parametri ΔG , ΔS i ΔH nazivaju se **Gibbs-Helmholtzove relacije** i obuhvaćaju područje termodinamike galvanskog članka /5,24/:

$$\Delta G = -\Delta_z F E \quad (9.2.5.1.)$$

$$\Delta S = \Delta_z F \cdot \frac{\partial E}{\partial T} \quad (9.2.5.2.)$$

$$\Delta H = \Delta_z F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \cdot T - E \right) \quad (9.2.5.3.)$$

uvrštenjem jednadžbe (9.2.5.1.) u jednadžbu (9.2.5.2.) dobije se Gibbs-Helmholtzova jednadžba za izračunavanje temperaturnog koeficijenta elektromotorne sile /5,24/ :

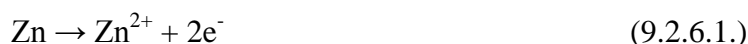
$$\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\Delta H}{\Delta_z F} + E \right) \quad (9.2.5.4.)$$

9.2.6. Elektrokemijski izvori struje-galvanski članci: primarni i sekundarni

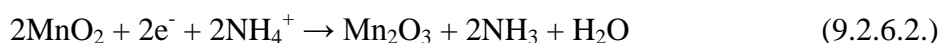
Leclanchéov članak je vrsta primarnog galvanskog članka koji je dobio ime po francuskom električaru Georgesu Leclanchéu /9,52/. U principu je jednak članku koji se u svakodnevnom govoru naziva "obična baterija" od 1,5 V.

Negativni pol (anoda) je cinčana čašica. Pozitivni pol (katoda) je ugljeni štapić u smjesi manganovog (IV) oksida (MnO_2) i ugljene prašine (čada). Elektrolit je vodena otopina amonijevog klorida ($\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$) i cinkovog klorida (ZnCl_2) koja je dodavanjem škroba pretvorena u pastu. Zatvaranjem strujnog kruga između negativnog i pozitivnog pola (iskorištavanja "baterije"), počinju reakcije /52/:

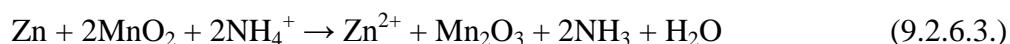
- anodna reakcija na negativnom polu (čašici):



- katodna reakcija na pozitivnom polu (štapiću):



Zbrajanjem tih dviju reakcija dobivamo /52/:



Znači, na negativnom se polu oslobađaju dva elektrona koja putuju kroz potrošač te dolaze do pozitivnog pola, gdje sudjeluju u kemijskoj reakciji. Kad se sav cink na čašici "potroši", kemijska reakcija više nije moguća pa kažemo da je "baterija prazna". Leclanchéov članak nije ponovo punjiv, odnosno nakon "potrošnje" cinka postaje neupotrebljiv /52/.

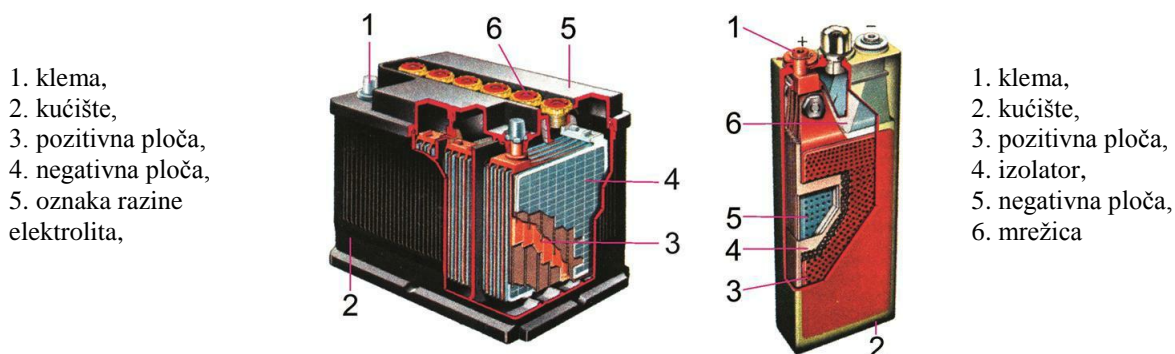
Baterije su izrađene od skupih materijala i cijena električne energije koja se dobije baterijama je 100 000 puta veća od cijene električne energije koju dobivamo iz električne mreže. Ipak, baterije su za mnoge svrhe nezamjenjive i godišnje se proizvode nekoliko milijarda različitih baterija. Koristimo ih u digitalnim računalima, satovima, fotoaparatima, prijenosnim radioaparatima, za rasvjetu itd. /52/. Baterije koje se upotrebljavaju u stimulatoru rada srčanog mišića (pacemaker) moraju besprijekorno djelovati 10 i više godina. U tu svrhu se koriste litij – jod baterije.

Mnogo jeftiniji izvor električne energije su tzv. sekundarni galvanski članci, koji se mogu ponovno napuniti nakon što se istroše. Sekundarni članci mogu akumulirati energiju pa ih stoga nazivamo **akumulatori** /9,33,53/. Najrašireniji su olovni akumulatori, kojih se godišnje proizvede više od 100 milijuna (slika 9.2.6.1.a). Nikal – kadmij akumulatori su desetak puta skuplji od olovnih, ali su lakši i trajniji, mogu raditi u svakom položaju i unutar većeg temperaturnog područja (slika 9.2.6.1.b). Od svih proizvedenih akumulatora oko 7 % otpada na nikal – kadmij akumulatore /53/.

Osim za pokretanje automobilskih motora i rasvjetu, kad motor ne radi, olovni akumulatori se upotrebljavaju kao rezervni izvori energije. Kada je olovni akumulator napunjen njegova se pozitivna ploča sastoji od olovo (IV) – oksida, PbO_2 , a negativna od spužvastog olova. Elektrolit je sulfatna kiselina. Napon jednog članka olovnog akumulatora iznosi 2 V. Obično se serijski spaja 3 ili 6 članaka tako da se dobiju akumulatori s naponom od 6 ili 12 V. Kada akumulator daje struju obje ploče prelaze u olovo (II) – sulfat, PbSO_4 /53/:



Jednadžba reakcije pokazuje da se tijekom pražnjenja olovnog akumulatora troši sulfatna kiselina i da istodobno nastaje voda. Prema tome mjerenjem gustoće kiseline može se doznati je li akumulator pun ili prazan. Ako je gustoća kiseline mala, onda to znači da je akumulator prazan.



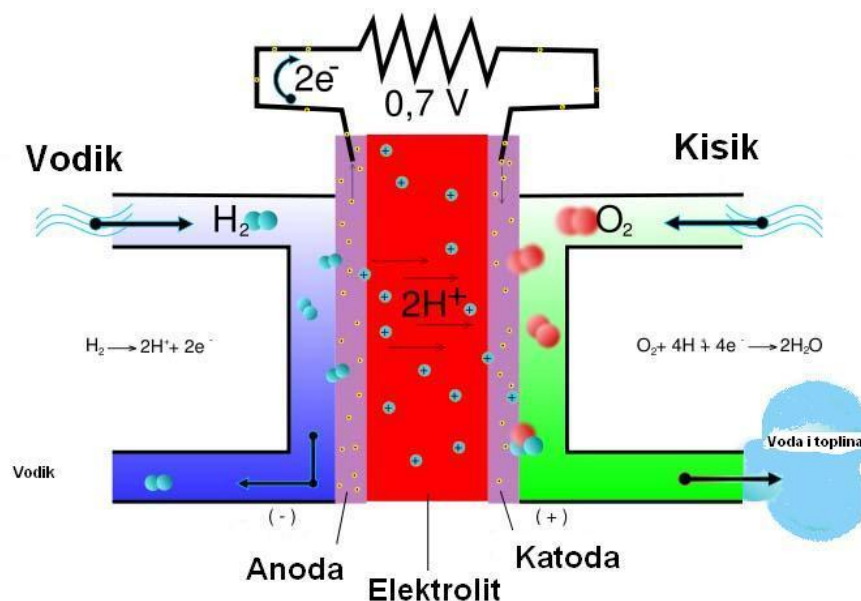
Slika 9.2.6.1. a) olovni akumulator
b) Ni-Cd akumulator /53/

Kada se akumulator dulje ne upotrebljava, mora se prije uskladištenja napuniti /9,53/. Kada bi ispražnjen akumulator dulje stajao, došlo bi do tzv. sulfatizacije ploča. To je proces u kojem sitni kristalici PbSO_4 prekrystaliziraju u krupnije kristale, koji se više ne mogu reducirati do olova na negativnoj ploči, odnosno oksidirati u olovo (IV) – oksid na pozitivnoj ploči. I ispravno uskladišten akumulator treba svaka 2 – 3 mjeseca ponovno napuniti, jer se on stajanjem sam od sebe prazni.

Ako se želi osigurati dovoljno dug vijek akumulatora, treba paziti da on uvijek bude napunjen. Pri punjenju akumulatora treba paziti da se ne «prepuni», jer prekomjernim punjenjem dolazi do oksidacije metalnog olova u PbO_2 , zbog čega rešetka gubi čvrstoću i pozitivna ploča se raspada. To je jedan od najčešćih uzroka uništenja akumulatora /9,53/.

Od prije dvadesetak godina proizvode se tzv. akumulatori bez održavanja. To znači da u takav akumulator ne treba dolijevati vodu tijekom čitavog njegovog vijeka trajanja, tj. 3 do 5 godina.

Električna energija u termoelektranama dobiva se spaljivanjem fosilnih goriva, pri čemu se dobivena toplina troši na stvaranje vodene pare koja pokreće turbine. Turbine pokreću generatore električne struje, pri čemu se samo 30 % energije što je daje fosilno gorivo pretvori u električnu energiju. To je očito vrlo neekonomičan način korištenja fosilnih goriva, a osobito zemnog plina. Danas se nastoji načiniti takve galvanske članke u kojima bi se kemijskom reakcijom između goriva i kisika neposredno dobila električna energija. Takvi se galvanski članci zovu gorivi članci. **Gorivi članak** je elektrokemijski uređaj koji služi za neposrednu pretvorbu kemijske energije, sadržane u nekom kemijskom elementu ili spoju, u istosmjernu električnu struju (slika 9.2.6.2.). Gorivi se članak, isto tako kao i baterija, sastoji od dviju elektroda uronjenih u isti elektrolit. Na anodi gorivog članka oksidira gorivo, tj. neki kemijski element ili spoj visokog sadržaja unutrašnje energije. Elektroni, proizvedeni oksidacijom goriva, odvođe se od anode vanjskim krugom vodiča i preko trošila (otpornik, električni motor istosmjerne struje, žarulja i sl.) do katode /9,53/. Na katodi se neki drugi element ili spoj (oksidans) reducira zahvatom elektrona proizvedenih na anodi. Proizvodi reakcije, negativni i pozitivni ioni, spajaju se u elektrolitu, a nastali produkt odvođi se iz gorivog članka. Često je konačni produkt reakcije isti kao da je gorivo izgorjelo u oksidansu uz izravnu pretvorbu kemijske u unutrašnju toplinsku energiju. Odatle i potječe naziv gorivi članak.



Slika 9.2.6.2. Shematski prikaz rada gorivog članka /53/

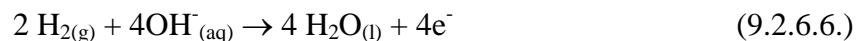
A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

Gorivi članci su visoko djelotvorni pretvarači energije. Bez pokretnih su dijelova i rade bez buke. Primjena gorivih članaka ograničena je za sada na svemirske letjelice i u neke vojne svrhe, dakle tamo gdje visoka nabavna cijena nije problem.

Tako su prvi upotrebljivi gorivi članci načinjeni u okviru svemirskog programa Apollo, kojim su se ljudi spustili na Mjesec. Gorivo je bilo vodik, elektrolit koncentrirana vruća otopina kalij – hidroksida, a elektrode porozni nikal. Na pozitivnoj elektrodi kisik se reducira prema jednadžbi /53/:



Na negativnoj elektrodi oksidira se vodik, a pritom nastaje voda /53/:



Nastala voda se izdvaja i nakon dodatka potrebnih soli upotrebljava za piće. Tako je posadi istodobno osiguran izvor energije i potrebna voda.

10. FIZIKALNA KINETIKA

10.1. Viskoznost tekućina i talina

Tekućine slično plinovima pokazuju otpor poznat pod nazivom **viskoznost** /15/. Viskoznost je svojstvo suprotstavljanja relativnom kretanju susjednih dijelova tekućine. Prema tome, viskoznost se smatra unutrašnjim trenjem tekućine, a karakterizirana je konstantom proporcionalnosti, tj. koeficijentom viskoznosti η koji se izražava mjernom jedinicom Pa·s. Za tekućine koje imaju niske koeficijente viskoznosti kaže se da su pokretljive, tj. lako teku. S druge strane, kada je viskoznost visoka, tekućina je viskozna i ne teče lako. Recipročna vrijednost koeficijenta viskoznosti naziva se **fluidnost** i to je mjera lakoće s kojom tekućina teče /7,12,15,/:

$$\Phi = \frac{1}{\eta} \quad (10.1.1.)$$

Kod tekućina i krutina viskoznost opada s porastom temperature, dok kod plinova raste. To proizlazi iz činjenice da privlačne sile između molekula tekućina dolaze više do izražaja na nižim temperaturama, pri čemu se povećava unutrašnje trenje između slojeva u pokretu. Povišenjem temperature privlačne sile između molekula slabe uslijed aktivnijeg toplinskog gibanja te time viskoznost tekućine opada. Kod plinova viskoznost je neovisna o tlaku, a u tekućini viskoznost raste s tlakom /12,15,55/.

Zavisnost viskoznosti o temperaturi određuje se pomoću Arrheniusove jednadžbe koja u eksponencijalnom obliku se prikazuje kao /12,15/:

$$\eta = A \cdot e^{-E_{vis} / RT} \quad (10.1.2.)$$

gdje je A Arrheniusova konstanta, a E_{vis} energija viskoznosti.

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

Kolika je sila potrebna da se dvije paralelne plohe tekućine pomaknu na smicanje definirano je **Newtonovom jednadžbom viskoznog toka** /12,15,22,23/:

$$dF = \eta \cdot \frac{du}{dn} \cdot dS \quad (10.1.3.)$$

gdje je: S - površina tekućine,
 n - udaljenost između tekućina,
 u - brzina kretanja tekućina,

Iz Stokesova zakona dobije se jednadžba za izračunavanje dinamičke viskoznosti otopine koja glasi /1,22,/:

$$\eta = \frac{\eta_0 \cdot \rho \cdot t}{\rho_0 \cdot t_0} \quad (10.1.4.)$$

gdje je: η_0 - dinamička viskoznost otapala,
 η - dinamička viskoznost otopine,
 k - konstanta viskozimetra,
 t_0 - vrijeme protjecanja otapala,
 t - vrijeme protjecanja otopine kroz viskozimetar,
 ρ_0 - gustoća otapala,
 ρ - gustoća otopine.

Osim dinamičke viskoznosti, razlikuje se još nekoliko vrsta viskoznosti poput kinematičke, relativne i specifične.

Kinematička viskoznost se definira kao kvocijent koeficijenta dinamičke viskoznosti i gustoće tvari, a izražava se u cm^2s^{-1} /1,22,23/:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (10.1.5.)$$

Relativna viskoznost prikazuje odnos viskoznosti otopine i viskoznosti čistog otapala /1,21,22/:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (10.1.6.)$$

Specifična viskoznost izražava se sljedećom jednadžbom /1,21,22/:

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \frac{t}{t_0} - 1 \quad (10.1.7.)$$

Zavisnost specifične viskoznosti od masene koncentracije c_m može se iskazati jednadžbama /21,22/:

a) Za kuglaste oblike molekula visokomolekularnih spojeva specifična viskoznost računa se kao:

$$\eta_{sp} = c_m \cdot k \quad (10.1.8.)$$

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

b) Za lančane oblike molekula vrijedi sljedeća zavisnost:

$$\frac{\eta_{sp}}{c_m} = A + B \cdot c_m + C \cdot c_m^2 + \dots \quad (10.1.9.)$$

Za razrijeđene otopine koncentracije od $10^{-2} - 10^{-3} \text{ gcm}^{-3}$ zavisnost iskazana jednačbom (10.1.9.) postaje linearna, a granična vrijednost naziva se granični viskozni broj $[\eta]$, koji se definira jednačbom /21,22/:

$$[\eta] = \lim_{c_m \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c_m} \right) = A + B \cdot c_m \quad (10.1.10.)$$

Zavisnost molne mase od graničnog viskoznog broja dana je Staudingerovom jednačbom /21,22,24/:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (10.1.11.)$$

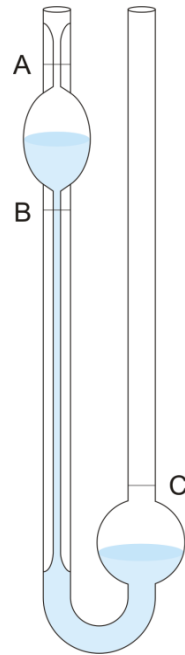
gdje su K i α konstante zavisne od prirode otapala, tvari i dužine lanca.

Viskoznost tekućina može se odrediti pomoću uređaja koji se nazivaju viskozimetri, a zasnivaju se na jednoj od sljedećih **metoda** /22,23,24/:

- Mjerenje kinematičke viskoznosti- metoda se temelji na mjerenju vremena koje je potrebno da neka tekućina proteče kroz određenu kapilaru.
- Mjerenje dinamičke viskoznosti- u ovom slučaju određuje se brzina slobodnog pada kuglice određenog materijala (staklo, željezo) poznatog volumena i mase kroz viskoznu sredinu.

S obzirom na prethodno sve navedeno, koristi se nekoliko vrsta viskozimetara:

1. Ostwaldov viskozimetar služi za određivanje relativne viskoznosti (slika 10.1.1) /23,56/. Mjerenje se izvodi tako da se točno otpipetirani volumen tekućine ulije u širi dio ispod oznake C naslikane cijevi tako da nivo tekućine u viskozimetru doseže otprilike do visine oznake B. Tada se tekućina usiše do oznake A i mjeri se vrijeme koje je potrebno da bi tekućina iz loptastog dijela istekla kroz kapilaru pod tlakom svoje težine. Prvo se izmjeri vrijeme t_0 , koje je potrebno da tekućina poznate viskoznosti η_0 , istekne iz loptastog dijela. Zatim se na isti način mjeri vrijeme t_x za nepoznatu tekućinu /22,23,56/.



Slika 10.1.1. Ostwaldov viskozimetar /56/

Nakon mjerenja viskoznost nepoznate tekućine može se izračunati prema sljedećem izrazu /22,23/:

$$\eta_x = \frac{\rho_x}{\rho_0} \cdot \frac{t_x}{t_0} \cdot \eta_0 \quad (10.1.12.)$$

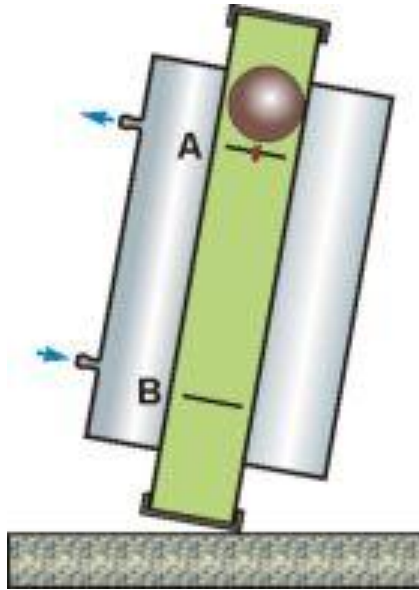
gdje je: ρ_0 - gustoća vode i
 ρ_x - gustoća nepoznate tekućine.

2. Höpplerov viskozimetar služi za određivanje dinamičke viskoznosti, a bazira se na primjeni Stokesova zakona (slika 10.1.2.) /22,23,57/. Stokesov zakon tvrdi da je pri gibanju kuglice kroz realni fluid sila otpora sredstva proporcionalna brzini gibanja, polumjeru kuglice i koeficijentu viskoznosti fluida /55,57/.

U Höpplerovom viskozimetru pada kuglica određene veličine i težine u sredstvu kojem želimo odrediti viskoznost, a mjeri se vrijeme za koje kuglica padne od određene oznake A do oznake B. Koeficijent viskoznosti izračunava se prema izrazu /22,23/:

$$\eta = K \cdot t \cdot (\rho_k - \rho_t) \quad (10.1.13.)$$

gdje je: K - konstanta kuglice aparata,
 t - vrijeme padanja kuglice od oznake A do oznake B,
 ρ_k - gustoća kuglice,
 ρ_t - gustoća tekućine.

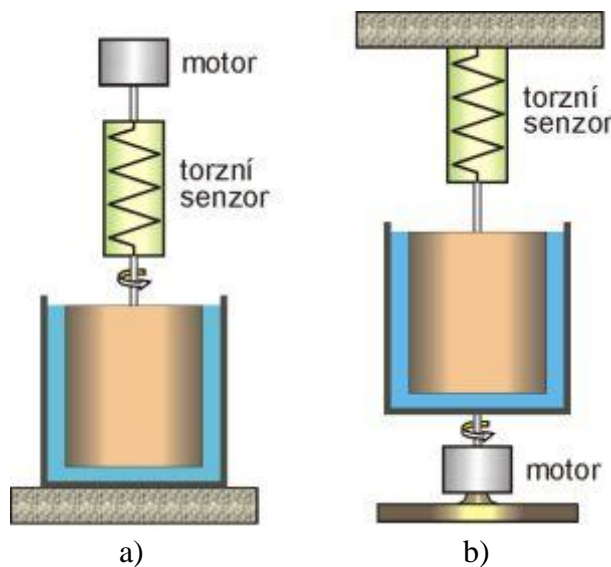


Slika 10.1.2. Höpplerov viskozimetar /58/

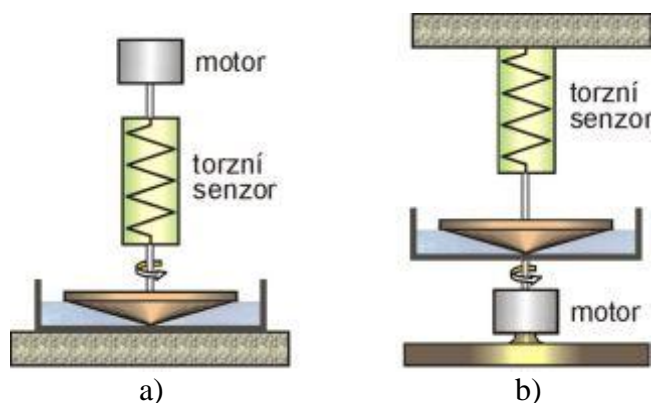
3. Rotacijski viskozimetar služi za određivanje viskoznosti talina legura, a viskoznost se određuje prema sili torzije potrebnoj da rotira talinu u cilindru poznate brzine w (slika 10.1.3., 10.1.4.) /58/:

$$\eta = K \frac{G}{w} \quad (10.1.14.)$$

gdje je G kut zakretanja, a K konstanta aparature.



Slika 10.1.3. Shema rotirajućeg viskozimetra s dva koncentrična cilindra:
 a) Couett sistem s rotirajućim unutrašnjim cilindrom,
 b) Searle sistem s rotirajućim cilindrom /58/.



Slika 10.1.4. Shema rotacijskog viskozimetra sa stošcem ili pločom:

- a) Couett s rotirajućim stošcem,
- b) Searle sistem s rotirajućom pločom /58/.

Osim rotacijskih viskozimetara postoje i oscilacijski viskozimetri koji služe za određivanje viskoznosti talina soli i metala.

4. Ubbelhodeov viskozimetar služi za određivanje kinematičke viskoznosti (slika 10.1.5.), a mjerenje se izvodi tako da se viskozimetar napuni do oznake X i mjeri vrijeme potrebno da kapljevina proteče od oznake A do oznake B. Mjerenje se izvodi najprije za čisto otapalo, a zatim za zadane otopine /22-24/.



Slika 10.1.5. Ubbelhodeov viskozimetar /58/

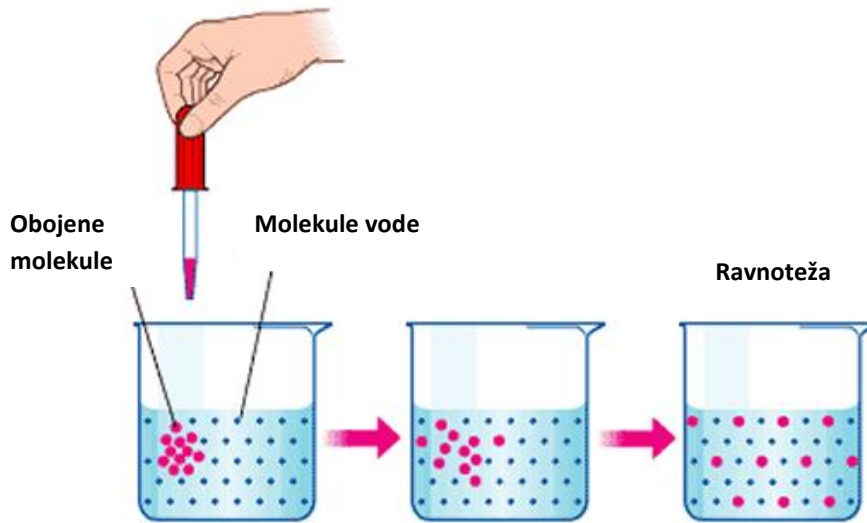
10.2. Difuzija neelektrolita

Neelektroliti su tvari koje u otopinama ne disociraju na ione i koje ne provode električnu struju (npr. alkohol, šećer) /59/.

Pojam difuzije označava spontano i usmjereno gibanje tvari iz područja veće koncentracije u područje manje koncentracije, a nastaje zbog toga što se uslijed razlike u koncentraciji

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

uspostavlja koncentracijski gradijent $\frac{dc}{dx}$ te razlika kemijskog potencijala (slika 10.2.1.) /1,7,12,30,59/.



Slika 10.2.1. Mehanizam difuzije /59/

Budući kod uspostavljanja ravnoteže vrijede sljedeći odnosi /21/:

$$(dG)_{p,T} = RTd \ln a \quad (10.2.1.)$$

$$W = -k \frac{dG}{dx} = -k \frac{RTd \ln a}{dx} \quad (10.2.2.)$$

Fick je izveo svoj **prvi zakon difuzije** koji vrijedi za stacionarno stanje /1,9,12,33/:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (10.2.3.)$$

gdje je J brzina difuzije ili difuzijski fluks, koji označava protok tvari, odnosno količinu tvari koja kroz određeni presjek prođe u jedinici vremena, a D predstavlja konstantu proporcionalnosti pod nazivom difuzijski koeficijent koji se izražava u $m^2 \cdot s^{-1}$.

Negativni predznak u jednažbi (10.2.3.) označava smjer gibanja elektroaktivnih tvari iz koncentriranijeg u razrjeđeniji dio otopine.

Drugim riječima, prvi Fickov zakon difuzije kaže: količina tvari koja pri konstantnoj temperaturi i tlaku difundira u jedinici vremena kroz jedinicu površine, zavisi od koncentracijskog gradijenta i od vrste tvari /1,12,33/.

Pritom treba napomenuti da je uvjet $\frac{dc}{dx} = \text{konst.}$ neodrživ, jer je $c = f(x, t)$.

Drugi Fickov zakon opisuje nestacionarnu difuziju kod koje koncentracija ovisi o položaju i vremenu. Protok mase dovodi do ravnotežnog stanja sistema, tj. do izjednačavanja koncentracija odnosno kemijskog potencijala.

Koncentracijski gradijent je funkcija vremena pa je maseni protok izražen drugim Fickovim zakonom difuzije, koji vrijedi samo za nestacionarno stanje /1,9,12,33/:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (10.2.4.)$$

10.3. Difuzija u elektrolitima

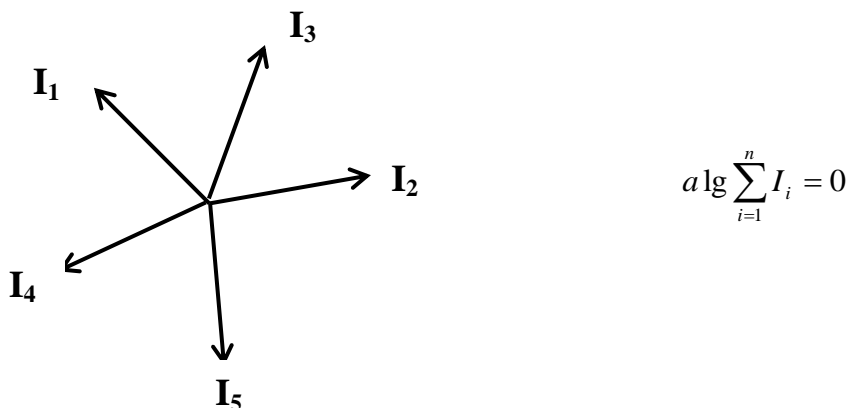
Elektroliti su tvari čije vodene otopine provode električnu struju zahvaljujući osobini da se u vodenoj otopini rastvaraju na ione. Pritom se razlikuju tzv. pravi elektroliti i potencijalni elektroliti /60/. Pravi elektroliti prije disocijacije sastoje se od iona (to su praktično sve soli u obliku ionskih kristala) pa se rastavljaju na ione samo otapanjem, dok se potencijalni elektroliti (npr. sve kiseline i baze) prije disocijacije ne sastoje od iona, nego ih stvaraju tek reakcijom svojih molekula s molekulama otapala. Nadalje, razlikujemo jake od slabih elektrolita po tome što su jaki elektroliti oni koji su u otopini potpuno ili gotovo potpuno disocirani na ione (soli, jake kiseline i baze), a slabi oni koji su disocirani samo djelomično (slabe kiseline i baze).

Treba napomenuti da se **ioni** kao prenositelji električne struje u elektrolitima mnogo razlikuju od **elektrona**, tj. prenositelja električne struje u metalnim vodičima /19/. Prva razlika među njima je ta što se elektroni u metalnim vodičima pod utjecajem primijenjenog napona gibaju samo u jednom smjeru, a ioni mogu biti pozitivno ili negativno nabijeni te se kretati prema jednoj ili drugoj elektrodi. Druga osnovna razlika u odnosu na elektrone je činjenica da pojedine ionske vrste u električnom polju putuju različitim brzinama, koje su karakterizirane ionskom pokretljivošću u , tj. brzinom gibanja neke ionske vrste u električnom polju. Mjerna jedinica ionske pokretljivosti je $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Kako bi se mogli objasniti pojmovi vodljivosti, potrebno je definirati Ohmov zakon i Kirchhoffove zakone. **Ohmov zakon** kaže da za vodič kojim teče struja vrijedi pravilo da je otpor R definiran omjerom napona U između krajeva vodiča i jakosti struje I koja kroz njega protječe /1,21/:

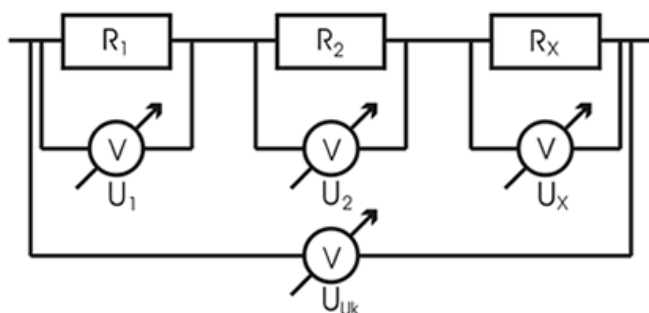
$$R = \frac{U}{I} \quad (10.3.1.)$$

Prvi Kirchhoffov zakon glasi: algebarska suma svih struja koje se sastaju u jednoj točki jednaka je nuli, tj. suma struja koje ulaze u čvor jednaka je sumi struja koje izlaze iz čvora /1,61/.



Slika 10.3.1. Shematski prikaz prvog Kirchhoffovog zakona

Drugi Kirchhoffov zakon glasi: u zatvorenom strujnom krugu algebarska suma svih unutarnjih napona izvora jednaka je algebarskoj sumi svih potrošenih napona u otporima /1,61/.



$$\text{alg} \sum_{i=1}^n E_i = \text{alg} \sum_{i=1}^m I_i \times R_i$$

Slika 10.3.2. Shematski prikaz drugog Kirchhoffovog zakona /21/

Vodljivost se definira kao recipročna vrijednost otpora, a označava količinu naboja koja prolazi kroz vodič u jedinici vremena pri padu potencijala od 1 Vcm^{-1} . Drugim riječima, vodljivost predstavlja sposobnost tvari da provode električnu struju pod djelovanjem vanjskog električnog polja /1,19,22/. Vodljivost elektrolita ovisi o mnogim faktorima poput prirode iona, koncentraciji iona u otopini, temperaturi itd. Kada govorimo o vodljivosti, razlikujemo specifičnu i molarnu vodljivost.

Specifična vodljivost χ predstavlja vodljivost elektrolita izmjerenu između dviju elektroda površine 1 cm^2 , udaljenih 1 cm , a izražava se u $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ /12,15,19,22/:

$$\chi = \frac{C}{R} \quad (10.3.3.)$$

gdje je C kapacitet posude, tj. konstanta karakteristična za posudu u kojoj se mjeri vodljivost elektrolita, a izražava se odnosom udaljenosti elektroda i površine elektroda.

Specifična vodljivost nije prikladna za uspoređivanje otopina različitih elektrolita, jer se vodljivost može uspoređivati samo kad se radi o otopinama u kojima se otopljene tvari nalaze u ekvivalentnoj koncentraciji. Iz tog razloga uvedena je veličina koja se naziva **molarna vodljivost** otopine elektrolita λ [$\Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$], a predstavlja vodljivost otopine koja sadržava 1 mol otopljene tvari, izmjerena između elektroda udaljenih 1 cm /12,15,19,22/:

$$\lambda = \chi \cdot V \quad (10.3.4.)$$

$$\lambda = \frac{\chi}{c} \quad (10.3.5.)$$

gdje je c molarna koncentracija otopljene tvari, a V volumen otopine.

Molarna vodljivost se u pravilu povećava s razrjeđenjem otopine, a ta ovisnost molarne vodljivosti o koncentraciji se razlikuje kod slabih od one kod jakih elektrolita. Kod slabih elektrolita koji su u koncentriranim otopinama slabo disocirani, molarna je vodljivost proporcionalna stupnju disocijacije α . Smanjenjem koncentracije, stupanj disocijacije α se povećava pa se prema tome povećava i molarna vodljivost /19,22/.

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

U graničnom slučaju beskonačnog razrjeđenja, vodljivost doseže graničnu vrijednost λ_{∞} , koja se naziva granična molarna vodljivost ili **molarna vodljivost pri beskonačnom razrjeđenju**. U tom graničnom slučaju, granična molarna vodljivost otopine predstavlja veličinu koja je jednaka sumi graničnih molarnih vodljivosti odgovarajućih iona /12,15,22,23,45/:

$$\lambda_{\infty} = (\lambda_{\infty})_+ + (\lambda_{\infty})_- \quad (10.3.6.)$$

gdje su $(\lambda_{\infty})_+$ i $(\lambda_{\infty})_-$ ionske vodljivosti kationa i aniona kod beskonačnog razrjeđenja.

Ova jednadžba naziva se **Kohlrauschovim zakonom o nezavisnom putovanju iona**, a govori o tome da kod beskonačnog razrjeđenja svaka ionska vrsta svojim nezavisnim udjelom doprinosi ukupnoj vodljivosti.

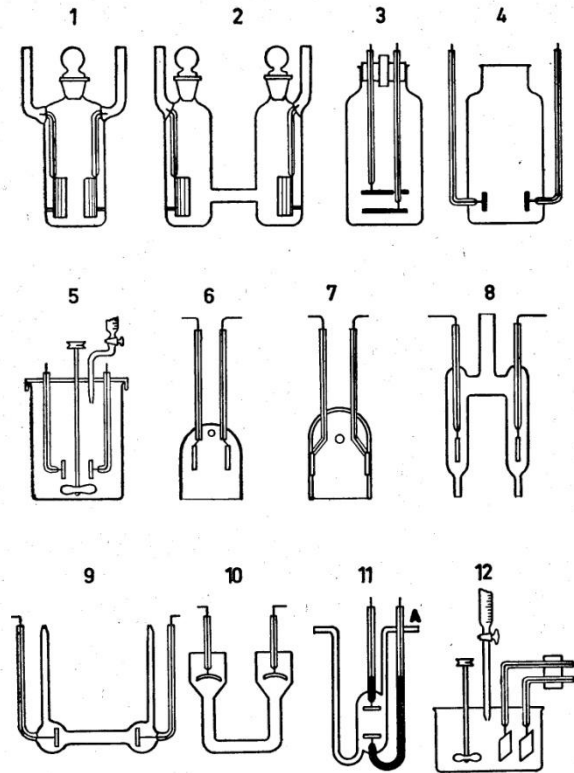
Jaki elektroliti su, za razliku od slabih elektrolita, praktički potpuno disocirani i u dosta koncentriranim otopinama, pa se povećanje vodljivosti daljnjim razrjeđenjem ne može objasniti na gornji način. U otopinama jakih elektrolita, ioni djeluju međusobno jedni na druge znatnim električkim silama, čime ometaju gibanje uzrokovano vanjskim poljem. Razrjeđenjem se ioni međusobno udaljuju, međuionske sile slabe i pokretljivost iona postaje veća, što ima za posljedicu povećanje vodljivosti.

Kod niskih koncentracija jakih elektrolita ovisnost vodljivosti o koncentraciji dana je **Kohlrauschovim empirijskim zakonom drugog korijena**, koji su teorijski objasnili Debye, Hückel i Onsager /12,15,22,23,45/:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - B \cdot \sqrt{c} \quad (10.3.7.)$$

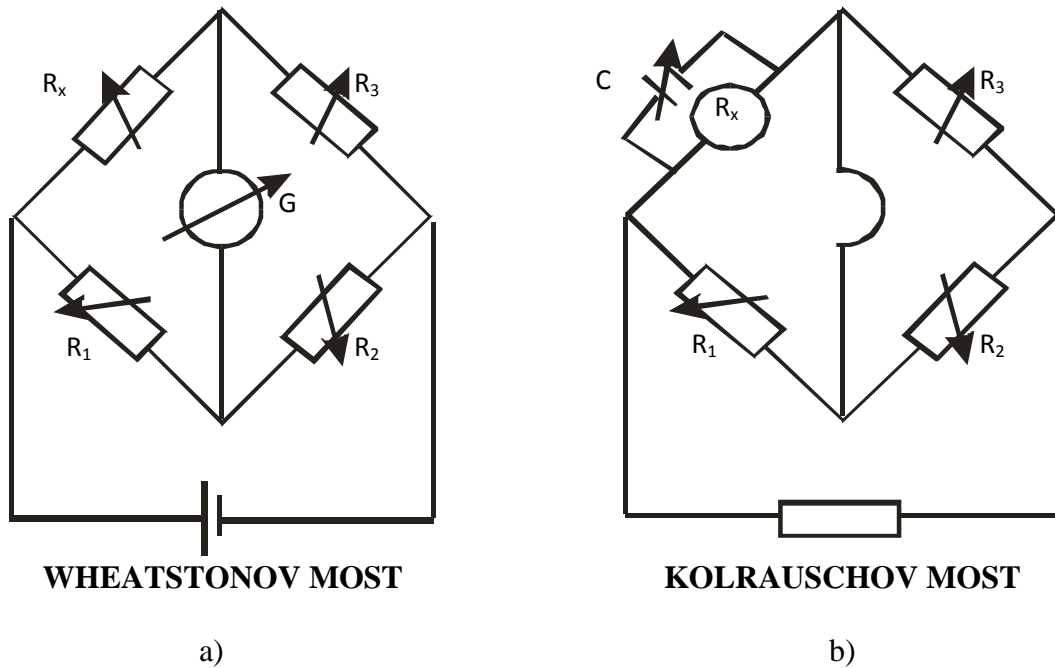
gdje veličina B označava konstantu koja sadrži naboj iona, dielektričnu konstantu, viskoznost otapala i temperaturu.

Mjerenje vodljivosti primjenjuje se u fizikalnoj kemiji za određivanje koncentracije, određivanje protoka tekućina, nečistoća u vodi, određivanje brzine reakcija itd. /19/. U tu svrhu koriste se različite ćelije za mjerenje vodljivosti, koje se izrađuju od netopivog stakla. Prije upotrebe ćelije za mjerenje vodljivosti moraju se pažljivo oprati i izložiti djelovanju vodene pare u trajanju od 10 minuta. Elektrode u ćelijama za mjerenje vodljivosti najčešće se izrađuju od platine i iridija. Na platinsku pločicu zavarena je platinska žica, koja je obično utaljena u staklenu cijev, napunjenu s nešto žive. Živa uspostavlja kontakt s amalgamiranom bakrenom žicom. Ćelije za mjerenje vodljivosti dijele se prema svrhi upotrebe na one za otopine koje slabo vode struju i one za otopine koje dobro vode električnu struju (slika 10.3.3.) /45/. Na slici 10.3.3. ćelije oznake 1 i 2 prikazuju te dvije osnovne forme. Osim ovih ćelija mogu se upotrijebiti i razne druge ćelije, kao što su npr. ćelije na principu uronjavanja, ćelije pogodne za konduktometrijsku titraciju, ćelije koje imaju mogućnost reguliranja udaljenosti itd. (slika 10.3.3., oblici označeni oznakama 3-12).



Slika 10.3.3. Čelije za mjerenje vodljivosti /45/

Otpor se najčešće mjeri uređajem koji se naziva **Wheatstonov most**, koji je zapravo modificirani Kohlrauschov most, a sastoji od tri poznata i jednog nepoznatog otpora, međusobno spojenih i premoštenih (slika 10.3.4.) /1,19,21/.



Slika 10.3.4. a) Wheatstonov most i
b) Kohlrauschov most /21/.

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

U jednom se premoštenju nalazi izvor struje (I), a u drugom nul-instrument, tj. galvanometar (G). Most je u ravnoteži kad nul-instrumentom ne teče struja, a u tom trenutku vrijedi odnos /19/:

$$\frac{R_x}{R_1} = \frac{R_2}{R_3} \quad (10.3.8.)$$

Na osnovu jednadžbe (10.3.8.) može se izračunati vrijednost nepoznatog otpora.

Za mjerenje otpora u elektrolitskim otopinama ne upotrebljava se istosmjerna struja, jer bi u posudi došlo do elektrolize što bi onemogućilo određivanje pravog omskog otpora elektrolita. Stoga, umjesto istosmjerne struje obično se upotrebljava izvor izmjenične struje, koji zahtjeva i primjenu odgovarajućih nul-instrumenata, kao što su telefonska slušalica, magično oko ili osciloskop /19/.

Zavisnost molarne vodljivosti o viskoznosti dana je Waldenovim pravilom /21/:

$$(\lambda \cdot \eta)_T = \frac{eF}{6\pi r_i} = konst \quad (10.3.9.)$$

gdje je e naboj što ga prenosi jedna nabijena čestica (ion), a r_i radijus iona. Derivacijom Waldenovog pravila dobije se sljedeći izraz /21/:

$$-\frac{d\eta}{dT} \cdot \frac{1}{\eta} = \frac{d\lambda}{dT} \cdot \frac{1}{\lambda} \quad (10.3.10.)$$

koji govori o tome da sniženjem temperature raste koeficijent viskoznosti, ali opada molarna vodljivost.

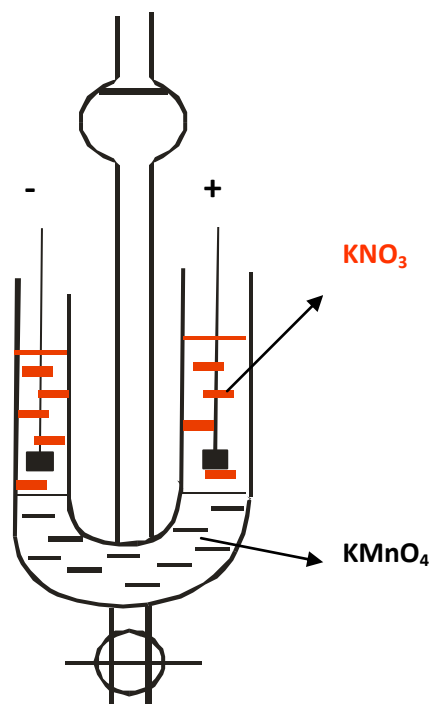
Već smo napomenuli da električnu struju u elektrolitima prenose ioni. Međutim, kod prijenosa električne struje važno je definirati pojam prijenosni broj. Pa tako, dio struje koju prenosi jedna ionska vrsta naziva se **prijenosni broj** odgovarajućih iona /12,15,19/. Prijenosni broj jedne ionske vrste (kationa ili aniona) predstavlja omjer vodljivosti odgovarajućeg iona i ukupne vodljivosti elektrolita. U slučaju da se u otopini nalazi samo jedan elektrolit, tj. dvije ionske vrste, to se može izraziti pokretljivošću iona /15,19,24/:

$$v_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad v_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \quad (10.3.11.)$$

iz čega slijedi da je: $v_+ + v_- = 1$

Prijenosni brojevi određuju se na dva načina: metodom mjerenja pomicanja granice i Hittorfovom metodom /12,15,24/.

Metoda mjerenja pomicanja granice je vizuelna metoda kod koje se pod djelovanjem električnog polja obojena granica pomiče u smjeru iona veće pokretljivosti /19,21/.

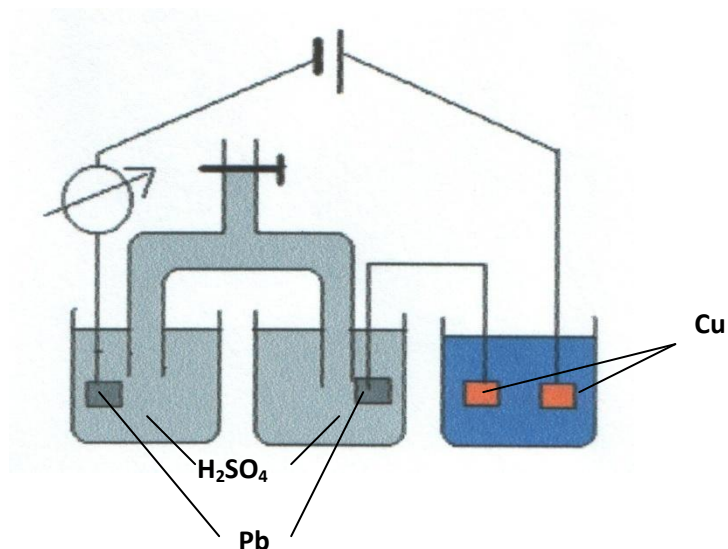


Slika 10.3.5. Određivanje prijenosnih brojeva metodom pomicanja granice /21/

Hittorfova metoda se sastoji u mjerenju koncentracijskih promjena u okolini elektroda. Praćenjem promjena koncentracija izazvanih elektrolizom ustanovljeno je da promjene koncentracije u okolini katode i anode nisu jednake /7,15,19,24/. Hittorf je izveo mjerenja na velikom broju elektrolita i nejednake promjene koncentracije na elektrodama objasnio razlikom u brzinama kojima kationi i anioni provode električnu struju. Iz Hittorfova razmatranja slijedi da je broj ekvivalenata elektrolita koji nestaju iz okoline elektrode proporcionalan brzini one vrste iona koji se udaljavaju od elektrode. Smanjenje količine elektrolita na katodi je stoga proporcionalno brzini aniona, a smanjenje na anodi brzini kationa. Dio ukupnog naboja koji prenese kation Hittorf je nazvao **KATIONSKE PRIJENOSNE BROJEVE**, a dio koji prenese anion **ANIONSKE PRIJENOSNE BROJEVE** /19/.

Uređaji pomoću kojih se određuje količina proteklog elektriciteta nazivaju se kulometri koji mogu biti bakreni, srebrni, elektrolitički plinski itd. /19,24/.

Bakreni kulometar se sastoji od staklene čaše (krajnja desno na slici 10.3.6.) u kojoj se nalaze dvije bakrene elektrode uronjene u otopinu sastava: 150 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 50 g koncentrirane H_2SO_4 i 50 g etanola. Prolaskom struje kroz kulometar na katodi se izlučuje bakar, čija količina služi za izračunavanje količine proteklog elektriciteta.



Slika 10.3.6. Aparatura za određivanje prijenosnog broja prema Hittorfovoj metodi /24/

Zatim se izračuna razlika koncentracije kiseline u katodnom prostoru prije početka i nakon završetka pokusa, a prijenosni brojevi se računaju prema sljedećim izrazima /19,24/:

$$v^- = \frac{\Delta C}{Q} \cdot V \quad (10.3.12.)$$

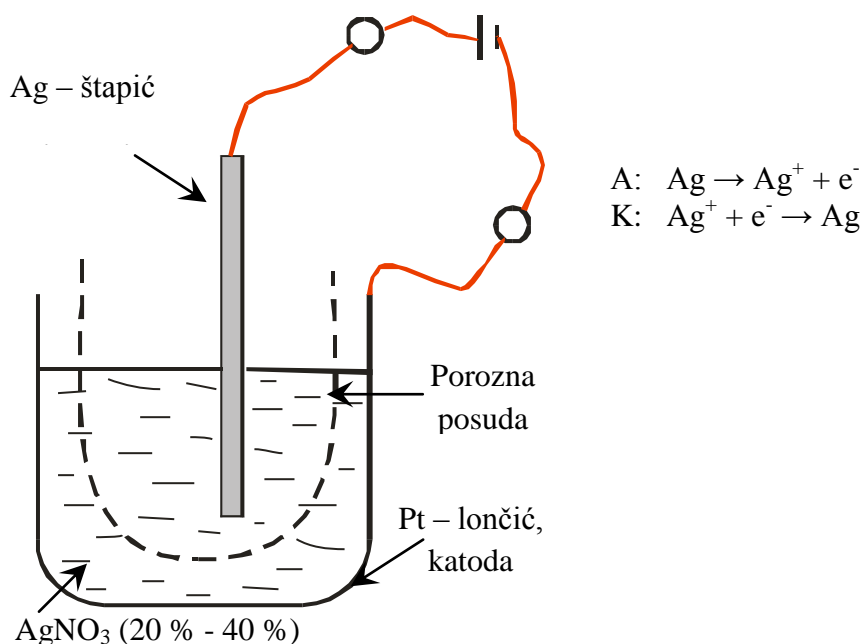
$$v^+ = 1 - v^- \quad (10.3.13.)$$

gdje je: ΔC - razlika koncentracije u katodnom prostoru,
 V - volumen kiseline u katodnom prostoru i
 Q - količina struje.

Srebrni kulometar se sastoji od platinske posude koja predstavlja katodu i u njoj se odvija elektroliza otopine srebrovog nitrata pod vrlo kontroliranim uvjetima (slika 10.3.7.) /7,12,15,21/. Srebro izdvojeno na katodi se ispiri, suši i važe te se iz mase može odrediti količina protekle struje.

Elektrolitički plinski kulometar služi za gruba mjerenja, a sastavljen je od niklenih elektroda u alkalnoj otopini, pri čemu se mjeri ukupni volumen vodika i kisika. Jedan Faraday elektriciteta oslobađa 16,8 L plina pri normalnim uvjetima /7,12,15,21/.

Međusobni odnos između količine elektriciteta koji prođe kroz otopinu i količine na elektrodama izdvojenog materijala otkrio je Faraday, što je prikazao u obliku dva svoja zakona (jednadžba 9.1.1. i 9.1.2.).

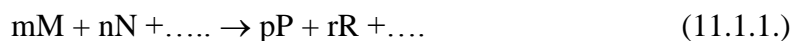


Slika 10.3.7. Srebrni kulometar /21/

11. KEMIJSKA KINETIKA

11.1. Podjela kemijskih reakcija i metode određivanja reda i konstante brzine reakcije

U fizikalnoj kemiji postoje dva osnovna pitanja: kamo vode kemijske reakcije i kojom se brzinom odvijaju /7/. Odgovor na prvo pitanje daje kemijska ravnoteža ili kemijska statika, a na drugo pitanje daje odgovor kemijska kinetika, odnosno brzina uspostavljanja kemijske ravnoteže. Znači, kemijska kinetika je grana fizikalne kemije koja se bavi proćavanjem brzine kemijskih reakcija i mehanizama reakcija kojima od reaktanata nastaju produkti. Brzina kemijske reakcije je promjena koncentracije reaktanata koji nestaju (troše se) u jedinici vremena /19/. Znači, ako napišemo neku općenitu kemijsku reakciju izraženu kao:



brzina kemijske reakcije bit će izražena kao /11,19,22/:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c_M^m \cdot c_N^n \cdot \dots \quad (11.1.2.)$$

Veličina k predstavlja **konstantu brzine kemijske reakcije** i karakteristična je za svaku reakciju, a zbroj eksponenata na desnoj strani jednadžbe (11.1.2.) predstavlja red reakcije, tj. red reakcije $r = m + n + \dots$

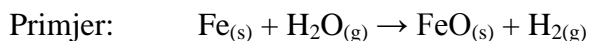
A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

Red reakcije određuje se eksperimentalno i ne mora biti cijeli broj, već može biti i nula, kao i razlomak /7,10,19,22/. Budući je tijek kemijskih reakcija vrlo složen, obično se kemijske reakcije odvijaju preko niza elementarnih reakcija pri čemu broj molekula koje sudjeluju u svakom uspješnom sudaru označava **molekularnost reakcije** /7,10,19,22/.

Stoga, kemijske reakcije mogu se podijeliti na nekoliko načina /1,10,12,22/:

- prema broju faza:

1. **Homogene kemijske reakcije** – reakcije koje se odvijaju u jednoj fazi, npr. u plinovima, u otopinama.
2. **Heterogene kemijske reakcije** – reakcije koje se odvijaju u više faza, odnosno na granici faza:



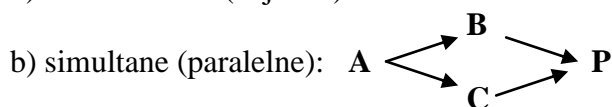
- prema molekularnosti reakcije:

1. **Monomolekularna (unimolekularna)** – kada sudjeluje jedna molekula: $\text{I}_2 \leftrightarrow 2 \text{I}$
2. **Bimolekularna** – kada sudjeluju dvije molekule: $2 \text{HI} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$
3. **Trimolekularne** – kada sudjeluju 3 molekule: $2 \text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{NO}_{2(g)}$

- prema mehanizmu:

1. Jednostavne

2. Složene: a) konsektivne (slijedne): $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{D}$



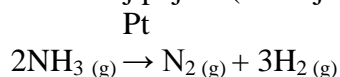
c) povratne (reverzibilne): $\text{A} \leftrightarrow \text{P}$

d) lančane

e) eksplozivne

- prema redu reakcije:

1. reakcije **nultog** reda: brzina reakcije ne ovisi o koncentraciji reaktanata, već o nekoj fizikalnoj pojavi (difuzija, adsorpcija...), npr. raspad amonijaka na platinskoj žici:



2. reakcije **prvog** reda: brzina kemijske reakcije ovisi o koncentraciji reaktanta na prvu potenciju,
3. reakcije **drugog** reda: brzina kemijske reakcije ovisi o kvadratu koncentracije jednog reaktanta ili o prvoj potenciji dvaju reaktanata,
4. reakcije **trećeg** reda: brzina kemijske reakcije ovisi o trećoj potenciji jednog reaktanta ili o kvadratu potencije jednog reaktanta i drugog reaktanta na prvu potenciju ili o prvoj potenciji triju reaktanata,
5. reakcije **reda razlomka**: brzina kemijske reakcije ovisi o koncentraciji reaktanata na potenciju razlomka.

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

U tablici 11.1.1. prikazane su brzine kemijskih reakcija, vrijeme poluraspada, konstante brzina kemijskih reakcija i njihove mjerne jedinice za reakcije nultog, prvog i drugog reda

Tablica 11.1.1. Parametri kinetike kemijskih reakcija ovisno o redu reakcije

| Red | Brzina kemijske reakcije | Konstanta brzine kemijske reakcije | Mjerna jedinica | Vrijeme poluraspada kemijske reakcije |
|-----|--|---|---|--|
| 0 | $-\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A^0$ | $k^0 = \frac{x}{t}$ | $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ | |
| 1 | $-\frac{dc}{dt} = k \cdot c$ | $k^I = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ | s^{-1} | $t_{1/2} = \frac{0,693}{k^I}$ |
| 2 | $-\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A \cdot c_B$ | $k^{II} = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ | $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$ | $t_{1/2} = \frac{1}{k^{II} \cdot a}$ |
| 2 | $-\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A^2$ | $k^{II} = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$ | $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$ | $t_{1/2} = \frac{1}{k^{II} \cdot a}$ |
| 3 | $-\frac{dc_A}{dt} = k^{III} \cdot c_A^3$ | $k^{III} = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]$ | $\text{dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$ | $t_{1/2} = \frac{3}{2k^{III} \cdot a^2}$ |
| 3 | $-\frac{dc_A}{dt} = k^{III} \cdot c_A^2 \cdot c_B$ | $k^{III} = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{(2b-a)^2} \cdot \left[\frac{(2b-a)2x}{(a-3x)a} + \ln \frac{b(a-2x)}{a(b-x)} \right]$ | $\text{dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$ | $t_{1/2} = \frac{3}{2k^{III} \cdot a^2}$ |

Metode određivanja reda i konstante brzine reakcije dijele se u dvije osnovne skupine: integralne i diferencijalne. Integralne i diferencijalne metode dobile su naziv prema obliku jednadžbe za brzinu kemijske reakcije, a svaka se dijeli na tri podvrste:

1. INTEGRALNE METODE

- 1.1. Integralna numerička
- 1.2. Integralna grafička
- 1.3. Metoda prema poluvremenu reakcije

2. DIFERENCIJALNE METODE

- 2.1. Ostwaldova
- 2.2. Van't Hoffova
- 2.3. Diferencijalna grafička metoda – metoda kratkih intervala

Iz literature su poznati postupci provođenja svake od nabrojanih metoda, što je neophodno za uspješno savladavanje gradiva iz područja kemijske kinetike /22/.

11.2. Faktori koji utječu na brzinu kemijske reakcije

Na brzinu kemijske reakcije mogu utjecati /62/:

- vrsta tvari,
- temperatura,
- koncentracija,
- tlak (za plinove) i
- katalizator.

Arrhenius je pošao od Van't Hoffove reakcijske izobare i izveo izraz koji daje ovisnost konstante brzine kemijske reakcije o temperaturi, a koji u eksponencijalnom obliku izgleda ovako /7,12,15,22,62/:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (11.2.1.)$$

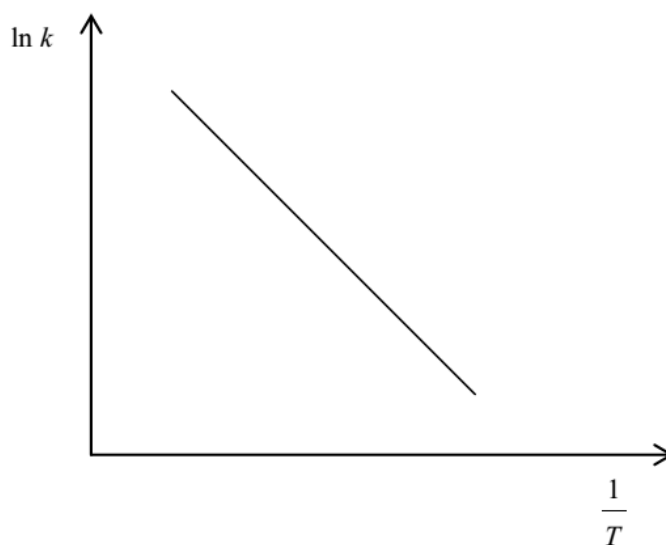
gdje je A Arrheniusova konstanta ili Arrheniusov predekspencijalni faktor, a E_a energija aktivacije, odnosno energija potrebna za reakciju između molekula.

Diferencijalni oblik Arrheniusove jednadžbe prikazan je sljedećim izrazom /19,22/:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (11.2.2.)$$

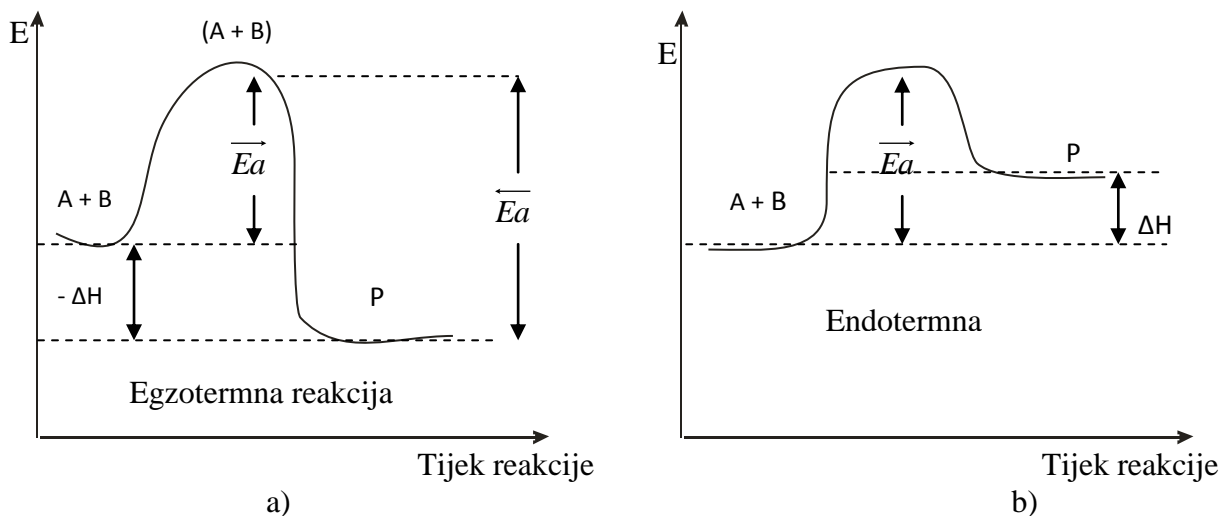
čijim se integriranjem dobije linearna ovisnost, gdje se iz nagiba krivulje $\ln k = f(1/T)$ može odrediti energija aktivacije (slika 11.2.1.) /19,22/:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \text{konst.} \quad (11.2.3.)$$



Slika 11.2.1. Ovisnost konstante brzine reakcije o temperaturi prema Arrheniusovoj jednadžbi /10/

Ovisno o negativnom ili pozitivnom iznosu promjene entalpije, govorimo o egzotermnoj ili endotermnoj reakciji (slika 11.2.2.) /21/.



Slika 11.2.2. Promjena potencijalne energije u kemijskim reakcijama, energije aktivacije i promjene entalpije u ovisnosti o tijeku reakcije /21/

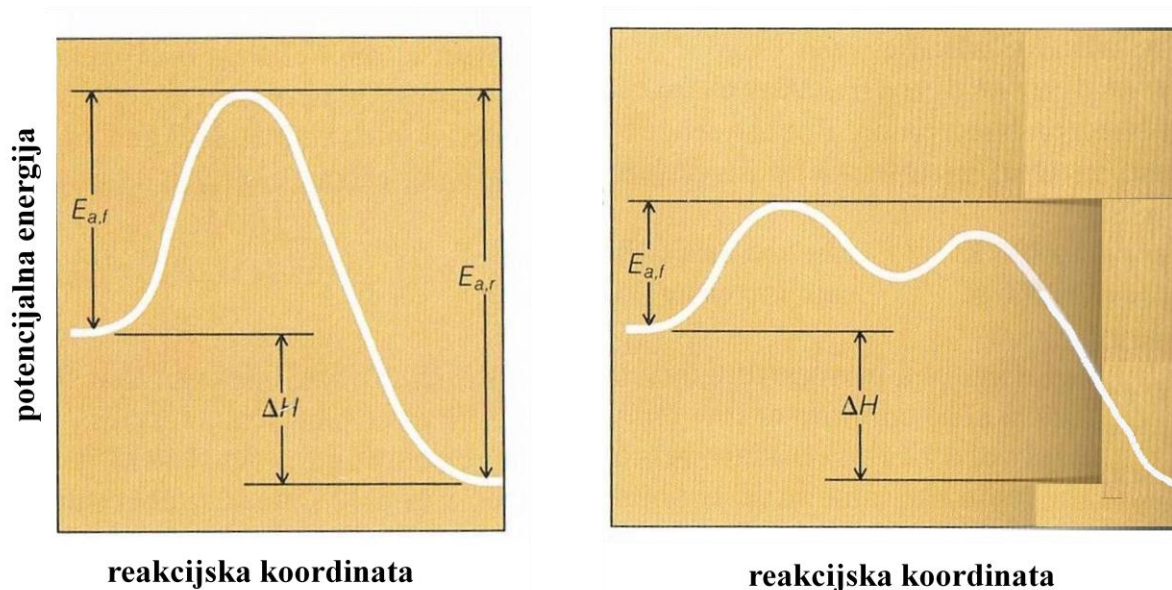
Iz literature je poznato da povišenjem temperature raste i brzina kemijske reakcije, pri čemu se povišenjem temperature za 10 °C reakcija ubrzava za 2-3 puta /19/.

Brzina kemijske reakcije uvijek ovisi o trenutnoj koncentraciji reaktanata. Koncentracija reaktanta opada s vremenom, tako da se i brzina mijenja, tj. najveća je na početku reakcije, a kako reakcija teče brzina je sve manja /1,19/. Suprotno tome, što je veća koncentracija reaktanata, veća je vjerojatnost uspješnih sudara čestica reaktanata pa je veća i brzina reakcija.

Tlak reakcijske smjese utječe ponajprije na one reakcije u kojima je barem jedan sudionik u plinskom stanju. Stoga, iz jednadžbe stanja idealnog plina proizlazi da povećanje tlaka ima efekt povećanja koncentracije sudionika reakcije u plinskom stanju pa utjecaj na brzinu reakcije ovisi o relativnoj količini plinskih sudionika reakcije na strani reaktanata i na strani produkata.

Katalizatori su tvari koje ubrzavaju kemijsku reakciju, ali na kraju reakcije izlaze nepromijenjenog sastava i količine /1,19,63/. Katalizatori smanjuju energiju aktivacije i usmjeravaju reakcije drugačijim mehanizmima od nekatalizirane reakcije. Na slici 11.2.3. prikazan je energijski profil nekatalizirane i katalizirane reakcije.

Ovisno o agregatnom stanju reaktanata i katalizatora razlikujemo homogenu i heterogenu katalizu. Znači, ako su i reaktanti i katalizator u istom agregatnom stanju govorimo o homogenoj katalizi (npr. H_2SO_4 u reakcijama esterifikacije), a ako su u različitim agregatnim stanjima, govorimo o heterogenoj katalizi (npr. Ni, Pd, Pt u reakcijama u organskoj kemiji).



Slika 11.2.3. Energijski profil nekatalizirane i katalizirane reakcije /63/

12. LITERATURA

1. P. Atkins, J. De Paula, ATKINŠ Physical Chemistry, 8th Edition, Oxford University Press, New York, 2006.
2. <https://sh.wikipedia.org/wiki/Sistem>, dostupno 11.09.2015.
3. N. Kallay, V. Tomišić, T. Preočanin, Osnove fizikalne kemije, predavanja, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2012.
4. I. Štern, M. Rogošić, I. Gusić, B. Pintarić, Termodinamika realnih sustava, vježbe, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2005.
5. I. Štern, Primjeri iz termodinamike, Tehnička knjiga, Zagreb, 1963.
6. J. Malina, A. Begić Hadžipašić, Fizikalna kemija, zbirka riješenih zadataka, prvi dio, Metalurški fakultet, Sisak, 2012.
7. W. J. Moore, Fizička kemija, Naučna knjiga, Beograd, 1975.
8. <http://fizika.unios.hr/~dstanic/Fizika%201/13.Termodinamika.pdf>, dostupno 20.09.2015.
9. I. Štern, Odabrana poglavlja iz Fizikalne kemije, predavanja održana na Studiju I, Tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Sisak, 1972.
10. https://www.pmf.unizg.hr/download/repository/OFK_2011%5B2%5D.pdf, dostupno 27.09.2015.
11. P. W. Atkins, M. J. Clugston, Načela fizikalne kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1989.
12. R. Brdička, Osnove fizikalne kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1969.
13. <http://cmf.p.lodz.pl/iowczarek/materialy/termodynamika/izoterma.html>, dostupno 27.09.2015.
14. M. Karšulin, Fizikalna kemija-I.dio, Osnovi termodinamike i kinetike, II. Izdanje, Sveučilište u Zagrebu, Tehnološki fakultet-Zagreb, Zagreb, 1962.
15. S. Glasstone, Udžbenik fizičke kemije, Naučna knjiga, Beograd, 1967.
16. <http://nasport.pmf.ni.ac.rs/materijali/728/Realno%20gasno%20stanje.pdf>, dostupno 28.09.2015.
17. https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/00_Zbirka_seminarskih_zadataka_-_KOMPLET%5B2%5D.pdf, dostupno 28.09.2015.

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

18. <http://www.vasdoktor.com/medicina-rada/1338-misicni-sistem-i-energetska-potronja>, dostupno 29.09.2015.
19. B. Kunst, I. Esih, N. Ciković, Vježbe iz fizikalne kemije, skripta, Tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Sisak, 1974.
20. <http://supa.pharmacy.bg.ac.rs/assets/8091>, dostupno 29.09.2015.
21. J. Malina, Predavanja iz kolegija Fizikalna kemija I, nerecenzirana skripta, Metalurški fakultet, Sisak, 2010.
22. J. Malina, A. Begić Hadžipašić, Fizikalna kemija, zbirka riješenih zadataka, drugi dio, Metalurški fakultet, Sisak, 2012.
23. I. Filipović, P. Sabioncello, Laboratorijski priručnik, I. dio, treća knjiga, Tehnička knjiga, Zagreb, 1965.
24. J. Malina, Upute za vježbe iz Fizikalne kemije, interna skripta, Metalurški fakultet, Sisak, 2003.
25. http://glossary.periodni.com/image/phase_diagram_hr.gif, dostupno 02.10.2015.
26. <http://documents.tips/documents/23-koligativne-osobine.html>, dostupno 05.10.2015.
27. http://repositorij.fsb.hr/1730/1/14_02_2012_Zavrzni_rad_Nikitovic_Tamara.pdf, dostupno 07.11.2015.
28. http://afrodita.rcub.bg.ac.rs/~rzoran/6-MM_ho.pdf, dostupno 10.11.2015.
29. <http://documents.tips/documents/materijali-izv-prof-dr-sc-loreta-pomenic.html>, dostupno 10.11.2015.
30. T. Matković, P. Matković, Fizikalna metalurgija I, Metalurški fakultet, Sisak, 2009.
31. Z. Glavaš, F. Unkić, Lijevanje željeznih metala, Metalurški fakultet, Sisak, 2008.
32. http://repositorij.fsb.hr/1/1/11_10_2005_Juretic_magisterij.pdf, dostupno 12.11.2015.
33. [https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/FIZIKALNA_KEMIJA_II_nastavni_tekstoviKK\[6\].pdf](https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/FIZIKALNA_KEMIJA_II_nastavni_tekstoviKK[6].pdf), dostupno 20.11.2015.
34. A. Pinter, Površinska napetost tekućina i talina, Završni rad, Metalurški fakultet, Sisak, 2015.
35. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=19949>, dostupno 27.11.2015.
36. D. Kolbach, Priručnik za kemičare, Tehnička knjiga, Zagreb, 1961.
37. S. J. Roach, H. Henein, A New Method to Dynamically Measure the Surface Tension, Viscosity, and Density of Melts, Metallurgical and Materials Transaction B **36B** (2005) 667-676.
38. A.J. Yule, J.J. Dunkley, Atomization of Melts: For Powder Production and Spray Deposition, Clarendon Press, Oxford, United Kingdom, 1994.
39. K. Mukai, Z. Wang, J.M. Toguri Symp., Fundamentals of Metallurgical Processing, Met. Soc. of CIM, Montreal, Canada, 2000.
40. C. Chuan Wu, G. Guang Cheng, Calculating models on surface tension of RE₂O₃-MgO-SiO₂(RE = La, Nd, Sm, Gd and Y) melts, Trans. Nonferrous Met. Soc. China **24** (2014) 3696-3701.
41. <http://znanost.geek.hr/clanak/kad-je-izumljena-elektricna-struja/#ixzz44D52oiTl>, dostupno 14.01.2016.
42. <http://znanost.geek.hr/clanak/kad-je-izumljena-elektricna-struja/#ixzz44D5UTVhU>, dostupno 14.01.2016.
43. <http://ishodiste.com/index.php/english/198-nova-teorija-evolucije-4-dio>, dostupno 14.01.2016.
44. https://hr.wikipedia.org/wiki/Galvanski_elementi, dostupno 14.01.2016.
45. I. Filipović, P. Sabioncello, Laboratorijski priručnik, I. dio, druga knjiga, Tehnička knjiga, Zagreb, 1960.

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

46. T. Cvitaš, N. Kallay, Fizičke veličine i jedinice međunarodnog sustava, Školska knjiga, Zagreb, 1981.
47. <http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=Daniellov+%C4%8Dlanak>, dostupno 02.02.2016.
48. <http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=elektroda+prvog+reda>, dostupno 02.02.2016.
49. <http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=elektroda+drugog+reda>, dostupno 02.02.2016.
50. http://www.periodni.com/enig/potenciometrijski_senzori.html, dostupno 02.02.2016.
51. http://webproba.byethost31.com/OMV_1s_elektrotehnika/Odgovori/Pdf/od%201%20do%206%20predavanja-PRINTANJE.pdf?ckattempt=1, dostupno 02.02.2016.
52. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Baterija>, dostupno 03.03.2016.
53. <http://proleksis.lzmk.hr/7539/>, dostupno 04.03.2016.
54. https://hr.wikipedia.org/wiki/Gorivi_%C4%8Dlanak, dostupno 04.03.2016.
55. M. Kekez, Kalibracija viskozimetara za određivanje kinematske i dinamičke viskoznosti i provjera viskoznosti različitih motornih ulja, Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
56. <http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=Ostwaldov+viskozimetar>, dostupno 05.03.2016.
57. <http://struna.ihj.hr/naziv/stokesov-zakon/7931/>, dostupno 07.03.2016.
58. http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/mereni_viskozity.html, dostupno 07.03.2016.
59. <http://astrocampschool.org/diffusion/>, dostupno 10.03.2016.
60. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Elektrolit>, dostupno 17.03.2016.
61. <http://www.pmfst.unist.hr/~santon/oe/04%20%20Kirchhoffovi%20zakoni,%20Izvori.ppt>, dostupno 17.03.2016.
62. http://www.sumfak.unizg.hr/download.aspx?file=/Upload/sec_001/ins_001/Kemija%20s%20biokemijom/Kemija%20-%20predavanja%202014-2015/5-Kemijska-kinetika_i_ravnateza.ppt, dostupno 27.03.2016.
63. http://www.sumfak.unizg.hr/download.aspx?file=/Upload/sec_001/ins_001/Kemija%20s%20biokemijom/Kemija%20-%20predavanja%202014-2015/5-Kemijska-kinetika_i_ravnateza.ppt, dostupno 27.03.2016.

13. POPIS OZNAKA, KRATICA I POKRATA

- A – Arrhenius-ova konstanta ili Arrhenius-ov predeksponencijalni faktor
 A, B, C, D, N – virijalni koeficijenti
 B – konstanta koja sadrži naboj iona, dielektričnu konstantu, viskoznost otapala i temperaturu
 a – odsječak na y-osi
 a – količina adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa
 a – elektrokemijski ekvivalent
 a_+ – aktivitet kationa
 a_- – aktivitet aniona
 a_{\pm} – srednji aktivitet iona neke otopine
 a_i – aktivitet i-te komponente
 a_{ox} – aktivitet oksidiranog oblika (iona u otopini)
 a_{red} – aktivitet reduciranog oblika (čisti metal)
 a_3^I – aktivitet treće komponente u prvoj fazi
 a_3^{II} – aktivitet treće komponente u drugoj fazi
 B_j – brojnost jednadžbi
 b – koeficijent smjera pravca
 b_0 – eksperimentom određen cijeli broj kapi
 b_v – broj kapi za vodu
 b_x – broj kapi za ispitivanu otopinu
 a, b – Van der Waalsove konstante u jednadžbi stanja realnih plinova
 C – kapacitet posude
 ΔC – razlika koncentracije u katodnom prostoru
 c – molarna koncentracija (molaritet)
 c – brzina molekule plina
 c_+ – koncentracija kationa
 c_- – koncentracija aniona
 c_{\pm} – srednja molarna koncentracija
 \bar{c} – srednja aritmetička brzina
 $\bar{c}^2 = \bar{\bar{c}}$ – 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)
 c_m – masena koncentracija
 Δc_p – promjena toplinskog kapaciteta kod konstantnog tlaka
 Δc_p – srednji toplinski kapacitet kod konstantnog tlaka
 Δc_v – promjena toplinskog kapaciteta kod konstantnog volumena
 dc/dx – koncentracijski gradijent
 D – difuzijski koeficijent
 d – promjer kapilare
 d_0 – srednji promjer svih nabijenih čestica u otopini
 E – izmjerena vrijednost elektrodnog potencijala
 E_a – elektrodni potencijal anode
 E_a – energija aktivacije
 E_{dif} – difuzijski potencijal
 E_k – elektrodni potencijal katode

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

E_{lg} – ebulioskopska konstanta

E_{sl} – krioskopska konstanta

E^θ – standardni elektrodni potencijal

$\frac{\partial E}{\partial T}$ – temperaturni koeficijent elektromotorne sile

EMS – elektromotorna sila galvanskog članka

e – naboj elektrona

F – sila

F – Faradayeva konstanta

F – broj stupnjeva slobode

f – fugacitet

G – Gibbsova slobodna energija

G – plinovita faza

G – kut zakretanja

\overline{G}_{mi} – parcijalna molarna Gibbsova slobodna energija

ΔG – promjena Gibbsove slobodne energije

ΔG^θ – promjena Gibbsove slobodne energije pri standardnim uvjetima

$\Delta_f G^\theta$ – standardna promjena Gibbsove slobodne energije stvaranja nekih tvari

$\Delta_r G^\theta$ – standardna promjena Gibbsove slobodne energije kemijske reakcije

g – gravitacijska konstanta

H – entalpija

\overline{H}_{mi} – parcijalna molarna entalpija

ΔH – promjena entalpije

ΔH^θ – promjena entalpije pri $T = 0$ K

ΔH^T – promjena entalpije na temperaturi T

ΔH^θ – promjena entalpije pri standardnim uvjetima

$\Delta_b H$ – entalpija kemijske veze

$\Delta_f H^\theta$ – standardna entalpija stvaranja

$\Delta_{lg} H$ – promjena entalpije pri isparavanju

$\Delta_{ls} H$ – promjena entalpije pri skrućivanju

$\Delta_r H^\theta$ – standardna entalpija reakcije

$\Delta_{st} H$ – promjena entalpije pri taljenju

h – Planckova konstanta

$h\nu$ – energija zračenja

h_0 – visina stupca tekućine u kapilari

I – jakost struje

I – ionska jakost elektrolita

I – integracijska konstanta

J – brzina difuzije ili difuzijski fluks

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

K – termodinamička konstanta ravnoteže

K – broj komponenata

K – konstanta u Staudingerovoj jednadžbi

K – konstanta raspodjele u Nernstovom zakonu 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

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

- 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_{pt} – konstanta produkta topljivosti
 K^{T_1} – konstanta ravnoteže na temperaturi T_1
 K^{T_2} – konstanta ravnoteže na temperaturi T_2
 K_γ – termodinamička konstanta ravnoteže izražena pomoću koeficijenta aktiviteta
 K^θ – termodinamička konstanta ravnoteže pri standardnim uvjetima
 k – konstanta viskozimetra
 k – konstanta brzine kemijske reakcije
 k_B – Boltzmannova konstanta
 k^0 – konstanta brzine reakcije nultog reda
 k^I – konstanta brzine reakcije prvog reda
 k^{II} – konstanta brzine reakcije drugog reda
 k^{III} – konstanta brzine reakcije trećeg reda
 k_ψ – koeficijent topljivosti
L – tekuća faza
 l – duljina
 l – udaljenost elektroda
 M – molna masa
M – metal
 M_0 – molna masa nedisociranog plina
 M_1 – molna masa otapala
 M_2 – molna masa otopljene tvari
 $M_0, M_1 \dots M_n$ – konstante prema Temkin-Schwartzman-u
 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 – masa tekućine u kapilari
 m_0 – početna masa tvari koja se ekstrahira iz volumena V_0
 m_0 – masa praznog piknometra
 m_1 – masa otapala
 m_1 – masa piknometra napunjenog dest. H_2O
 m_2 – masa otopljene tvari
 m_2 – masa piknometra napunjenog otopinom etanola i H_2O
 m_n – masa tvari koja ostaje neekstrahirana nakon n ekstrakcija
 m'_{et} – masa etanola na jedan mol vode
 N – ukupan broj čestica
 N_a – broj molekula koje se u jedinici vremena adsorbiraju
 N_b – broj molekula koje se u jedinici vremena oslobađaju iz adsorbiranog stanja
 N_c – udio čestica od ukupnog broja čestica
 N_L – Avogadrov broj
 N_0 – broj čestica u određenim koordinatama faznog prostora
 n – broj ekstrakcija
 n – ukupan broj molova
 n – broj podjeljaka koji zauzima jedna kap
 n – udaljenost između tekućina
 n_d – broj molova plina koji su disocirali
 n_i – broj molova i -te komponente

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

n'_{et} – broj molova etanola na jedan mol vode
 n_0 – broj molova plina prije disocijacije
 n_2 – broj molova otopljene tvari
 $1/n$ – konstanta u Freundlich-ovoj adsorpcijskoj izotermi
 P – broj faza
 p – ukupni tlak
 p_i – parcijalni tlak i -te komponente
 p_{id} – idealni tlak
 p_k – kritični tlak
 p_r – reducirani tlak
 p_{real} – realni tlak
 p_u – unutrašnji tlak
 p_v – vanjski tlak
 p_v – maksimalni tlak mjehura izmjeren za vodu
 p_x – maksimalni tlak mjehura izmjeren za ispitivanu otopinu
 p_l – parcijalni tlak para iznad otopine
 p_1^0 – parcijalni tlak para iznad čistog otapala
 Q – toplina
 Q – količina proteklog elektriciteta
 QV – električna energija
 q_{rev} – reverzibilno dovedena toplina
 R – opća plinska konstanta
 R – otpor
 R_m – vlačna čvrstoća
 r – radijus kapilare
 r – red reakcije
 S – entropija
 S – čvrsta faza
 S – površina
 Sd – brojnost sastavnih dijelova
 \overline{S}_{mi} – parcijalna molarna 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
 $\Delta_{sl}S$ – promjena entropije pri taljenju
 $\Delta_{lg}S$ – promjena entropije pri isparavanju
 T – temperatura
 T_E – eutektička temperatura
 T_k – kritična temperatura
 T_{lg} – temperatura isparavanja
 T_{ls} – temperatura skrućivanja
 T_p – peritektička temperatura
 T_r – reducirana temperatura
 T_x – tražena temperatura
 T_{sl} – temperatura taljenja
 T_l – niža temperatura od tražene
 T_2 – viša temperatura od tražene

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

$\Delta_{lg}T$ – povišenje vrelišta

$\Delta_{sl}T$ – sniženje ledišta

t – vrijeme

t – vrijeme protjecanja otopine kroz viskozimetar

t_0 – vrijeme protjecanja otapala kroz viskozimetar

$t_{1/2}$ – poluvrijeme reakcije

U – unutarnja energija sistema

U – napon

ΔU – promjena unutarnje energije sistema

u – brzina kretanja tekućine

V – ukupni volumen

V_l – volumen nakon ekstrakcije

V_g – volumen plinovite faze

V_i – parcijalni volumen i-te komponente

V_{id} – idealni volumen

V_k – kritični volumen

V_l – volumen tekuće faze

V_m – molarni volumen

V_m – volumen plina koji pokriva površinu s monomolekularnim slojem

V_r – reducirani volumen

V_{real} – realni volumen

V_s – volumen stalagmometra

V_0 – početni volumen prije ekstrakcije

V' – volumen otopine na jedan mol vode

ΔV – promjena volumena

$\Delta_{sl}V$ – promjena volumena pri taljenju

$\overline{V_{mi}}$ – parcijalni molarni volumen

v – brzina kemijske reakcije

v_k – volumen kapi

W – rad

W – vjerojatnost

W_0 – ukupni rad u kružom procesu

W_{mat} – matematička vjerojatnost

W_{ter} – termodinamička vjerojatnost

w_i – maseni udio i-te komponente

X_i – molarni udio i-te komponente

x – sastav

x – broj podjeljaka na stalagmometru ispod donje oznake

x_E – eutektički sastav

y – količina adsorbata koja djelomično pokriva površinu adsorbensa

y_B – sastav parne faze

\bar{y}_i – parcijalna molarna veličina i-te komponente

y_m – količina adsorbata potrebna da se cijela površina adsorbensa prekrije monomolekularnim slojem

z – koeficijent kompresibilnosti

z – broj elektrona koji se izmjenjuje u redoks reakciji

z_+ – naboj kationa

z_- – naboj aniona

α – stupanj disocijacije

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

- α – konstanta u Staudingerovoj jednadžbi
- α – najvjerojatnija brzina kojom se kreće najveći broj čestica
- α – konstanta u Freundlich-ovoj adsorpcijskoj izotermi
- β – korecijski faktor
- Γ_2 – površinska koncentracija otopljene tvari
- γ – konstanta u Nernstovom zakonu raspodjele
- γ – površinska energija
- γ – omjer toplinskog kapaciteta kod konstantnog tlaka i toplinskog kapaciteta kod konstantnog volumena
- γ_{\pm} – srednji koeficijent aktiviteta iona neke otopine
- γ_c – koeficijent aktiviteta izražen koncentracijom
- γ_{c_m} – koeficijent aktiviteta izražen molalitetom
- γ_f – koeficijent fugaciteta
- γ_x – racionalni koeficijent aktiviteta
- η – dinamička viskoznost otopine
- η_0 – dinamička viskoznost otapala
- η_{rel} – relativna viskoznost
- η_{sp} – specifična viskoznost
- $[\eta]$ – granični viskozni broj
- θ – kut kvašenja
- θ – udio površine zaposjednut adsorbiranim molekulama
- $(1 - \theta)$ – udio površine koji nije prekriven molekulama
- λ – molarna vodljivost elektrolita
- λ_{ekv} – ekvivalentna vodljivost elektrolita
- λ_{∞} – molarna vodljivost pri beskonačnom razrjeđenju
- $(\lambda_{\infty})_+$ – ionska vodljivost kationa kod beskonačnog razrjeđenja
- $(\lambda_{\infty})_-$ – ionska vodljivost aniona kod beskonačnog razrjeđenja
- μ – kemijski potencijal
- ν – broj koji pokazuje koliko čestica nastaje disocijacijom jedne čestice
- ν – kinematička viskoznost
- ν_i – stehiometrijski koeficijent
- ν_{ox} – stehiometrijski koeficijent oksidiranog oblika
- ν_{red} – stehiometrijski koeficijent reduciranog oblika
- ν_+ – broj kationa
- ν^+ – prijenosni broj kationa
- ν_- – broj aniona
- ν^- – prijenosni broj aniona
- π – osmotski tlak
- ρ – gustoća otopine
- ρ_k – gustoća kuglice
- ρ_0 – gustoća otapala
- ρ_0 – gustoća nedisociranog plina
- ρ_{sr} – srednja gustoća disociranog plina
- ρ_t – gustoća tekućine
- ρ_v – gustoća vode
- ρ_x – gustoća nepoznate otopine
- $\rho_{H_2O}^T$ – gustoća vode pri zadanoj temperaturi
- σ – površinska napetost

A. Begić Hadžipašić: Fizikalna kemija

σ_v – površinska napetost vode

σ_x – površinska napetost nepoznate otopine

σA – površinska energija

Φ – fluidnost

Φ_2 – prividna molarna osobina

φ_i – volumni udio i-te komponente

χ – specifična vodljivost elektrolita

ψ – Bunsenov apsorpcijski koeficijent