

# ***OSNOVE FIZIKALNE KEMIJE***

## **PREDAVANJA**

**Za smjerove:**

**Cjelovit preddiplomski i diplomski studij biologije i kemije**

**Preddiplomski studij biologije**

**Preddiplomski studij molekularne biologije**

**Preddiplomski studij znanosti o okolišu**

**V. Tomišić, T. Preočanin, N. Kallay**

**Zagreb, 2012.**

*Nedovršen i nerecenziran materijal*

## FIZIKALNA KEMIJA

- Bavi se:
- upoznavanjem stanja tvari i procesa
  - odnosom svojstava (fizikalnih veličina)
  - preračunavanjem fizikalnih veličina (indirektno mjerenje)
  - predviđanjem svojstava i pojava
  - ...
- 

# 1. KEMIJSKA TERMODINAMIKA

Fenomenološka termodinamika promatra:



**Stanje sustava** opisuju fizikalne veličine:

- množina molekula, masa sustava
- volumen
- temperatura
- tlak

Fizikalne veličine mogu biti *ekstenzivne* (ovise o broju jedinki u sustavu, npr. masa, volumen) i *intenzivne* (ne ovise o broju jedinki u sustavu, npr. gustoća, temperatura).

### Agregacijsko (agregatno) stanje tvari

g - plinovito stanje	l - tekuće stanje	s - čvrsto stanje
cr - kristalno stanje	sln - otopina	aq - vodena otopina
aq, $\infty$ - vodena otopina pri beskonačnom razrijeđenju		
cd - kondenzirano stanje	fl – fluidno stanje	

**Proces** predstavlja promjenu stanja sustava. Promjena neke fizikalne veličine,  $X$ , jednaka je:

$$\Delta X = X_{\text{konačno}} - X_{\text{početno}} = X_2 - X_1 \quad (1.1)$$

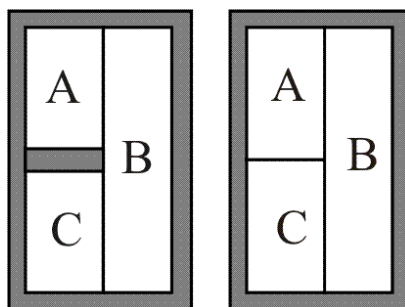
### NULTI STAVAK TERMODINAMIKE

Termodinamička temperatura,  $T$ , može se definirati kao:

$$T = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{pV}{nR} \quad (1.2)$$

gdje je  $n$  ukupna množina kinetičkih jedinki u plinu, tj. atoma i/ili molekula.

“Ako se sustav A nalazi u termičkoj ravnoteži sa sustavom B, a sustav B se nalazi u termičkoj ravnoteži sa sustavom C, onda će se i sustav A nalaziti u termičkoj ravnoteži sa sustavom C.”



$$T_A = T_B$$

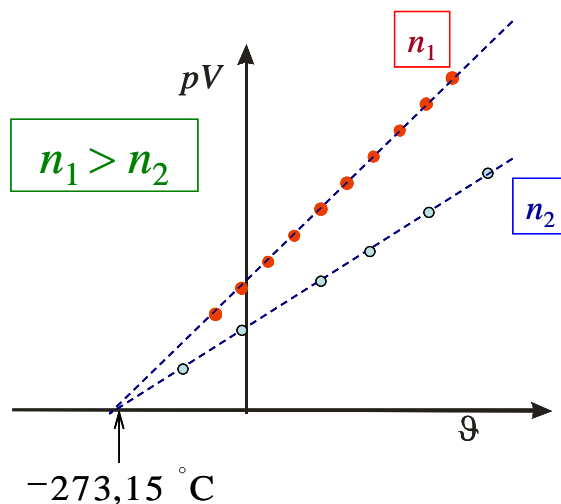
$$\Rightarrow T_A = T_C$$

$$T_B = T_C$$

Napomena: Celsiusova temperatura ( $\mathcal{G}$ ) definirana je izrazom:

$$\mathcal{G} / ^\circ\text{C} = T / \text{K} - 273,15 \quad (1.3)$$

Razlika Celsiusovih temperatura po iznosu je jednaka razlici termodinamičkih temperatura.



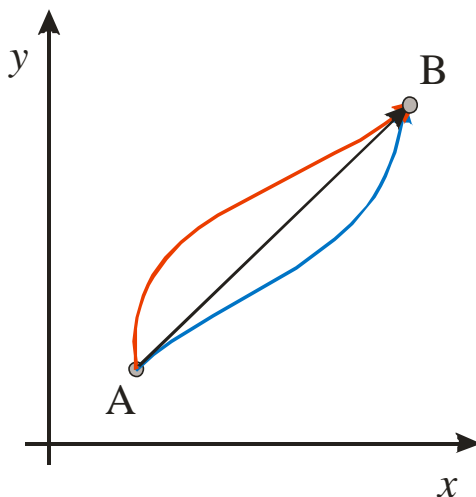
Slika 1.1. Ovisnost umnoška tlaka i volumena idealnog plina o Celsiusovoj (iskustvenoj) temperaturi za dva uzorka plina različitih množina ( $n_1 > n_2$ ).  
Pravci se sijeku pri  $\vartheta = -275,15\text{ }^\circ\text{C}$  čime je određeno ishodište apsolutne temperaturne ljestvice.

### PRVI STAVAK TERMODINAMIKE

Unutrašnja energija izoliranog sustava (sustav + okolina, svemir) je stalna,  $U = \text{konst.}$

Energija ne može nastati ni nestati, ona mijenja oblik.

**Unutrašnja energija,  $U$ ,** je funkcija stanja (određena je isključivo stanjem sustava, a ne i putem kojim se u to stanje došlo).



Slika 1.2. Funkcija stanja;  $F = f(x,y)$ ;  $\Delta F = F_B - F_A$ .

Molarna unutrašnja energija:

$$U_m = \frac{U}{n} \quad (1.4)$$

Promjena unutrašnje energije:  $\Delta U = U_2 - U_1$

$$\Delta U = q + w \quad (1.5)$$

gdje je  $q$  izmijenjena toplina, a  $w$  izvršeni rad.

**Toplina** je energija prenesena kroz dijatermnu stijenku iz sustava u okolinu ili obrnuto, kada su temperature sustava i okoline različite:

$$dq = C dT \quad (1.6)$$

Koeficijent proporcionalnosti

$$C = \frac{dq}{dT} \quad (1.7)$$

naziva se toplinskim kapacitetom i ekstenzivna je veličina. U slučaju kada je toplinski kapacitet neovisan o temperaturi vrijedi:

$$C = \frac{q}{\Delta T} \quad (1.8)$$

Toplinski kapacitet tvari svodi se na intenzivnu veličinu dijeljenjem s množinom, čime se dobiva molarni toplinski kapacitet:

$$C_m = \frac{C}{n} \quad (1.9)$$

ili pak s masom što daje specifični toplinski kapacitet:

$$c = \frac{C}{m} \quad (1.10)$$

Predznaci: dovođenje topline sustavu:	$q > 0$
odvođenje topline iz sustava u okolinu:	$q < 0$
rad izvršen nad sustavom:	$w > 0$
sustav vrši rad nad okolinom:	$w < 0$

Općenito je **volumni rad** (potiskivanje okoline ili sustava) jednak:

$$w = - \int_1^2 F ds = - \int_1^2 p dV \quad (1.11)$$

Pri stalnom tlaku volumni rad jednak je:

$$w = -p(V_2 - V_1) = -p\Delta V \quad (p = \text{konst.}) \quad (1.12)$$

Rad izvršen pri izotermnom **reverzibilnom** procesu (idealni plin):

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (1.13)$$

Rad izvršen u reverzibilnom procesu je maksimalni mogući rad.

U slučaju kada nema drugog rada osim volumnog, toplina prenesena pri stalnom volumenu ( $w = 0$ ) jednaka je promjeni unutrašnje energije:

$$\Delta U = q_V \quad (V = \text{konst.}) \quad (1.14)$$

Dovede li se sustavu toplina pri stalnom tlaku, uslijed zagrijavanja povećat će se volumen i sustav će vršiti rad. Izmijenjena toplina je:

$$q_p = \Delta U - w = \Delta U + p\Delta V \quad (p = \text{konst.}) \quad (1.15)$$

uz pretpostavku da je jedini oblik rada volumni rad.

Gornji se izraz može napisati kao:

$$q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1.16)$$

Pri tome je uvedena nova funkcija stanja:

$$H = U + pV \quad (1.17)$$

koja se naziva **entalpija**,  $H$ . Iz jednadžbe (1.16) vidljivo je da je promjena entalpije jednaka izmijenjenoj toplini pri konstantnom tlaku.

Toplinski kapacitet ovisi o uvjetima pri kojima se izmjenjuje toplina. Stoga možemo definirati izohorni toplinski kapacitet ( $V = \text{konst.}$ ):

$$C_V = \left( \frac{\partial q}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1.18)$$

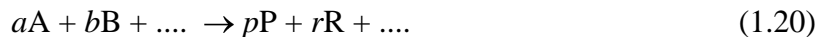
i izobarni toplinski kapacitet ( $p = \text{konst.}$ ):

$$C_p = \left( \frac{\partial q}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1.19)$$

## KEMIJSKE REAKCIJE

### Jednadžbe kemijskih reakcija

Kemijska reakcija može se općenito prikazati jednadžbom:



Jednadžba kemijske reakcije predstavlja opis jedne kemijske pretvorbe.

Simboli:

=	stehiometrijski odnos
→	sumarna (netto) reakcija u naznačenom smjeru
⇌	reakcija u oba smjera
⇌	ravnoteža

Razlikujemo: unaprednu reakciju: →  
unazadnu reakciju: ←

### Simboli koji označavaju kemijski proces, odnosno reakciju

r - reakcija (općenito)	
f - stvaranje	c – sagorijevanje
trs – prijelaz između dvije faze	
sub - sublimacija	fus – taljenje
cond - kondenzacija	ads - adsorpcija
at - atomizacija	vap – isparavanje
mix – miješanje	sol - otapanje

**Doseg (napredak) reakcije,  $\xi$ ,** je množina kemijskih pretvorbi (r):

$$\xi = n_r = \frac{N_r}{L} \quad \begin{array}{l} \nearrow \text{brojnost pretvorbi } r \\ \searrow \text{Avogadrova konstanta } (L \approx 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \end{array} \quad (1.21)$$

iz čega slijedi da je:

$$d\xi = \frac{dN_r}{L} \quad (1.22)$$

odnosno

$$\Delta \xi = \frac{\Delta N_r}{L} \quad (1.23)$$

Doseg sumarne reakcije jednak je dosegu unapredne reakcije umanjenom za doseg unazadne reakcije:

$$\xi_r = \xi(\rightarrow) - \xi(\leftarrow) \quad (1.24)$$

### Stehiometrijski koeficijent, $\nu$

Prema definiciji, stehiometrijski koeficijent jedinice  $i$  je:

$$\nu_i = \frac{\Delta N_i}{\Delta N_r} = \frac{\Delta n_i}{\Delta \xi} \quad (1.25)$$

Može se reći da je apsolutna vrijednost stehiometrijskog koeficijenta jednaka broju jedinki koje sudjeluju u reakcijskoj pretvorbi. Njegova je vrijednost pozitivna za produkte, a negativna za reaktante.

Za reakciju (1.20) vrijedi:  $\nu_A = -a$ ,  $\nu_B = -b$ ,  $\nu_P = p$ ,  $\nu_R = r$ .

Stehiometrija se temelji na: 
$$\Delta \xi = \frac{\Delta n_1}{\nu_1} = \frac{\Delta n_2}{\nu_2} = \dots \quad (1.26)$$

### Reakcijske veličine

Reakcijska veličina  $\Delta_r X$  je parcijalna derivacija veličine  $X$  po dosegu reakcije:

$$\Delta_r X = \frac{\partial X}{\partial \xi} \quad (1.27)$$

Npr. reakcijska entalpija je:

$$\Delta_r H = \frac{\partial H}{\partial \xi} \quad (1.28)$$

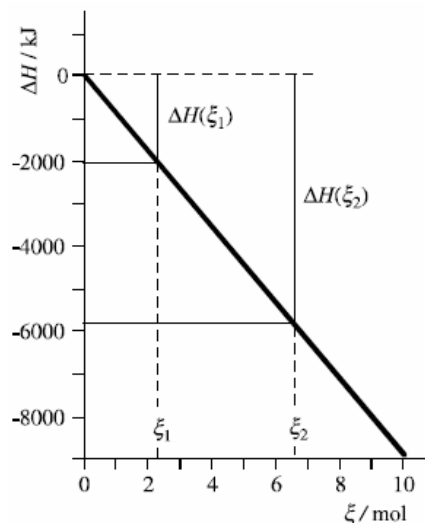
Kako se reakcijska entalpija obično ne mijenja tijekom reakcije, jednadžba (1.28) može se napisati kao:

$$\Delta_r H = \frac{\Delta H}{\Delta \xi} \quad (1.29)$$

Egzotermne reakcije:  $\Delta_r H < 0$

Endotermne reakcije:  $\Delta_r H > 0$





Slika 1.3. Promjene entalpije s dosegom reakcije u odnosu na početno stanje.

Reakcijske veličine općenito ovise o temperaturi, tlaku i stanjima reaktanata i produkata reakcije. Stoga su definirane (i tabelirane) standardne reakcijske veličine (npr.  $\Delta_r H^\ominus$ ,  $\Delta_r U^\ominus$ ) koje se odnose na reakcije u kojima se reaktanti i produkti nalaze u standardnim stanjima. Za tekuće i čvrste tvari standardno stanje je stanje čiste tvari pri standardnom tlaku,  $p^\ominus = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$ . Standardno stanje plina odgovara (hipotetskom) stanju idealnog plina pri tlaku  $p^\ominus$ . (O standardnim stanjima tvari u smjesama i otopinama bit će riječi kasnije.) Temperatura pri kojoj se reakcija odvija ne ulazi u definiciju standardnih uvjeta i treba je posebno iskazati (reakcijske veličine dane u svim daljnjim primjerima odnose se na  $T = 298,15 \text{ K}$ ).

## Kalorimetrija

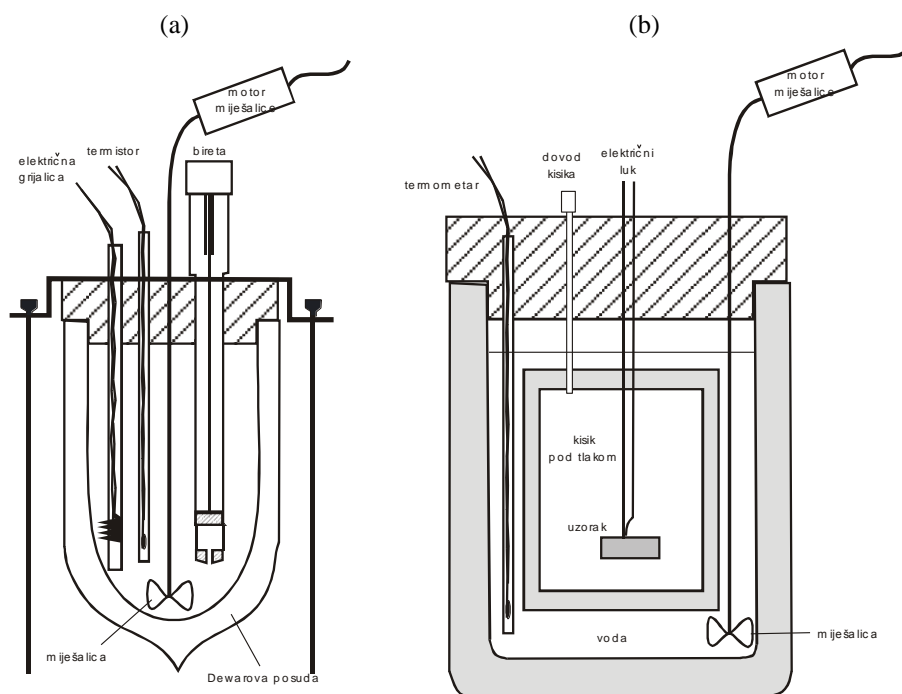
Direktno (neposredno) određivanje promjene entalpije ili unutrašnje energije.

### a) reakcijski kalorimetar

–određivanje promjene entalpije u otopinama (miješanje, otapanje, neutralizacija, kompleksiranje, ...):

$$\Delta H = q_p = -C\Delta T \quad (p, T = \text{konst.}) \quad (1.30)$$

gdje je  $\Delta H$  izmijenjena toplina (pri konstantnom tlaku) ako bi se temperatura u kalorimetru nakon reakcije vratila na početnu vrijednost;  $C$  je ukupan toplinski kapacitet kalorimetra (određuje se električkim ili kemijskim baždarenjem);  $\Delta T$  je promjena temperature u kalorimetru uslijed reakcije.



Slika 1.4. (a) reakcijski kalorimetar; (b) kalorimetrijska bomba.

**b) kalorimetrijska bomba**

–određivanje promjene unutrašnje energije sagorijevanja

$$\Delta U = q_v = -C\Delta T \quad (V, T = \text{konst.}) \quad (1.31)$$

gdje je  $\Delta U$  izmijenjena toplina (pri konstantnom volumenu) ako bi se temperatura u kalorimetru nakon reakcije vratila na početnu vrijednost;  $C$  je ukupan toplinski kapacitet kalorimetra (određuje se električkim ili kemijskim baždarenjem);  $\Delta T$  je promjena temperature u kalorimetru uslijed reakcije.

Veza između reakcijske entalpije i reakcijske unutrašnje energije (uz pretpostavku o idealnom ponašanju plinova):

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + RT\Delta n_g = \Delta U + RT \sum_i \Delta n_{i,g} \quad (1.32)$$

Dijeljenjem s dosegom, i uzevši u obzir jednadžbe (1.25 i 1.27), slijedi:

$$\Delta_r H = \Delta_r U + RT \sum_i \nu_{i,g} \quad (1.33)$$

Pojašnjenje jednadžbi (1.30 i 1.31)

Kalorimetrijski se želi odrediti entalpija reakcije pri temperaturi  $T_1$

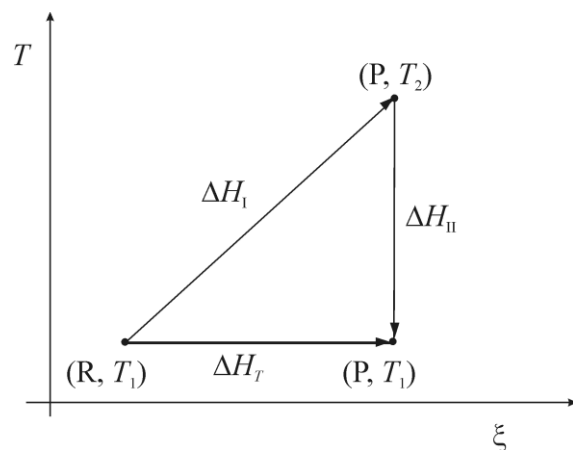
$$(R, T_1) \rightarrow (P, T_1); \Delta H_T \quad (1.34)$$

U kalorimetru dolazi do kemijske reakcije i pritom se temperatura u kalorimetru povisuje ili snižava, ovisno o tome da li je reakcija egzotermna ili endotermna, s temperature  $T_1$  na temperaturu  $T_2$ . Kod adijabatskog kalorimetra nema izmjene topline s okolinom ( $q = \Delta H_1 = 0$ ), stoga slijedi

$$(R, T_1) \rightarrow (P, T_2); \Delta H_I = 0 \quad (1.35)$$

Kako bi se odredila reakcijska entalpija pri temperaturi  $T_1$  (jednadžba (1.34)) valja uzeti u obzir da je entalpija funkcija stanja (slika 1) te se stoga može pisati

$$\Delta H_T = \Delta H_I + \Delta H_{II} \quad (1.36)$$



Slika 1. Shematski prikaz kalorimetrijskog pokusa; R–reaktanti, P–produkti,  $\Delta H_T$  je promjena entalpije pri  $T_1$  koju želimo odrediti,  $\Delta H_I$  je promjena entalpije za adijabatski proces koji se zbiva u kalorimetru ( $\Delta H_I = 0$ ),  $\Delta H_{II}$  je promjena entalpije sustava iz stanja  $(P, T_2)$  u  $(P, T_1)$  ( $\Delta H_{II} = C(T_1 - T_2)$ ).

Ukoliko se toplinski kapacitet kalorimetra  $C$  ne mijenja tokom reakcije uslijed promjene sastava reakcijske smjese te ako je konstantan u danom temperaturnom intervalu  $(T_1, T_2)$  slijedi

$$(P, T_2) \rightarrow (P, T_1); \Delta H_{II} = C (T_1 - T_2) \quad (1.37)$$

Odnosno kako je  $\Delta H_I = 0$

$$\Delta H_T = \Delta H_{II} = C (T_1 - T_2) = - C (T_2 - T_1) = - C \Delta T \quad (1.38)$$

### Temperaturna ovisnost reakcijske entalpije i unutrašnje energije

$$\Delta_r H(T_2) - \Delta_r H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p \, dT \quad (1.39)$$

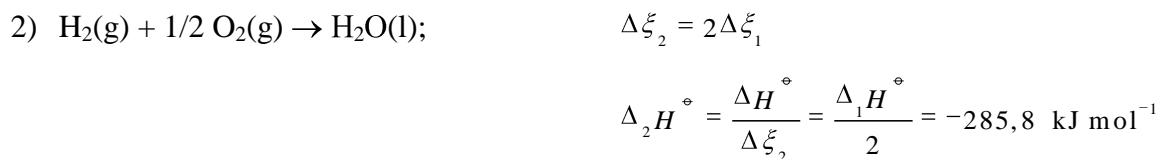
$$\Delta_r C_p = \sum_i \nu_i C_{p,i} \quad (1.40)$$

$$\Delta_r U(T_2) - \Delta_r U(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_V \, dT \quad (1.41)$$

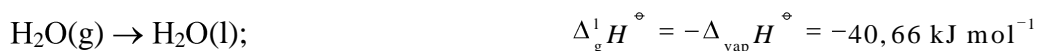
$$\Delta_r C_V = \sum_i \nu_i C_{V,i} \quad (1.42)$$

**Primjeri kemijskih i fizikalnih procesa i odgovarajućih reakcijskih entalpija**

○ Kemijski procesi:



○ Fizikalne promjene:


**Hessov zakon**

Entalpija reakcije r jednaka je zbroju entalpija reakcija na koje reakciju r možemo rastaviti:

$$r = \sum_i t_i r_i = t_1 r_1 + t_2 r_2 + t_3 r_3 + \dots \quad (1.43)$$

$$\Delta_r H = \sum_i t_i \Delta_i H = t_1 \Delta_1 H + t_2 \Delta_2 H + t_3 \Delta_3 H + \dots \quad (1.44)$$

Hessov zakon vrijedi za sve funkcije stanja.

Primjeri:





## REAKCIJE STVARANJA, SAGORIJEVANJA I ATOMIZACIJE

*Stvaranje* (*formation*, znak  $f$ ) neke tvari predočuje se reakcijskom jednažbom u kojoj iz elemenata u najstabilnijem stanju pri danim uvjetima nastaje jedna jedinka te tvari. Za elemente u čvrstom stanju najstabilnije stanje je termodinamički najstabilnija alotropska modifikacija, npr. grafit za ugljik, rompski sumpor i sl. Izuzetak je fosfor, gdje je kao standardno stanje odabran kristalni bijeli fosfor jer je to stanje najbolje termodinamički definirano. Entalpija stvaranja elemenata (u najstabilnijem stanju) dogovorno je jednaka nuli.

Moguće je pokazati da općenito vrijedi:

$$\Delta_r H = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i \quad (1.45)$$

Primjeri:

Reakcija stvaranja tekuće vode:



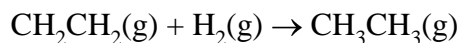
Reakcija stvaranja metana:



Reakcija stvaranja sumporne kiseline u vodenoj otopini:



Reakcija hidrogenacije etena



$$\begin{aligned}
 \Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ \text{CH}_3\text{CH}_3(\text{g}) - \Delta_f H^\circ \text{CH}_2\text{CH}_2(\text{g}) - \Delta_f H^\circ \text{H}_2(\text{g}) = \\
 &= -84,68 - 52,26 - 0 \text{ kJ mol}^{-1} = \\
 &= -136,94 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

**Sagorijevanje** (*combustion*, znak  $c$ ) neke tvari predočuje se reakcijskom jednadžbom u kojoj se jedna jedinka te tvari potpuno oksidira s molekulskim kisikom u konačne produkte:  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ,  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\text{SO}_3(\text{g})$ , ...

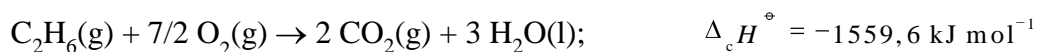
Napomena: voda kao produkt je u tekućem stanju.

Moguće je pokazati da općenito vrijedi:

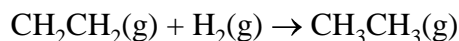
$$\Delta_r H = -\sum_i \nu_i \Delta_c H_i \quad (1.46)$$

Primjeri:

Sagorijevanje plinovitog etana:



Reakcija hidrogenacije etena:



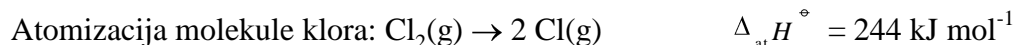
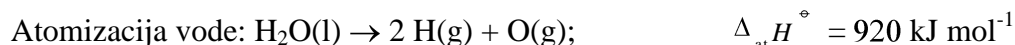
$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= -\Delta_c H^\circ \text{CH}_3\text{CH}_3(\text{g}) + \Delta_c H^\circ \text{CH}_2\text{CH}_2(\text{g}) + \Delta_c H^\circ \text{H}_2(\text{g}) = \\ &= \left[ -1559,55 + 1410,66 + 285,83 \right] \text{kJ mol}^{-1} = \\ &= -136,94 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

**Atomizacija** (*atomization*, znak  $at$ ) neke tvari predočuje se reakcijskom jednadžbom u kojoj se jedna jedinka te tvari raspadne na slobodne atome u plinskoj fazi.

Moguće je pokazati da općenito vrijedi:

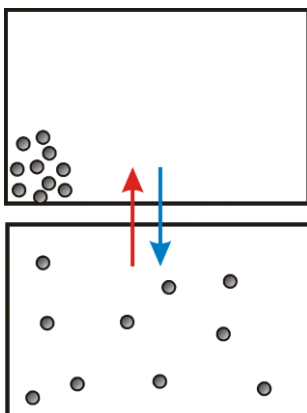
$$\Delta_r H = -\sum_i \nu_i \Delta_{at} H_i \quad (1.47)$$

Primjeri:



## DRUGI STAVAK TERMODINAMIKE

### Entropija



Definicija entropije:

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (\text{rev: reverzibilno}) \quad (1.48)$$

Promjena entropije pri izotermnoj ekspanziji (kompresiji) idealnog plina:

$$q_{\text{rev}} = -w_{\text{rev}} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (T = \text{konst.})$$

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad (1.49)$$

Za slučaj kada se temperatura sustava mijenja, i nema fazne promjene, uvrštavanjem jednadžbe (1.6) u jednadžbu (1.48) slijedi:

$$dS = C \frac{dT}{T} \quad (1.50)$$

Integriranjem jednadžbe (1.50), uz uvjet da je toplinski kapacitet stalan u promatranom temperaturnom području, dobivamo promjenu entropije sustava:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C \frac{dT}{T} = C \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (1.51)$$

Pri faznoj promjeni (npr. isparavanje, taljenje, ...), ako se grijanje, odnosno hlađenje, događa reverzibilno, temperatura ostaje stalna te je promjena entropije pri konstantnom tlaku ( $q_{\text{rev},p} = \Delta H$ ):



$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (1.52)$$

Analogan izraz vrijedi za reakcijsku entropiju, npr. za isparavanje:

$$\Delta_{\text{vap}} S = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_b} \quad (1.53)$$

( $T_b$  je vrelište, termodinamička temperatura vrenja).

Drugi stavak termodinamike može se iskazati pomoću tzv. Clausiusove nejednakosti:

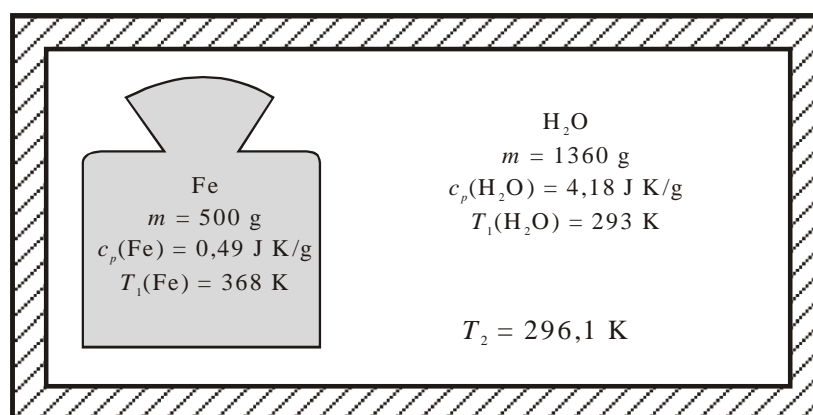
$$dS \geq \frac{dq}{T} \quad (1.54)$$

pri čemu znak jednakosti vrijedi za reverzibilne procese. Za izolirani sustav je  $dq = 0$ , iz čega slijedi  $dS \geq 0$ , odnosno  $\Delta S \geq 0$ .

### Spontani procesi u izoliranom sustavu popraćeni su povećanjem ukupne entropije.

Ukupna promjena entropije jednaka je sumi promjena entropije svih procesa koji se događaju u sustavu.

Primjer: prijelaz topline s "vrućeg" željeza na "hladnu" vodu



Slika 1.6. Prijelaz topline s tijela više temperature na tijelo niže temperature u izoliranom sustavu.

Temperatura nakon postizanja ravnoteže,  $T_2$ :

$$q(\text{Fe}) + q(\text{H}_2\text{O}) = 0$$

$$c_p(\text{Fe})m(\text{Fe})(T_2 - T_1(\text{Fe})) + c_p(\text{H}_2\text{O})m(\text{H}_2\text{O})(T_2 - T_1(\text{H}_2\text{O})) = 0$$

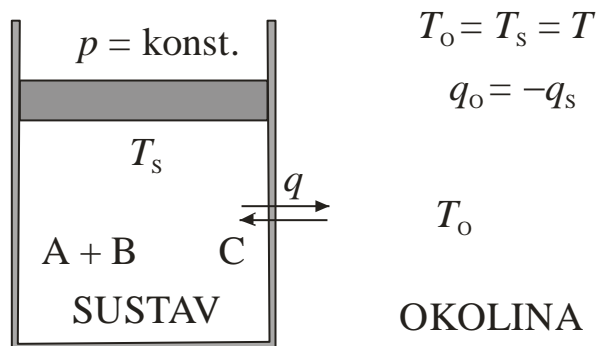
$$T_2 = \frac{T_1(\text{H}_2\text{O})c_p(\text{H}_2\text{O})m(\text{H}_2\text{O}) + T_1(\text{Fe})c_p(\text{Fe})m(\text{Fe})}{c_p(\text{H}_2\text{O})m(\text{H}_2\text{O}) + c_p(\text{Fe})m(\text{Fe})} = 296,1 \text{ K}$$

Ukupna promjena entropije,  $\Delta S$ :

$$\Delta S = \Delta S(\text{Fe}) + \Delta S(\text{H}_2\text{O}) = c_p(\text{Fe})m(\text{Fe}) \ln \frac{T_2}{T_1(\text{Fe})} + c_p(\text{H}_2\text{O})m(\text{H}_2\text{O}) \ln \frac{T_2}{T_1(\text{H}_2\text{O})} =$$

$$= 0,49 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} \cdot 500 \text{ g} \ln \frac{296,1 \text{ K}}{368 \text{ K}} + 4,18 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} \cdot 1360 \text{ g} \ln \frac{296,1 \text{ K}}{293 \text{ K}} =$$

$$= 6,57 \text{ J K}^{-1}$$

**GIBBSOVA ENERGIJA**


Slika 1.7. Izmjena toplaine između okoline (O) i sustava (S) pri stalnom tlaku i temperaturi.

Promjena entropije i entalpije u reakcijskom sustavu:  $\Delta S_S, \Delta H_S = q_S$  ( $p = \text{konst.}$ )

$$\text{Promjena entropije u okolini: } \Delta S_O = \frac{q_O}{T} = -\frac{q_S}{T} = -\frac{\Delta H_S}{T} \quad (1.55)$$

$$\text{Ukupna promjena entropije: } \Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_O + \Delta S_S \quad (1.56)$$

$$\text{Uvrštavanjem jednadžbe (1.55) u (1.56) dobiva se: } \Delta S_{\text{tot}} = -\frac{\Delta H_S}{T} + \Delta S_S \quad (1.57)$$

Jednadžbu (1.57) možemo pisati i kao:

$$-T\Delta S_{\text{tot}} = \Delta G_S = \Delta H_S - T\Delta S_S \quad (1.58)$$

gdje je  $\Delta G_S$  promjena **Gibbsove energije** sustava. Time je uvedena još jedna termodinamička funkcija stanja, Gibbsova energija:

$$G = H - TS \quad (1.59)$$

Proces napreduje spontano ako se ukupna entropija povećava ( $\Delta S_{\text{tot}} > 0$ ), pa za spontani proces vrijedi  $\Delta G < 0$ .

Reakcijska Gibbsova energija:

$$\Delta_r G = \frac{dG}{d\xi} \quad (1.60)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S \quad (1.61)$$

$\Delta_r G < 0$	spontana, unapredna reakcija
$\Delta_r G > 0$	reakcija nije spontana, unazadna reakcija
$\Delta_r G = 0$	ravnoteža

Još jedno važno fizikalno značenje Gibbsove energije jest da je njezina promjena jednaka **maksimalnom nevolunom radu** pri konstantnom tlaku i temperaturi. Pri tim uvjetima diferencijal funkcije  $G$  (j. 1.59) je:

$$\begin{aligned} dG &= dH - TdS = \\ &= d(U + pV) - TdS = \\ &= dU + pdV - TdS \end{aligned}$$

Uzme li se u obzir Prvi zakon termodinamike (j. 1.5), te se rad podijeli na volumni ( $-pdV$ ) i nevolumni ( $dw'$ ), gornja se jednadžba može napisati kao:

$$\begin{aligned} dG &= dq - pdV + dw' + pdV - TdS = \\ &= dq + dw' - TdS \end{aligned}$$

Ako se proces odvija reverzibilno, rad je maksimalan, a  $dq$  možemo zamijeniti s  $TdS$ , pa slijedi:

$$dG = TdS + dw'_{\text{rev}} - TdS = dw'_{\text{rev}} \quad (1.62)$$

odnosno:

$$\Delta G = w'_{\text{rev}} = w'_{\text{maks}} \quad (1.63)$$

Time je dokazana gornja tvrdnja.

## Temperaturna i tlačna ovisnost Gibbsove energije

Totalni diferencijal funkcije  $G$  (j. 1.59) je:

$$\begin{aligned} dG &= dH - TdS - SdT = \\ &= dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = \\ &= dq - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT \end{aligned} \quad (1.64)$$

Budući da je za reverzibilni proces (v. jednadžbu 1.48):

$$dq = TdS \quad (1.65)$$

slijedi jedna od temeljnih jednadžbi termodinamike:

$$dG = Vdp - SdT \quad (1.66)$$

Gornja jednadžba dobivena je za slučaj reverzibilnog procesa, no budući da je Gibbsova energija funkcija stanja, ta relacija vrijedi za bilo koji proces, neovisno o načinu kako se izvodi.

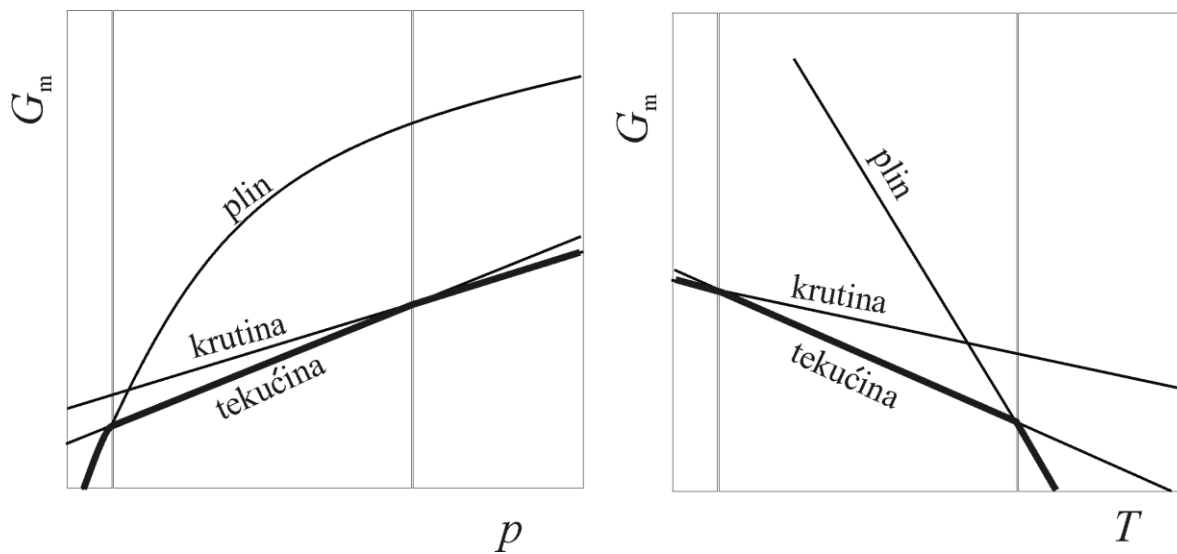
Iz jednadžbe (1.66), pri stalnom tlaku vrijedi:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (1.67)$$

dok je uz konstantnu temperaturu:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad (1.68)$$

Temperaturna i tlačna ovisnost Gibbsove energije plinovitih, tekućih i čvrstih tvari kvalitativno je prikazana na slici 1.8.



Slika 1.8. Ovisnost molarne Gibbsove energije plinovitih, tekućih i čvrstih tvari o tlaku i temperaturi. Tvar se pri danim uvjetima nalazi u onom agregacijskom stanju kojem odgovara najniža Gibbsova energija (označeno tamnijom linijom).

**PARCIJALNE MOLARNE VELIČINE** ( $\tilde{X}_i$ ) su intenzivne veličine koje govore o doprinosu pojedinog sastojka ( $i$ ) odgovarajućem svojstvu smjese ( $X$ ).

Pri konstantnom tlaku ( $p$ ), temperaturi ( $T$ ) i množini ostalih sastojaka u smjesi ( $n_{j \neq i}$ ) vrijedi:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \tilde{V}_i \quad \text{parcijalni molarni volumen} \quad (1.69)$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \tilde{H}_i \quad \text{parcijalna molarna entalpija} \quad (1.70)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \tilde{S}_i \quad \text{parcijalna molarna entropija} \quad (1.71)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \tilde{G}_i = \mu_i \quad \text{parcijalna molarna Gibbsova energija (kemijski potencijal)} \quad (1.72)$$

## KEMIJSKI POTENCIJAL U IDEALNIM SUSTAVIMA

### Kemijski potencijal čistog idealnog plina

Promjena Gibbsove energije čistog idealnog plina pri izotermnoj ekspanziji ili kompresiji može se odrediti integriranjem jednadžbe (1.68):

$$\int_{G(p_1)}^{G(p_2)} dG = \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad (1.73)$$

$$G(p_2) - G(p_1) = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (1.74)$$

Budući da je kemijski potencijal čistog plina:

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} = G_m \quad (1.75)$$

dijeljenjem jednadžbe (1.74) s množinom plina dobiva se:

$$\mu(p_2) - \mu(p_1) = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (1.76)$$

Ako za  $p_1$  uzmemo standardni tlak, iz gornje jednadžbe može se napisati izraz za kemijski potencijal čistog (\*) idealnog plina pri tlaku  $p$  i temperaturi  $T$ :

$$\mu^* = \mu^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad (1.77)$$

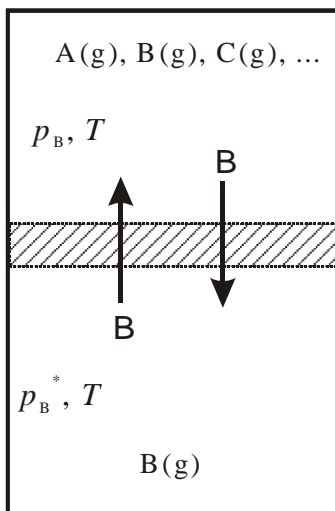
gdje je  $\mu^\ominus$  standardni kemijski potencijal, odnosno kemijski potencijal čistog plina pri standardnom tlaku.

### Kemijski potencijal plinova u idealnoj plinskoj smjesi

Da bismo došli do izraza za kemijski potencijal plina u idealnoj plinskoj smjesi, zamislimo sustav u kojem je smjesa plinova A, B, C, ... odvojena od čistog plina B polupropusnom membranom propusnom samo za B (slika 1.9). Jedinke B prolazit će kroz membranu s mjesta gdje im je tlak veći na mjesto gdje im je tlak manji sve dok se ti tlakovi ne izjednače, odnosno dok ne nastupi ravnoteža. Tada će, dakle, tlak čistog B ( $p_B^*$ ) biti jednak parcijalnom tlaku plina B u smjesi ( $p_B$ ):

$$p_B^* = p_B \quad (1.78)$$





Slika 1.9. Idealna plinska smjesa odvojena od plina B polupropusnom membranom propusnom samo za B.

U stanju ravnoteže promjena Gibbsove energije jednaka je nuli, iz čega slijedi da su kemijski potencijali čistog plina B i onoga u smjesi jednaki:

$$\mu_B^* = \mu_B \quad (1.79)$$

Uzmu li se sada u obzir jednačbe (1.77, 1.78 i 1.79) za kemijski potencijal plina B u smjesi dobiva se:

$$\mu_B = \mu^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} \quad (1.80)$$

Standardni kemijski potencijal,  $\mu^\ominus$ , sastojka plinske smjese odnosi se na njegovo standardno stanje, a to je stanje idealnog plina pri standardnom tlaku. Parcijalni tlak dan je Daltonovim zakonom:

$$p_B = x_B p \quad (1.81)$$

gdje je  $x_B$  množinski udjel plina B, a  $p$  je ukupni tlak smjese.

Stoga se jednačba (1.80) može napisati i u obliku:

$$\mu_B = \mu^\ominus + RT \ln x_B + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad (1.82)$$

### Kemijski potencijal tekućina u idealnoj smjesi tekućina

Na sličan se način može doći do jednadžbe za kemijski potencijal tvari u idealnoj smjesi tekućina. Tlak para tekućine B iznad smjese (parcijalni tlak B u plinskoj fazi) dan je Raoultovim zakonom:

$$p_B = x_B p_B^* \quad (1.83)$$

gdje je sada  $x_B$  množinski udjel B u tekućoj fazi, a  $p_B^*$  označuje tlak para te iste čiste tekućine. Uvrštavanjem jednadžbe (1.83) u jednadžbu (1.80), za kemijski potencijal B u plinskoj fazi iznad tekuće smjese, pri standardnom tlaku, dobiva se:

$$\mu_{B,g} = \mu_g^\ominus + RT \ln x_B + RT \ln \frac{p_B^*}{p^\ominus} \quad (1.84)$$

dok će za čistu tekućinu ( $x_B = 1$ ) biti:

$$\mu_{B,g}^* = \mu_g^\ominus + RT \ln \frac{p_B^*}{p^\ominus} \quad (1.85)$$

Stoga se jednadžba (1.84) može iskazati kao:

$$\mu_{B,g} = \mu_{B,g}^* + RT \ln x_B \quad (1.86)$$

Promjena Gibbsove energije za proces  $B(l) \rightarrow B(g)$ ,  $G_{B,g} - G_{B,l}$ , u ravnoteži će biti jednaka nuli, odnosno kemijski potencijali B u plinskoj i tekućoj fazi bit će jednaki. Dakle, za čistu tekućinu u ravnoteži vrijedi:

$$\mu_{B,g}^* = \mu_{B,l}^* \quad (1.87)$$

a za sastojak B u tekućoj smjesi može se napisati:

$$\mu_{B,g} = \mu_{B,l} \quad (1.88)$$

Iz jednadžbi (1.86–1.88) slijedi izraz za kemijski potencijal tvari u smjesi:

$$\mu_{B,l} = \mu_{B,l}^* + RT \ln x_B \quad (1.89)$$

odnosno pojednostavljeno:

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln x_B \quad (1.90)$$

Budući da je za standardno stanje sastojka kondenziranih (tekućih i čvrstih) smjesa odabrano stanje čiste tvari pri standardnom tlaku, umjesto jednadžbe (1.90) može se pri  $p = p^\ominus$  napisati:

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln x_B \quad (1.91)$$

### **Kemijski potencijal sastojka B u idealnim kondenziranim smjesama pri $p \neq p^\ominus$**

Treba upozoriti da gornja jednadžba vrijedi samo pri standardnom tlaku. Općeniti izraz za kemijski potencijal, koji vrijedi pri bilom kojem tlaku, dobiva se uvođenjem člana koji se odnosi na promjenu kemijskog potencijala pri promjeni tlaka od  $p^\ominus$  na  $p$ :

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln x_B + \int_{p^\ominus}^p \tilde{V}_B dp \quad (1.92)$$

gdje je  $\tilde{V}_B$  parcijalni molarni volumen tvari B. U idealnim smjesama  $\tilde{V}_B$  je jednak molarnom volumenu  $V_{m,B}$ , pa jednadžba (1.89) prelazi u:

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln x_B + \int_{p^\ominus}^p V_{m,B} dp \quad (1.93)$$

Uz pretpostavku da molarni volumen ne ovisi o tlaku,  $V_{m,B}$  se može izlučiti izvan integrala u gornjoj jednadžbi:

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln x_B + V_{m,B} \int_{p^\ominus}^p dp \quad (1.94)$$

pa za kemijski potencijal kondenzirane faze (tekućine ili krutine) u idealnoj kondenziranoj smjesi pri tlaku  $p$  i temperaturi  $T$  slijedi:

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln x_B + V_{m,B} (p - p^\ominus) \quad (1.95)$$

### **Kemijski potencijal otopljenih tvari u idealnim otopinama**

Za razliku od smjesa, gdje se svi sastojci razmatraju na isti način, kod otopina se sastav s obzirom na otopljenu tvar i otapalo iskazuje drugačije.

Sastav s obzirom na otapalo iskazuje se kao u tekućim smjesama, dakle množinskim udjelom. Stoga će za kemijski potencijal otapala pri  $p^\ominus$  vrijediti jednadžba (1.91). Pri tome je standardno stanje otapala čisto otapalo pri standardnom tlaku.

Sastav s obzirom na otopljenu tvar izražava se molalnošću ( $b$ ) ili množinskom koncentracijom ( $c$ ). Stoga se za otopljenu tvar kemijski potencijal definira pomoću koncentracije. Koncentracija  $c_B$  otopljene tvari B u otapalu A povezana je s množinskim udjelom  $x_B$ :

$$x_B = \frac{c_B M_A}{\rho} \quad (1.96)$$

Što uvrštavanjem u jednadžbe (1.90) i (1.95) daje:

$$\mu_B = \mu_B^*(p^\ominus) + RT \ln \frac{c_B M_A}{\rho} + V_{m,B}(p - p^\ominus) \quad (1.97)$$

gdje je  $\mu_B^*(p^\ominus)$  kemijski potencijal čiste otopljene tvari hipotetsko stanje pri standardnom tlaku. Jednadžba (1.97) može se napisati kao:

$$\mu_B = \mu_B^*(p^\ominus) + RT \ln \frac{c^\ominus M_A}{\rho} + RT \ln \frac{c_B}{c^\ominus} + V_{m,B}(p - p^\ominus) \quad (1.98)$$

gdje je odabrana neka standardna koncentracija otopljene tvari. Ako se za standardni kemijski potencijal otopljene tvari uzme:

$$\mu_B^\ominus = \mu_B^*(p^\ominus) + RT \ln \frac{c^\ominus M_A}{\rho} \quad (1.99)$$

kemijski potencijal otopljene tvari pri tlaku  $p$  tada je jednak:

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{c_B}{c^\ominus} + V_{m,B}(p - p^\ominus) \quad (1.100)$$

odnosno pri  $p = p^\ominus$

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \left( \frac{c_B}{c^\ominus} \right) \quad (1.101)$$

Na analogan način se može dobiti kemijski potencijal otopljene tvari B pri standardnom tlaku izražen preko molalnosti:

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \left( \frac{b_B}{b^\ominus} \right) \quad (1.102)$$

Standardno stanje otopljene tvari je stanje te tvari u hipotetskoj idealnoj otopini u kojoj njezina koncentracija iznosi  $c^\ominus = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ , ili joj je molalnost  $b^\ominus = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ . Vrijednosti  $c^\ominus$  i  $b^\ominus$  nazivaju se standardnom koncentracijom, odnosno standardnom molalnošću. Idealnom se smatra ona otopina u kojoj su međudjelovanja čestica otopljene tvari zanemarivo malena.

## KEMIJSKI POTENCIJAL U REALNIM SUSTAVIMA

Kemijski potencijal tvari u realnom sustavu može se izraziti jednadžbom:

$$\mu_i(\text{realno}) = \mu_i(\text{idealno}) + \Delta\mu_i \quad (1.103)$$

gdje je  $\Delta\mu_i$  razlika kemijskih potencijala sastojaka  $i$  u realnom i idealnom sustavu. Budući da je kemijski potencijal u idealnom sustavu definiran jednadžbom (1.91), za sastojak  $i$  u realnom sustavu može se napisati:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln x_i + \Delta\mu_i \quad (1.104)$$

### Koeficijent aktiviteta, $\gamma_i$

Razlika kemijskih potencijala tvari u realnom i idealnom sustavu može se iskazati uvođenjem koeficijenta aktiviteta, tako da vrijedi:

$$\Delta\mu_i = RT \ln \gamma_i \quad (1.105)$$

Uvrštavanjem jednadžbe (1.105) u jednadžbu (1.104) dobiva se:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i = \mu_i^\ominus + RT \ln x_i \gamma_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i \quad (1.106)$$

gdje je  $a_i$  relativni aktivitet sastojka  $i$ .

### Relativni aktiviteti

Usporedbom jednadžbe (1.106) s jednadžbama za kemijske potencijale:

Smjese  $a_i = \gamma_i x_i \quad (1.107)$

Plinske smjese  $a_i = \varphi_i \frac{P_i}{p} \quad (1.108)$

fugacitet  $f_i = \varphi_i p_i \quad (1.109)$

### Otopine:

otopljena tvar  $a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c} \quad (1.110)$

ili  $a_i = \gamma_i \frac{b_i}{b} \quad (1.111)$

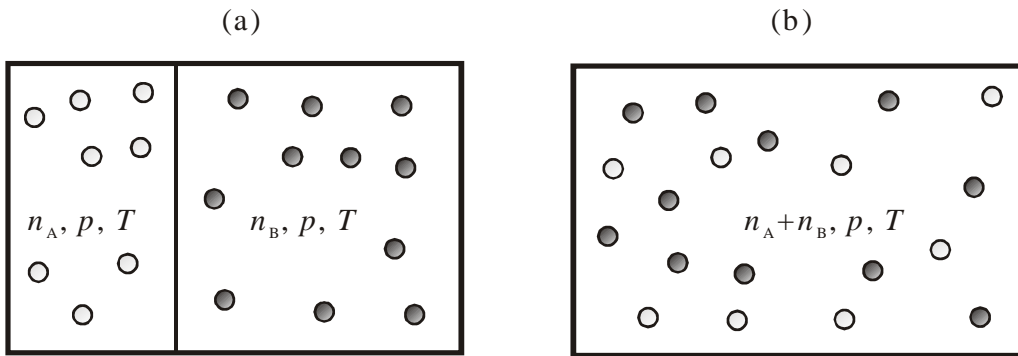
otapalo  $a_i = \gamma_i x_i \quad (1.112)$

## PROMJENE TERMODINAMIČKIH VELIČINA PRILIKOM MIJEŠANJA PLINOVA, ODNOSNO TEKUĆINA

### Idealna smjesa plinova

Zamislimo sustav u kojem su dva idealna plina A i B, oba pri tlaku  $p$  i temperaturi  $T$ , odvojena pomičnom pregradom kao što je prikazano na slici 10a. Ukupna Gibbsova energija sustava jednaka je sumi  $G_A^* + G_B^*$ , odnosno:

$$G_1 = n_A \mu_A^* + n_B \mu_B^* = n_A \left( \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \right) + n_B \left( \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \right) \quad (1.113)$$



Slika 1.10. Miješanje dvaju idealnih plinova A i B pri tlaku  $p$  i temperaturi  $T$ . (a) razdvojeni plinovi (početno stanje); (b) pomiješani plinovi (konačno stanje).

Kada se pregrada makne plinovi će se pomiješati i zauzeti ukupan volumen (slika 10b). Gibbsova energija sustava će biti:

$$G_2 = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A \left( \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus} \right) + n_B \left( \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} \right) \quad (1.114)$$

gdje su sada  $p_A$  i  $p_B$  parcijalni tlakovi plinova u smjesi ( $p_A + p_B = p$ ).

Uvođenjem Daltonovog zakona (j. 1.81), gornja se jednadžba može napisati kao:

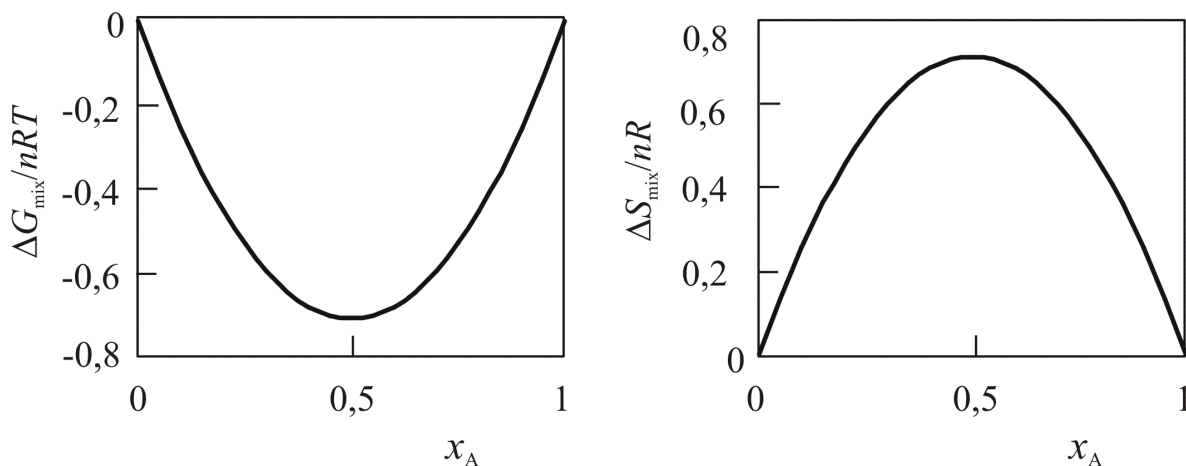
$$\begin{aligned} G_2 &= n_A \left( \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{x_A p}{p^\ominus} \right) + n_B \left( \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{x_B p}{p^\ominus} \right) = \\ &= n_A \left( \mu_A^\ominus + RT \ln x_A + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \right) + n_B \left( \mu_B^\ominus + RT \ln x_B + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \right) \end{aligned} \quad (1.115)$$

Gibbsova energija miješanja plinova A i B jednaka je razlici Gibbsovih energija konačnog (slika 2b) i početnog (slika 2a) stanja:

$$\Delta G_{\text{mix}} = G_2 - G_1 = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (1.116)$$

gdje je  $n = n_A + n_B$ .

Budući da su množinski udjeli  $x_A$  i  $x_B$  nužno manji od jedan, vrijednost  $\Delta G_{\text{mix}}$  negativna je pri bilom kojem udjelu  $x_A$ , odnosno  $x_B$  (slika 1.11.). To, dakle, znači da je miješanje idealnih plinova spontan proces za bilo koji sastav nastale smjese.



Slika 1.11. Ovisnost Gibbsove energije i entropije miješanja dvaju idealnih plinova pri stalnom tlaku i temperaturi o sastavu nastale smjese. Ista ovisnost vrijedi i za miješanje tekućina koje tvore idealnu smjesu.

Iz jednadžbe (1.66) pri stalnom tlaku slijedi:

$$dG = -SdT \quad (1.117)$$

odnosno:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (1.118)$$

Ta se relacija može primijeniti na proces miješanja, pa vrijedi:

$$\Delta S_{\text{mix}} = - \left( \frac{\partial \Delta G_{\text{mix}}}{\partial T} \right)_p \quad (1.119)$$

Uvrštavanjem izraza (1.116) za entropiju miješanja idealnih plinova A i B dobiva se:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -n_A R \ln x_A - n_B R \ln x_B = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (1.120)$$

Logaritmi u gornjoj jednadžbi su negativni, pa je entropija miješanja pozitivna veličina pri svim udjelima  $x_A$ , odnosno  $x_B$  (slika 1.11).

Sada je lako odrediti entalpiju miješanja idealnih plinova:

$$\Delta H_{\text{mix}} = \Delta G_{\text{mix}} + T\Delta S_{\text{mix}} = 0 \quad (1.121)$$

Taj je rezultat očekivan jer se radi o miješanju jedinki među kojima nema interakcija. Iz istog će razloga i promjena volumena prilikom miješanja biti jednaka nuli. To se opet može pokazati pomoću jednadžbe (1.66), koja pri stalnoj temperaturi glasi:

$$dG = Vdp \quad (1.122)$$

odnosno:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad (1.123)$$

Stoga se za promjenu volumena prilikom miješanja idealnih plinova dobiva:

$$\Delta V_{\text{mix}} = \left( \frac{\partial \Delta G_{\text{mix}}}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (1.124)$$

Iz jednadžbi (1.17, 1.121 i 1.124) slijedi još jedan očekivani rezultat, tj. da je unutrašnja energija miješanja također jednaka nuli:

$$\Delta U_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - p\Delta V_{\text{mix}} = 0 \quad (1.125)$$

Gornja razmatranja navode na zaključak da je spontano miješanje idealnih plinova isključivo posljedica povećanja entropije sustava prilikom tog procesa (entropija okoline ostaje neizmijenjena jer je  $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ ).

### Idealna smjesa tekućina

Do izraza za promjene termodinamičkih veličina vezanih uz miješanje tekućina pri kojem nastaju idealne smjese može se doći na način analogan onome korištenom kod plinova. Ukupna Gibbsova energija dviju čistih odvojenih tekućina A i B može se izraziti pomoću njihovih kemijskih potencijala:

$$G_1 = n_A \mu_A^* + n_B \mu_B^* \quad (1.126)$$

dok će za kemijski potencijal tekućine u smjesi vrijediti (v. j. 1.90):

$$G_2 = n_A \mu_A^* + RT \ln x_A + n_B \mu_B^* + RT \ln x_B \quad (1.127)$$

Slijedi da su Gibbsova energija i entropija miješanja dane izrazima analognima onima za miješanje idealnih plinova:

$$\Delta G_{\text{mix}} = G_2 - G_1 = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (1.128)$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = -n_A R \ln x_A - n_B R \ln x_B = nR (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (1.129)$$

pri čemu su  $x_A$  i  $x_B$  množinski udjeli tekućina u smjesi. Ovisnost  $\Delta G_{\text{mix}}$  i  $\Delta S_{\text{mix}}$  o sastavu tekuće smjese prikazana je na slici 1.11.



Iz toga se može zaključiti da će i za miješanje tekućina koje tvore idealnu smjesu vrijediti:  $\Delta V_{\text{mix}} = 0$ ,  $\Delta U_{\text{mix}} = 0$ ,  $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ .

Sve do sada rečeno vrijedi samo za idealne sustave, tj. one u kojima nema razlika između interakcija A–A, B–B i A–B. U realnim sustavima sve su te interakcije međusobno različite, pa se i termodinamičke veličine koje odgovaraju miješanju tvari u većoj ili manjoj mjeri razlikuju od onih koje vrijede za idealne sustave.

## PROMJENA GIBBSOVE ENERGIJE S NAPREDOVANJEM KEMIJSKE REAKCIJE

Prema jednadžbama (1.72 i 1.25), promjena Gibbsove energije je:

$$dG = \nu_1 \mu_1 d\xi + \nu_2 \mu_2 d\xi + \dots = \sum_i \nu_i \mu_i d\xi \quad (p, T = \text{konst.}) \quad (1.130)$$

gdje  $i$  označava sudionike reakcije, reaktante i produkte.

Reakcijska Gibbsova energija je prema jednadžbama (1.27 i 1.125):

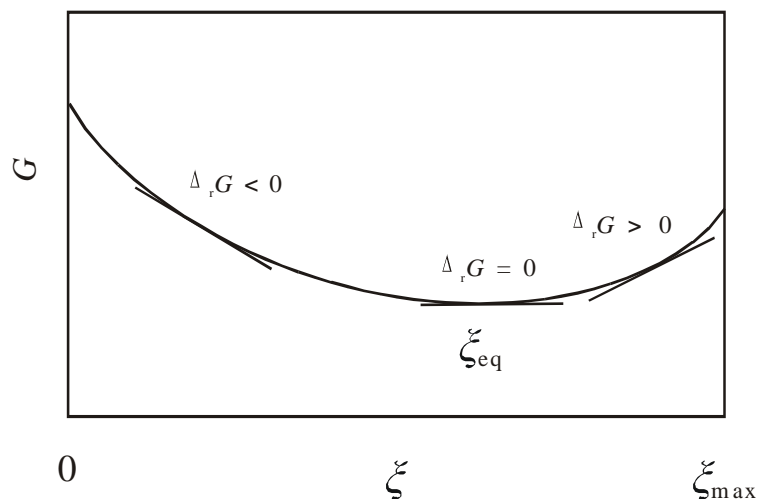
$$\Delta_r G = \frac{dG}{d\xi} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (1.131)$$

Analogno izrazu (1.126), za standardnu reakcijsku Gibbsovu energiju možemo pisati:

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ \quad (1.132)$$

Uvrštavanjem izraza za kemijski potencijal (1.106) u jednadžbu (1.131), slijedi:

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + \nu_i RT \ln a_i = \\ &= \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum_i \ln a_i^{\nu_i} = \\ &= \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} = \\ &= \Delta_r G^\circ + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \end{aligned} \quad (1.133)$$



Slika 1.12. Ovisnost Gibbsove energije o dosegu reakcije.

U ravnoteži je Gibbsova energija minimalna, odnosno  $\Delta_r G^{\text{eq}} = 0$ ,

pa vrijedi

$$\Delta_r G^\circ + RT \ln \prod_i a_i^{\text{eq}} \nu_i = 0$$

odnosno

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln \prod_i a_i^{\text{eq}} \nu_i = -RT \ln K^\circ \quad (1.134)$$

Standardna konstanta ravnoteže,  $K^\circ$ , određena je ravnotežnim aktivitetima sudionika reakcije:

$$K^\circ = \prod_i a_i^{\text{eq}} \nu_i \quad (1.135)$$

Iz jednadžbe (1.134) slijedi:

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) \quad (1.136)$$

Primjer:

Za reakciju:  $aA + bB \rightarrow pP + rR$

standardna konstanta ravnoteže je:  $K^\circ = \prod_i a_i^{\text{eq}} \nu_i = a_A^{-a} a_B^{-b} a_P^p a_R^r = \frac{a_R^r a_P^p}{a_A^a a_B^b}$

Standardna konstanta ravnoteže ovisi samo o temperaturi. Za razliku od toga, tzv. empirijske ili stehiometrijske konstante ravnoteže ovise i o sastavu reakcijskog sustava u ravnoteži (tablica 1.1).

Tablica 1.1. Izrazi za empirijske (stehiometrijske) i standardne konstante ravnoteže.

Konstanta ravnoteže	Jednadžba
racionalna	$K_x = \prod_i x_i^{\text{eq } \nu_i}$
	$K^{\ominus} = K_x \prod_i \gamma_i^{\text{eq } \nu_i}$
tlačna	$K_p = \prod_i p_i^{\text{eq } \nu_i}$
	$K^{\ominus} = K_p (p^{\ominus})^{-\sum \nu_i} \prod_i \phi_i^{\text{eq } \nu_i}$
koncentracijska	$K_c = \prod_i c_i^{\text{eq } \nu_i}$
	$K^{\ominus} = K_c (c^{\ominus})^{-\sum \nu_i} \prod_i \gamma_i^{\text{eq } \nu_i}$

## ODREĐIVANJE $\Delta_r H^\ominus$ i $\Delta_r S^\ominus$ IZ TEMPERATURNE OVISNOSTI KONSTANTE RAVNOTEŽE

Iz jednadžbi (1.136 i 1.61) slijedi:

$$-RT \ln K^\ominus = \Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus \quad (1.137)$$

odnosno:

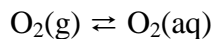
$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S^\ominus}{R} \quad (1.138)$$

Ovisnost  $\ln K^\ominus$  o  $(1/T)$  linearna je ako su  $\Delta_r H^\ominus$  i  $\Delta_r S^\ominus$  stalni u promatranom temperaturnom području, što je dobra aproksimacija u većini slučajeva. Tada je u prikazu

$\ln K^\ominus$  prema  $1/T$ : nagib pravca =  $-\frac{\Delta_r H^\ominus}{R}$ ; odsječak na ordinati =  $\frac{\Delta_r S^\ominus}{R}$

**PRIMJERI KEMIJSKIH REAKCIJA I PROCESA**
Otapanje plinova

Otapanje kisika u vodi:



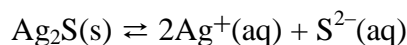
$$\mu^\circ_{\text{O}_2(\text{g})} + RT \ln a_{\text{O}_2(\text{g})} = \mu^\circ_{\text{O}_2(\text{aq})} + RT \ln a_{\text{O}_2(\text{aq})}$$

$$\mu^\circ_{\text{O}_2(\text{aq})} - \mu^\circ_{\text{O}_2(\text{g})} = \Delta_r G^\circ = -RT \ln \frac{a_{\text{O}_2(\text{aq})}}{a_{\text{O}_2(\text{g})}}$$

$$K^\circ = \frac{a_{\text{O}_2(\text{aq})}}{a_{\text{O}_2(\text{g})}} = \exp\left(-\frac{\mu^\circ_{\text{O}_2(\text{aq})} - \mu^\circ_{\text{O}_2(\text{g})}}{RT}\right)$$

$$\text{Standardna konstanta ravnoteže (idealno stanje): } K^\circ = \frac{c_{\text{O}_2(\text{aq})} / c^\circ}{p_{\text{O}_2(\text{g})} / p^\circ} \quad (1.139)$$

$$\text{Empirijska konstanta ravnoteže: } K_{c,p} = \frac{c_{\text{O}_2(\text{aq})}}{p_{\text{O}_2(\text{g})}} \quad (1.140)$$

Otapanje krutina


$$\mu_{\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})} = 2\mu_{\text{Ag}^+(\text{aq})} + \mu_{\text{S}^{2-}(\text{aq})}$$

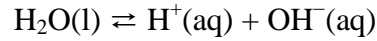
$$\mu^\circ_{\text{Ag}_2\text{S}} + RT \ln a_{\text{Ag}_2\text{S}} = 2\mu^\circ_{\text{Ag}^+} + 2RT \ln a_{\text{Ag}^+} + \mu^\circ_{\text{S}^{2-}} + RT \ln a_{\text{S}^{2-}}$$

 Aktivitet čistog srebrova sulfida,  $a(\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})) = 1$ , pa je standardna konstanta ravnoteže:

$$\begin{aligned} K^\circ &= \frac{a_{\text{Ag}^+}^2 a_{\text{S}^{2-}}}{a_{\text{Ag}_2\text{S}}} = a_{\text{Ag}^+}^2 a_{\text{S}^{2-}} = \\ &= \exp\left(-\frac{2\mu^\circ_{\text{Ag}^+} + \mu^\circ_{\text{S}^{2-}} - \mu^\circ_{\text{Ag}_2\text{S}}}{RT}\right) \end{aligned} \quad (1.141)$$

 Empirijska konstanta ravnoteže otapanja  $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$  temeljena na koncentraciji:

$$K_c = \frac{c_{\text{Ag}^+}^2 c_{\text{S}^{2-}}}{x(\text{Ag}_2\text{S})} = c_{\text{Ag}^+}^2 c_{\text{S}^{2-}} \quad (1.142)$$

Disocijacija vode


$$\mu_{\text{H}_2\text{O(l)}} = \mu_{\text{H}^+(\text{aq})} + \mu_{\text{OH}^-(\text{aq})}$$

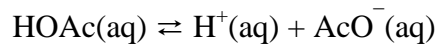
$$\mu^\circ_{\text{H}_2\text{O}} + RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}} = \mu^\circ_{\text{H}^+} + RT \ln a_{\text{H}^+} + \mu^\circ_{\text{OH}^-} + RT \ln a_{\text{OH}^-}$$

$$K^\circ = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = \exp \left( - \frac{\mu^\circ_{\text{H}^+} + \mu^\circ_{\text{OH}^-} - \mu^\circ_{\text{H}_2\text{O}}}{RT} \right) \quad (1.143)$$

U razrijeđenim otopinama je  $x(\text{H}_2\text{O}) \approx 1$  i  $a(\text{H}_2\text{O}) \approx 1$ , pa vrijedi:

$$K^\circ = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \approx a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} \quad (1.144)$$

$$K_w = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-}}{x(\text{H}_2\text{O})} \approx c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-} \quad (1.145)$$

Disocijacija octene kiseline


$$\mu_{\text{HOAc(aq)}} = \mu_{\text{H}^+(\text{aq})} + \mu_{\text{AcO}^-(\text{aq})} \quad (1.146)$$

$$\mu^\circ_{\text{HOAc}} + RT \ln a_{\text{HOAc}} = \mu^\circ_{\text{H}^+} + RT \ln a_{\text{H}^+} + \mu^\circ_{\text{AcO}^-} + RT \ln a_{\text{AcO}^-}$$

Standardna konstanta ravnoteže:

$$K^\circ = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{AcO}^-}}{a_{\text{HOAc}}} = \exp \left( - \frac{\mu^\circ_{\text{H}^+} + \mu^\circ_{\text{AcO}^-} - \mu^\circ_{\text{HOAc}}}{RT} \right) \quad (1.147)$$

Empirijska (koncentracijska) konstanta ravnoteže disocijacije octene kiseline:

$$K_c = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{AcO}^-}}{c_{\text{HOAc}}} \quad (1.148)$$

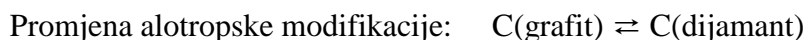
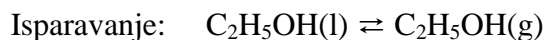
Definicija pH

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) \quad (1.149)$$

## FAZNE RAVNOTEŽE

### Fazni dijagrami čistih tvari

Primjeri faznih ravnoteža:



Prilikom fazne transformacije neke tvari dolazi do promjene faze ali ne i kemijskog sastava:

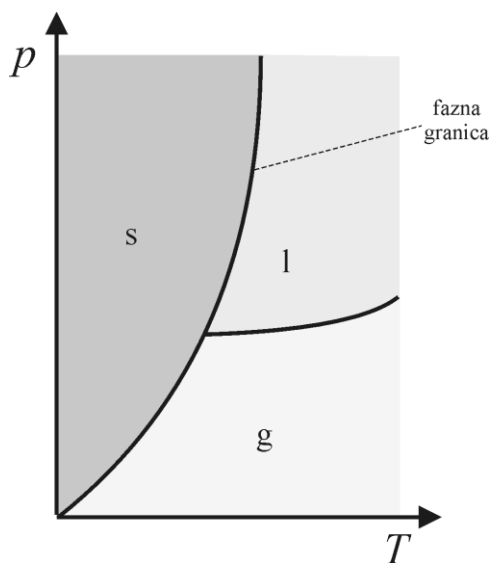


Tvar se pri danim uvjetima nalazi u onom agregacijskom stanju (fazi) koje ima najmanju Gibbsovu energiju (vidi sliku 1.8). Ovisnost molarne Gibbsove energije plinovitih, tekućih i čvrstih tvari o tlaku i temperaturi dana je jednadžbama 1.67 i 1.68.

Ako su dvije faze u ravnoteži (j. 1.150), pri nekoj temperaturi i tlaku, njihove molarne Gibbsove energije su jednake:

$$G_{\text{m,A}(\alpha)} = G_{\text{m,A}(\beta)}; \quad T, p = \text{konst.} \quad (1.151)$$

**Fazni dijagrami** prikazuju uvjete, temperature i tlaka, pri kojima su pojedine faze termodinamički najstabilnije (slika 1.14).



Slika 1.14. Shematski prikaz faznog dijagrama s tri faze (kruta, tekuća i plinovita) i granicama faza.

Krivulja u faznom diagramu koja određuje tlak i temperaturu pri kojoj su dvije faze u ravnoteži naziva se **granica faza**.

Tlak pri kojem su tekuća faza i plinovita faza (para) u ravnoteži naziva se tlak para. Na faznom diagramu granica faza između tekuće i plinovite faze je krivulja koja opisuje ovisnost tlaka para o temperaturi.

Temperature faznih prijelaza (vrelište  $T_b$ , talište  $T_f$ ) ovise o tlaku.

Trojna točka je stanje, karakterizirano određenom temperaturom i tlakom, u kojem su sve tri faze u ravnoteži.

Kao što je gore već navedeno, molarne Gibbsove energije obje faze u ravnoteži su jednake (jednadžba 1.151). Prema jednadžbi 1.66 slijedi

$$V_{m,A(\alpha)} dp - S_{m,A(\alpha)} dT = V_{m,A(\beta)} dp - S_{m,A(\beta)} dT \quad (1.152)$$

odnosno

$$\left[ V_{m,A(\alpha)} - V_{m,A(\beta)} \right] dp = \left[ S_{m,A(\alpha)} - S_{m,A(\beta)} \right] dT \quad (1.153)$$

Razlika molarnih volumena dvije faze jednaka je reakcijskom volumenu fazne promjene (j. 25 i j.29)  $\Delta_{\text{trs}}V$ , dok je razlika molarnih entropija dvije faze jednaka reakcijskoj entropiji fazne promjene  $\Delta_{\text{trs}}S$ , iz čega slijedi

$$\Delta_{\text{trs}}V dp = \Delta_{\text{trs}}S dT \quad (1.154)$$

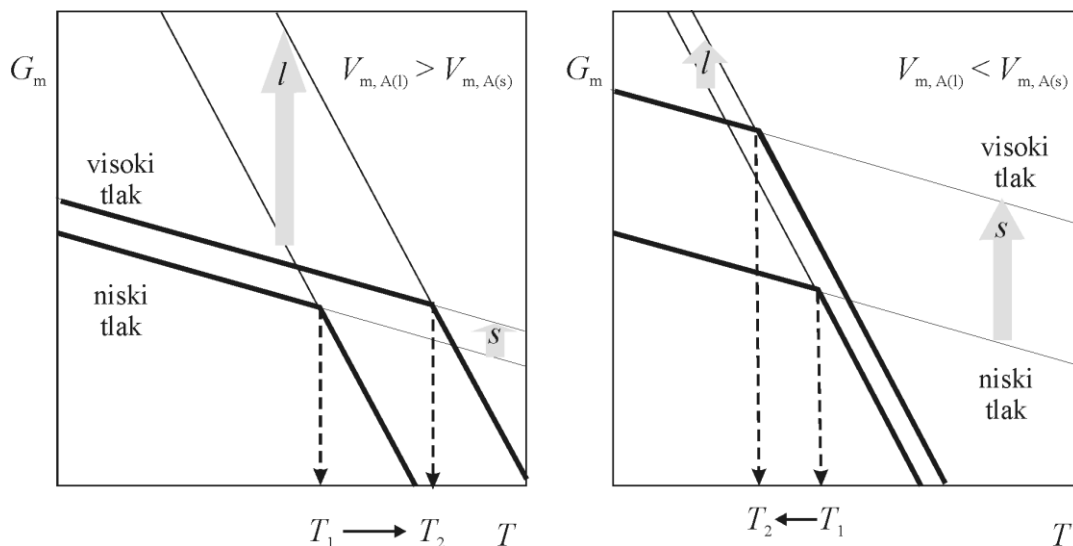
što daje Clapeyronovu jednadžbu

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}}S}{\Delta_{\text{trs}}V} \quad (1.155)$$

Uz poznati reakcijski volumen i reakcijske entropije faznog prijelaza moguće je odrediti tlak i temperaturu u kojoj su dvije faze u ravnoteži (granica faza).

Utjecaj tlaka na temperaturu taljenja prikazana je na slici 1.15.





Slika 1.15 Utjecaj tlaka na temperaturu taljenja. Pune linije shematski prikazuju utjecaj tlaka na molarnu Gibbsovu energiju. (a) Molarni volumen krute faze je manji od molarnog volumena tekuće faze: dolazi do povišenja leđišta s povećanjem tlaka; (b) Molarni volumen krute faze je veći od molarnog volumena tekuće faze (npr. voda): dolazi do sniženja leđišta s povećanjem tlaka.

Ovisnost tlaka para o temperaturi (granica faza tekućina/plin) prema jednadžbi 1.155 je

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} S}{\Delta_{\text{vap}} V} \quad (1.156)$$

Kako je molarni volumen plinovite faze puno veći od molarnog volumena tekuće faze ( $V_{m,A(g)} \gg V_{m,A(l)}$ ), uvrštavanjem jednadžbe 1.52 u jednadžbu 1.156, dobiva se

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T V_{m,A(g)}} \quad (1.157)$$

Odnosno za idealne plinove ( $V_m = pV/T$ )

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p \Delta_{\text{vap}} H}{T^2 R} \quad (1.158)$$

Uz pretpostavku da je reakcijska entalpija neovisna o temperaturi, nakon separacije varijabli, integracijom jednadžbe 1,157, dobiva se Clausius-Clapeyronova jednadžba

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1.159)$$

pomoću koje se može izračunati tlak para pri nekoj temperaturi, ako je poznat tlak para pri nekoj drugoj temperaturi.

### Gibbsovo pravilo faza

Broj intenzivnih varijabli (npr. tlak, temperatura, množinski udio) koji možemo neovisno mijenjati, a da ne utječemo na broj faza u ravnoteži, naziva se broj stupnjeva slobode ( $F$ ). U ravnotežnom sustavu broj stupnjeva slobode jednak je

$$F = K - P + 2 \quad (1.160)$$

gdje je  $K$  broj komponenata u sustavu, a  $P$  broj faza.

Kako broj stupnjeva slobode

Primjeri:

- 1) Tekuća voda je jednokomponentni sustav s jednom fazom. Broj stupnjeva slobode je 2, iz čega slijedi da su temperatura i tlak neovisne (možemo promijeniti temperaturu sustava, a da tlak ostane stalan i da još imamo tekuću vodu).
- 2) Tekuća voda u ravnoteži s ledom je jednokomponentni sustav s dvije faze. Broj stupnjeva slobode je 1, iz čega slijedi da su temperatura i tlak ovisni (temperatura taljenja leda ovisi o tlaku).
- 3) Smjesa tekuće vode i tekućeg etanola je dvokomponentni sustav. Broj stupnjeva slobode je 3, iz čega slijedi da su temperatura, tlak i množinski udio smjese međusobno ovisni.

Kako broj stupnjeva slobode ne može biti negativan broj ( $F > 0$ ) slijedi

$$P \leq K + 2 \quad (1.161)$$

u promatranom sustavu mogu postojati najviše  $K + 2$  faze. Tako u jednokomponentnom sustavu (npr. čista voda) mogu istovremeno postojati 3 faze (led, tekuća voda i vodena para).

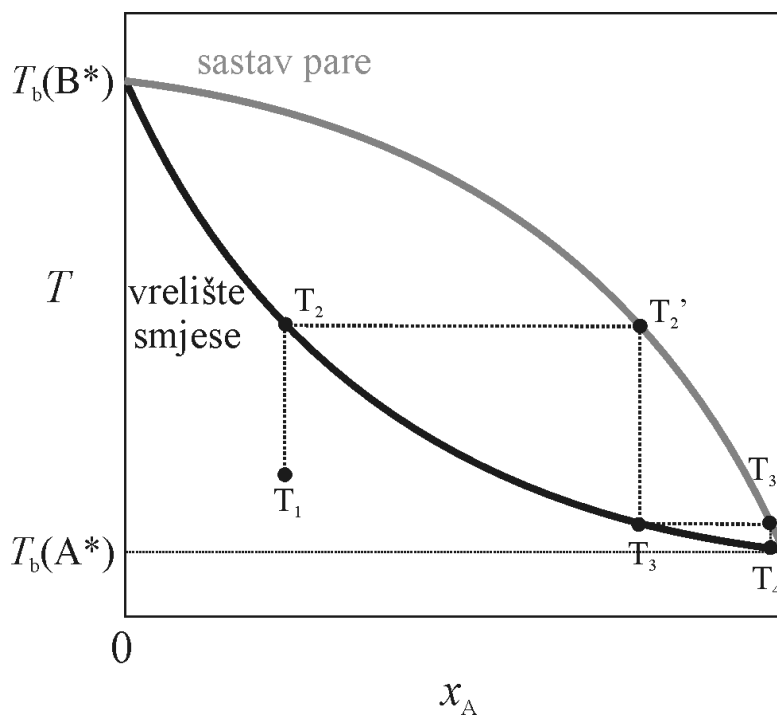
### Fazni dijagrami smjesa

Za razliku od čistih tvari (jednokomponentnih sustava) kod smjesa (višekomponentnih sustava) broj stupnjeva slobode je tri (ili viši), te u obzir osim tlaka i temperature treba uzeti i sastav smjese (množinski udio).

Fazni dijagrami binarnih smjesa prikazuju se kao:

- ovisnost tlaka fazne transformacije o sastavu smjese pri stalnoj temperaturi;
- ovisnost temperature fazne transformacije o sastavu smjese pri stalnom tlaku.

### Fazni dijagrami binarne smjese hlapivih tekućina

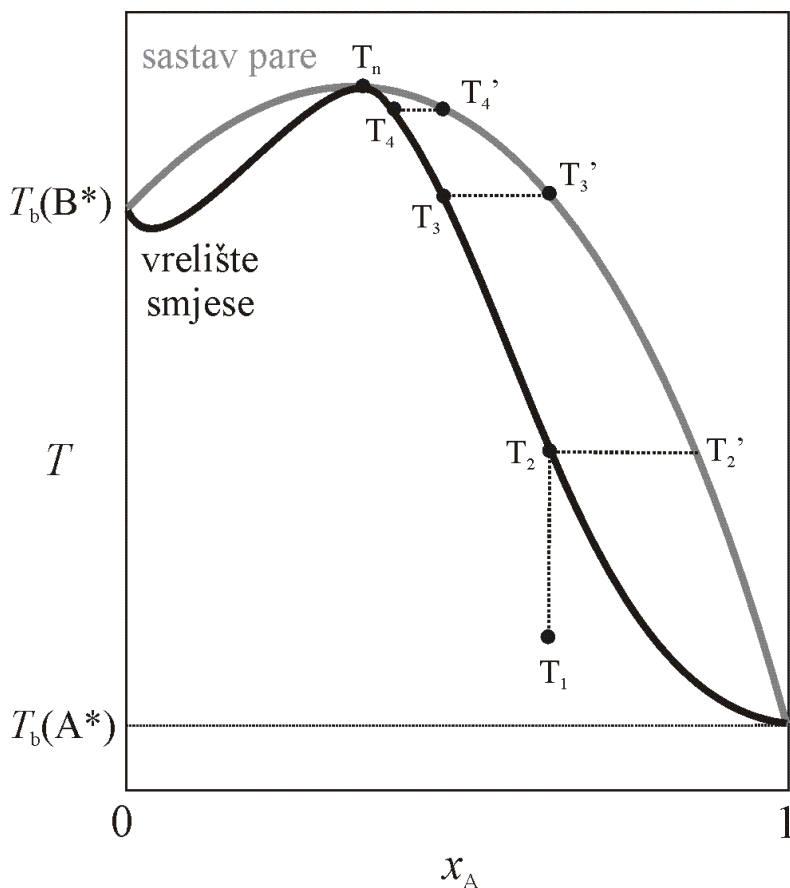


Slika 1.16 Fazni dijagram binarne smjese hlapivih tekućina A i B.

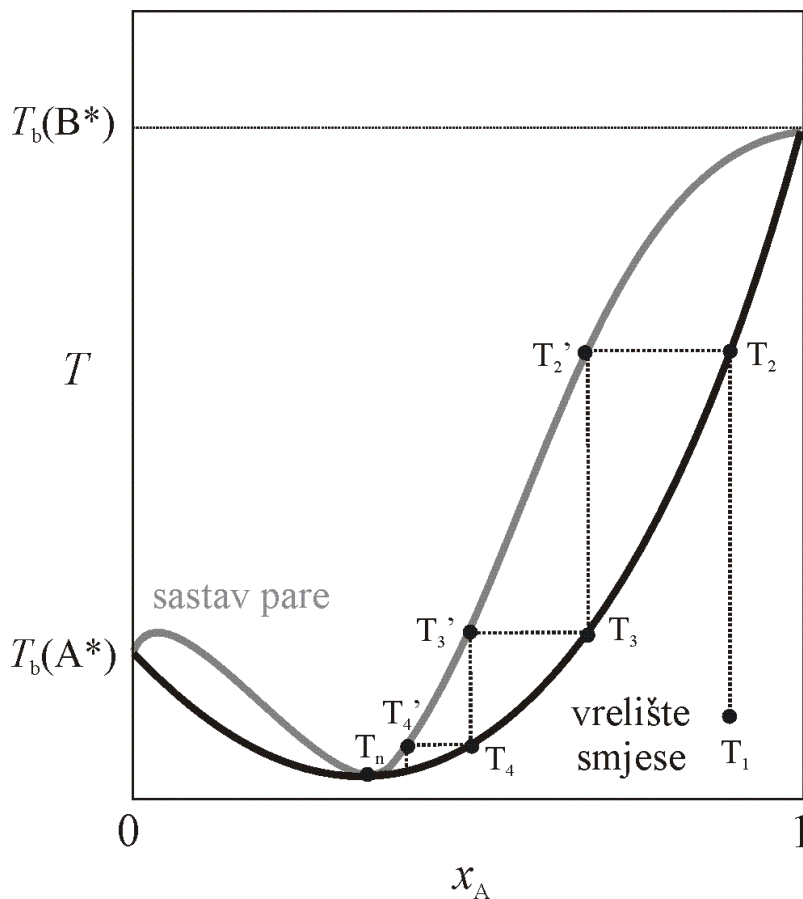
Crnom punom krivuljom prikazana je ovisnost vrelišta smjese o sastavu smjese.

Sivom punom krivuljom prikazana je ovisnost sastava pare o vrelištu smjese.

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 snižavanjem temperature njene pare nastaje tekuća smjesa koja ima vrelište pri  $T_3$ , a sastav para je određen točkom  $T_3'$ . Postupak se može ponavljati sve dok se ne dobije čista tvar A.



Slika 1.17 Fazni dijagram azeotropne binarne smjese hlapivih tekućina A i B. Crnom punom krivuljom prikazana je ovisnost vrelišta smjese o sastavu smjese. Sivom punom krivuljom prikazana je ovisnost sastava pare o vrelištu smjese. 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.

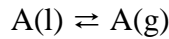


Slika 1.17 Fazni dijagram azeotropne binarne smjese hlapivih tekućina A i B. Crnom punom krivuljom prikazana je ovisnost vrelišta smjese o sastavu smjese. Sivom punom krivuljom prikazana je ovisnost sastava pare o vrelištu smjese. U stanju  $T_1$  temperatura binarne smjese je niža od vrelišta smjese. 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.

## KOLIGATIVNA SVOJSTVA

Svojstva razrijeđenih, idealnih otopina koja ne ovise o vrsti otopljene tvari, već samo o broju, odnosno množini čestica otopljene tvari, nazivaju se koligativnim svojstvima (tlak para otapala, talište, vrelište, osmotski tlak).

### Tlak para otapala



Raoultov zakon (vrijedi za idealne otopine):

$$p_A = p_A^* x_A \quad (1.162)$$

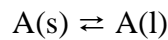
gdje je  $p_A$  parcijalni tlak otapala A u plinskoj fazi (tlak para),  $p_A^*$  tlak para čistog otapala, a  $x_A$  množinski udio molekula A u tekućoj fazi. Budući da je  $x_A = 1 - x_B$  (B označuje otopljenu tvar):

$$p_A = p_A^* (1 - x_B) \quad (1.163)$$

Slijedi da je sniženje tlaka para uslijed prisutnosti otopljene tvari B:

$$\Delta p_A = p_A^* - p_A = p_A^* x_B \quad (1.164)$$

### Talište otopine



Ravnoteža ( $\Delta_{\text{fus}}G = 0$ ) pri temperaturi taljenja ( $T_f$ ):

$$-\mu(s) + \mu(l) = 0$$

$$\mu^\ominus(l) + RT_f \ln x_1 = \mu^\ominus(s) + RT_f \ln x_s$$

Za čistu krutu tvar  $x_s = 1$ , pa vrijedi:

$$-RT_f \ln x_1 = \mu^\ominus(l) - \mu^\ominus(s) = \Delta_{\text{fus}}G^\ominus = \Delta_{\text{fus}}H^\ominus - T_f \Delta_{\text{fus}}S^\ominus$$

Temperatura taljenja (talište):

$$T_f = \frac{\Delta_{\text{fus}}H^\ominus}{\Delta_{\text{fus}}S^\ominus - R \ln x_1} \quad (1.165)$$

Smanjenjem molnog udjela otapala snižava se i talište jer je  $\Delta_{\text{fus}}H^\ominus > 0$  i  $\Delta_{\text{fus}}S^\ominus > 0$ .

Za čisto otapalo (\*)  $x_1 = 1$ , pa vrijedi:

$$T_f^* = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{\Delta_{\text{fus}} S^\circ} \quad (1.166)$$

Može se pokazati da je **sniženje tališta** ( $\Delta T_f$ ) proporcionalno molalnosti svih čestica otopljenih tvari (iona i/ili molekula) u otopini:

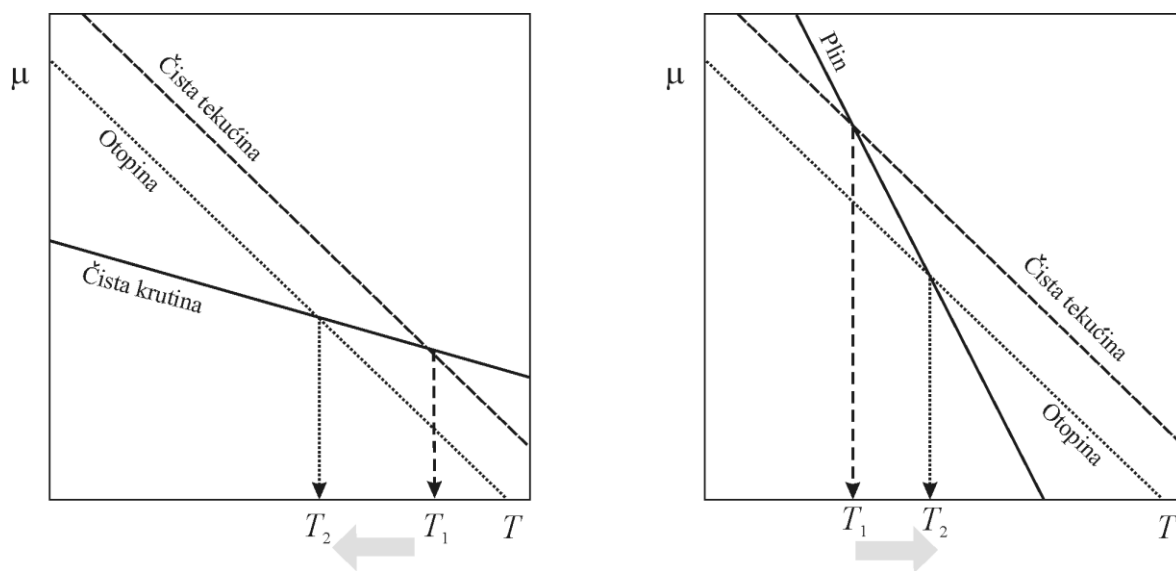
$$\Delta T_f = T_f^* - T_f = K_f \sum_i b_i \quad (1.167)$$

gdje je  $K_f$  tzv. krioskopska konstanta:

$$K_f = \frac{M_A R T_f^{*2}}{\Delta_{\text{fus}} H} \quad (1.168)$$

Npr. za vodu je  $K_f = 1,86 \text{ K kg mol}^{-1}$ .

Sniženje tališta može se objasniti pomoću razlike kemijskog potencijala čiste tekućine i otopine, slika 1.20.



Slika 20. Sniženje tališta i povišenje vrelišta.

Određivanje molarne mase otopljene tvari krioskopijom:

$$M_B = \frac{K_f m_B}{\Delta T_f m_A} \quad (1.169)$$

### Vrelište otopine

Za **povišenje vrelišta** otopine u odnosu na čisto otapalo vrijedi:

$$\Delta T_b = T_b - T_b^* = K_b \sum_i b_i \quad (1.170)$$

gdje je  $K_b$  tzv. ebulioskopska konstanta:

$$K_b = \frac{M_A R T_b^{*2}}{\Delta_{\text{vap}} H} \quad (1.171)$$

Npr. za vodu je  $K_b = 0,47 \text{ K kg mol}^{-1}$ .

Određivanje molarne mase otopljene tvari ebulioskopijom:

$$M_B = \frac{K_b m_B}{\Delta T_b m_A} \quad (1.172)$$



Osmotski tlak

A: otapalo

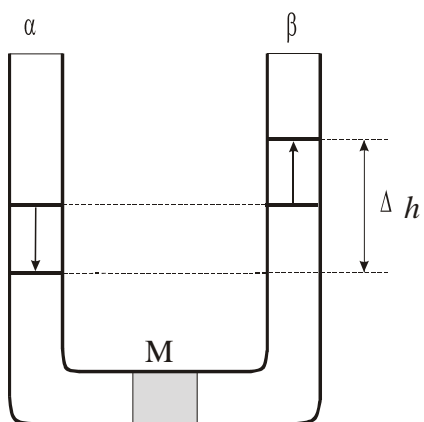
B: otopljena tvar

$\alpha$ : A

$\beta$ : otopina B u A

M: plupropusna membrana

Osmotski tlak:  $\Delta h \propto p^\beta - p^\alpha = \Pi$



Slika 1.21. Uređaj za mjerenje osmotskog tlaka.

Za idealnu otopinu osmotski tlak,  $\Pi$ , kao i ostala koligativna svojstva, ne ovisi o vrsti otopljene tvari, već samo o njezinoj molalnosti, odnosno koncentraciji.

$$\text{Osmotska ravnoteža:} \quad \mu_A^*(p^\alpha) = \mu_A(p^\beta, c_B) \quad (1.173)$$

$$\text{Tlačna ovisnost } \mu_A: \quad \partial \mu_A / \partial p_T = \tilde{V}_A \quad (1.174)$$

$$\begin{aligned} \mu_A^*(p^\alpha) &= \mu_A^\ominus + \int_{p^\ominus}^{p^\alpha} V_{m,A}^\alpha dp \\ \mu_A(p^\beta, c_B) &= \mu_A^\ominus + RT \ln x_A^\beta + \int_{p^\ominus}^{p^\beta} \tilde{V}_A^\beta dp \end{aligned} \quad (1.175)$$

gdje je  $V_{m,A}^\alpha$  molarni volumen čistog otapala,  $\tilde{V}_A^\beta$  parcijalni molarni volumen otapala u otopini ( $\beta$ ).

Uz pretpostavku  $V_{m,A}^\alpha = \tilde{V}_A^\beta = V_{m,A}$ , uvrštenje (1.175) u (1.173) daje:

$$\int_{p^\ominus}^{p^\alpha} V_{m,A} dp = RT \ln x_A^\beta + \int_{p^\ominus}^{p^\beta} V_{m,A} dp \quad (1.176)$$

Integriranjem jednadžbe (1.174), uz pretpostavku da je  $V_{m,A}$  neovisan o tlaku, dobiva se:

$$-RT \ln x_A^\beta = V_{m,A} p^\beta - V_{m,A} p^\alpha - V_{m,A} p^\ominus + V_{m,A} p^\ominus = V_{m,A} p^\beta - p^\alpha \quad (1.177)$$

$$\text{odnosno:} \quad -RT \ln x_A^\beta = \Pi V_{m,A} \quad (1.178)$$

Ako umjesto množinskog udjela otapala uvrstimo množinski udio otopljene tvari B ( $x_B = 1 - x_A$ ) i znajući da je  $\ln(1-x) \approx -x$ , za  $x \ll 1$ , možemo pisati:

$$RT x_B = \Pi V_{m,A} \quad (1.179)$$

Množinski udio otopljene tvari je:  $x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A}$  ( $n_B \ll n_A$ )

Molarni volumen otapala:  $V_{A,m} = V/n_A$

Slijedi da je osmotski tlak:

$$\Pi = c_B RT \quad (1.180)$$

Poopćenje na idealnu otopinu s više otopljenih tvari (uz pretpostavku da je membrana nepropusna za sve otopljene tvari):

$$\Pi = RT \sum_i c_i \quad (1.181)$$

Uvrštenjem izraza  $c_B = n_B/V$  i  $n_B = m_B/M_B$  u jednadžbu (1.180) dobiva se formula koja služi za osmometrijsko određivanje molarne mase tvari B:

$$M_B = \frac{RTm_B}{\Pi V} = \frac{RT}{\Pi} \gamma_B \quad (1.182)$$

gdje je  $\gamma_B$  masena koncentracija tvari B