

OSNOVE FIZIKALNE KEMIJE

PREDAVANJA

**(za smjerove: prof. biologije, dipl. ing. ekologije
i dipl. ing. molekularne biologije)**

N. Kallay, V. Tomišić, T. Preočanin

Zagreb, 2007.

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, ∞ - vodena otopina pri beskonačnom razrijedenju

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 (ϑ) definirana je izrazom:

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

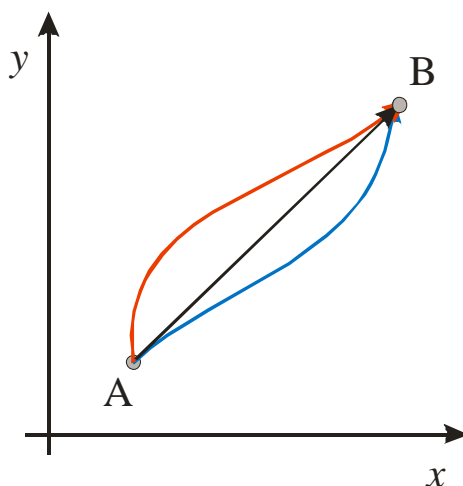
Razlika Celsiusovih temperatura po iznosu je jednaka razlici termodinamičkih temperatura.

PRVI STAVAK TERMODINAMIKE

Unutrašnja energija izoliranog sustava 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 1.1. 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 okoliš ili obrnuto, kada su temperature sustava i okoliša 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):

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (1.13)$$

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: naprednu reakciju: →
 povratnu reakciju: ←

Simboli koji označavaju kemijski proces, odnosno reakciju

r - reakcija (općenito)	
f - stvaranje	vap – isparavanje
sub - sublimacija	fus – taljenje
cond - kondenzacija	ads - adsorpcija
at - atomizacija	c – sagorijevanje

Doseg (napredak) reakcije, ξ , 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 sledi 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 napredne reakcije umanjenom za doseg povratne reakcije:

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

Stehiometrijski koeficijent, ν

Prema definiciji, stehiometrijski koeficijent jedinke 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 jedinke 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: $\Delta_r H > 0$

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 ΔH 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); ΔT je promjena temperature u kalorimetru uslijed reakcije.

b) kalorimetrijska bomba

–određivanje promjene unutrašnje energije sagorijevanja

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

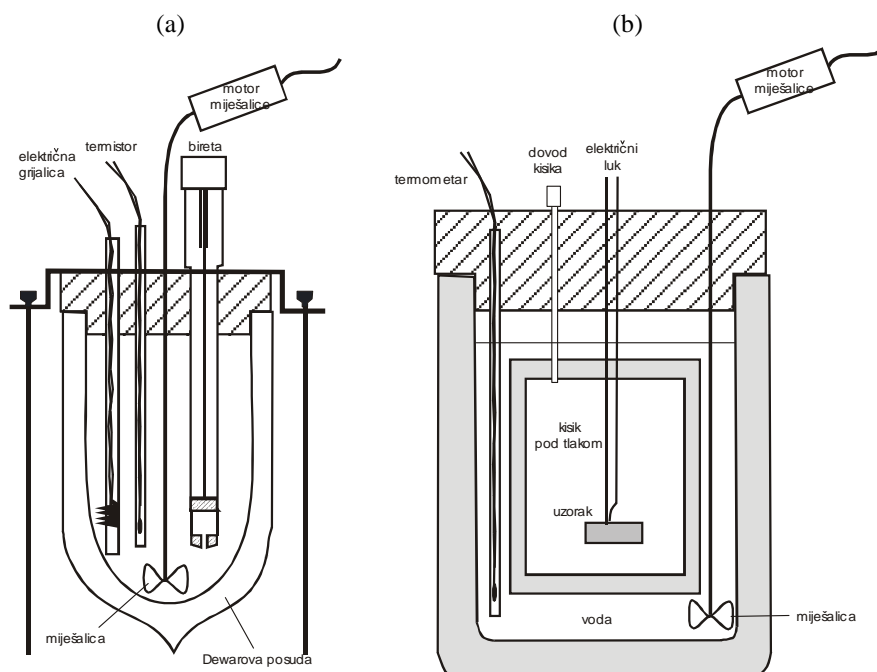
gdje je ΔU izmijenjena toplina (pri konstantnom volumenu) ako bi se temperatura u kalorimetru nakon reakcije vratila na početnu vrijednost; C je ukupan toplinski kapacitet kalorimetra (određuje se električkim ili kemijskim baždarenjem); ΔT je promjena temperature u kalorimetru uslijed reakcije.

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:

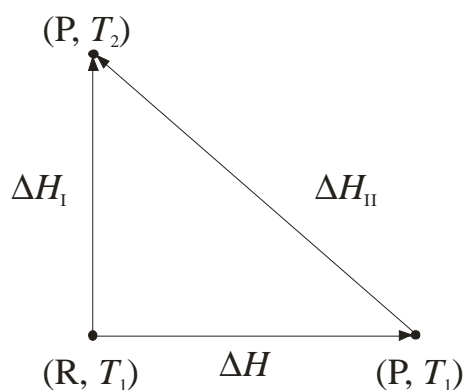
$$\Delta_r H = \Delta_r U + RT \sum_i \nu_{i,g} \quad (1.33)$$



Slika 1.2. (a) reakcijski kalorimetar; (b) kalorimetrijska bomba.

Pojašnjenje jednažbi (1.30 i 1.31)

Prilikom reakcije temperatura u kalorimetru promijeni se s T_1 na T_2 (slika 1.3.).



Slika 1.3. Shematski prikaz podjele procesa koji se zbiva u kalorimetru prilikom reakcije na dva koraka; R–reaktanti, P–produkti.

Budući da su stijenke kalorimetra (kvazi)adijabatske, nema izmjene topline s okolinom, tj. $\Delta H_I = 0$. Proces $(R, T_1) \rightarrow (P, T_2)$ možemo podijeliti na izotermnu reakciju $(R, T_1) \rightarrow (P, T_1)$ i zagrijavanje (hlađenje) reakcijske smjese nakon reakcije na konačnu temperaturu $(P, T_1) \rightarrow (P, T_2)$. S obzirom da je entalpija funkcija stanja, slijedi:

$$\Delta H_I = \Delta H + \Delta H_{II} \quad (1.34)$$

odnosno

$$\Delta H = -\Delta H_{II} = -C(T_2 - T_1) = -C\Delta T \quad (1.35)$$

Na sličan se način može doći i do jednažbe (1.31).

Temperaturna ovisnost reakcijske entalpije i unutrašnje energije

$$\Delta_r H(T_2) - \Delta_r H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p \, dT \quad (1.36)$$

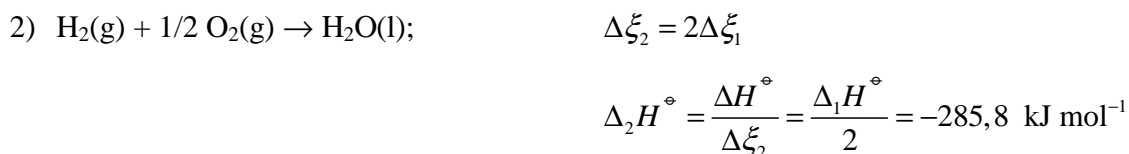
$$\Delta_r C_p = \sum_i \nu_i C_{p,i} \quad (1.37)$$

$$\Delta_r U(T_2) - \Delta_r U(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_V \, dT \quad (1.38)$$

$$\Delta_r C_V = \sum_i \nu_i C_{V,i} \quad (1.39)$$

Primjeri kemijskih i fizikalnih procesa i odgovarajućih reakcijskih entalpija

o Kemijski procesi:



o Fizikalne promjene:



Hessov zakon

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

$$r = \sum_i t_i r_i = t_1 r_1 + t_2 r_2 + t_3 r_3 + \dots \quad (1.40)$$

$$\Delta_r H = \sum_i t_i \Delta_i H = t_1 \Delta_1 H + t_2 \Delta_2 H + t_3 \Delta_3 H + \dots \quad (1.41)$$

Hessov zakon vrijedi za sve funkcije stanja.

Primjeri:



REAKCIJE STVARANJA, SAGORIJEVANJA I ATOMIZACIJE

Stvaranje (*formation*, znak $_f$) neke tvari predočuje se reakcijskom jednačbom 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:

$$\Delta_r H = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i \quad (1.42)$$

Primjeri:

Reakcija stvaranja tekuće vode:



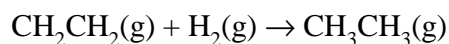
Reakcija stvaranja metana:



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

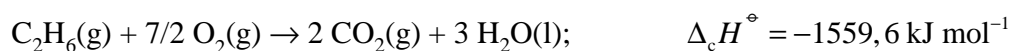
Napomena: voda kao produkt je u tekućem stanju.

Moguće je pokazati da općenito vrijedi:

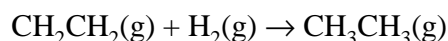
$$\Delta_r H = -\sum_i \nu_i \Delta_c H_i \quad (1.43)$$

Primjeri:

Sagorijevanje plinovitog etana:



Reakcija hidrogenacije etena:



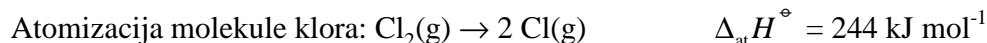
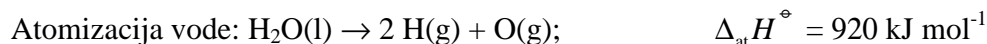
$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= -\Delta_c H^\circ (\text{CH}_3\text{CH}_3(\text{g})) + \Delta_c H^\circ (\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{g})) + \Delta_c H^\circ (\text{H}_2(\text{g})) = \\ &= \left[-(-1559,55) + (-1410,66) + (-285,83) \right] \text{ kJ mol}^{-1} = \\ &= -136,94 \text{ kJ mol}^{-1}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

Atomizacija (*atomization*, znak Δ_{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:

$$\Delta_r H = -\sum_i \nu_i \Delta_{\text{at}} H_i \quad (1.44)$$

Primjeri:



DRUGI STAVAK TERMODINAMIKE

Entropija

Definicija entropije:

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (\text{rev: reverzibilno}) \quad (1.45)$$

Promjena entropije pri izotermnoj ekspanziji (kompresiji) idealnog plina:

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

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad (1.46)$$

Za slučaj kada se temperatura sustava mijenja, i nema fazne promjene, uvrštavanjem jednadžbe (1.6) u jednadžbu (1.45) slijedi:

$$dS = C \frac{dT}{T} \quad (1.47)$$

Integriranjem jednadžbe (1.47), uz uvjet da je toplinski kapacitet stalan u promatranom temperaturnom području, dobivamo promjenu entropije sustava:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C \frac{dT}{T} = C \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (1.48)$$

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

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (1.49)$$

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

$$\Delta_{\text{vap}}S = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_b} \quad (1.50)$$

(T_b je vrelište, termodinamička temperatura vrenja).

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

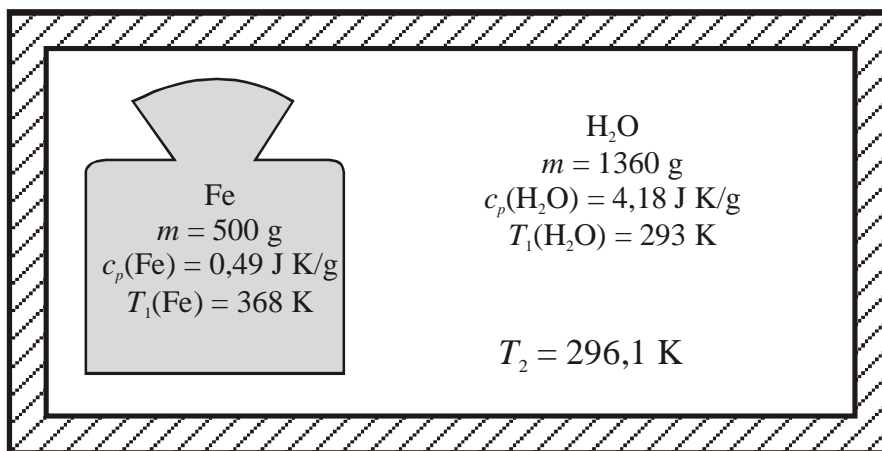
$$dS \geq \frac{dq}{T} \quad (1.51)$$

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

Temperatura nakon miješanja, T_2 :

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

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

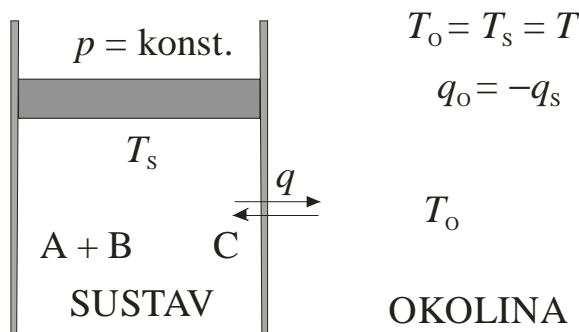
$$T_2 = \frac{T_1(\text{H}_2\text{O})c_p(\text{H}_2\text{O})m(\text{H}_2\text{O}) + T_1(\text{Fe})c_p(\text{Fe})m(\text{Fe})}{c_p(\text{H}_2\text{O})m(\text{H}_2\text{O}) + c_p(\text{Fe})m(\text{Fe})} = 296,1 \text{ K}$$

Ukupna promjena entropije, ΔS :

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

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

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

GIBBSOVA ENERGIJA


Slika 1.4. Izmjena topline između okoline (O) i sustava (S) pri stalnom tlaku i temperaturi.

Promjena entropije i entalpije u reakcijskom sustavu: $\Delta S_S, \Delta H_S = q_S$ ($p = \text{konst.}$) (1.52)

Promjena entropije u okolini: $\Delta S_O = \frac{q_O}{T} = -\frac{q_S}{T} = -\frac{\Delta H_S}{T}$ (1.53)

Ukupna promjena entropije: $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_O + \Delta S_S$ (1.54)

Uvrštavanjem jednadžbe (1.53) u (1.54) dobiva se: $\Delta S_{\text{tot}} = -\frac{\Delta H_S}{T} + \Delta S_S$ (1.55)

Jednadžbu (1.55) možemo pisati i kao:

$$-T\Delta S_{\text{tot}} = \Delta G_S = \Delta H_S - T\Delta S_S \quad (1.56)$$

gdje je ΔG_S promjena **Gibbsove energije** sustava. Time je uvedena još jedna termodinamička funkcija stanja, Gibbsova energija:

$$G = H - TS \quad (1.57)$$

Totalni diferencijal funkcije G je:

$$dG = dH - TdS - SdT = \quad (1.58)$$

$$= dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = \quad (1.59)$$

$$= dq - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (1.60)$$

Budući da je (v. jednadžbu 1.45):

$$dq = TdS \quad (1.61)$$

slijedi jedna od temeljnih jednadžbi termodinamike:

$$dG = Vdp - SdT \quad (1.62)$$

Uz konstantan tlak vrijedi:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (1.63)$$

a uz konstantnu temperaturu:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (1.64)$$

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

$$\text{Reakcijska promjena Gibbsove energije: } \Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S \quad (1.65)$$

$\Delta_r G < 0$ spontana, napredna reakcija

$\Delta_r G > 0$ povratna reakcija

$\Delta_r G = 0$ ravnoteža

PARCIJALNE MOLARNE VELIČINE (\tilde{X}_i) 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:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j \neq i}} = \tilde{V}_i \quad \text{parcijalni molarni volumen} \quad (1.66)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j \neq i}} = \tilde{H}_i \quad \text{parcijalna molarna entalpija} \quad (1.67)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j \neq i}} = \tilde{S}_i \quad \text{parcijalna molarna entropija} \quad (1.68)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j \neq i}} = \tilde{G}_i = \mu_i \quad \text{parcijalna molarna Gibbsova energija (kemijski potencijal)} \quad (1.69)$$

KEMIJSKI POTENCIJAL

Kemijski potencijal u idealnim sustavima

Promjena Gibbsove energije čistog idealnog plina pri izotermnoj ekspanziji ili kompresiji može se odrediti integriranjem jednadžbe (1.64):

$$\int_{G(p_1)}^{G(p_2)} dG = \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad (1.70)$$

$$G(p_2) - G(p_1) = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (1.71)$$

Budući da je kemijski potencijal čistog plina:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} = G_m \quad (1.72)$$

dijeljenjem jednadžbe (1.71) s množinom plina dobiva se:

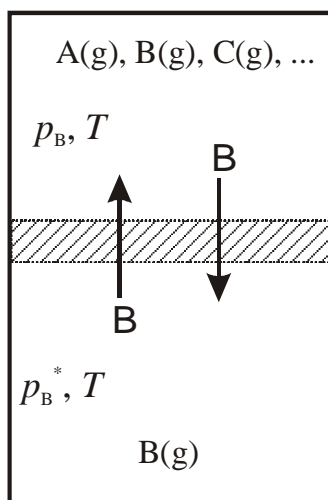
$$\mu(p_2) - \mu(p_1) = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (1.73)$$

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 :

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad (1.74)$$

gdje je μ^\ominus standardni kemijski potencijal. 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). 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 njegovom parcijalnom tlaku u smjesi (p_B):

$$p_B^* = p_B \quad (1.75)$$



Slika 1.5. 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:

$$\mu_B^* = \mu_B \quad (1.76)$$

Uzmu li se sada u obzir jednačbe (1.74, 1.75 i 1.76) za kemijski potencijal plina B u smjesi dobiva se:

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

Standardni kemijski potencijal, μ^{\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:

$$p_B = x_B p \quad (1.78)$$

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

Stoga se jednačba (1.77) može napisati i u obliku:

$$\mu_B = \mu^{\ominus} + RT \ln x_B + RT \ln \frac{p}{p^{\ominus}} \quad (1.79)$$

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

$$p_B = x_B p_B^* \quad (1.80)$$

gdje je sada x_B množinski udjel B u tekućoj fazi, a p_B^* označuje tlak para te iste čiste tekućine. Uvrštavanjem jednadžbe (1.76) u jednadžbu (1.73), za kemijski potencijal B u plinskoj fazi iznad tekuće smjese dobiva se:

$$\mu_{B,g} = \mu_B^\ominus + RT \ln x_B + RT \ln \frac{p_B^*}{p^\ominus} \quad (1.81)$$

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

$$\mu_{B,g}^* = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B^*}{p^\ominus} \quad (1.82)$$

Stoga se jednadžba (1.81) može iskazati kao:

$$\mu_{B,g} = \mu_{B,g}^* + RT \ln x_B \quad (1.83)$$

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:

$$\mu_{B,g}^* = \mu_{B,l}^* \quad (1.84)$$

a za sastojak B u tekućoj smjesi može se napisati:

$$\mu_{B,g} = \mu_{B,l} \quad (1.85)$$

Iz jednadžbi (1.83–1.85) slijedi izraz za kemijski potencijal tvari u smjesi:

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

odnosno pojednostavljeno:

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln x_B \quad (1.87)$$

Budući da je za standardno stanje sastojka kondenziranih (tekućih i čvrstih) smjesa odabrano stanje čiste tvari pri standardnom tlaku, umjesto jednadžbe (1.87) može se pri $p = p^\ominus$ napisati:

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln x_B \quad (1.88)$$

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

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln x_B + \int_{p^\ominus}^p \tilde{V}_B dp \quad (1.89)$$

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

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln x_B + \int_{p^\ominus}^p V_{m,B} dp \quad (1.90)$$

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

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln x_B + V_{m,B} \int_{p^\ominus}^p dp \quad (1.91)$$

pa slijedi:

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln x_B + V_{m,B} (p - p^\ominus) \quad (1.92)$$

Za razliku od smjesa, gdje se svi sastojci razmatraju na isti način, kod otopina se sastav s obzirom na otoplenu 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 jednačba (1.88). Pri tome je standardno stanje otapala čisto otapalo pri standardnom tlaku. Sastav s obzirom na otoplenu tvar izražava se molalnošću (b) ili množinskom koncentracijom (c). Stoga se za otoplenu tvar kemijski potencijal definira pomoću koncentracije:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \left(\frac{c_i}{c^\ominus} \right) \quad (1.93)$$

ili molalnosti otopljene tvari:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \left(\frac{b_i}{b^\ominus} \right) \quad (1.94)$$

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:

$$\mu_i(\text{realno}) = \mu_i(\text{idealno}) + \Delta\mu_i \quad (1.95)$$

Budući da je kemijski potencijal u idealnom sustavu definiran jednadžbom (1.88), za sastojak i u realnom sustavu može se napisati:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln x_i + \Delta\mu_i \quad (1.96)$$

Koeficijent aktiviteta, γ

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

$$\Delta\mu_i = RT \ln \gamma_i \quad (1.97)$$

Uvrštavanjem jednadžbe (1.97) u jednadžbu (1.96) dobiva se:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i = \mu_i^\ominus + RT \ln x_i \gamma_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i \quad (1.98)$$

gdje je a_i relativni aktivitet sastojka i .

Relativni aktiviteti

Smjese $a_i = \gamma_i x_i \quad (1.99)$

Plinske smjese $a_i = \varphi_i \frac{P_i}{p^\ominus} \quad (1.100)$

fugacitet $f_i = \varphi_i p_i \quad (1.101)$

Otopine:

otopljena tvar $a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^\ominus} \quad (1.102)$

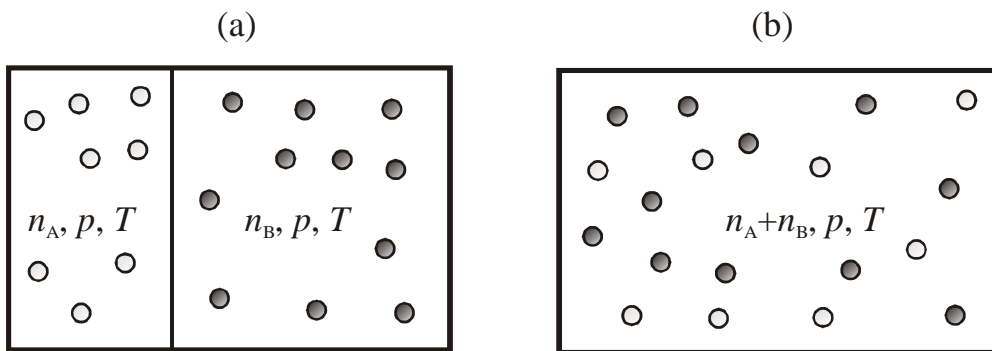
ili $a_i = \gamma_i \frac{b_i}{b^\ominus} \quad (1.103)$

otapalo $a_i = \gamma_i x_i \quad (1.104)$

PROMJENE TERMODINAMIČKIH VELIČINA PRILIKOM MIJEŠANJA PLINOVA, ODNOSNO TEKUĆINA

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 6a. Ukupna Gibbsova energija sustava jednaka je sumi $G_A^* + G_B^*$, odnosno:

$$G_1 = n_A \mu_A^* + n_B \mu_B^* = n_A \left(\mu^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \right) + n_B \left(\mu^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \right) \quad (1.105)$$



Slika 1.6. 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 6b). Gibbsova energija sustava će biti:

$$G_2 = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A \left(\mu^\ominus + RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus} \right) + n_B \left(\mu^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} \right) \quad (1.106)$$

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

Uvođenjem Daltonovog zakona (j. 1.78), gornja se jednadžba može napisati kao:

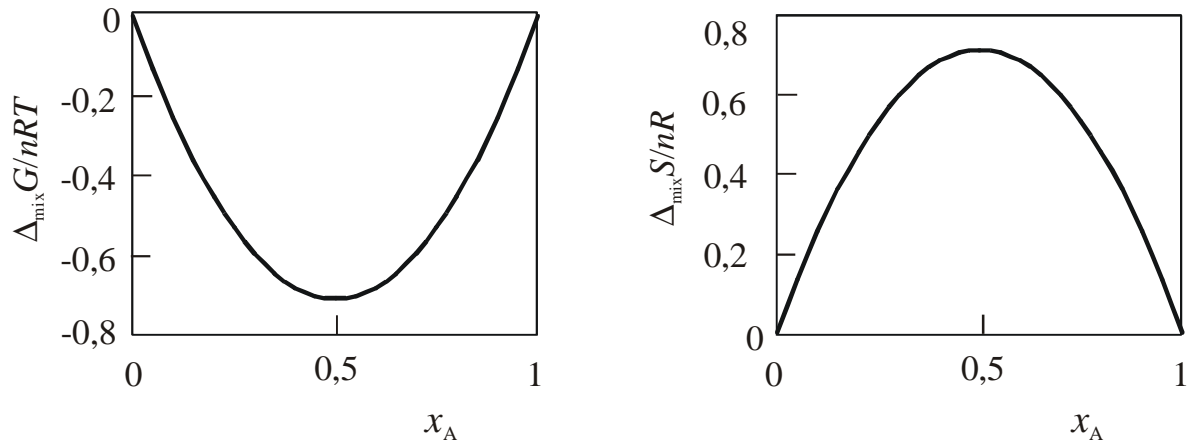
$$\begin{aligned} G_2 &= n_A \left(\mu^\ominus + RT \ln \frac{x_A p}{p^\ominus} \right) + n_B \left(\mu^\ominus + RT \ln \frac{x_B p}{p^\ominus} \right) = \\ &= n_A \left(\mu^\ominus + RT \ln x_A + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \right) + n_B \left(\mu^\ominus + RT \ln x_B + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \right) \end{aligned} \quad (1.107)$$

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

$$\Delta_{\text{mix}} G = G_2 - G_1 = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (1.108)$$

gdje je $n = n_A + n_B$.

Budući da su množinski udjeli x_A i x_B nužno manji od jedan, vrijednost $\Delta_{\text{mix}}G$ negativna je pri bilom kojem udjelu x_A , odnosno x_B (slika 7). To, dakle, znači da je miješanje idealnih plinova spontan proces za bilo koji sastav nastale smjese.



Slika 1.7. 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 (1.62) pri stalnom tlaku slijedi:

$$dG = -SdT \quad (1.109)$$

odnosno:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (1.110)$$

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

$$\Delta_{\text{mix}}S = -\left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}}G}{\partial T}\right)_p \quad (1.111)$$

Uvrštavanjem izraza (1.108) za entropiju miješanja idealnih plinova A i B dobiva se:

$$\Delta_{\text{mix}}S = -n_A R \ln x_A - n_B R \ln x_B = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (1.112)$$

Logaritmi u gornjoj jednadžbi su negativni, pa je entropija miješanja pozitivna veličina pri svim udjelima x_A , odnosno x_B (slika 1.7).

Sada je lako odrediti entalpiju miješanja idealnih plinova:

$$\Delta_{\text{mix}} H = \Delta_{\text{mix}} G + T\Delta_{\text{mix}} S = 0 \quad (1.113)$$

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 (1.62), koja pri stalnoj temperaturi glasi:

$$dG = Vdp \quad (1.114)$$

odnosno:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (1.115)$$

Stoga se za promjenu volumena prilikom miješanja idealnih plinova dobiva:

$$\Delta_{\text{mix}} V = \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (1.116)$$

Iz jednadžbi (1.17, 1.113 i 1.116) slijedi još jedan očekivani rezultat, tj. da je unutrašnja energija miješanja također jednaka nuli:

$$\Delta_{\text{mix}} U = \Delta_{\text{mix}} H - p\Delta_{\text{mix}} V = 0 \quad (1.117)$$

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 $\Delta_{\text{mix}} H = 0$).

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:

$$G_1 = n_A \mu_A^* + n_B \mu_B^* \quad (1.118)$$

dok će za smjesu vrijediti (v. j. 1.87):

$$G_2 = n_A (\mu_A^* + RT \ln x_A) + n_B (\mu_B^* + RT \ln x_B) \quad (1.119)$$

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

$$\Delta_{\text{mix}} G = G_2 - G_1 = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (1.120)$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = -n_A R \ln x_A - n_B R \ln x_B = nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (1.121)$$

pri čemu su x_A i x_B množinski udjeli tekućina u smjesi. Ovisnost $\Delta_{\text{mix}} G$ i $\Delta_{\text{mix}} S$ o sastavu tekuće smjese prikazana je na slici 1.7.

Iz toga se može zaključiti da će i za miješanje tekućina koje tvore idealnu smjesu vrijediti:
 $\Delta_{\text{mix}}V = 0$, $\Delta_{\text{mix}}U = 0$, $\Delta_{\text{mix}}H = 0$.

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 (1.69 i 1.25), promjena Gibbsove energije je:

$$dG = \nu_1 \mu_1 d\xi + \nu_2 \mu_2 d\xi + \dots = \sum_i \nu_i \mu_i d\xi \quad (p, T = \text{konst.}) \quad (1.122)$$

gdje i označava sudionike reakcije, reaktante i produkte.

Reakcijska Gibbsova energija je prema jednadžbama (1.27 i 1.122):

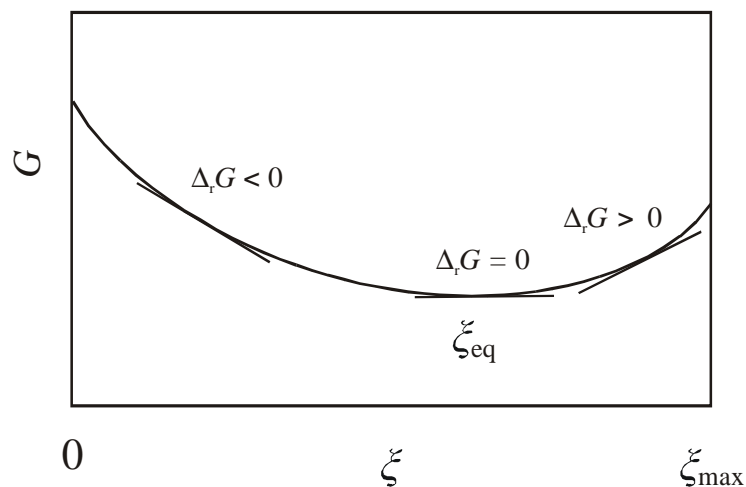
$$\Delta_r G = \frac{dG}{d\xi} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (1.123)$$

Analogno izrazu (1.123), za standardnu reakcijsku Gibbsovu energiju možemo pisati:

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ \quad (1.124)$$

Uvrštavanjem izraza za kemijski potencijal (1.98) u jednadžbu (1.123), slijedi:

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \sum_i \left(\nu_i \mu_i^\circ + \nu_i RT \ln a_i \right) = \\ &= \sum_i \left(\nu_i \mu_i^\circ \right) + RT \sum_i \left(\ln a_i^{\nu_i} \right) = \\ &= \sum_i \left(\nu_i \mu_i^\circ \right) + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} = \\ &= \Delta_r G^\circ + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \end{aligned} \quad (1.125)$$



Slika 1.8. 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

$$\Delta_r G^{\circ} = -RT \ln \prod_i (a_i^{\text{eq}})^{\nu_i} = -RT \ln K^{\circ} \quad (1.126)$$

Standardna konstanta ravnoteže, K° , određena je ravnotežnim aktivitetima sudionika reakcije:

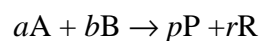
$$K^{\circ} = \prod_i (a_i^{\text{eq}})^{\nu_i} \quad (1.127)$$

Iz jednadžbe (1.126) slijedi:

$$K^{\circ} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^{\circ}}{RT}\right) \quad (1.128)$$

Primjer:

Za reakciju:



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 (1.128 i 1.57) slijedi:

$$-RT \ln K^\ominus = \Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus \quad (1.129)$$

odnosno:

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S^\ominus}{R} \quad (1.130)$$

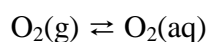
Ovisnost $\ln K^\ominus$ o $(1/T)$ linearna je ako su $\Delta_r H^\ominus$ i $\Delta_r S^\ominus$ stalni u promatranom temperaturnom području, što je dobra aproksimacija u većini slučajeva. Tada je u prikazu

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

PRIMJERI KEMIJSKIH REAKCIJA I PROCESA

Otapanje plinova

Otapanje kisika u vodi:



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

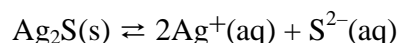
$$\mu^\ominus(\text{O}_2(\text{aq})) - \mu^\ominus(\text{O}_2(\text{g})) = \Delta_r G^\ominus = -RT \ln \frac{a(\text{O}_2(\text{aq}))}{a(\text{O}_2(\text{g}))}$$

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

$$\text{Standardna konstanta ravnoteže (idealno stanje): } K^\ominus = \frac{c(\text{O}_2(\text{aq}))/c^\ominus}{p(\text{O}_2(\text{g}))/p^\ominus} \quad (1.131)$$

$$\text{Empirijska konstanta ravnoteže: } K_{c,p} = \frac{c(\text{O}_2(\text{aq}))}{p(\text{O}_2(\text{g}))} \quad (1.132)$$

Otapanje krutina



$$\mu^\ominus(\text{Ag}_2\text{S}) + RT \ln a(\text{Ag}_2\text{S}) = 2\mu^\ominus(\text{Ag}^+) + 2RT \ln a(\text{Ag}^+) + \mu^\ominus(\text{S}^{2-}) + RT \ln a(\text{S}^{2-})$$

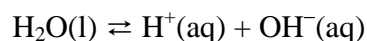
Aktivitet čistog srebrova sulfida, $a(\text{Ag}_2\text{S(s)}) = 1$, pa je standardna konstanta ravnoteže:

$$K^\ominus = a(\text{Ag}^+)^2 a(\text{S}^{2-}) = \exp\left(\frac{\mu^\ominus(\text{Ag}_2\text{S}) - 2\mu^\ominus(\text{Ag}^+) - \mu^\ominus(\text{S}^{2-})}{RT}\right) \quad (1.133)$$

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

$$K_c = c(\text{Ag}^+)^2 c(\text{S}^{2-}) \quad (1.134)$$

Disocijacija vode



$$\mu^\ominus(\text{H}_2\text{O}) + RT \ln a(\text{H}_2\text{O}) = \mu^\ominus(\text{H}^+) + RT \ln a(\text{H}^+) + \mu^\ominus(\text{OH}^-) + RT \ln a(\text{OH}^-)$$

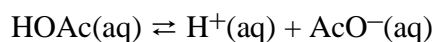
$$K^\ominus = \frac{a(\text{H}^+)a(\text{OH}^-)}{a(\text{H}_2\text{O})} = \exp\left(\frac{\mu^\ominus(\text{H}_2\text{O}) - \mu^\ominus(\text{H}^+) - \mu^\ominus(\text{OH}^-)}{RT}\right) \quad (1.135)$$

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

$$K_w^\ominus = a(\text{H}^+) a(\text{OH}^-) \quad (1.136)$$

$$K_w = c(\text{H}^+) c(\text{OH}^-) \quad (1.137)$$

Disocijacija octene kiseline



$$\mu^\ominus(\text{HOAc}) + RT \ln a(\text{HOAc}) = \mu^\ominus(\text{H}^+) + RT \ln a(\text{H}^+) + \mu^\ominus(\text{AcO}^-) + RT \ln a(\text{AcO}^-)$$

Standardna konstanta ravnoteže:

$$K^\ominus = \frac{a(\text{H}^+) a(\text{AcO}^-)}{a(\text{HOAc})} = \quad (1.138)$$

$$= \exp\left(\frac{\mu^\ominus(\text{HOAc}) - \mu^\ominus(\text{H}^+) - \mu^\ominus(\text{AcO}^-)}{RT}\right) \quad (1.139)$$

Empirijska konstanta ravnoteže disocijacije octene kiseline:

$$K_c = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{AcO}^-)}{c(\text{HOAc})} \quad (1.140)$$

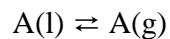
Definicija pH

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}^+) \quad (1.141)$$

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):

$$p_A = p_A^* x_A \quad (1.142)$$

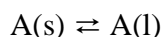
gdje je p_A parcijalni tlak otapala A u plinskoj fazi (tlak para), p_A^* tlak para čistog otapala, a x_A množinski udio molekula A u tekućoj fazi. Budući da je $x_A = 1 - x_B$ (B označuje otopljenu tvar):

$$p_A = p_A^* (1 - x_B) \quad (1.143)$$

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

$$\Delta p_A = p_A^* - p_A = p_A^* x_B \quad (1.144)$$

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):

$$T_f = \frac{\Delta_{\text{fus}}H^\ominus}{\Delta_{\text{fus}}S^\ominus - R \ln x_1} \quad (1.145)$$

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:

$$T_f^* = \frac{\Delta_{\text{fus}}H^\ominus}{\Delta_{\text{fus}}S^\ominus} \quad (1.146)$$

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

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f = K_f \sum_i b_i \quad (1.147)$$

gdje je K_f tzv. krioskopska konstanta:

$$K_f = \frac{M_A R T_f^{*2}}{\Delta_{\text{fus}}H^\ominus} \quad (1.148)$$

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

Određivanje molarne mase otopljene tvari krioskopijom:

$$M_B = \frac{K_f m_B}{\Delta T_f m_A} \quad (1.149)$$

Vrelište otopine

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

$$\Delta T_b = T_b - T_b^* = K_b \sum_i b_i \quad (1.150)$$

gdje je K_b tzv. ebulioskopska konstanta:

$$K_b = \frac{M_A R T_b^{*2}}{\Delta_{\text{vap}} H^\ominus} \quad (1.151)$$

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

Određivanje molarne mase otopljene tvari ebulioskopijom:

$$M_B = \frac{K_b m_B}{\Delta T_b m_A} \quad (1.152)$$

Osmotski tlak

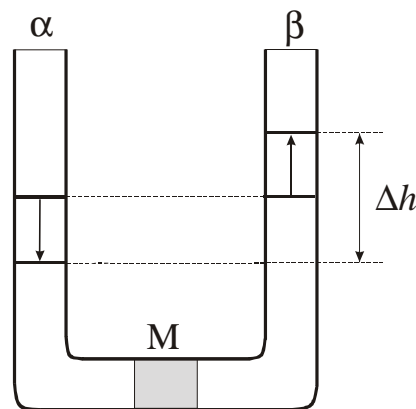
A: otapalo

B: otopljena tvar

α : A

β : otopina B u A

M: plupropusna membrana



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

Slika 7. Osmotski tlak.

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

Osmotska ravnoteža: $\mu_A^*(p^\alpha) = \mu_A(p^\beta, c_B)$ (1.153)

Tlačna ovisnost μ_A : $(\partial \mu_A / \partial p)_T = \tilde{V}_A$ (1.154)

$$\mu_A^*(p^\alpha) = \mu_A^\ominus + \int_{p^\ominus}^{p^\alpha} V_{m,A}^\alpha dp \quad (1.155)$$

$$\mu_A(p^\beta, c_B) = \mu_A^\ominus + RT \ln x_A^\beta + \int_{p^\ominus}^{p^\beta} \tilde{V}_A^\beta dp$$

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

Uz pretpostavku $V_{m,A}^\alpha = \tilde{V}_A^\beta = V_{m,A}$, uvrštenje (1.155) u (1.153) daje:

$$\int_{p^\ominus}^{p^\alpha} V_{m,A} dp = RT \ln x_A^\beta + \int_{p^\ominus}^{p^\beta} V_{m,A} dp \quad (1.156)$$

Integriranjem jednadžbe (1.156), uz pretpostavku da je $V_{m,A}$ neovisan o tlaku, dobiva se:

$$-RT \ln x_A^\beta = V_{m,A} p^\beta - V_{m,A} p^\alpha - V_{m,A} p^\ominus + V_{m,A} p^\ominus = V_{m,A} (p^\beta - p^\alpha) \quad (1.157)$$

odnosno:
$$-RT \ln x_A^\beta = \Pi V_{m,A} \quad (1.158)$$

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:

$$RT x_B = \Pi V_{m,A} \quad (1.159)$$

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:

$$\Pi = c_B RT \quad (1.160)$$

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

$$\Pi = RT \sum_i c_i \quad (1.161)$$

Uvrštenjem izraza $c_B = n_B/V$ i $n_B = m_B/M_B$ u jednadžbu (1.160) dobiva se formula koja služi za osmometrijsko određivanje molarne mase tvari B:

$$M_B = \frac{RT m_B}{\Pi V} = \frac{RT}{\Pi} \gamma_B \quad (1.162)$$

gdje je γ_B masena koncentracija tvari B.

2. ELEKTROKEMIJA

Podjela:

–*ionika* (svojstva i građa **elektrolita**, tj. ionskih otopina i talina)

–*elektrodika* (reakcije u **elektrokemijskim člancima**)

Elektroliti

Elektroliti su tvari čije otopine i taline provode električnu struju. U otopinama elektrolita postoje pokretljive nabijene čestice – ioni. Otopine *jakih elektrolita* znatno bolje provode električnu struju od otopina *slabih elektrolita*, jer su jaki elektroliti gotovo potpuno disocirani na ione, a slabi samo djelomično.

Električna vodljivost elektrolita

Električni otpor, R , i električna vodljivost, G , ovise o električkim svojstvima i dimenzijama vodiča, tj. o duljini l i površini presjeka A :

$$G = \frac{1}{R} = \kappa \frac{A}{l} = \frac{1}{\rho} \frac{A}{l} \quad (2.1)$$

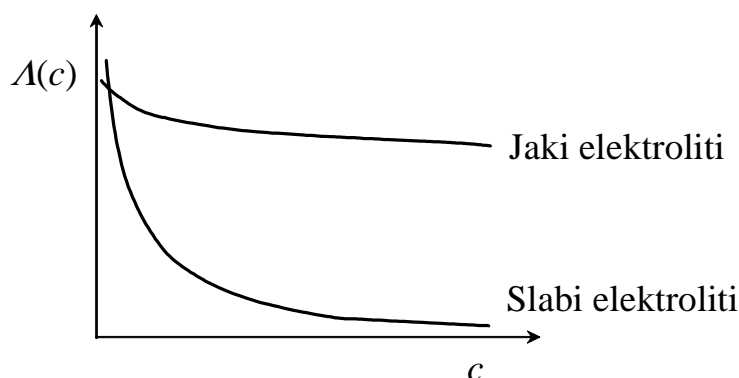
Električna provodnost, κ , odnosno otpornost, ρ , karakteristike su vodiča (elektrolita):

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (2.2)$$

Provodnost otopine ovisi o koncentraciji, pokretljivosti i naboju iona.

Molarna provodnost:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (2.3)$$



Slika 2.1. Ovisnost molarne provodnosti elektrolita o koncentraciji.

Zakon o neovisnom putovanju iona

Pri beskonačnom razrjeđenju ($c \rightarrow 0$), kada nema interakcija između iona, provodnost otopine jednaka je sumi provodnosti svih vrsta i prisutnih u otopini

$$\kappa = \sum_i \kappa_i \quad (2.4)$$

Za neki elektrolit, $M_m A_a$, vrijedi

$$\Lambda_0(M_m A_a) = m \lambda_0(M) + a \lambda_0(A) \quad (2.5)$$

gdje Λ_0 označuje molaru provodnost elektrolita pri beskonačnom razrjeđenju, a λ_0 molaru provodnost pojedinih iona pri beskonačnom razrjeđenju.

Provodnost ekvivalentnih jedinica, tzv. ekvivalentna provodnost je:

$$\lambda_0 \left(\frac{1}{z} M^z \right) = \frac{1}{z} \lambda_0 (M^z) \quad (2.6)$$

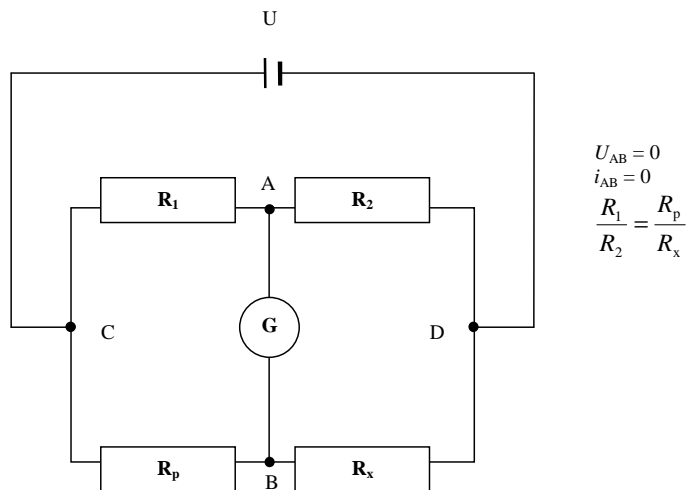
gdje je z iznos relativnog naboja iona (Q_M/e), tj. nabojni broj.

Mjerenje vodljivosti elektrolita

Vodljivost elektrolita mjeri se pomoću konduktometrijske ćelije i Wheatstoneovog mosta ili elektroničkog konduktometra. Struja u konduktometrijskoj ćeliji je izmjenična, visoke frekvencije (oko 1000 Hz), kako bi se spriječila elektroliza i polarizacija elektroda. Provodnost se računa prema jednadžbi:

$$\kappa = K_{\text{cell}} G \quad (2.7)$$

gdje je K_{cell} konstanta ćelije ($K_{\text{cell}} = l/A$) koja se određuje baždarenjem pomoću otopine poznate provodnosti (npr. vodena otopina KCl).



Slika 2.2. Wheatstoneov most za mjerenje električnog otpora.

Prijenosni broj

Mjerenje električne provodnosti ne daje vrijednosti za pojedinačne ionske provodnosti. To nam omogućuje poznavanje prijenosnog broja, t (udjela i -tog iona u ukupnoj struji). Npr. za ion M u otopini $M_m A_a$:

$$t_M = \frac{I_M}{I_M + I_A} = \frac{m\lambda_M}{m\lambda_M + a\lambda_A} = \frac{m\lambda_M}{\Lambda(M_m A_a)} \quad (2.8)$$

Primjer:

$$t(\text{K}^+) = 0,49; \quad t(\text{Cl}^-) = 1 - t(\text{K}^+) = 0,51$$

Molarna provodnost kalijevih iona: $\lambda(\text{K}^+) = t(\text{K}^+) \cdot \Lambda(\text{KCl})$

Prijenosni broj određuje se Hittorfovim eksperimentom ili metodom pomične granice.

Tablica 2.1. Molarne provodnosti iona u vodi pri beskonačnom razrjeđenju pri 25 °C.

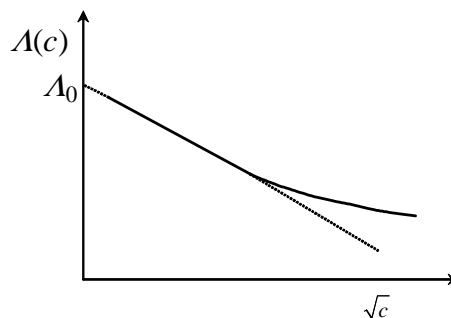
Kation	$\lambda_0/S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	Anion	$\lambda_0/S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
H ⁺	349,6	OH ⁻	199,1
Li ⁺	38,7	F ⁻	55,4
Na ⁺	50,1	Cl ⁻	76,4
K ⁺	73,5	Br ⁻	78,1
Rb ⁺	73,8	I ⁻	76,8
Cs ⁺	77,2	CO ₃ ²⁻	138,6
Mg ²⁺	106,0	NO ₃ ⁻	71,5
Ca ²⁺	119,0	SO ₄ ²⁻	160,0
Sr ²⁺	118,9	CH ₃ COO ⁻	40,9
NH ₄ ⁺	73,5	HCO ₂ ⁻	54,6

Molarna provodnost jakih elektrolita

Jaki elektroliti su (gotovo) potpuno disocirani u otopini. Pri višim koncentracijama međusobna privlačenja iona smanjuju njihovu pokretljivost, a time i provodnost. Ovisnost molarne provodnosti o koncentraciji jakih elektrolita opisuje Kohlrauschov zakon:

$$A = A_0 - b\sqrt{c} \quad (2.9)$$

gdje je A_0 molarna provodnost pri beskonačnom razrjeđenju, dok je b empirijski koeficijent. Teorija L. Onsagera potvrdila je empirijsku relaciju F. Kohlrauscha i omogućila izračunavanje koeficijenta b .



Slika 2.3. Molarna provodnost jakih elektrolita (Kohlrauschov zakon).

Molarna provodnost slabih elektrolita

Slabi elektroliti su u otopinama tek djelomično disocirani, pa molarna provodnost ovisi o stupnju disocijacije:

$$\Lambda = \alpha \Lambda_0 \quad (2.10)$$

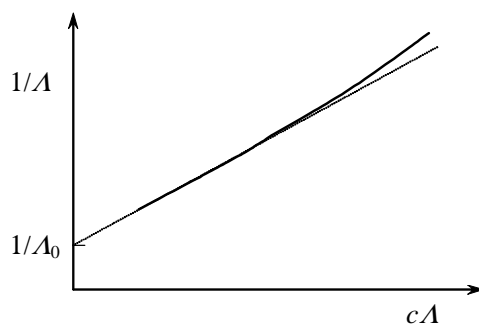
Pri beskonačnom razrjeđenju slabi elektrolit potpuno je disociran pa u tom slučaju stupanj disocijacije teži k jedinici ($\alpha \rightarrow 1$). Za neki elektrolit HA:

$$c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-) = \alpha c_{\text{tot}}(\text{HA}) \quad (2.11)$$

$$K_c = \frac{\alpha^2 c_{\text{tot}}}{1-\alpha} \quad (2.12)$$

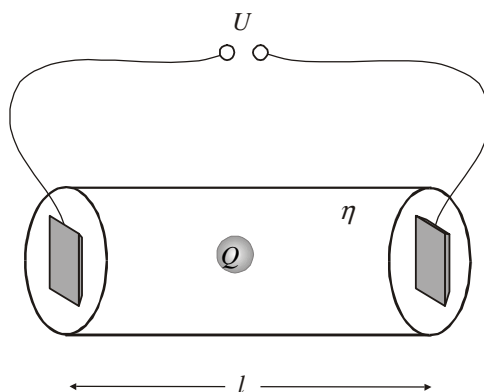
Uvrštavanjem jednadžbe (2.10) u (2.12) dobiva se tzv. Ostwaldov zakon razrjeđenja:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{c_{\text{tot}} \Lambda}{K_c \Lambda_0^2} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{\kappa}{K_c \Lambda_0^2} \quad (2.13)$$



Slika 2.4. Molarna provodnost slabih elektrolita (Ostwaldov zakon razrjeđenja).

Migracija iona u električnom polju



Slika 2.5. Ion naboja Q u mediju viskoznosti η pod utjecajem električnog polja.

Ioni u otopini ubrzavaju se pod utjecajem električnog polja silom:

$$F_{\text{el}} = Q \frac{U}{l} = zeE \quad (2.14)$$

gdje je Q naboj iona ($Q = ze$), a E jakost električnog polja:

$$E = \frac{U}{l} \quad (2.15)$$

Istovremeno na njih djeluje sila otpora medija (sila trenja iona i okolnog otapala), F_f , koja je proporcionalna brzini gibanja iona, v :

$$F_f = f v \quad (2.16)$$

gdje je f koeficijent proporcionalnosti, koji je npr. za kuglu radiusa r u mediju dinamičke viskoznosti η dan Stokesovim zakonom:

$$f = 6\pi\eta r \quad (2.17)$$

Viskoznost vode pri 25 °C iznosi 0,893 mPa s.

Nakon vrlo kratkog vremena ($\approx 10^{-13}$ s) električna sila i sila otpora medija izjednače se ($F_f = F_{\text{el}}$) te je efektivna sila jednaka nuli i ioni se gibaju jednolikom brzinom:

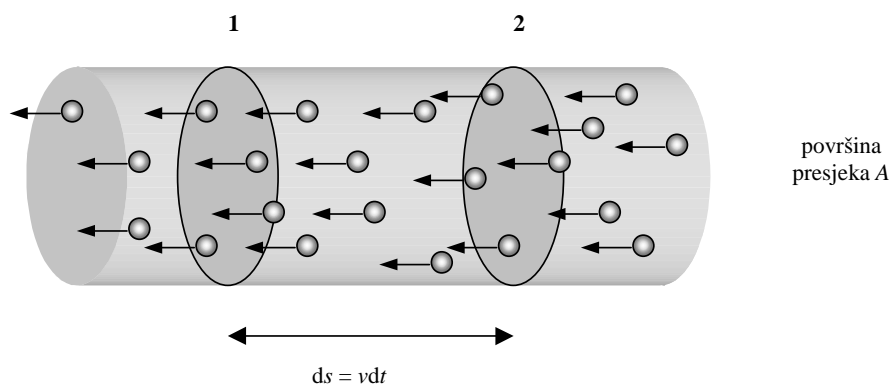
$$v = \frac{zeE}{f} \quad (2.18)$$

Električna pokretljivost iona:

$$u = \frac{v}{E} = \frac{ze}{f} \quad (2.19)$$

ne ovisi o jakosti električnog polja, a proporcionalna je molarnoj provodnosti.

Električna struja, I_i , uslijed gibanja iona i



Slika 2.6. Gibanje iona kroz površinu presjeka A.

Kroz presjek 2 proći će svi ioni koji se nalaze u volumenu dV :

$$dV = A ds = A v_i dt \quad (2.20)$$

Broj iona vrste i , N_i , koji prođu kroz presjek 2 je:

$$dN_i = L dn_i = L c_i dV = L c_i A v_i dt \quad (2.21)$$

a naboj, dQ_i , koji je prošao kroz presjek 2 je:

$$dQ_i = z_i e dN_i = z_i e L c_i A v_i dt \quad (2.22)$$

Prema tome je doprinos iona i ukupnoj struji, I_i :

$$I_i = \frac{dQ_i}{dt} = z_i e L c_i A v_i \quad (2.23)$$

odnosno uvrštavanjem jednadžbe (2.18) u jednadžbu (2.23):

$$I_i = \frac{z_i^2 e^2 L c_i E A}{f} \quad (2.24)$$

Električna vodljivost uslijed gibanja iona i je:

$$G_i = \frac{I_i}{El} = \frac{z_i^2 e^2 L c_i}{f l} \quad (2.25)$$

a provodnost:

$$\kappa_i = G_i \frac{l}{A} = \frac{z_i^2 e^2 L c_i}{f} \quad (2.26)$$

Prema tome: $\kappa_i \propto c_i$; $\kappa_i \propto z_i^2$; $\kappa_i \propto 1/\eta$; $\kappa_i \propto 1/r$

Molarna provodnost iona i :

$$\lambda_i = \frac{\kappa_i}{c_i} = \frac{z_i^2 e^2 L}{f} \quad (2.27)$$

Uzevši u obzir definiciju električne pokretljivosti iona (2.19), slijedi:

$$\lambda_i = z_i e u_i L = z_i u_i F \quad (2.28)$$

gdje je F Faradayeva konstanta ($F = L e = 96485 \text{ C mol}^{-1}$).

Iz molarne provodnosti, odnosno električne pokretljivosti, uz pretpostavku da su ioni sfere, moguće je odrediti tzv. hidrodinamički radijus iona.

Utjecaj temperature na vodljivost elektrolitnih otopina

Jaki elektroliti: smanjuje se viskoznost medija.

Slabi elektroliti: uz smanjenje viskoznosti medija mijenja se i konstanta ravnoteže, odnosno stupanj disocijacije.

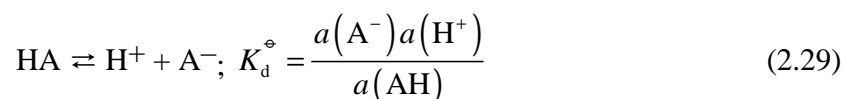
Utjecaj frekvencije i jakosti električnog polja na vodljivost elektrolitnih otopina

RAVNOTEŽE U OTOPINAMA ELEKTROLITA

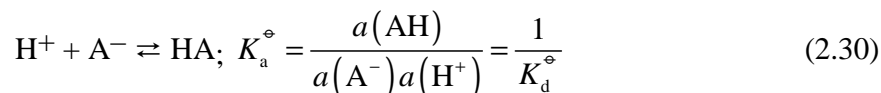
Slabi elektroliti

U otopinama slabih elektrolita dolazi do reakcija disocijacije (ionizacije) i asocijacije te se uspostavlja ravnoteža između nedisociranih molekula i iona.

Standardna konstanta ravnoteže disocijacije slabe kiseline:



Standardna konstanta ravnoteže asocijacije iona slabe kiseline:



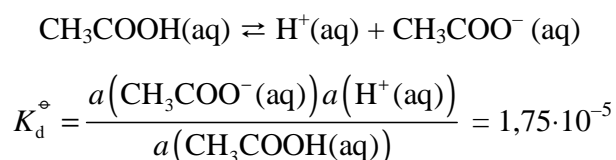
Stupanj disocijacije, α , je udio disociranih molekula:

$$\alpha = \frac{c(\text{A}^-)}{c_{\text{tot}}(\text{HA})} \quad (2.31)$$

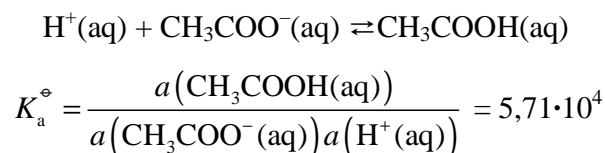
gdje je $c(\text{A}^-)$ ravnotežna koncentracija deprotonirane vrste, a $c_{\text{tot}}(\text{HA})$ ukupna (analitička) koncentracija slabe kiseline (disociranih i nedisociranih molekula).

Primjeri (svi navedeni podatci odgovaraju temperaturi od 25 °C):

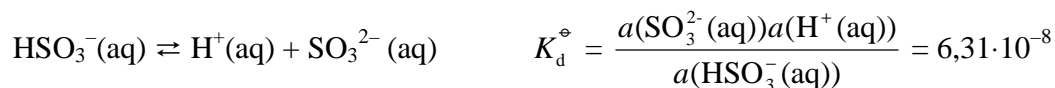
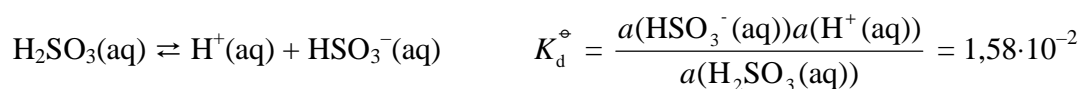
Disocijacija octene kiseline:



Asocijacija acetatnih i vodikovih iona:



Disocijacija sulfitne kiseline:



IONSKE INTERAKCIJE

Elektrostatske interakcije između iona u otopini opisuje elektrostatska energija:

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1 Q_2}{r} \quad (2.32)$$

gdje je ϵ permitivnost, odnosno dielektričnost medija (karakteristika otapala u kojem se ioni nalaze), Q_1 i Q_2 su naboji iona u otopini, a r međusobna udaljenost njihovih centara. Permitivnost medija može se izračunati iz relativne permitivnosti i permitivnosti vakuuma ϵ_0 koja iznosi $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 \quad (2.33)$$

Tablica 2.3. Relativna permitivnost, ϵ_r , nekih otapala pri 25 °C.

Otapalo	ϵ_r
voda	78,4
etanol	24,3
metanol	32,6
acetone	20,7
benzen	2,3
cikloheksan	2,0
kloroform	4,8

Interakcije iona u otopini prvi je opisao S. Arrhenius. On je uočio da otopljeni tvar djelomično disocira na pozitivno i negativno nabijene ione, a ioni se u otopini gibaju kaotično poput čestica idealnog plina. P. Debye i E. Hückel razvili su teoriju ionskog

oblaka koja opisuje interakcije iona u otopini, te kvantitativno opisali odstupanje od idealnog ponašanja otopina elektrolita. N. Bjerrum predložio je model elektrolitnih otopina u kojima dolazi do stvaranja ionskih parova, odnosno ionskih asocijata.

Opće ionske interakcije

U otopinama jakih elektrolita koji su potpuno disocirani dolazi do međusobnog privlačenja i odbijanja iona, pa tako do smanjenja njihovih kemijskih potencijala. Kemijski potencijal otopljenе tvari (iona) u realnom sustavu jednak je

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \gamma_i + RT \ln \left(\frac{c_i}{c^\ominus} \right) \quad (2.34)$$

Kako je aktivitet otopljenе tvari u otopini definiran kao

$$a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^\ominus} \quad (2.35)$$

to je kemijski potencijal

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i \quad (2.36)$$

Koeficijent aktiviteta može se definirati pomoću razlike kemijskog potencijala stvarnog (realnog) kemijskog potencijala, $\mu_i(\text{realno})$, i hipotetskog kemijskog potencijala, $\mu_i(\text{idealno})$, kada bi otopina bila idealna

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \left(\frac{c_i}{c^\ominus} \right) \quad (2.37)$$

pa je koeficijent aktiviteta jednak

$$\Delta\mu_i = RT \ln \gamma_i \quad (2.38)$$

Debye - Hückelov granični zakon

Model

Ioni su tvrde kugle otopljene u otapalu konstantne permitivnosti.

Sve interakcije između iona osim elektrostatskih su zanemarive.

Svaki ion u otopini (centralni ion) okružen je ionskim oblakom (statistički raspoređeni anioni i kationi).

Ionski oblak ima ukupni naboj koji je jednak po iznosu (a obrnutog predznaka) naboju centralnog iona.

Izvod (osnovne pretpostavke za rješavanje problema)

1) Energija, pa tako i kemijski potencijal centralnog iona je smanjen kao rezultat elektrostatskih interakcija s ionskim oblakom. Zadatak Debye - Hückel-ove teorije je izračunati to smanjenje.

2) Energija iona naboja q na nekoj udaljenosti x od centralnog iona, pri potencijalu φ je

$$E_x = \varphi_x \cdot q$$

3) Ovisnost potencijala o udaljenosti i gustoći naboja opisuje Poisson-ova jednadžba.

4) Boltzmann-ova raspodjela opisuje omjer koncentracija iona na udaljenosti x od

centralnog iona i iona u otopini ($x = \infty$): $\frac{c_x}{c_\infty} = \exp\left[-\frac{E_x - E_\infty}{RT}\right]$

Rješenje:

Prosječna debljina ionskog oblaka (prostor u kojem je većina naboja kompenzirana):

$$d = \frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon RT}{2F^2 I_c}} \quad (2.39)$$

gdje je I_c ionska jakost otopine: $I_c = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$ (2.40)

Koeficijent aktiviteta: $-\log \gamma_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}}}{1 + aB \sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}}}$ (2.41)

gdje je a najmanji razmak između centara dvaju iona, a A i B su konstante te iznose

$$A = \frac{eF^2 (\text{mol dm}^{-3})^{1/2}}{2\pi \ln 10 (2\epsilon RT)^{3/2}} \text{ i } B = \sqrt{\frac{2F^2}{\epsilon RT}} = \frac{\kappa}{\sqrt{I_c}} \quad (2.42)$$

Za vodene otopine pri temperaturi 298 K konstanta A iznosi 0,509.

Aproksimacije:

1) Za $I_c < 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$: kako je $aB \approx 1$, pri niskim ionskim jakostima jednadžbu (2.41) možemo pojednostaviti

$$-\log \gamma_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}}}{1 + \sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}}} \quad (2.43)$$

2) Za $I_c < 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$: vrijedi da je $aB \sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}} \ll 1$, pa koeficijent aktiviteta možemo računati iz jednadžbe (Debye-Hückelov granični zakon, DHLL)

$$-\log \gamma_i = Az_i^2 \sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}} \quad (2.44)$$

Prosječni aktivitet – geometrijski prosjek aktiviteta pojedinih iona elektrolita.

Za elektrolit MX:
$$\bar{a}_{\pm} = \sqrt{a_{M^+} a_{X^-}} = \sqrt{a_{MX}} \quad (2.45)$$

Prosječni koeficijent aktiviteta:

$$\bar{\gamma}_{\pm} = \sqrt{\gamma_{M^+} \gamma_{X^-}} \quad (2.46)$$

$$-\log \bar{\gamma}_{\pm} = \frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}}}{1 + \sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}}} \quad (2.47)$$

$$-\log \bar{\gamma}_{\pm} = A |z_+ z_-| \sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}} \quad (2.48)$$

Ionsko sparivanje

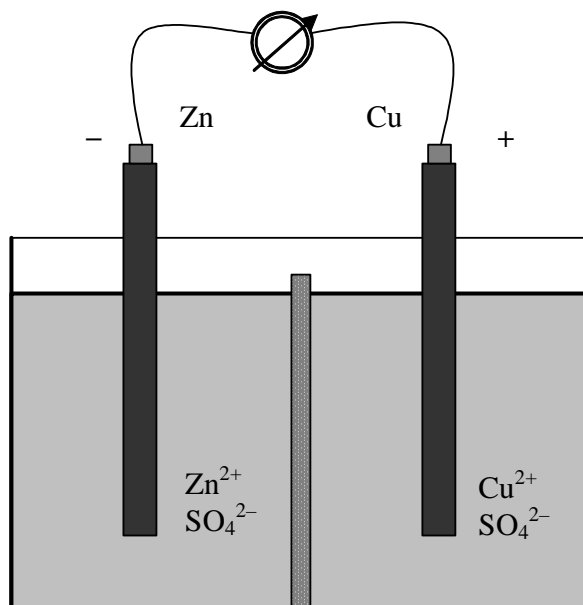
Prema teoriji N. Bjerruma, ako se dva suprotno nabijena iona nađu na određenoj kritičnoj udaljenosti na kojoj su elektrostatske interakcije jače od termičkog gibanja iona, može doći do nastajanja ionskih parova, odnosno ionskih asocijata. Elektrostatske interakcije su to jače što su veći naboji iona i što je manja permitivnost otapala. Stoga je ionsko sparivanje izraženije kod otopina elektrolita s većim nabojnim brojevima iona (npr. elektroliti tipa 2:2, 2:3, 3:2), kao i u otapalima niske permitivnosti.

Primjeri asocijacije iona:



GALVANSKI ČLANCI

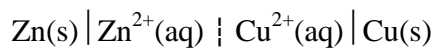
Daniellov članak



Slika 2.7. Daniellov članak.

Shematski način prikazivanja elektrokemijskih članaka

Zapis članka:

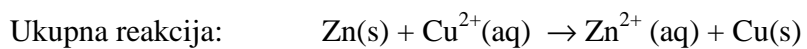


Simboli:

	fazna granica
	solni most
⋮	polupropusna membrana

Reakcije članka:

Reducira se desno prikazani redoks par (**RED-DES**).



Elektromotorna sila ili elektromotivnost (E , E_{MF}) je razlika električnih potencijala vodiča (napravljenih od istog materijala) spojenih na elektrode kada člankom ne teče struja:

$$E = \Delta\varphi = \varphi_D - \varphi_L \quad (2.49)$$

Elektromotivnost se mjeri Poggendorffovim mostom ili nekim elektroničkim uređajem s velikim unutrašnjim otporom.

Gibbsova energija reakcije članka

Razlika električnog potencijala između dviju točaka povezana je s električkim radom w_e koji je potreban da se naboj Q dovede s mjesta jednog potencijala na mjesto drugog potencijala :

$$dw_e = \Delta\varphi dQ \quad (2.50)$$

Za galvanski članak kojim ne protječe struja razlika potencijala $\Delta\varphi$ jednaka je elektromotivnosti E . Promjena Gibbsove energije jednaka je promjeni električkog rada:

$$dG = dw_e \quad (2.51)$$

pa je:

$$dG = -E i dt = -EdQ \quad (2.52)$$

gdje je i stalna struja, a dQ naboj koji prođe kroz članak u vremenu dt i jednak je umnošku broja izmijenjenih elektrona dN_e i njihovog apsolutnog naboja e ($e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C):

$$dQ = e dN_e \quad (2.53)$$

Broj izmijenjenih elektrona može se iskazati preko njihove množine, odnosno preko dosegaja reakcije, pa vrijedi:

$$dQ = F dn_e = F z d\xi \quad (2.54)$$

gdje je z broj izmijenjenih elektrona u reakciji članka (apsolutna vrijednost stehiometrijskog koeficijenta elektrona u elektrodnim reakcijama). Uvrštavanjem (2.54 u 2.52) dobiva se:

$$dG = -F z d\xi E \quad (2.55)$$

iz čega slijedi da je reakcijska Gibbsova energija:

$$\Delta_r G = \frac{dG}{d\xi} = -z F E \quad (2.56)$$

Nernstova jednadžba

Veza između elektromotivnosti i aktiviteta iona u otopini:

$$\begin{aligned} -FzE = \Delta_r G &= \sum_i \nu_i \mu_i = \\ &= \sum_i (\nu_i \mu_i^\ominus + \nu_i RT \ln a_i) = \sum_i \nu_i \mu_i^\ominus + RT \sum_i \ln a_i^{\nu_i} = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \end{aligned} \quad (2.57)$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (2.58)$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT \ln 10}{zF} \log \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (2.59)$$

Standardna elektromotivnost:

$$E^\ominus = -\frac{1}{zF} \sum_i \nu_i \mu_i^\ominus = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{zF} \quad (2.60)$$

Npr., Nernstova jednadžba za Daniellov članak:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Cu})a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Zn})a(\text{Cu}^{2+})} \quad (2.61)$$

Standardna elektromotivnost i K^\ominus

Iz definicije E^\ominus (j. 2.60) i relacije (1.126):

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

slijedi izraz za standardnu konstantu ravnoteže reakcije članka:

$$\ln K^\ominus = \frac{zFE^\ominus}{RT} \quad (2.62)$$

odnosno:

$$K^\ominus = \exp\left(\frac{zFE^\ominus}{RT}\right) \quad (2.63)$$

Utjecaj temperature na elektromotivnost

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus = -FzE^\ominus \quad (2.64)$$

$$E^\ominus = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{zF} + T \frac{\Delta_r S^\ominus}{zF} \quad (2.65)$$

Mjerenjem ovisnosti standardne elektromotivnosti o temperaturi moguće je odrediti standardnu reakcijsku entalpiju i entropiju reakcije u članku.

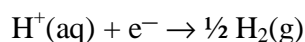
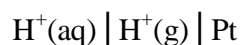
Parametri odgovarajućeg pravca (E^\ominus vs. T):

$$\text{nagib} = \frac{\Delta_r S^\ominus}{zF}; \text{odsječak} = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{zF}.$$

Elektrodni potencijali

Elektrodni potencijal je elektromotivnost članka u kojem je jedna elektroda ona čiji se elektrodni potencijal definira (desna, katoda), a druga je standardna vodikova elektroda (lijeva, anoda).

Vodikova elektroda



Standardna vodikova elektroda:

$$p(\text{H}_2(\text{g})) = p^\ominus = 10^5 \text{ Pa}; a(\text{H}^+(\text{aq})) = 1$$

Elektrodni potencijal standardne vodikove elektrode dogovorno je jednak nuli.

Elektromotivnost članka jednaka je razlici elektrodnih potencijala elektroda od kojih se članak sastoji:

$$E = E_D - E_L \quad (2.66)$$

Analogno je standardna elektromotivnost članka:

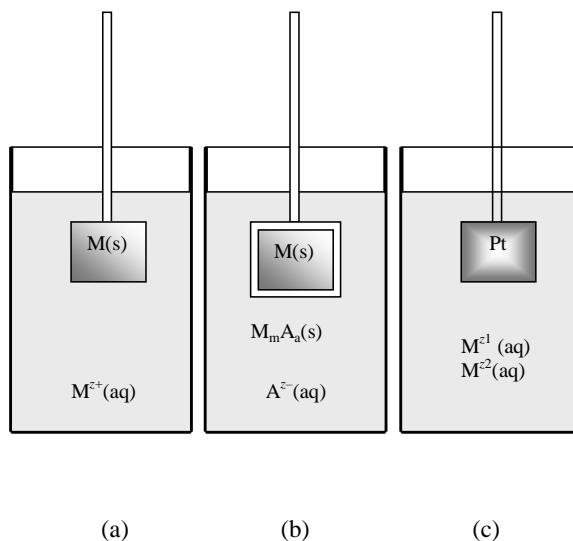
$$E^{\ominus} = E_D^{\ominus} - E_L^{\ominus} \quad (2.67)$$

Neki primjeri standardnih elektrodnih potencijala (sudionici elektrodne reakcije u standardnim stanjima) nalaze se u tablici 2.4.

Tablica 2.4. Standardni elektrodni potencijali pri 298 K.

Elektrodna reakcija	E^{\ominus} / mV	Elektrodna reakcija	E^{\ominus} / mV
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	0,80	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0,54
$\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,22	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2,93
$\text{AgI} \rightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,15	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1,18
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	1,69	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,36
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0,52	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,23
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0,34	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,13
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,44	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$	1,20
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0,14
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$	-0,83	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,76

Vrste elektroda



Slika 2.8. Vrste elektroda: (a) elektroda prve vrste; (b) elektroda druge vrste; (c) redoks elektroda.

Elektrode prve vrste

Kovina uronjena u otopinu svoje soli.

Primjer:

Bakar uronjen u otopinu Cu^{2+} iona: $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \mid \text{Cu}(\text{s})$

Elektrodna reakcija: $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$

Elektrodni potencijal:

$$E(\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})) = E^\ominus(\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})) + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Cu}^{2+}(\text{aq}))$$

Elektrode druge vrste

Kovina presvučena slojem svoje slabo topive soli i uronjena u otopinu koja sadrži anione te soli.

Primjer:

Srebro prekriveno srebrovim kloridom i uronjeno u otopinu kloridnih iona:

$\text{Cl}^-(\text{aq}) \mid \text{AgCl}(\text{s}) \mid \text{Ag}(\text{s})$

Elektrodna reakcija: $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

Elektrodni potencijal:

$$E = E^{\ominus}(\text{Cl}^{-}(\text{aq})/\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})) - \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Cl}^{-}(\text{aq}))a(\text{Ag}(\text{s}))}{a(\text{AgCl}(\text{s}))}$$

$$E = E^{\ominus}(\text{Cl}^{-}(\text{aq})/\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})) - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^{-}(\text{aq}))$$

Srebrov klorid je u ravnoteži s ionima srebra i kloridnim ionima:

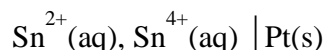
$$K_{\text{S}}^{\ominus} = a(\text{Ag}^{+}) \cdot a(\text{Cl}^{-}); \text{ pri } 25 \text{ }^{\circ}\text{C}: K_{\text{S}}^{\ominus}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

Redoks elektrode

Plemenita kovina uronjena u otopinu s redoks sustavom. Sama kovina ne sudjeluje u redoks reakciji.

Primjer:

Platina uronjena u otopinu u kojoj se nalaze Sn^{2+} i Sn^{4+} ioni:



Redoks reakcija: $\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$

Elektrodni potencijal:

$$E(\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}/\text{Pt}(\text{s})) = E^{\ominus}(\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}/\text{Pt}(\text{s})) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Sn}^{2+}(\text{aq}))}{a(\text{Sn}^{4+}(\text{aq}))}$$

Referentne elektrode

Služe kao elektrode prema kojima mjerimo potencijal drugih elektroda.

Koncentracija potencijal-odredbenih iona u elektrodi je konstantna, pa je i doprinos referentne elektrode ukupnoj elektromotivnosti članka stalan.

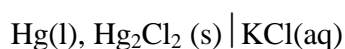
Primjeri:

Elektroda srebro/srebrov klorid



- elektroda druge vrste; srebro prekriveno slojem srebrova klorida i uronjeno u otopinu KCl određene koncentracije (npr. zasićena otopina, $c = 3 \text{ mol dm}^{-3}$, $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$)
- kontakt s vanjskom (ispitivanom) otopinom preko poroznog materijala
- pri 25 °C i $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ elektrodni potencijal elektrode srebro/srebrov klorid iznosi 0,2224 V

Kalomelova elektroda



-u posudici unutar elektrode nalazi se živa i sloj paste priređene miješanjem teško topivog Hg_2Cl_2 (kalomel), žive i otopine kalijevog klorida. Ta je pasta u kontaktu s otopinom KCl određene koncentracije (npr. zasićena otopina, $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$)

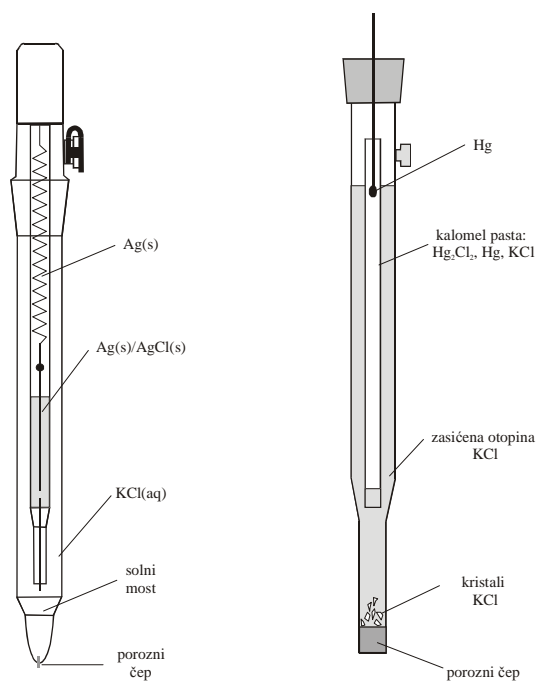
-elektrodna reakcija: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$

-elektroda druge vrste; kod konstantne koncentracije kloridnih iona stalna je i koncentracija Hg_2^{2+} iona, a time i potencijal elektrode

-kontakt s vanjskom otopinom preko poroznog materijala.

Tablica 2.5. Elektrodni potencijal referentne kalomelove elektrode ($\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$) pri 25 °C.

$c(\text{KCl})/\text{mol dm}^{-3}$	E/mV
0,1	333,5
1,0	281,0
zasićena otopina	242,0



Slika 2.9. Referentne elektrode: (a) srebro/srebrov klorid; (b) kalomelova elektroda.

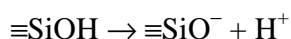
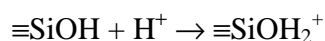
Ion-selektivne elektrode

-membranske elektrode; na membrani se uspostavlja ravnoteža reakcije izmjene iona između otopine i čvrste faze u membrani

-senzitivne su na ione sadržane u čvrstoj fazi membrane (npr. ione vodika, bakra, željeza, cinka, kalcija, olova, kloridne, fluoridne, cianidne ione, ...)

Staklena elektroda

Staklena elektroda pripada vrsti membranskih (ion-selektivnih) elektroda. Osjetljiva je na vodikove ione. Koristi se za određivanje vrijednosti pH (aktiviteta vodikovih iona u otopini). Sastoji se od srebrne žice prevučene slojem srebrova klorida te uronjene u otopinu HCl i staklene membrane. Na površini stakla zbivaju se reakcije nabijanja amfoternih skupina:



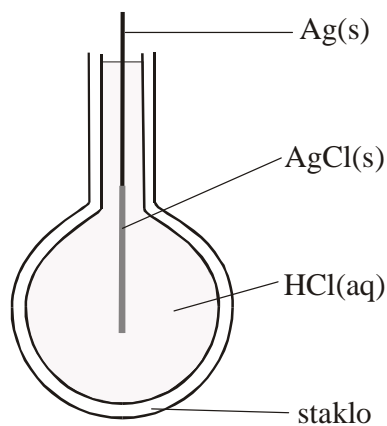
Elektromotivnost staklene elektrode:

$$E = E^\ominus + \alpha \frac{RT \ln 10}{F} \log a(\text{H}^+) \quad (2.68)$$

odnosno:

$$E = E^\ominus - \alpha \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH} \quad (2.69)$$

gdje α ($0,95 \leq \alpha \leq 1$) predstavlja odstupanje od teorijskog (Nernstovog) nagiba.



Slika 2.10. Staklena elektroda.

Mjerenje pH

Vrijednost pH neke otopine može se odrediti mjerenjem elektromotivnosti članka sastavljenog od referentne elektrode i staklene elektrode:

$$E = E_0 - \alpha \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH} \quad (2.70)$$

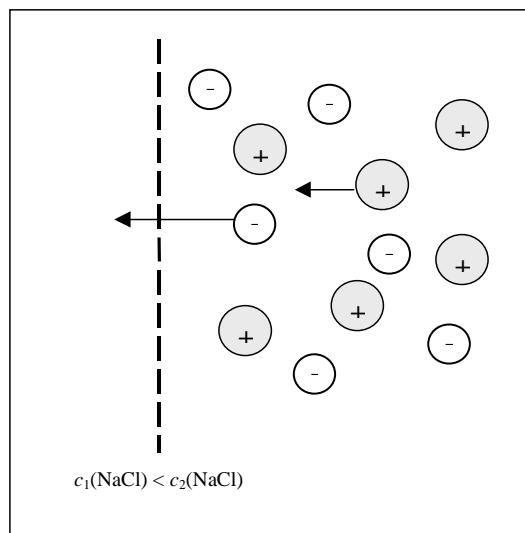
Za tu je svrhu potrebno odrediti odsječak (E_0) i nagib ($\frac{\alpha RT \ln 10}{F}$) u gornjoj jednadžbi koja opisuje (linearnu) ovisnost elektromotivnosti o pH. To se postiže mjerenjem E za dva ili (poželjno) više standardnih pufera (otopina poznatih vrijednosti pH). Izmjeri li se elektromotivnosti članka staklena elektroda–referentna elektroda za dva standardna pufera (E_1, E_2) i otopine koja se ispituje (E_x), pH te otopine može se izračunati prema jednadžbi:

$$\text{pH}_x = \frac{E_x - E_1}{E_2 - E_1} (\text{pH}_2 - \text{pH}_1) + \text{pH}_1 \quad (2.71)$$

Elektromotivnost se mjeri pomoću pH-metra (voltmetra s velikim unutrašnjim otporom).

Difuzijski potencijal

Ako dvije elektrolitne otopine različitog sastava (npr. otopine natrijeva klorida različitih koncentracija, slika 2.11) odvojimo polupropusnom membranom dolazi do pojave tzv. difuzijskog potencijala.



Slika 2.11. Nastajanje difuzijskog potencijala.

Pokretljivost iona Cl^- u otopini veća je od pokretljivosti iona Na^+ . Zbog razlike u pokretljivosti iona u otopini, pa tako i brzine difuzije kroz membranu, uspostavlja se razlika u koncentracijama iona uz membranu. Na taj se način otopina uz membranu električki nabija i nastaje razlika potencijala između dviju otopina. Nastalo električno polje utječe na brzinu difuzije iona, smanjuje se difuzija (pokretljivost) Cl^- , a povećava difuzija iona Na^+ . Nakon nekog vremena uspostavlja se ravnotežno stanje s konstantnom razlikom potencijala između dvije otopine

U slučaju kada dolazi do nastajanja difuzijskog potencijala, taj potencijal doprinosi ukupnoj razlici potencijala između dviju elektroda galvanskog članka. Difuzijski potencijal može se smanjiti uporabom tzv. solnog mosta (najčešće sadrži koncentriranu otopinu kalijeva klorida jer ioni K^+ i Cl^- imaju sličnu pokretljivost).

3. KEMIJSKA KINETIKA

Brzina reakcije

Brzina kemijske pretvorbe:

$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (\text{ekstenzivna veličina}) \quad (3.1)$$

Brzina kemijske reakcije:

$$v = \frac{\dot{\xi}}{V} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} \quad (\text{intenzivna veličina}) \quad (3.2)$$

Brzina trošenja ili brzina nestajanja reaktanta R:

$$v_R = -\frac{dc_R}{dt} \quad (3.3)$$

Brzina nastajanja produkta P:

$$v_P = \frac{dc_P}{dt} \quad (3.4)$$

Veličine v_R i v_P su pozitivne, a predznak minus u jednadžbi (3.3) stoji zato jer je promjena koncentracije reaktanta negativna.

Konstanta brzine reakcije i red reakcije

Za neku reakciju:



brzina reakcije je:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dc_B}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{dc_C}{dt} = \frac{dc_P}{dt} \quad (3.5)$$

odnosno:

$$v = k c_A^a c_B^b c_C^c \quad (3.6)$$

gdje je k konstanta brzine reakcije, a red reakcije s obzirom na reaktant A, b red reakcije s obzirom na reaktant B, a c red reakcije s obzirom na reaktant C. Ukupan red reakcije, n , jednak je sumi redova reakcije s obzirom na sve sudionike reakcije:

$$n = a + b + c \quad (3.7)$$

Red reakcije je empirijska veličina, a određuje se mjerenjem ovisnosti koncentracije reaktanata, odnosno produkata reakcije o vremenu (npr. spektrofotometrijski, fluorimetrijski, konduktometrijski, NMR, ...).

Jednadžba (3.6) predstavlja tzv. zakon brzine reakcije.

Reakcija nultog reda

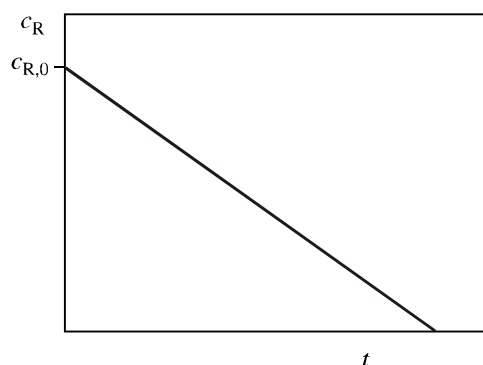
Za reakciju nultog reda prema jednačbama (3.2, 3.5 i 3.6) vrijedi:

$$v = -\frac{dc_A}{|v_A| dt} = k c_A^0 = k \quad (3.8)$$

Integriranjem gornje jednačbe dobiva se:

$$c_{A,t} = c_{A,0} - k |v_A| t \quad (3.9)$$

gdje je $c_{A,0}$ početna koncentracija reaktanta, a $c_{A,t}$ njegova trenutna koncentracija.



Slika 3.1. Ovisnost koncentracije reaktanta o vremenu za reakciju nultoga reda.

Reakcija nultog reda je čest slučaj u biokemijskim sustavima (enzimska kinetika).

Reakcija prvog reda

Brzina reakcije:

$$v = -\frac{dc_A}{|v_A| dt} = k c_A \quad (3.10)$$

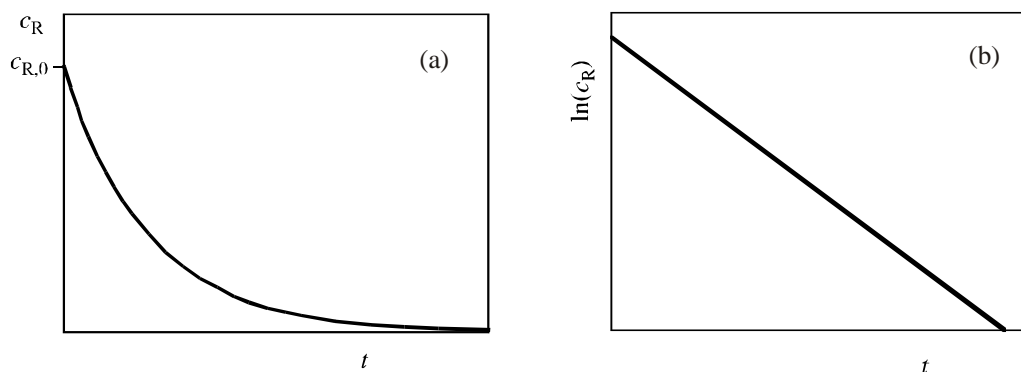
U integriranom obliku gornju jednačbu možemo napisati kao:

$$c_{A,t} = c_{A,0} e^{-k|v_A|t} \quad (3.11)$$

odnosno

$$\ln c_{A,t} = \ln c_{A,0} - k |v_A| t \quad (3.12)$$

Konstanta brzine reakcije prvog reda može se odrediti iz linearne ovisnosti $\ln c_{A,t}$ o vremenu.



Slika 3.2. Ovisnost koncentracije reaktanta (a) i logaritma koncentracije reaktanta (b) o vremenu za reakciju prvog reda.

Vrijeme polureakcije, $t_{1/2}$, je vrijeme potrebno da se koncentracija reaktanta smanji na polovicu početne vrijednosti:

$$c_{A,t_{1/2}} = \frac{1}{2} c_{A,0} \quad (3.13)$$

Za reakciju prvog reda:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{|v_A|k} \quad (3.14)$$

Primjer: radioaktivni raspad

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (3.15)$$

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t} \quad (3.16)$$

gdje je N broj atoma, a λ konstanta radioaktivnog raspada.

Vrijeme poluraspada:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (3.17)$$

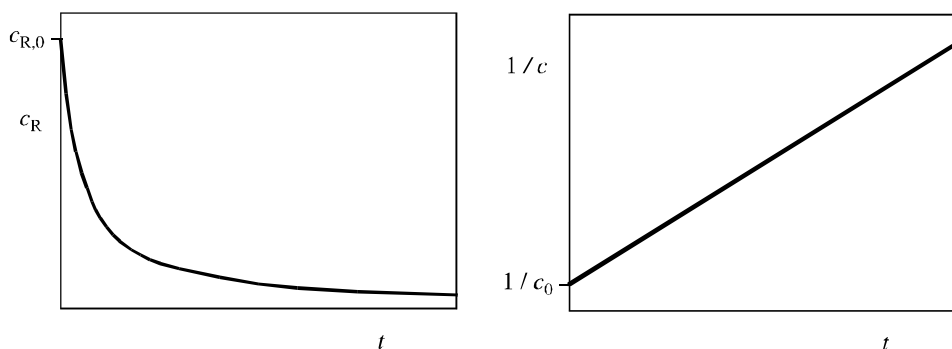
Reakcija drugog reda

a) Brzina reakcije:

$$v = -\frac{dc_A}{|v_A|dt} = kc_A^2 \quad (3.18)$$

U integriranom obliku:

$$\frac{1}{c_{A,t}} = \frac{1}{c_{A,0}} + k|v_A|t \quad (3.19)$$



Slika 3.3. Ovisnost koncentracije i recipročne koncentracije reaktanta o vremenu za reakciju drugog reda.

Vrijeme polureakcije:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k|v_A|c_{A,0}} \quad (3.20)$$

b) Neka je za reakciju stehiometrije $A + B \rightarrow P$ brzina dana izrazom:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = kc_Ac_B \quad (3.21)$$

Integriranjem gornje jednadžbe dobiva se:

$$\frac{1}{c_{A,0} - c_{B,0}} \ln \frac{c_{A,t}c_{B,0}}{c_{A,0}c_{B,t}} = kt \quad (3.22)$$

U slučaju kada je $c_{A,0} = c_{B,0}$, zbog stehiometrije reakcije vrijedi $c_{A,t} = c_{B,t}$, pa se jednadžba (3.21) može svesti na jednadžbu (3.18).

Ako je koncentracija jednog reaktanta približno stalna tijekom reakcije, što se postiže velikim suviškom tog reaktanta u odnosu na drugi (npr. miješanjem A i B tako da je $c_{A,0} \gg c_{B,0}$), reakcija je pseudo-prvog reda:

$$v = kc_Ac_B = k'c_B; \quad k' = kc_{A,0} \quad (3.23)$$

Mehanizam reakcije

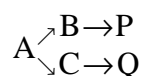
Mehanizam reakcije je slijed molekulskih i/ili atomskih događaja, elementarnih pretvorbi, koje zajedno čine ukupnu pretvorbu.

Molekularnost je broj molekula (atoma) koje sudjeluju u elementarnoj pretvorbi.

Općenito se molekularnost ne može poistovjetiti s redom reakcije, osim kada se radi o elementarnoj reakciji (pretvorbi).

Konsekutivni mehanizam: $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow \dots \rightarrow P$

Usporedni procesi:



Jednostavan reverzibilan proces: $A + B \rightleftharpoons C$

Brzina napredne reakcije:

$$v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} c_A c_B \quad (3.24)$$

Brzina povratne reakcije:

$$v_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} c_C \quad (3.25)$$

Efektivna brzina reakcije:

$$v = v_{\rightarrow} - v_{\leftarrow} \quad (3.26)$$

U ravnoteži je efektivna brzina jednaka nuli, pa je $v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}$, iz čega slijedi veza između konstanti brzina i koncentracijske konstante ravnoteže reakcije:

$$\frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} = \frac{c_C}{c_A c_B} = K_C \quad (3.27)$$

Utjecaj temperature na brzinu kemijske reakcije

Ovisnost konstante brzine reakcije o temperaturi dana je Arrheniusovom jednadžbom:

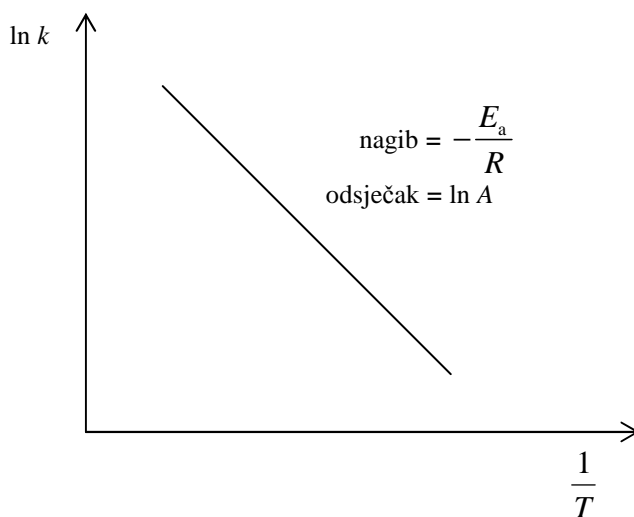
$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (3.28)$$

gdje je A tzv. predeksponencijalni (frekvencijski) faktor, a E_a energija aktivacije.

Jednadžba (3.28) može se napisati kao:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3.29)$$

Energija aktivacije i predeksponencijalni faktor mogu se odrediti iz linearne ovisnosti $\ln k$ o $1/T$.



Slika 3.4. Ovisnost konstante brzine reakcije o temperaturi prema Arrheniusovoj jednadžbi.

Teorije brzine reakcije

Teorija sudara

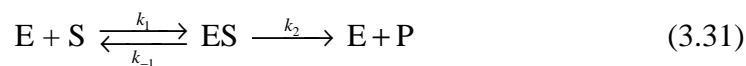
Teorija prijelaznog stanja

Enzimski kinetika

Pretvorba supstrata (S) u produkt (P) katalizirana enzimom (E):



Jednostavni mehanizam (Leonor Michaelis, Maud L. Menten, 1913.):



G. E. Briggs i J. B. S. Haldane (1925.): stacionarno stanje (engl. *steady state*)

$$\frac{dc_{ES}}{dt} = 0 = k_1 c_E c_S - k_{-1} c_{ES} - k_2 c_{ES} \quad (3.32)$$

$$c_{E,0} = c_E + c_{ES} \quad (3.33)$$

$$k_1 (c_{E,0} - c_{ES}) c_S - (k_{-1} + k_2) c_{ES} = 0 \quad (3.34)$$

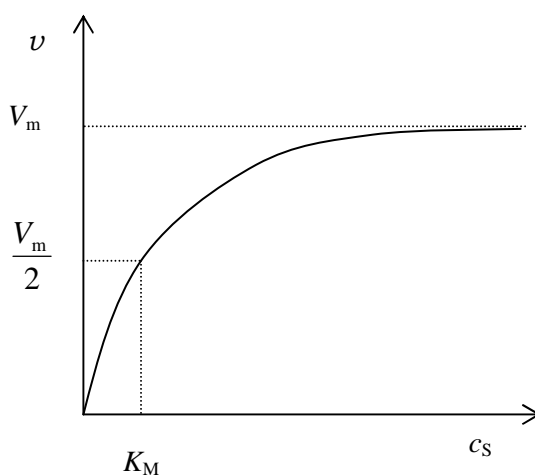
$$c_{ES} = \frac{k_1 c_{E,0} c_S}{k_{-1} + k_2 + k_1 c_S} \quad (3.35)$$

$$v = k_2 c_{ES} = \frac{k_2 c_{E,0} c_S}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + c_S} = \frac{V_m c_S}{K_M + c_S} \quad (3.36)$$

gdje je

- maksimalna brzina: $V_m = k_2 c_{E,0}$ (3.37)

- Michaelisova konstanta: $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$; $c_S = K_M \Rightarrow v = \frac{V_m}{2}$ (3.38)



Slika 3.5. Ovisnost brzine enzimski katalizirane reakcije o koncentraciji supstrata (kinetika Michaelis & Menten).

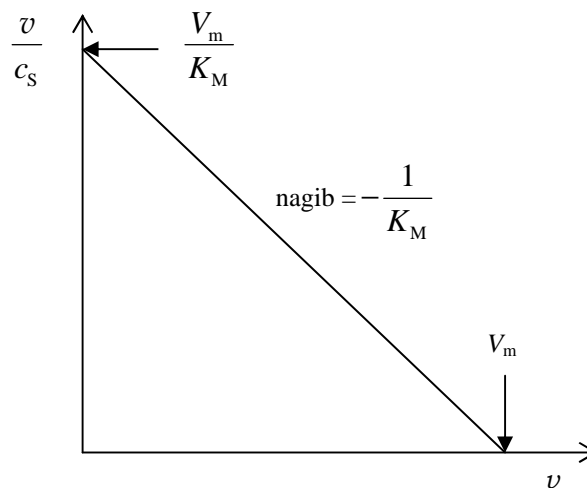
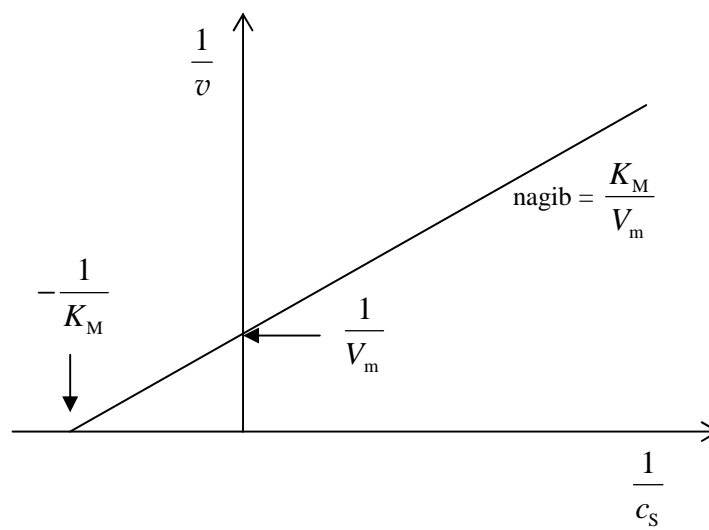
Linearizirani oblici jednadžbe Michaelis & Menten:

1) H. Lineweaver i D. Burk:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M}{V_m c_S} + \frac{1}{V_m} \quad (3.39)$$

2) G. S. Eadie:

$$\frac{v}{c_S} = -\frac{v}{K_M} + \frac{V_m}{K_M} \quad (3.40)$$



Slika 3.6. Linearizirani oblici jednadžbe (3.36).