

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, 2011.

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, ∞ - vodena otopina pri beskonačnom razrijeđenju | | |
| cd - kondenzirano stanje | fl – fluidno stanje | |

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

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

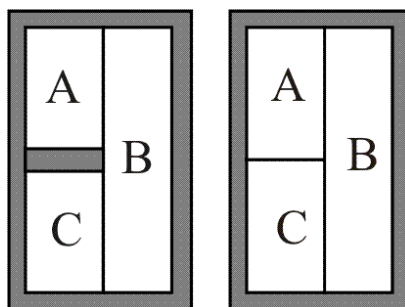
NULTI STAVAK TERMODINAMIKE

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.”



$$T_A = T_B$$

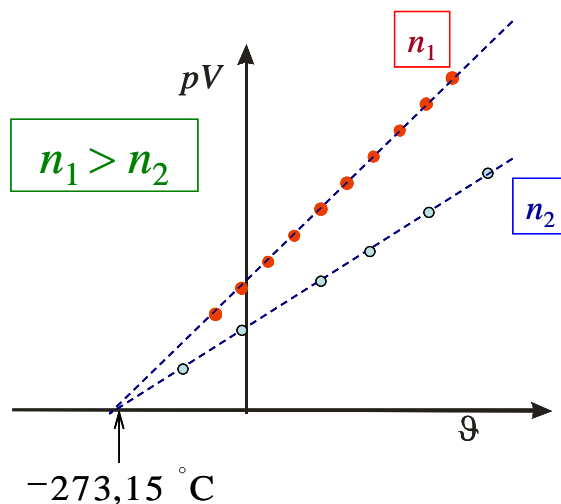
$$\Rightarrow T_A = T_C$$

$$T_B = T_C$$

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.



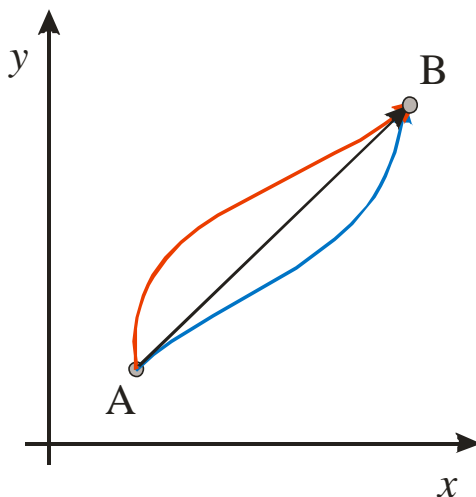
Slika 1.1. Ovisnost umnoška tlaka i volumena idealnog plina o Celsiusovoj (iskustvenoj) temperaturi za dva uzorka plina različitih množina ($n_1 > n_2$). Pravci se sijeku pri $\vartheta = -275,15$ °C čime je određeno ishodište apsolutne temperaturne ljestvice.

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 ($V = \text{konst.}$):

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

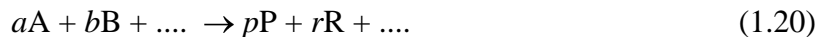
i izobarni toplinski kapacitet ($p = \text{konst.}$):

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

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, 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 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, ν

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:

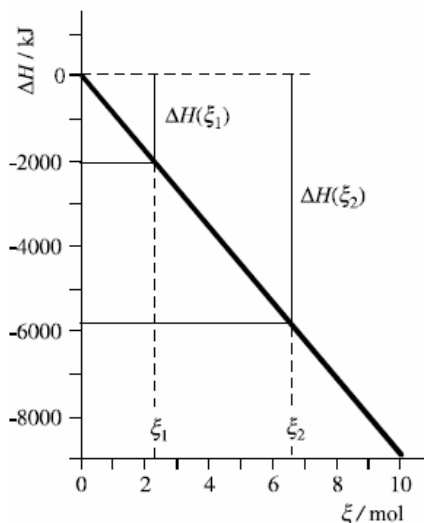
$$\Delta_r H = \frac{\partial H}{\partial \xi} \quad (1.28)$$

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

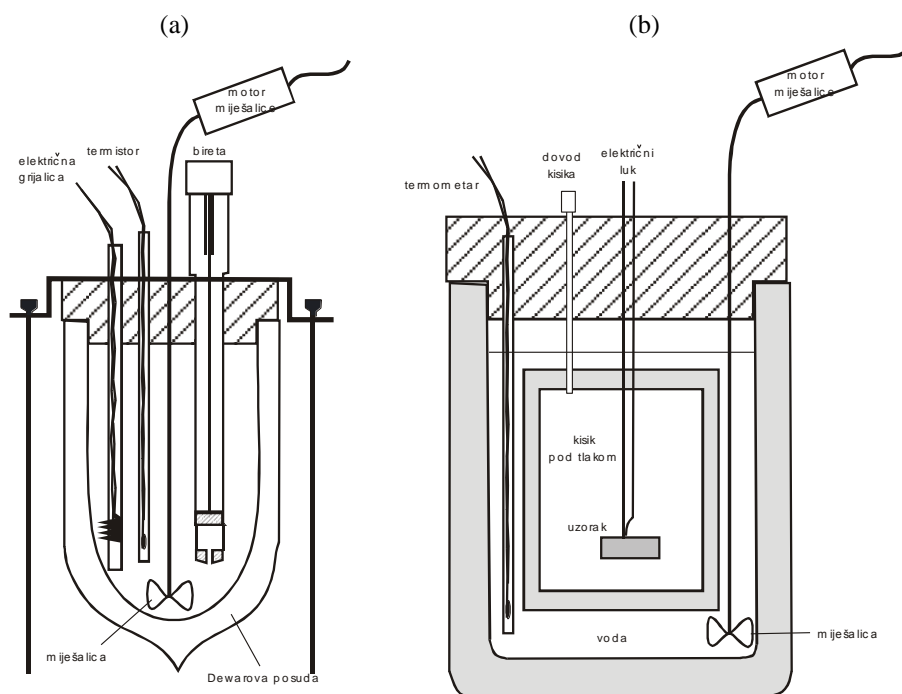
Direktno (neposredno) određivanje promjene entalpije ili unutrašnje energije.

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 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.



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 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:

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

Pojašnjenje jednadžbi (1.30 i 1.31)

Kalorimetrijski se želi odrediti entalpija reakcije pri temperaturi T_1

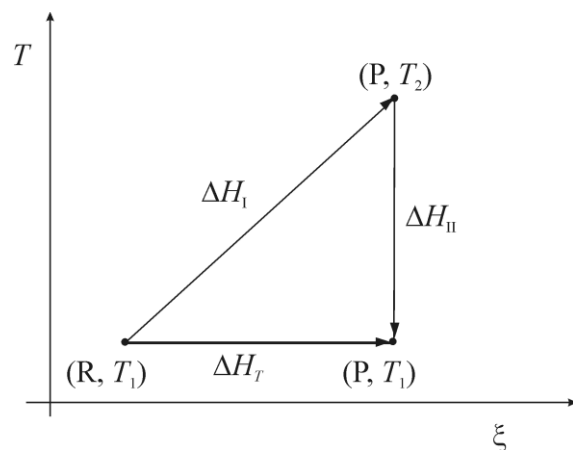
$$(R, T_1) \rightarrow (P, T_1); \Delta H_T \quad (1.34)$$

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, ΔH_T je promjena entalpije pri T_1 koju želimo odrediti, ΔH_I je promjena entalpije za adijabatski proces koji se zbiva u kalorimetru ($\Delta H_I = 0$), ΔH_{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

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

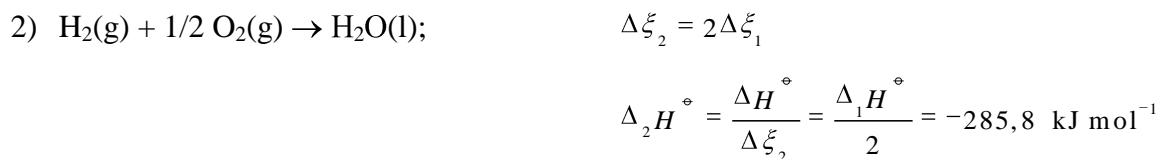
$$\Delta_r C_p = \sum_i \nu_i C_{p,i} \quad (1.40)$$

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

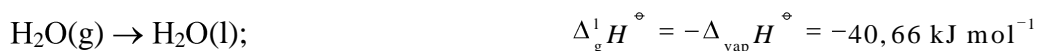
$$\Delta_r C_V = \sum_i \nu_i C_{V,i} \quad (1.42)$$

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:



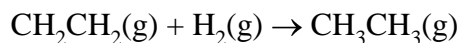
Reakcija stvaranja metana:



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: $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{SO}_3(\text{g})$, ...

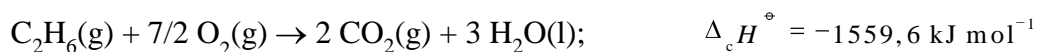
Napomena: voda kao produkt je u tekućem stanju.

Moguće je pokazati da općenito vrijedi:

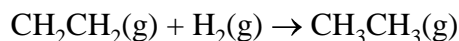
$$\Delta_r H = -\sum_i \nu_i \Delta_c H_i \quad (1.46)$$

Primjeri:

Sagorijevanje plinovitog etana:



Reakcija hidrogenacije etena:



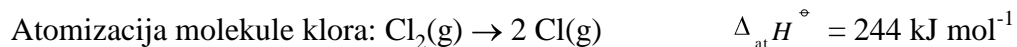
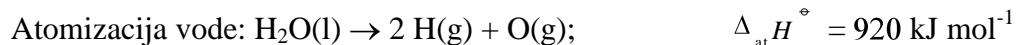
$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= -\Delta_c H^\circ \text{CH}_3\text{CH}_3(\text{g}) + \Delta_c H^\circ \text{CH}_2\text{CH}_2(\text{g}) + \Delta_c H^\circ \text{H}_2(\text{g}) = \\ &= \left[-1559,55 + 1410,66 + 285,83 \right] \text{kJ mol}^{-1} = \\ &= -136,94 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

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:

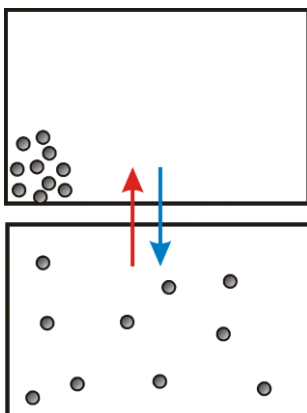
$$\Delta_r H = -\sum_i \nu_i \Delta_{at} H_i \quad (1.47)$$

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:

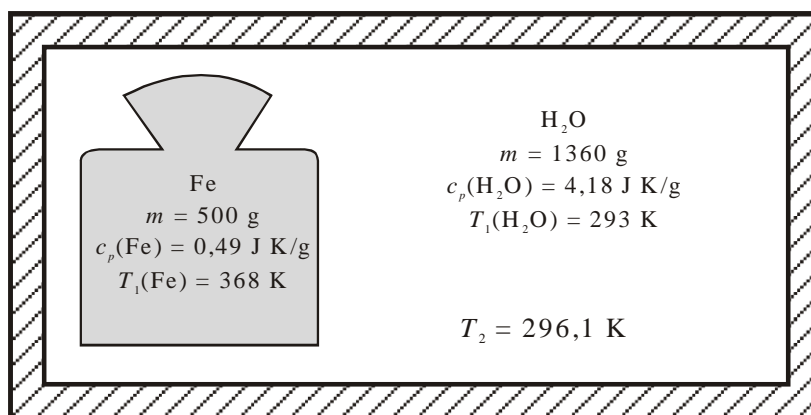
$$dS \geq \frac{dq}{T} \quad (1.54)$$

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 :

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

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

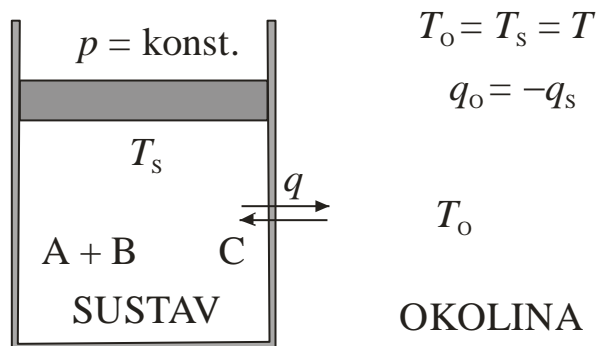
$$T_2 = \frac{T_1(\text{H}_2\text{O})c_p(\text{H}_2\text{O})m(\text{H}_2\text{O}) + T_1(\text{Fe})c_p(\text{Fe})m(\text{Fe})}{c_p(\text{H}_2\text{O})m(\text{H}_2\text{O}) + c_p(\text{Fe})m(\text{Fe})} = 296,1 \text{ K}$$

Ukupna promjena entropije, 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 1.7. Izmjena topline između okoline (O) i sustava (S) pri stalnom tlaku i temperaturi.

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

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

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

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

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 ΔG_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.

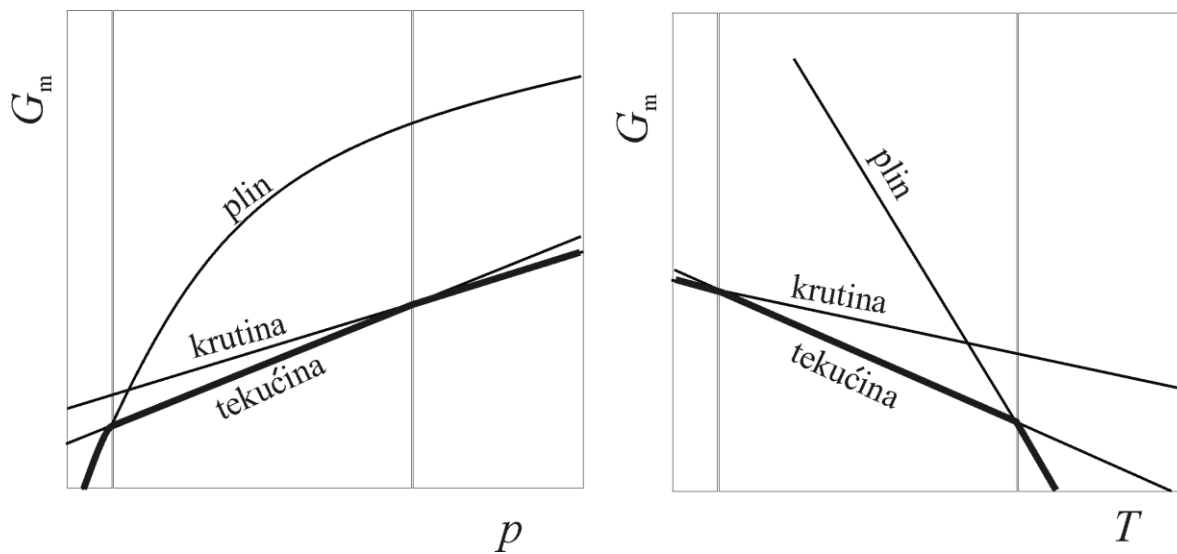
Iz jednadžbe (1.66), pri stalnom tlaku vrijedi:

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

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 :

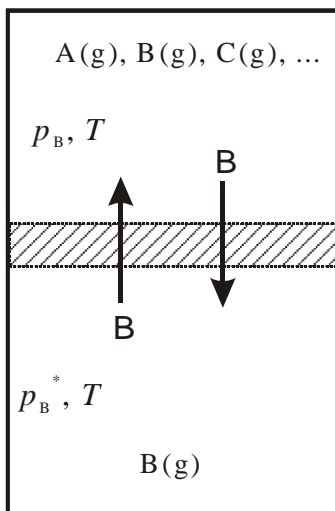
$$\mu^* = \mu^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad (1.77)$$

gdje je μ^\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 jednadžbe (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, 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:

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

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

Stoga se jednadžba (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, γ_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 $a_i = \gamma_i \frac{b_i}{b} \quad (1.111)$

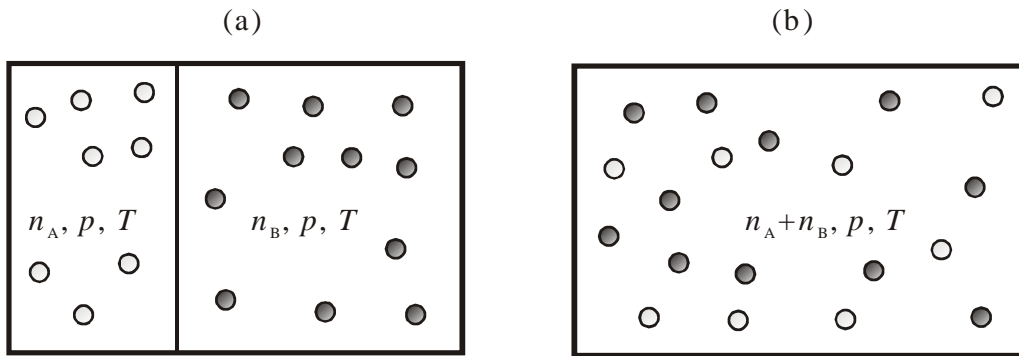
otapalo $a_i = \gamma_i x_i \quad (1.112)$

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:

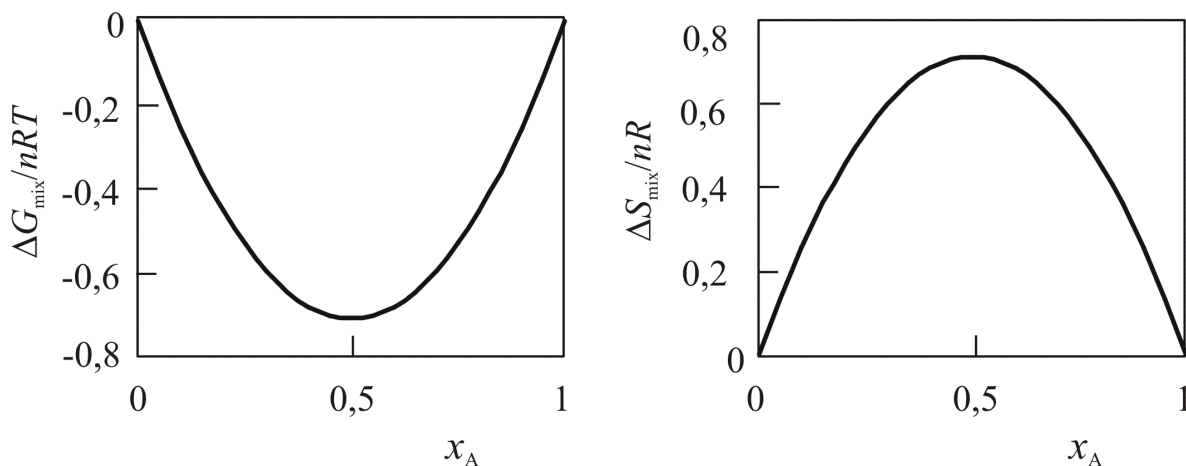
$$\begin{aligned} G_2 &= n_A \left(\mu_A^\ominus + RT \ln \frac{x_A p}{p^\ominus} \right) + n_B \left(\mu_B^\ominus + RT \ln \frac{x_B p}{p^\ominus} \right) = \\ &= n_A \left(\mu_A^\ominus + RT \ln x_A + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \right) + n_B \left(\mu_B^\ominus + RT \ln x_B + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}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

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 ΔG_{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 ΔG_{mix} i ΔS_{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):

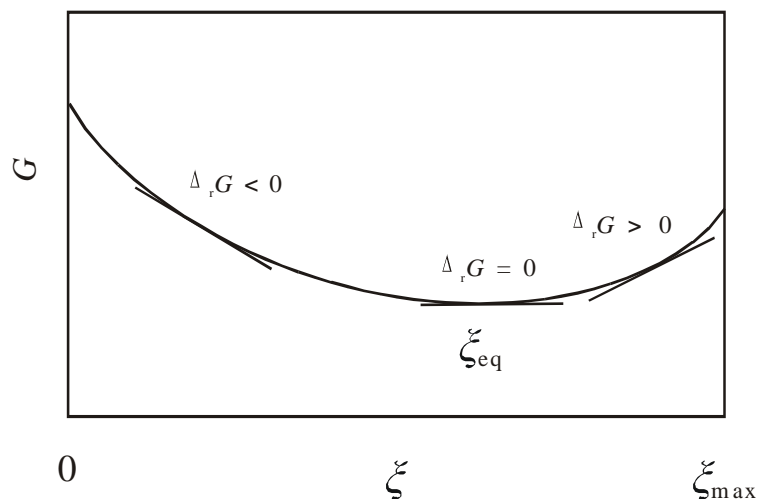
$$\Delta_r G = \frac{dG}{d\xi} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (1.131)$$

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° , 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:

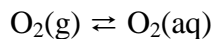
$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S^\ominus}{R} \quad (1.138)$$

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:



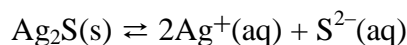
$$\mu^\circ_{\text{O}_2(\text{g})} + RT \ln a_{\text{O}_2(\text{g})} = \mu^\circ_{\text{O}_2(\text{aq})} + RT \ln a_{\text{O}_2(\text{aq})}$$

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

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

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

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

Otapanje krutina


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

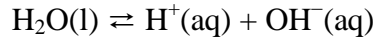
$$\mu^\circ_{\text{Ag}_2\text{S}} + RT \ln a_{\text{Ag}_2\text{S}} = 2\mu^\circ_{\text{Ag}^+} + 2RT \ln a_{\text{Ag}^+} + \mu^\circ_{\text{S}^{2-}} + RT \ln a_{\text{S}^{2-}}$$

 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


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

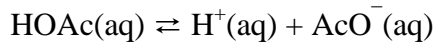
$$\mu^\circ_{\text{H}_2\text{O}} + RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}} = \mu^\circ_{\text{H}^+} + RT \ln a_{\text{H}^+} + \mu^\circ_{\text{OH}^-} + RT \ln a_{\text{OH}^-}$$

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

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:

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

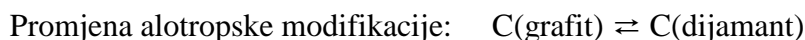
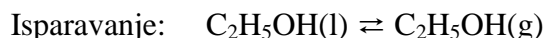
Definicija pH

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

FAZNE RAVNOTEŽE

Fazni dijagrami čistih tvari

Primjeri faznih ravnoteža:



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

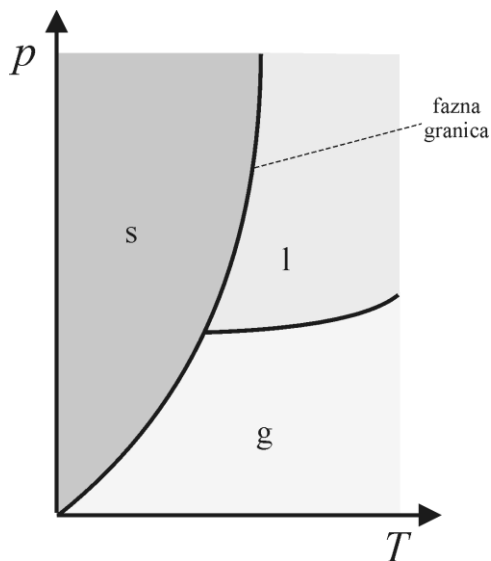


Tvar se pri danim uvjetima nalazi u onom agregacijskom stanju (fazi) koje ima najmanju Gibbsovu energiju (vidi sliku 1.8). Ovisnost molarne Gibbsove energije plinovitih, tekućih i čvrstih tvari o tlaku i temperaturi dana je jednadžbama 1.67 i 1.68.

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

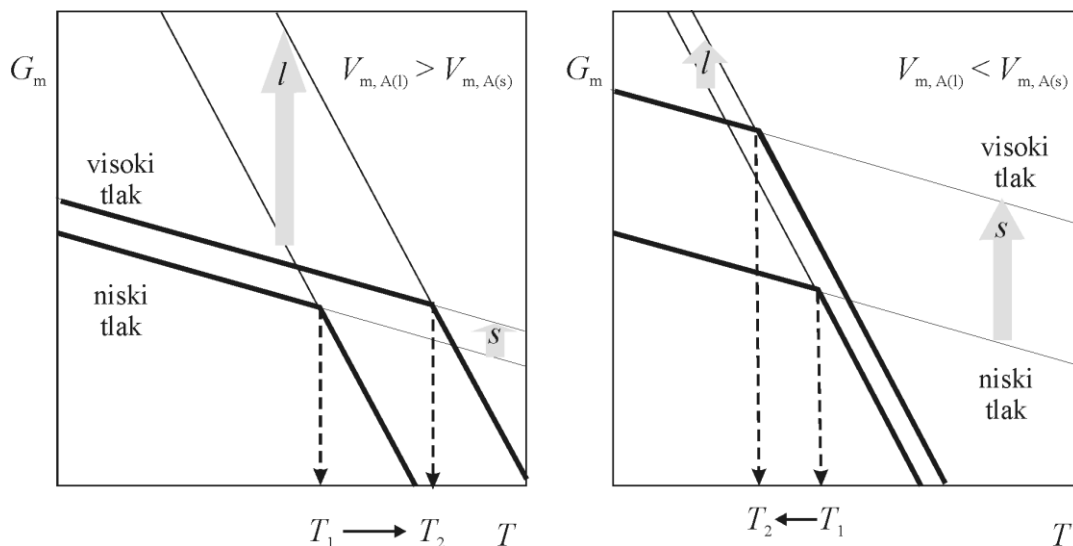
$$\Delta_{\text{trs}}V dp = \Delta_{\text{trs}}S dT \quad (1.154)$$

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).

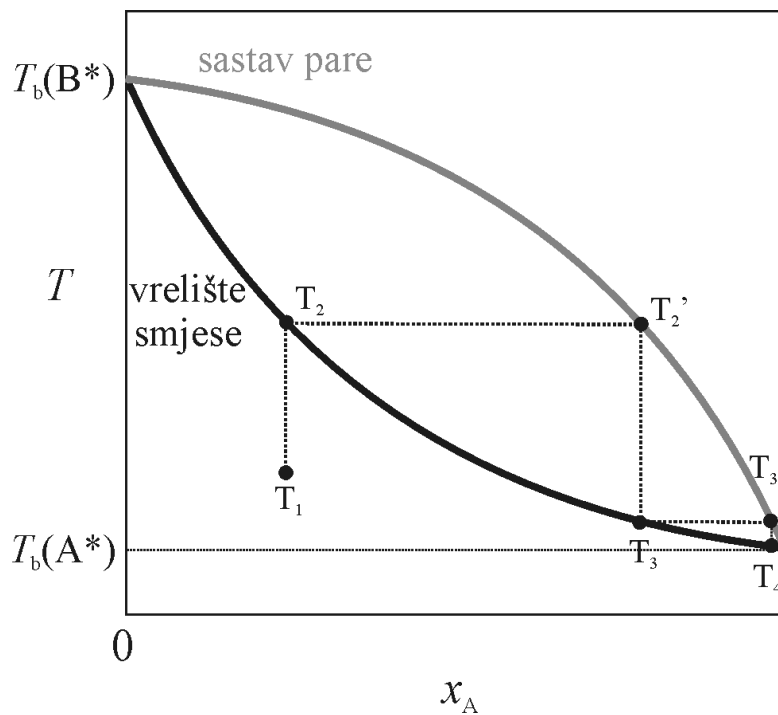
Fazni dijagrami smjesa

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.

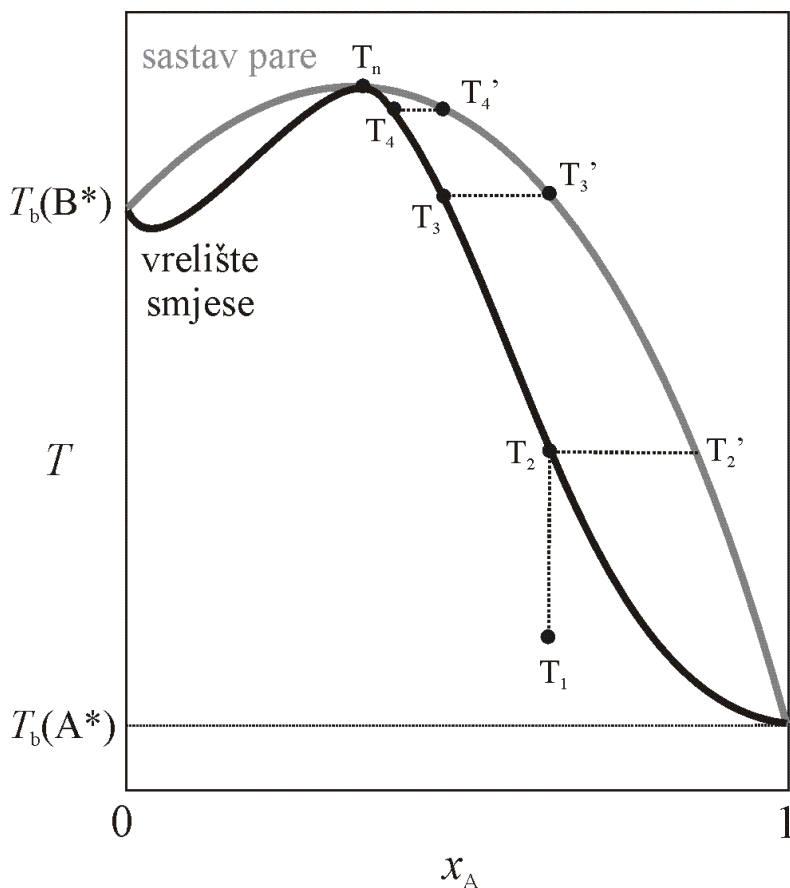
Sivom punom krivuljom prikazana je ovisnost sastava pare o vrelištu smjese.

U stanju T_1 temperatura binarne smjese je niža od vrelišta smjese. Povišenjem temperature

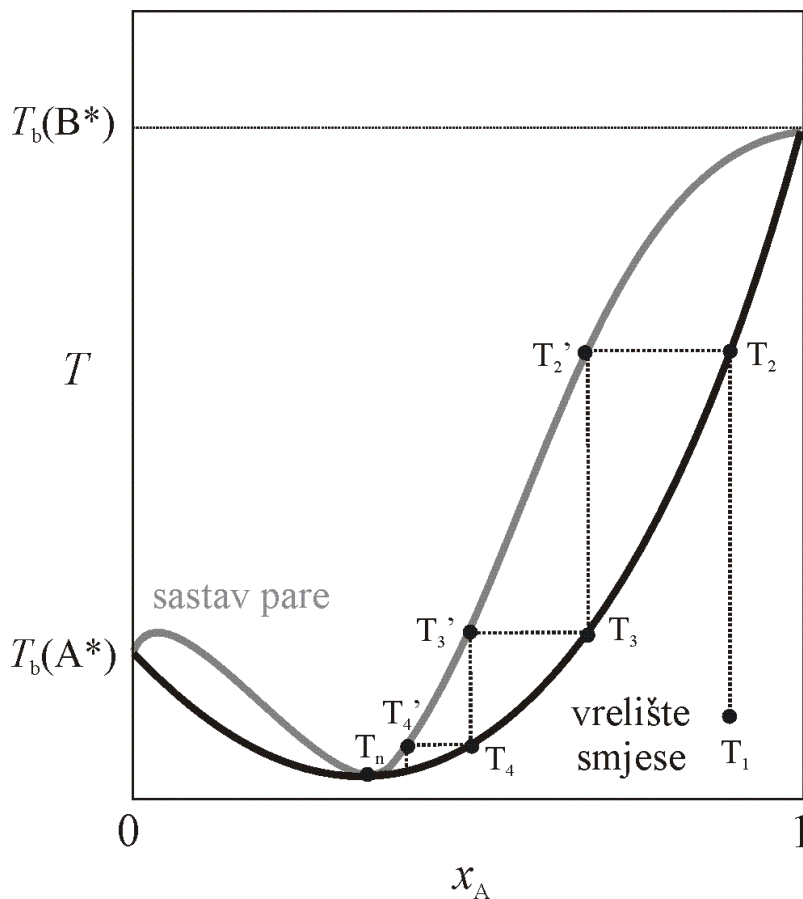
na T_2 dolazi do vrenja smjese, sastav pare pri toj temperaturi određen je točkom T_2' .

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.

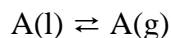


Slika 1.17 Fazni dijagram azeotropne binarne smjese hlapivih tekućina A i B. Crnom punom krivuljom prikazana je ovisnost vrelišta smjese o sastavu smjese. Sivom punom krivuljom prikazana je ovisnost sastava pare o vrelištu smjese. U stanju T_1 temperatura binarne smjese je niža od vrelišta smjese. Povišenjem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

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

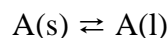
gdje je p_A parcijalni tlak otapala A u plinskoj fazi (tlak para), p_A^* tlak para čistog otapala, a x_A množinski udio molekula A u tekućoj fazi. Budući da je $x_A = 1 - x_B$ (B označuje otopljenu tvar):

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

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** (ΔT_f) proporcionalno molalnosti svih čestica otopljenih tvari (iona i/ili molekula) u otopini:

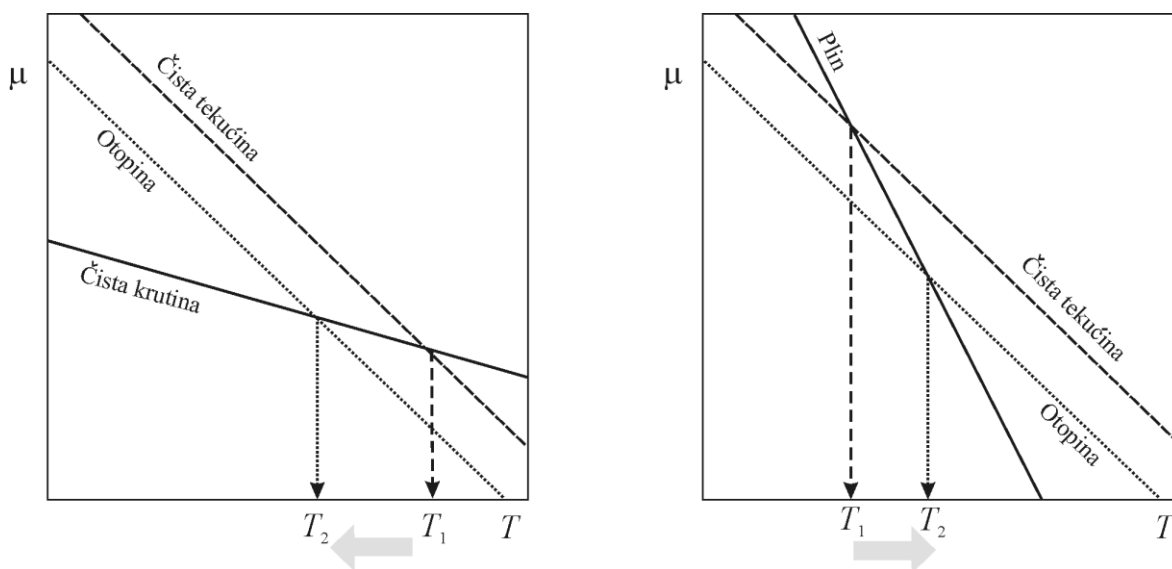
$$\Delta T_f = T_f^* - T_f = K_f \sum_i b_i \quad (1.167)$$

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

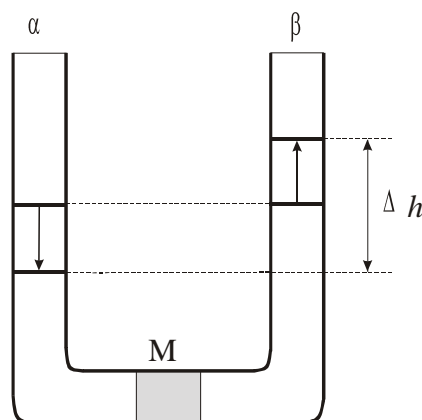
A: otapalo

B: otopljena tvar

α : A

β : otopina B u A

M: plupropusna membrana



Slika 1.21. Uređaj za mjerenje osmotskog tlaka.

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

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: $\mu_A^*(p^\alpha) = \mu_A(p^\beta, c_B)$ (1.173)

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

$$\mu_A^*(p^\alpha) = \mu_A^\ominus + \int_{p^\ominus}^{p^\alpha} V_{m,A}^\alpha dp \quad (1.175)$$

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

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 (1.175) 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:

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

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

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

gdje je γ_B masena koncentracija tvari B.

2. ELEKTROKEMIJA

Elektrokemija je dio fizikalne kemije koji se bavi proučavanjem utjecaja električnog polja na kemijske sustave te odnosom električkog naboja i kemijskih svojstava.

Podjela:

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

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

Elektroliti

Elektroliti su tvari čije otopine i taline vode električnu struju. U otopinama elektrolita postoje pokretljive nabijene čestice – ioni. Otopine *jakih elektrolita* znatno bolje vode 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 :

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

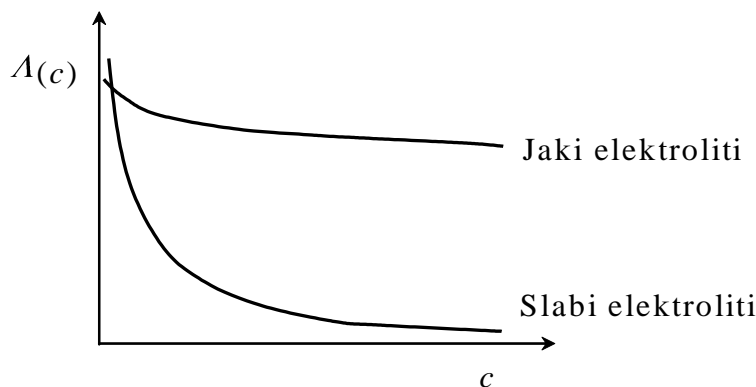
Električna provodnost, κ , odnosno otpornost, ρ , karakteristike su vodiča (elektrolita):

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

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 molarnu provodnost elektrolita pri beskonačnom razrjeđenju, a λ_0 molarnu provodnost pojedinih iona pri beskonačnom razrjeđenju.

Provodnost ekvivalentnih jedinica, tzv. ekvivalentna provodnost je:

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

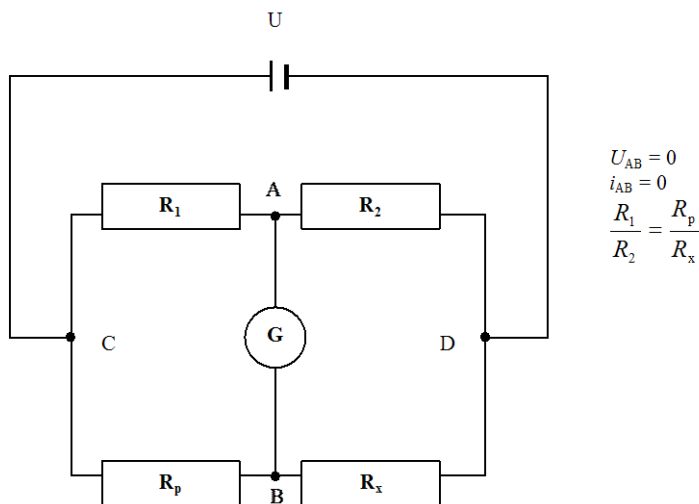
gdje je z iznos relativnog naboja iona (Q_M/e), tj. nabojni broj.

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 jednažbi:

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

gdje je K_{cell} konstanta ćelije ($K_{\text{cell}} = I/A$) 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:

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

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.

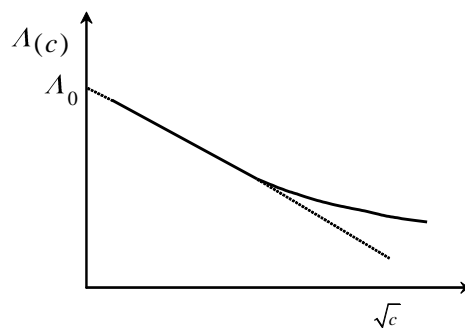
| Kation | $\lambda_0/\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ | Anion | $\lambda_0/\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ |
|------------------------------|--|----------------------------------|--|
| H ⁺ | 349,6 | OH ⁻ | 199,1 |
| Li ⁺ | 38,7 | F ⁻ | 55,4 |
| Na ⁺ | 50,1 | Cl ⁻ | 76,4 |
| K ⁺ | 73,5 | Br ⁻ | 78,1 |
| 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:

$$\Lambda = \Lambda_0 - b\sqrt{c} \quad (2.9)$$

gdje je Λ_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:

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

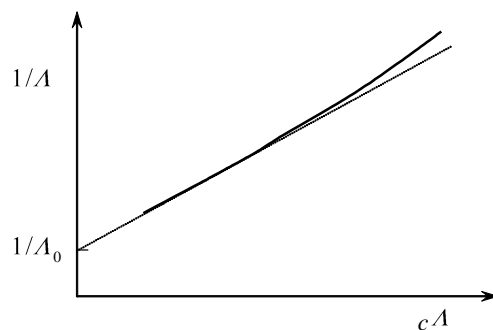
Pri beskonačnom razrjeđenju slabi elektrolit potpuno je disociran pa u tom slučaju stupanj disocijacije teži k jedinici ($\alpha \rightarrow 1$). Za neki elektrolit HA:

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

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

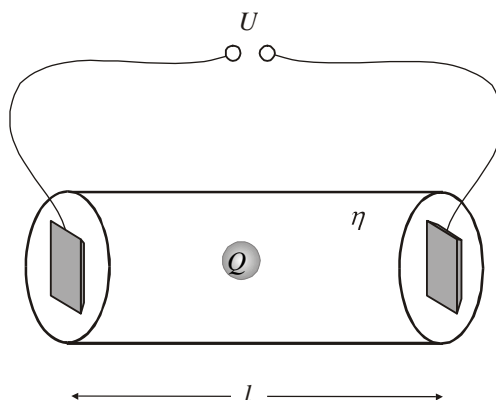
Uvrštavanjem jednadžbe (2.10) u (2.12) dobiva se tzv. Ostwaldov zakon razrjeđenja:

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



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:

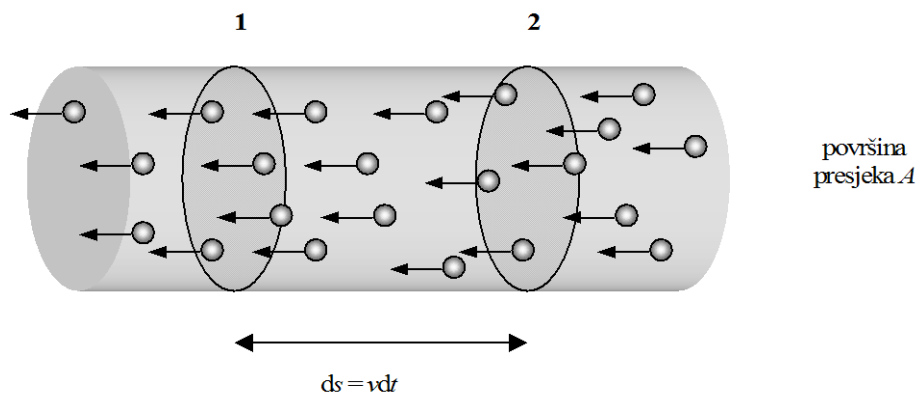
$$v = \frac{zeE}{f} \quad (2.18)$$

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:

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

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

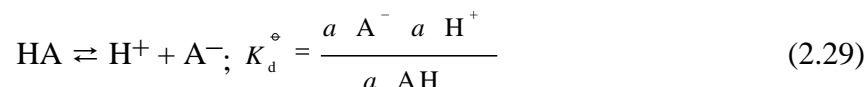
Grotthusov mehanizam

RAVNOTEŽE U OTOPINAMA ELEKTROLITA

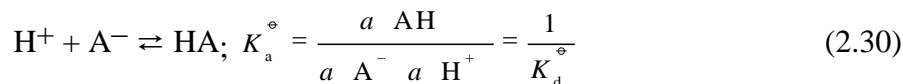
Slabi elektroliti

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:



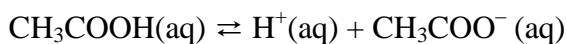
Stupanj disocijacije, α , je udio disociranih molekula:

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

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

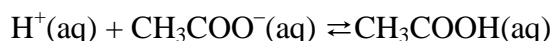
Primjeri (svi navedeni podatci odgovaraju temperaturi od 25 °C):

Disocijacija octene kiseline:



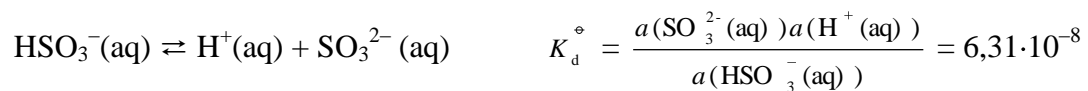
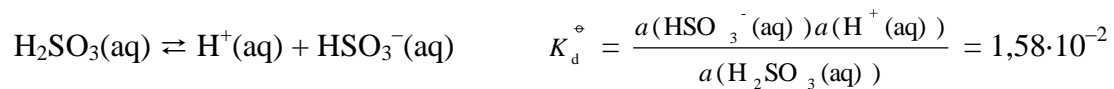
$$K_d^\ominus = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})} a_{\text{H}^+(\text{aq})}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

Asocijacija acetatnih i vodikovih iona:



$$K_a^\ominus = \frac{a(\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}))}{a(\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})) a(\text{H}^+(\text{aq}))} = 5,71 \cdot 10^{-4}$$

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 |
| aceton | 20,7 |
| benzen | 2,3 |
| cikloheksan | 2,0 |
| kloroform | 4,8 |

Interakcije iona u otopini prvi je opisao S. Arrhenius. On je uočio da otopljena 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 otopljene 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 otopljene 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 razlici realnog kemijskih potencijala i idealnog

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

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

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

Rješenje:

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

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

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

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

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

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

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

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

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)

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

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:

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

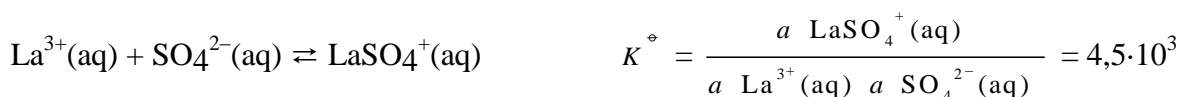
$$-\lg \bar{\gamma}_{\pm} = \frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}}}{1 + \sqrt{I_c / \text{mol dm}^{-3}}} \quad (2.47)$$

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

Ionsko sparivanje

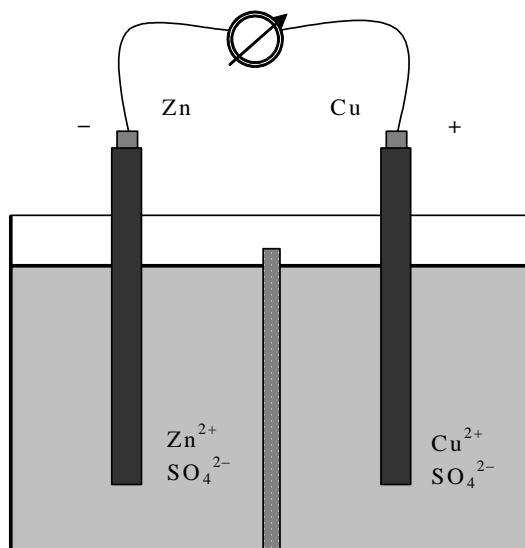
Prema teoriji N. Bjerruma, ako se dva suprotno nabijena iona nađu na određenoj kritičnoj udaljenosti na kojoj su elektrostatske interakcije jače od termičkog gibanja iona, može doći do nastajanja ionskih parova, odnosno ionskih asocijata. Elektrostatske interakcije su to jače što su veći naboji iona 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

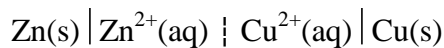
Daniellov članak



Slika 2.7. Daniellov članak.

Shematski način prikazivanja elektrokemijskih članaka

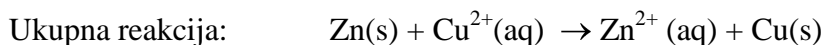
Zapis članka:



| | | |
|----------|---|-----------------------|
| 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:

$$dG = -Eidt = -EdQ \quad (2.52)$$

gdje je i stalna jakost struje, 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 dosega 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 jednačba

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 jednačba 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.

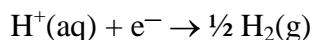
Parametri odgovarajućeg pravca (E^\ominus vs. T):

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

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:

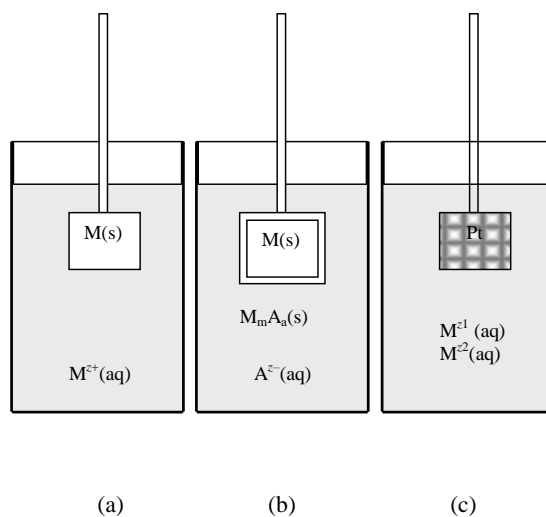
$$E^\ominus = E_D^\ominus - E_L^\ominus \quad (2.67)$$

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 |
|---|---------------------------|---|---------------------------|
| $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$ | 0,80 | $\text{I}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$ | 0,54 |
| $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ | 0,22 | $\text{K}(\text{aq})^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}(\text{s})$ | -2,93 |
| $\text{AgI}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{I}^-(\text{aq})$ | -0,15 | $\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{s})$ | -1,18 |
| $\text{Au}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}(\text{s})$ | 1,69 | $\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$ | -2,36 |
| $\text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$ | 0,52 | $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$ | -0,23 |
| $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$ | 0,34 | $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$ | -0,13 |
| $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$ | -0,44 | $\text{Pt}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}(\text{s})$ | 1,20 |
| $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ | 0 | $\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}(\text{s})$ | -0,14 |
| $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ | -0,83 | $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$ | -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:



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:

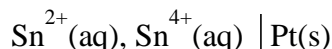
$$K_s^\ominus = a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Cl}^-); \text{ pri } 25^\circ\text{C}: K_s^\ominus(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

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 referentnih elektroda:

Elektroda srebro/srebrov klorid

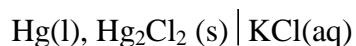


-elektroda druge vrste; srebro prekriveno slojem srebrova klorida i uronjeno u otopinu KCl određene koncentracije (npr. zasićena otopina, $c = 3 \text{ mol dm}^{-3}$, $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$)

-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 priredene 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, $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$)

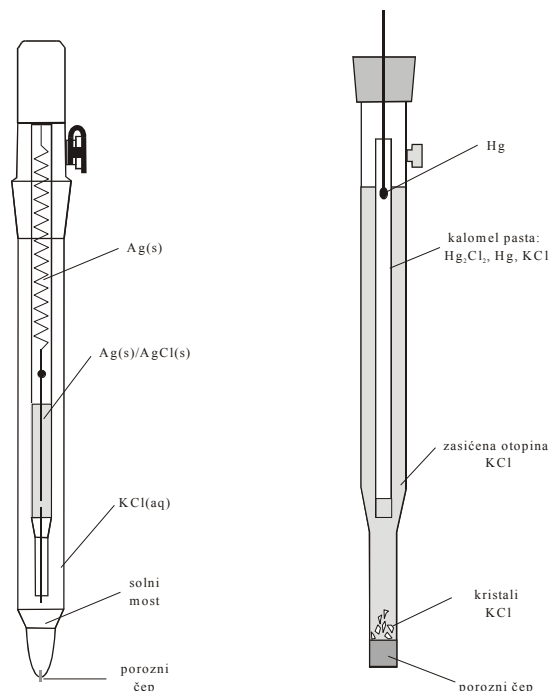
-elektrodna reakcija: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$

-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.

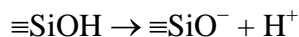
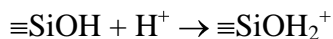
Ion-selektivne elektrode

-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:



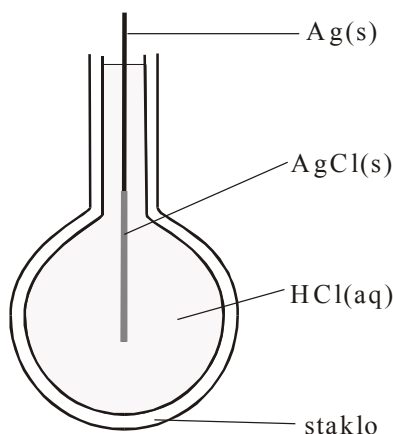
Elektromotivnost staklene elektrode:

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

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:

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

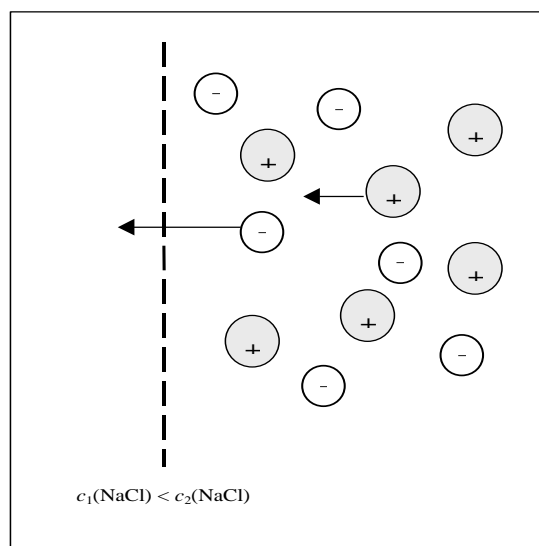
Za tu je svrhu potrebno odrediti odsječak (E_0) i nagib ($\frac{\alpha RT \ln 10}{F}$) u gornjoj jednadžbi koja opisuje (linearnu) ovisnost elektromotivnosti o pH. To se postiže mjerenjem E za dva ili (poželjno) više standardnih pufera (otopina poznatih vrijednosti pH). Izmjeri li se elektromotivnosti 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

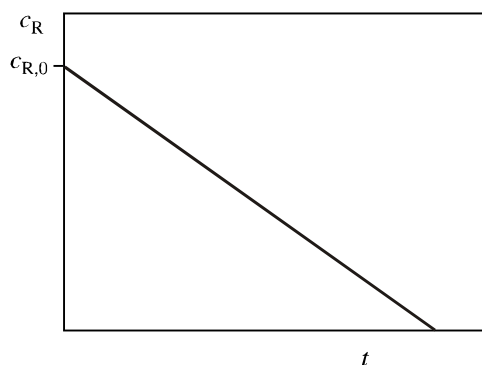
Za reakciju nultog reda prema jednačbama (3.2, 3.5 i 3.6) vrijedi:

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

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:

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

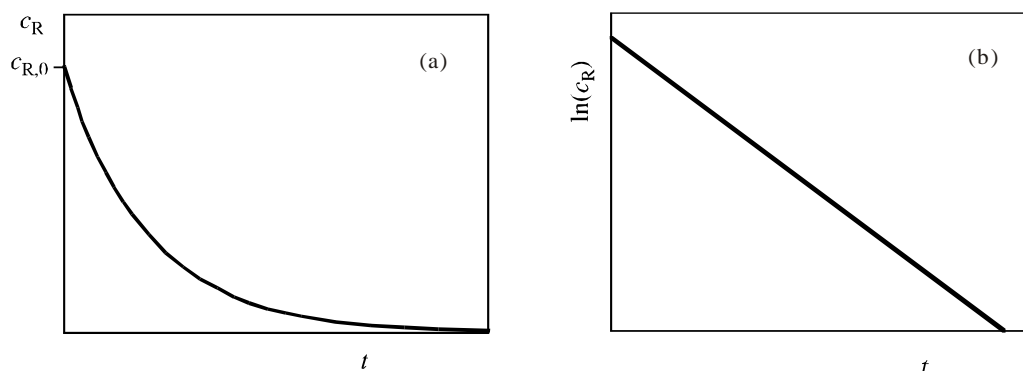
U integriranom obliku gornju jednačbu možemo napisati kao:

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

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:

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

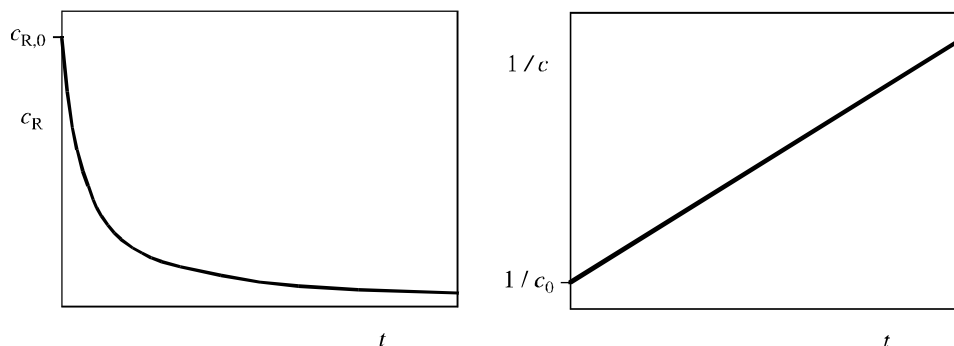
Reakcija drugog reda

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

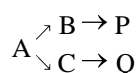
Mehanizam reakcije je slijed molekulskih i/ili atomskih događaja, elementarnih pretvorbi, koje zajedno čine ukupnu pretvorbu.

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:

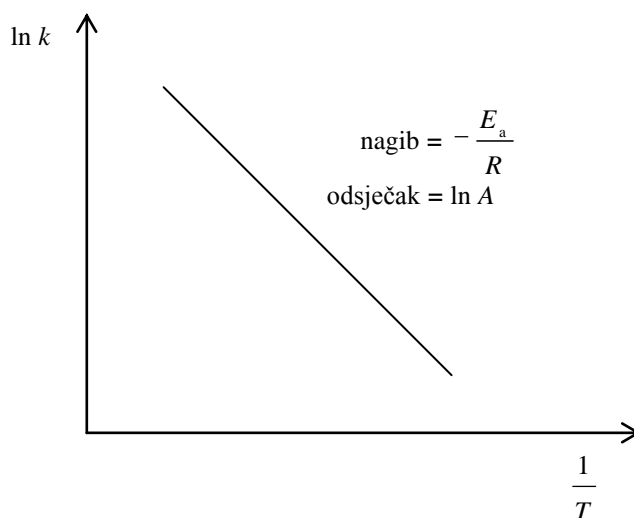
$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (3.28)$$

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

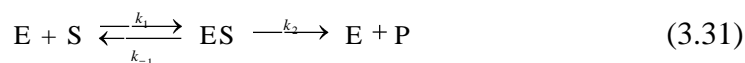
Teorija prijelaznog stanja

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*)

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

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

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

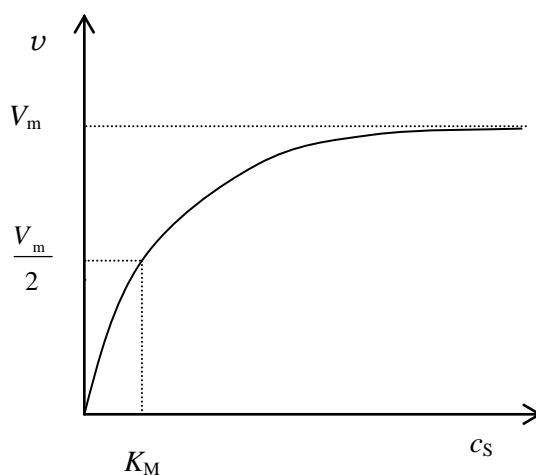
$$c_{ES} = \frac{k_1 c_{E,0} c_S}{k_{-1} + k_2 + k_1 c_S} \quad (3.35)$$

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

gdje je

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

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



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

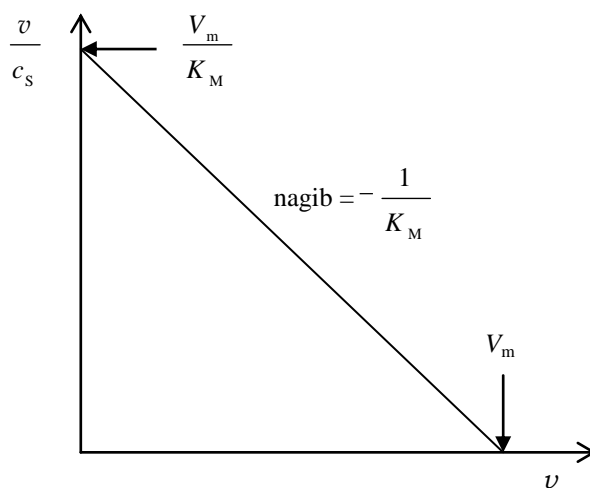
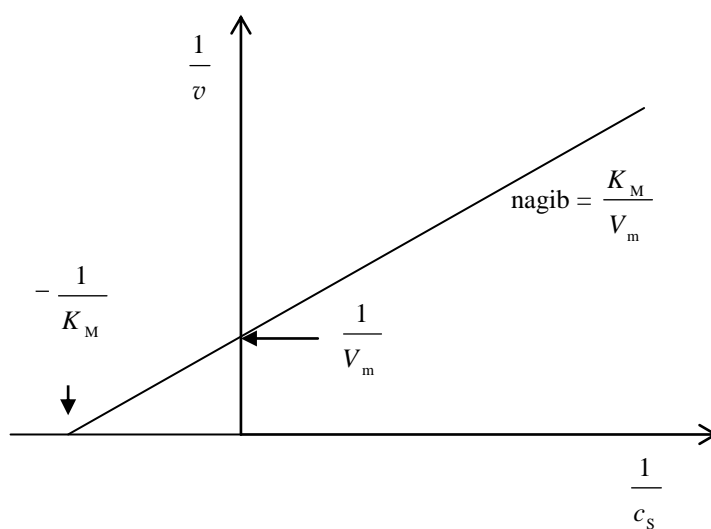
Linearizirani oblici jednadžbe Michaelis & Menten:

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).