

**POMOĆNI MATERIJALI ZA PISMENI ISPIT IZ
FIZIKALNE KEMIJE**

**Priradio
Prof. dr. sc. Krešimir Košutić**

Zagreb, 2018.

PLINOVI

Tlak se definira kao sila podijeljena s površinom na koju djeluje ta sila:

$$p = \frac{F}{A}$$

SI jedinica za tlak: $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$

Tablica 1: Jedinice tlaka:

Ime	simbol	Vrijednost
pascal	1 Pa	$1 \text{ N m}^{-2} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$
bar	1 bar	10^5 Pa
atmosfera	1 atm	101 325 Pa
torr	1 Torr	$(101325/760) \text{ Pa} = 133,32 \dots \text{ Pa}$
milimetar žive	1 mmHg	133,322... Pa
pound per square inch	1 psi	6,894 757... Pa

STANDARDNI TLAK : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$!

Plinski zakoni:

BOYLE-ov zakon: pri $T = \text{konst}$ $pV = \text{konst.}$

Boyleov zakon je granični zakon, tj, u potpunosti je valjan tek kada $p \rightarrow 0$!

CHARLES-ov (GAY-LUSSAC-ov) zakon:

$V = \text{konst.} \cdot (t + 273,15^\circ\text{C})$ pri $p = \text{konst}$ $t / ^\circ\text{C}$ -temperatura u celzijusima

$$\frac{V}{T} = \text{konst.} \text{ pri } p = \text{konst} \quad \frac{p}{T} = \text{konst.} \text{ pri } V = \text{konst.}$$

$$\frac{pV}{T} = \text{konst.} \quad \text{Jednadžba stanja idealnog plina}$$

Opći oblik jednadžbe stanja: $p = f(T, V, n)$

$$pV = nRT$$

R -opća plinska konstanta: $R = 8,314 47 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Molarna masa i gustoća plinova:

$$pV = \frac{m}{M} RT \quad ; \quad M = \frac{m}{V} \frac{RT}{p} = \rho \frac{RT}{p}$$

$M_A : M_B : M_C = \rho_A : \rho_B : \rho_C$ Omjer molarnih masa odnosi se kao omjer gustoća!

Grahamov zakon: $\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$ pri određenom tlaku i temperaturi brzine efuzije

(prolaza kroz uski otvor) pojedinih plinova obrnuto su razmjerne drugom korijenu njihovih gustoća, odnosno molarnih masa.

TERMIČKA DISOCIJACIJA: gustoća ovisi o broju čestica

-raspad na 2 molekule

$$\frac{\rho_{teor}}{\rho_{eksp}} = \frac{M_{teor}}{M_{eksp}} = 1 + \alpha$$

-raspad na više od dvije molekule

$$\frac{\rho_{teor}}{\rho_{eksp}} = \frac{M_{teor}}{M_{eksp}} = 1 + (\nu - 1)\alpha$$

$$pV = n[1 + (\nu - 1)\alpha]RT$$

gdje je: α - stupanj disocijacije

ν - broj nastalih čestica pri disocijaciji tvari

Daltonov zakon: $p = p_A + p_B + p_C + \dots$ Ukupan tlak plinske smjese jednak je sumi parcijalnih tlakova!

gdje je za svaki plin J tlak $p_J = \frac{n_J RT}{V}$

Množinski (molarni) udio, x_J i parcijalni tlak, p_J ; parcijalni volumen, V_J

Množinski udio: $x_J = \frac{n_J}{n}$ $n = n_A + n_B + n_C + \dots$

$$x = x_A + x_B + x_C + \dots = 1$$

Parcijalni tlak: $p_J = x_J \cdot p$, gdje je p ukupni tlak plinske smjese

Vrijedi: $p = p_A + p_B + p_C + \dots = (x_A + x_B + x_C + \dots) \cdot p = p$

Parcijalni volumen: $V_J = x_J \cdot V$ gdje je V ukupni volumen plinske smjese

Amagatov zakon: $V = V_A + V_B + V_C + \dots$

Jednadžbe stanja realnih plinova:

(Molarni volumen: $V_m = V/n$)

Jednadžba

Reducirani oblik

1. Van der Waals:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$

v.d.W. kritične konstante:

$$p_k = \frac{a}{27b^2}$$

$$V_{m,k} = 3b$$

$$T_k = \frac{8a}{27bR}$$

Jednadžbe stanja realnih plinova (nastavak)

	Jednadžba	Reducirani oblik
2. Berthelot	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2}$	$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{T_r V_r^2}$
Berthelotove kritične konstante	$p_k = \frac{1}{12} \left(\frac{2aR}{3b^3} \right)^{1/2}$	$V_{m,k} = 3b \quad T_k = \frac{2}{3} \left(\frac{2a}{3bR} \right)^{1/2}$
3. Dieterici	$p = \frac{RTe^{-a/RTV_m}}{V_m - b}$	$p_r = \frac{e^2 T_r e^{-2/T_r V_r}}{2V_r - 1}$
Dieterici kritične konstante:	$p_k = \frac{a}{4e^2 b^2}$	$V_{m,k} = 3b \quad T_k = \frac{a}{4Rb}$
4. Virijalna (Kammerlingh Onnes)	$p = \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots \right)$	

Kinetičko molarna teorija plinova:

$$pV_m = \frac{1}{3} M \bar{u}^2 \quad \text{Kinetička jednadžba plinova}$$

Srednja kvadratna brzina molekula: $v \equiv \bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

Srednja aritmetička brzina molekula: $w = 0,921 \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$

Najvjerojatnija brzina molekula: $\alpha = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$

Odnos između spomenutih brzina: $\alpha : w : \bar{u} = 1 : 1,128 : 1,224$

Broj sudara molekula: $Z = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi w \sigma^2 (n^x)^2$

Slobodni put: $l / \text{cm} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \sigma^2 n^x}$

Z - broj bimolekularnih sudara ($\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$); w-srednja aritmetička sredina, σ -promjer molekule, n^x -broj identičnih molekula u kubičnom centimetru: $n^x = (n \cdot N_A) / V$

OSNOVE TERMODINAMIKE

1. ZAKON TERMODINAMIKE I TERMOKEMIJA

Sustav - djelić svijeta od posebnog interesa

Okolina - područje izvan sustava gdje vršimo mjerenja

Otvoreni sustav - sustav s granicama preko kojih je moguća izmjena materije

Zatvoreni sustav - sustav s granicama kroz koje nije moguć prijelaz materije

Izolirani sustav - sustav s granicama koje ne dozvoljavaju izmjenu tvari i energije

Rad - prijenos energije gibanjem naspram suprotstavljajuće sile

Energija - sposobnost vršenja rada

Toplina - prijenos energije kao rezultat temperaturne razlike

Diatermička granica - granica kroz koju je moguć prijenos topline

Adijabatska granica - nije moguć prijenos (izmjena) topline

Egzotermni proces - procesi kod kojih se oslobađa toplina

Endotermni procesi - procesi koji apsorbiraju (troše) toplinu

Molekularna interpretacija topline i rada - nasumično, odnosno uređeno gibanje

Termičko gibanje - nasumično gibanje molekula

1. ZAKON TERMODINAMIKE

Unutarnja energija, ukupna energija sustava

Funkcija stanja - svojstvo koje ovisi samo o trenutnom stanju sustava i neovisno je o tome kako se došlo do tog stanja

1. zakon: unutarnja energija izoliranog sustava je konstantna:

$$\Delta U = q + w, \text{ gdje je } q \text{ - toplina, a } w \text{ - rad}$$

Rad ekspanzije: $dw = -Fdz$ tj. $dw = -p_{\text{ex}} \cdot dV$

Rad izotermne reverzibilne ekspanzije: $w = -nRT \ln(V_{\text{kon}}/V_{\text{poč}})$

Promjena unutarnje energije i prijenos topline pri konstantnom volumenu: $\Delta U = q_V$

Ukupna promjena unutarnje energije za zatvoreni sustav:

$$dU = (\partial U / \partial V)_T dV + (\partial U / \partial T)_V dT$$

Unutarnja energija i izotermna ekspanzija idealnog plina: $(\partial U / \partial V)_T = 0!$

Kalorimetrijska konstanta: $q = C \cdot \Delta T$

Toplinski kapacitet pri konstantnom volumenu: $C_V = (\partial U / \partial T)_V$

Molarni ili specifični toplinski kapacitet

Promjena unutarnje energije i porast temperature: $dU = C_V dT$

Entalpija: $H = U + pV$

Promjena entalpije i prijenos topline pri konstantnom tlaku: $\Delta H = q_p$

Veza između ΔU i ΔH : $\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$

Toplinski kapacitet pri konstantnom tlaku: $C_p = (\partial H / \partial T)_p$

Veza između toplinskih kapaciteta idealnog plina: $C_p - C_V = nR$

Adijabatske promjene:

Promjena adijabatskog rada: $w_{\text{ad}} = C_V \Delta T = (R / (\gamma - 1)) \cdot (T_{\text{kon}} - T_{\text{poč}})$

Temperaturna promjena povezana s adijabatskom promjenom idealnog plina:

$$T_{\text{kon}} = T_{\text{poč}} (V_{\text{poč}} / V_{\text{kon}})^{1/c}; \quad c = C_{V,m} / R$$

Omjer toplinskih kapaciteta: $\gamma = \kappa = C_{p,m} / C_{V,m}$

p - V odnos za adijabatsku promjenu: $pV^\gamma = \text{konst}$

p - T odnos: $p_{\text{kon}} = p_{\text{poč}} (T_{\text{poč}} / T_{\text{kon}})^{\gamma / (\gamma - 1)}$

V-T odnos: $T_{kon} = T_{poč} (V_{poč} / V_{kon})^{\gamma-1}$

Termokemija:

1cal=4,185 J

Hessov stavak: Standardna entalpija ukupne reakcije suma je standardnih entalpija pojedinačnih reakcija od kojih se ukupna reakcija sastoji.

Standardno stanje: čista tvar pri 1 baru i 298 K

Promjena standardne entalpije - promjena u entalpiji za proces u kojem su početne i konačne tvari u standardnom stanju, ΔH^\ominus

Promjena entalpije za povratni proces: $\Delta H^\ominus(A \rightarrow B) = -\Delta H^\ominus(B \rightarrow A)$

Standardna entalpija reakcije: $\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{produkti}} \nu H_m^\ominus - \sum_{\text{reaktanti}} \nu H_m^\ominus$

Standardna entalpija stvaranja: $\Delta_f H^\ominus$ - standardna entalpija reakcije stvaranja spojeva iz njihovih elemenata koji su u referentnom stanju (najstabilnije stanje elementa pri specifičnoj temperaturi, 298 K, i 1 bar)

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{produkti}} \nu \Delta_f H_m^\ominus - \sum_{\text{reaktanti}} \nu \Delta_f H_m^\ominus$$

Kirchoffov zakon: $\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\ominus dT$

2. ZAKON TERMODINAMIKE

Entropija izoliranog sustava raste u smjeru spontane promjene: $\Delta S_{\text{ukupno}} > 0!$

Termodinamička definicija entropije: $dS = dq_{\text{rev}} / T$

Promjena entropije u okolini: $\Delta S_{\text{okolina}} = q_{\text{okolina}} / T_{\text{okolina}}$

Promjena entropije za adijabatski proces: $\Delta S_{\text{okolina}} = 0$

Carnotov kružni proces-sastoji se od izmjeničnih izotermnih i adijabatskih reverzibilnih ekspanzija i kompresija:

Učinkovitost toplinskog stroja: obavljeni rad podijeljen s apsorbiranom toplinom

$$\varepsilon = \eta = |w| / q_{\text{topli spremnik}}$$

Carnotova učinkovitost (efikasnost): $\varepsilon = 1 - (T_t / T_h)$

Dokaz da je entropija funkcija stanja: $\oint (1/T) dq_{\text{rev}} = 0$

Entropija faznog prijelaza pri temperaturi prijelaza: $\Delta_{\text{fp}} S = \Delta_{\text{fp}} H / T_{\text{fp}}$

Trouton-ovo pravilo: standardna entropija isparavanja većine normalnih tekućina iznosi oko 85 J mol⁻¹ K⁻¹!

Entropija izotermne ekspanzije idealnog plina: $\Delta S = n R \ln (V_{\text{kon}} / V_{\text{poč}})$

Promjena entropije s temperaturom: $S(T_{\text{kon}}) = S(T_{\text{poč}}) + \int_{T_{\text{poč}}}^{T_{\text{kon}}} (C_p / T) dT$

Nernstov teorem topline: Promjena entropije idealnih tvari popraćena bilo fizikalnom bilo kemijskom promjenom približava se nuli kada se temperatura približava nuli: $\Delta S \rightarrow 0$ kada $T \rightarrow 0!$

3. ZAKON TERMODINAMIKE

Entropija svih idealnih kristaliničnih tvari jednaka je nuli pri $T = 0$ K! $S(0 \text{ K}) = 0!$

Standardna entropija reakcije: $\Delta_r S^\ominus = \sum_{\text{produkti}} \nu S_m^\ominus - \sum_{\text{reaktanti}} \nu S_m^\ominus$

Izraz za računanje entropije tvari koja se tali pri T_t i vrije pri T_v :

$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_t} \frac{C_p(s)}{T} dT + \frac{\Delta_t H}{T_t} + \int_{T_t}^{T_v} \frac{C_p(l)}{T} dT + \frac{\Delta_{isp} H}{T_v} + \int_{T_v}^T \frac{C_p(g)}{T} dT$$

Izraz za računanje entropije pri niskim temperaturama:

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{aT^3}{T} dT$$

Promjena entropije pri izotermnom miješanju: $\Delta_{mix} S(\text{sustav}) = -R \sum n_i \cdot \ln x_i$

za 1 mol otopine: $\Delta_{mix} S(\text{sustav}) = -R \sum x_i \ln x_i$

Kriterij spontanosti izoliranih sustava: $dS_{U,V} \geq 0$

Helmholtzova energija \equiv slobodna unutarnja energija (T i $V = konst$): $A = U - TS$

Računanje entropije: $dS = (dH - Vdp) / T$

a) $p, T = konst$; $dS = dH/T \rightarrow \Delta S = \Delta H/T$

b) $p = konst$; $dS = dH/T = C_p \cdot dT/T \rightarrow \Delta S = C_p \cdot \ln T_2/T_1$

za kem.reakciju: $\rightarrow S_2 - S_1 = \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p d \ln T$

c) $T = konst$; $dS = dH/T - Vdp/T \rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H}{T} - R \ln \frac{p_2}{p_1}$ za idealni plin

GIBBSOVA energija (T i $p = konst$): $G = H - TS$

Kriterij spontanosti zatvorenih sustava: $dG_{p,T} \leq 0$!

Kriterij ravnoteže zatvorenih sustava pri konst T i p : $dG_{p,T} = 0$!

Maksimalan rad: $w = \Delta G$

Standardna Gibbsova energija reakcije:

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus = \sum_{\text{produkti}} \nu G_m^\ominus - \sum_{\text{reaktanti}} \nu G_m^\ominus$$

Standardna Gibbsova energija stvaranja je standardna Gibbsova energija reakcije stvaranja spojeva iz njihovih elemenata u elementarnom stanju:

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_{\text{produkti}} \nu \Delta_f G^\ominus - \sum_{\text{reaktanti}} \nu \Delta_f G^\ominus$$

Kombinacija 1. i 2. zakona

Fundamentalna jednažba: $dU = TdS - pdV$

Svojstva unutarnje energije:

Maxwlove relacije: $(\partial T/\partial V)_S = -(\partial p/\partial S)_V$; $(\partial T/\partial p)_S = (\partial V/\partial S)_p$; $(\partial p/\partial T)_V = (\partial S/\partial V)_T$;

$(\partial V/\partial T)_p = -(\partial S/\partial p)_T$

Svojstva Gibbsove energije:

Opća promjena Gibbsove energije: $dG = Vdp - TdS$

Promjena Gibbsove energije s tlakom: $(\partial G/\partial p)_T = V$

Promjena Gibbsove energije s temperaturom: $(\partial G/\partial T)_V = -S$

Gibbs-Helmholtzova jednažba-promjene Gibbsove energije s temperaturom

$$(\partial(G/T)/\partial T)_p = -H/T^2$$

Varijacije Gibbsove enrgije s tlakom: $T = konst$; $dG = Vdp$; $\int dG = \int Vdp$

za kondenzirane faze: $\Delta G = V \Delta p$ tj. $G_m(p_2) = G_m(p_1) + V_m \Delta p$

za idealni plin: ($V = RT/p$); $\Delta G = RT \ln p_2/p_1$; $G_m(p_2) = G_m(p_1) + nRT \ln p_2/p_1$

realni plin-fugacitet ($f = p\gamma$): $G_m = G_m^\ominus + RT \ln f/p^\ominus$

Koeficijent fugacitivnosti: $\gamma = f/p$; $\ln \gamma_f = \int_0^p \{(z-1)/p\} dp$

SMJESE I FAZNE RAVNOTEŽE

Kemijski potencijal (čiste tvari) je sinonim za molarnu Gibbsovu energiju: $\mu \equiv G_m$
Termodinamički uvjet ravnoteže proizlazi iz 2. zakona termodinamike: jednoznačnost kemijskog potencijala kroz cijeli sustav: $\mu_1 = \mu_2$, tj. $dG=0$!

Ovisnost stabilnosti o uvjetima:

Promjena kemijskog potencijala s temperaturom: $(\partial\mu/\partial T)_p = -S_m$

Promjena kemijskog potencijala s tlakom: $(\partial\mu/\partial p)_T = V_m$

Clapeyronova jednadžba: $dp/dT = \Delta_{fp}S/\Delta_{fp}V$

Fazni prijelaz kruto-tekuće: $dp/dT = \Delta_{talj}H_m / T\Delta_{talj}V_m$

Fazni prijelaz tekuće-plinovito: $dp/dT = \Delta_{isp}H_m / T\Delta_{isp}V_m$

Clausius-Clapeyronova jednadžba: $d \ln p/dT = \Delta_{isp}H_m / RT^2$

Smjese:

Parcijalni molarni volumen: $V_j = (\partial V/\partial n_j)_{p,T,n_i}$

Ukupni volumen smjese: $V = n_A V_A + n_B V_B$

Parcijalna molarna Gibbsova energija i definicija kemijskog potencijala: $\mu_j = (\partial G/\partial n_j)_{p,T,n'}$

Ukupna Gibbsova energija smjese: $G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$

Temeljna jednadžba kemijske termodinamike: $dG = Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$

Gibbs-Duhemova jednadžba: $\sum_j n_j d\mu_j = 0$

Termodinamika miješanja:

Standardni kemijski potencijal idealnog plina jest kemijski potencijal čistog plina pri 1 bar!

Kemijski potencijal idealnog plina: $\mu = \mu^\ominus + RT \ln(p/p^\ominus)$

Gibbsova energija miješanja dva idealna plina: $\Delta_{mix}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$

Entropija miješanja dva idealna plina: $\Delta_{mix}S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$

Kemijski potencijal tekućina:

Raultov zakon: $p_A = x_A p_A^*$

Idealna otopina je otopina u kojoj sve komponente slijede Raoultov zakon kroz područje sastava

Kemijski potencijal komponente idealne otopine: $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$

Henryev zakon: $p_B = K_B x_B$

Idealno razrijeđene otopine: otopljeni tvar slijedi Henryev zakon, a otapalo Raoultov zakon!

Tekuće smjese

Gibbsova energija miješanja dviju tekućina: $\Delta_{mix}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$

Entropija miješanja dviju tekućina: $\Delta_{mix}S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$

Koligativna svojstva- svojstva koja ovise samo o broju prisutnih čestica otopljene tvari!

Povišenje temperature vrelišta: $\Delta T = K_e b$;

ebulioskopska konstanta: $K_e = RT^2 M / \Delta_{isp}H$

Sniženje temperature ledišta: $\Delta T = K_k b$;

Krioskopska konstanta: $K_k = RT^2 M / \Delta_{talj}H$

Osmoza-spontani prolaz otapala u otopinu kroz polupropusnu membranu

Osmotski tlak - tlak koji treba primijeniti na otopinu da se zaustavi protok otapala u otopinu dan preko **van't Hoffove jednadžbe:** $\pi/Pa = c_B RT$

Osmotski virijalni koeficijent, B : $\pi/Pa = c_B RT(1 + B \cdot c_B + \dots)$

Aktivitet otapala: $a_A = p_A/p_A^*$, p_A^* -tlak para čistog otapala

Aktivitet otapala i kemijski potencijal: $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A$

Rauoltov zakon na bazi aktiviteta i aktivitetnog koeficijenta: $\gamma = a/x$

Aktivitet otopljene tvari:

Kemijski potencijal otopljene tvari u idealno razrijeđenoj otopini: $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B$

Kemijski potencijal otopljene tvari s obzirom na molalitet: $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln b_B$

KEMIJSKA RAVNOTEŽA

Kemijska reakcija: $A \rightleftharpoons B$

Doseg reakcije (ξ)-veličina koja ima dimenziju količine tvari i izražava se u molima: kada se doseg reakcije promijeni za konačni iznos $\Delta\xi$, količina tvari A promijeni se iz $n_{A,0}$ u $n_{A,0} - \Delta\xi$ (diferencijalni oblik: $dn_i = \nu_i \cdot d\xi$)

Gibbsova energija reakcije: $\Delta_r G = (\partial G / \partial \xi)_{p,T}$ (iako Δ_r obično označava razliku vrijednosti, konačno – početno stanje, ovdje označava derivaciju G po ξ)

Parcijalna promjena Gibbsove energije pri konstantnom tlaku i temperaturi jest **kemijski**

potencijal: $\Delta_r G = (\partial G / \partial \xi)_{p,T} = \mu_B - \mu_A$

Kemijski potencijal: $\mu = \mu^\ominus + RT \ln (a/a^\ominus)$

Uvjet ravnoteže: $\Delta_r G = 0!$

Opća bilanca reakcije: $0 = \sum_J \nu_J J$

Reakcijski kvocijent:
$$Q = \prod_J \left(\frac{a_J}{a_J^\ominus} \right)^{\nu_J}$$

Opći izraz za ukupnu promjenu Gibbsove energije: $\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$

$\Delta_r G^\ominus$ - standardna Gibbsova energija

Konstanta kemijske ravnoteže: $\Delta_r G^\ominus = - RT \ln K_a$

$\Delta_r G^\ominus = \sum \nu \Delta_f G^\ominus(\text{produkt}) - \sum \nu \Delta_f G^\ominus(\text{reaktant}) = \sum_J \nu_J \Delta_f G^\ominus(J)$

Termodin. konstanta kemijske ravnoteže izražena preko aktiviteta: $K = \left(\prod_J (a_J / a_J^\ominus)^{\nu_J} \right)_{\text{ravnl.}}$

Le Chatelierov i Braun princip- princip akcije i reakcije: poremećaj ravnoteže uslijed vanjskog utjecaja (akcije) izaziva proces (reakciju) koji teži da poništi djelovanje tog utjecaja!

Ovisnost konstante kemijske ravnoteže o temperaturi (van't Hoffova reakcijska izobara):

$$d \ln K / dT = \Delta_r H^\ominus / RT \quad \text{ili} \quad d \ln K / d(1/T) = - \Delta_r H^\ominus / R$$

Izračun K pri T_2 s obzirom na poznatu K pri T_1 $\ln K(T_2) = \ln K(T_1) - (\Delta_r H^\ominus / RT)$

Egzotermnim reakcijama pogoduju niže temperature, a endotermnim reakcijama više temperature!

Ovisnost konstante kemijske ravnoteže o tlaku: $d \ln K / dp = - \Delta V / RT$

POVRŠINSKA NAPETOST

Površinska napetost, σ - kontraktivna sila koja djelovanjem na molekule u površinskom sloju nastoji smanjiti površinu kapljevine za jedinični iznos, odnosno to je rad koji je potrebno izvršiti da bi se površina smanjila za jedinični iznos: $\sigma/\text{N m}^{-1} = W/A = (F \cdot l)/A$

Veza između u unutrašnjosti kapljice i površinske napetosti: $\Delta p = 2\sigma/r$

Površinska napetost u kapilari (kapilarna elevacija, kapilarna depresija): $\sigma = \frac{1}{2} r \rho g h$

Površinska napetost -metoda težine kapi: $2r\pi\sigma \cos \Theta = mg \equiv V\rho g \equiv r^2\pi h\rho g$

Površinska napetost -metoda stalagmometra $\sigma_1 = \sigma_2 \cdot \frac{\rho_1 \cdot b_2}{\rho_2 \cdot b_1}$

Površinska napetost -metoda pomičnog okvira $F = 2 \cdot l \cdot \sigma$

Kontaktni kut $\cos \Theta = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lg}}$

Rad adhezije kapljevine prema krutini: $W_{ad} = \sigma_{sg} + \sigma_{lg} - \sigma_{sl}$

Ovisnost površinske napetosti o temperaturi:

EÖTVÖS: $\sigma = -\frac{2,12}{V^{2/3}}(T - T_k)$

RAMSAY-SHIELDS $\sigma \cdot V_m^{2/3} = k \cdot (T_k - T - 6)$

KATAYAMA $\sigma \cdot \left(\frac{M}{\rho_L - \rho_V}\right)^{2/3} = k' \cdot (T_k - T)$ $V_m^{2/3} \equiv A_m$ $(\text{m}^3)^{2/3} = \text{m}^2$

Promjena Gibbsove energije za čiste tvari: $dG_m = Vdp - SdT + \sigma dA$

Za smjese tvari: $d\bar{G}_{m,i} = \bar{V}_i dp - \bar{S}_i dT + RT d \ln a_i + \frac{\partial \sigma}{\partial n_i} dA$

Gibbsova adsorpcijska izoterma: $\Gamma_i \equiv \frac{dn_i}{dA} = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln a_i}$

Površinski tlak- razlika između površinske napetosti čistog otapala i otopine $p_A = \sigma_0 - \sigma$

Idealni površinski film: $p_A \cdot A_m = RT$

Realni površinski film: $\left(p_m + \frac{\alpha}{A_m^2}\right) \cdot (A_m - \beta) = RT$

ADSORPCIJA

Freundlichova adsorpcijska izoterma: $V = \alpha \cdot p^{1/n}$, α -konstanta koja govori o kapacitetu adsorpcije, $1/n$ -konstanta koja govori o intenzitetu adsorpcije

- Za kapljevine $a \equiv \frac{c_0 - c}{m} = \alpha \cdot c^{1/n}$

Langmuirova adsorpcijska izoterma:

$$\Theta = \frac{k_a p}{k_a p + k_d} = \frac{bp}{bp + 1} \quad b = \frac{k_a}{k_d} \quad V = V_{maks} \cdot \Theta = V_{maks} \cdot \frac{bp}{bp + 1} \rightarrow \frac{p}{V} = \frac{1}{V_m \cdot b} + \frac{1}{V_m} \cdot p$$

ili $v = \frac{k_a p}{1 + k_d p}$ $\frac{1}{v} = \frac{k_d}{k_a} + \frac{1}{k_a} \cdot \frac{1}{p}$

Brunauer, Emmett, Teller: B.E.T. adsorpcijska izoterma:

$$V = V_m \cdot \frac{cp}{(p_0 - p) \left[1 + \frac{p}{p_0} (c - 1) \right]}$$

$$\frac{p}{(p_0 - p)V} = \frac{1}{cV_m} + \frac{c - 1}{c \cdot V_m} \cdot \frac{p}{p_0}$$

Entalpija adsorpcije: $\left(\frac{d \ln p}{d(1/T)} \right)_{\theta_{kon.}} = \frac{\Delta H_{ads}}{R}$

Adsorpcijski potencijal: $\varepsilon = RT \ln \frac{p_0}{p}$

Dubinjinova jednadžba: $V = V_0 \cdot e^{-k\varepsilon^2}$

$$\log n_a = \log \frac{V_0}{V_m} - \frac{k}{2,303} (RT \log \frac{p_0}{p})^2$$

IONSKE RAVNOTEŽE-AKTIVITET IONA

Konstanta produkta topljivosti: $K_{PT} = a(K^+) \cdot a(A^-)$

Aktivitet iona, a u otopini. $\mu = \mu^\ominus + RT \ln a$ $a = (a/a^\ominus)$

Aktivitetni koeficijent, γ : $a = \gamma \cdot b$ $b = b/b^\ominus$

Kemijski potencijal iona: $\mu = \mu^\ominus + RT \ln b + RT \ln \gamma = \mu^{ideal} + RT \ln \gamma$

Srednji aktivitetni koeficijent za 1,1 elektrolit: $\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \cdot \gamma_-)^{1/2}$, odnosno općenito: $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \cdot \gamma_-^q)^{1/(p+q)}$

Ionska jakost: $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 (b/b_i^\ominus)$

Debye-Hückelov granični zakon: $\ln \gamma_{\pm} = -A |z_+ \cdot z_-| \sqrt{I}$, $A = 1,172$

Debye-Hückelov prošireni zakon: $\ln \gamma_{\pm} = \frac{-A |z_+ \cdot z_-| \sqrt{I}}{1 + B \sqrt{I}}$, B -bezdimenz. konstanta, mjera najveće približenosti iona

PROVODNOST ELEKTROLITA

Farradayev zakon: $Q = F \cdot n$ količina električnog naboja, Q izravno je proporcionalna Farradayevoj konstanti, F ($F = 96\,500 \text{ C mol}^{-1}$) i broju molova pretvorenih tvari.

Ohmov zakon: $I = \frac{U}{R}$

Veza otpora i kapaciteta konduktometrijske ćelije $R = \rho \cdot \frac{l}{A} = \rho \cdot C$

Električna provodnost: $\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{C}{R}$ jedinica $\text{S cm}^{-1} = 1 / (\Omega \cdot \text{cm})$, $\text{S} = \Omega^{-1}$

Množinska provodnost: $\lambda = \frac{\kappa}{c}$ SI jedinica $\frac{\text{S} \cdot \text{m}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}} = \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

I. KOHLRAUSCH-ov zakon: $\lambda = \lambda_0 - b\sqrt{c}$

J. van't Hoff $\pi = i \cdot R \cdot T \cdot c_B$

Arrhenius- stupanj disocijacije: $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}$

II. KOHLRAUSCH-ov zakon: $\lambda(0, KA) = \lambda(0, K^+) + \lambda(0, A^-)$

Ionska pokretljivost: $u_i = \frac{\lambda_{0,i}}{F}$ jedinica $\frac{[\text{Sm}^2 \text{mol}^{-1}]}{[\text{Cmol}^{-1}]} = \frac{\text{m}^2}{\Omega \text{As}} = \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}} = \frac{\frac{\text{m}}{\text{s}}}{\frac{\text{V}}{\text{m}}} \rightarrow \text{brzina}$
 $\frac{\text{V}}{\text{m}} \rightarrow \text{jedin.el. polje}$

Konstanta disocijacije elektrolita: $K = \frac{(a_{C^+})_r \cdot (a_{A^-})_r}{(a_{CA})_r}$, $(a = a/a^\ominus)$. $K_{dis} = \frac{m\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma_{CA}}$

Ostwaldov zakon razrjeđenja: $K_{dis} = \frac{m(\frac{\lambda}{\lambda_0})^2}{1 - \frac{\lambda}{\lambda_0}} = \frac{m \cdot \lambda^2}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)}$ $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{1}{K_{dis} \lambda_0^2} \cdot m\lambda$

Ionski produkt vode: $K_w = \left(\frac{a_{H_3O^+}}{m_{H_3O^+}}\right)_r \cdot \left(\frac{a_{OH^-}}{m_{OH^-}}\right)_r$

pH otopine: $pH = -\log\left(\frac{a_{H_3O^+}}{m_{H_3O^+}}\right)$

Konstanta disocijacije kiseline: $K_a = (a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}) / a_{HA}$ $pK_a = -\log K_a$

Konstanta disocijacije baze: $K_b = (a_{HB^+} \cdot a_{OH^-}) / a_B$

Veza K_a i K_b : $K_a \cdot K_b = K_w$

$pH + pOH = pK_w$

pH otopine slabe kiseline: $pH = 1/2 pK_a - 1/2 \log c(\text{HA})$

pH otopine slabe baze: $pH = pK_w - 1/2 pK_b + 1/2 \log c(\text{B})$

PRIJENOSNI BROJ

Ionska pokretljivost: $u_i = \frac{\lambda_{0,i}}{F}$ SI jedinica $\frac{[\text{Sm}^2 \text{mol}^{-1}]}{[\text{Cmol}^{-1}]} = \frac{\text{m}^2}{\Omega \text{As}} = \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}} = \frac{\frac{\text{m}}{\text{s}}}{\frac{\text{V}}{\text{m}}} \rightarrow \text{brzina}$
 $\frac{\text{V}}{\text{m}} \rightarrow \text{jedin.el. polje}$

Brzina iona: $v = u \cdot E$

Prijenosni broj: $u_+ = \frac{\lambda_0}{F} \cdot t_+$ $t_+ = u_+ / (u_+ + u_-)$

Metoda pomične granice: $t_+ = \frac{z_+ c V F}{I t}$

Metoda Hittorfa: smanjenje broja molova u katodnom prostoru proporcionalno je količini struje i prijenosnom broju aniona: $\Delta n = Q \cdot t$.

ELEKTRODNE RAVNOTEŽE

-Termodinamički izraz elektrodnog potencijala: $E_{Me^{z+}/Me} = E^{\ominus}_{Me^{z+}/Me} + \frac{RT}{z_i \cdot F} \ln a'_i$

Elektromotorna sila galvanskog članka jednaka je maksimalnoj razlici potencijala između desne (katode) i lijeve (anode) elektrode kada kroz članak ne teče struja:

$$\Delta E = (\Delta V)_{i=0}; \Delta E/V = E_K - E_A$$

Veza između standardne promjene Gibbsove energije i elektromotorne sile:

$$\Delta_r G^{\ominus} = -z_i \cdot F \cdot \Delta E^{\ominus}$$

Nernstova jednadžba: $\Delta E = \Delta E^{\ominus} - \frac{RT}{z \cdot F} \ln Q$ ($Q = a_L / a_D$)

Članak u ravnoteži: ravnotežni kvocijent postaje $Q = K$, gdje je K ravnotežna konstanta reakcije u članku:

$$\ln K = \frac{z F \Delta E^{\ominus}}{RT}$$

Temperaturni koeficijent standardne EMF galvanskog članka: $\frac{d(\Delta E^{\ominus})}{dT} = \frac{\Delta_r S^{\ominus}}{z F}$

$$\Delta_r S^{\ominus} = - \left(\frac{\partial \Delta_r G^{\ominus}}{\partial T} \right)_p = z_i \cdot F \left[\frac{d(\Delta E^{\ominus})}{dT} \right]_p$$

Standardna entalpija reakcije u galvanskom članku:

$$\Delta_r H^{\ominus} = \Delta_r G^{\ominus} + T \cdot \Delta_r S^{\ominus} = -z_i \cdot F \cdot \Delta E^{\ominus} + T \cdot z_i \cdot F \left[\frac{d(\Delta E^{\ominus})}{dT} \right]_p$$

Mjerenje pH i pK_a: $pH = pH(S) - F \Delta E / RT \ln 10$ S –otopina standardnog pH

Vodikova elektroda pri 25 °C: $E(H^+/H_2) = -59,16 \text{ mV pH}$

VISKOZNOST

η -dinamička viskoznost (jedinica 1 Poaz, P=Pa s); ν -kinematička viskoznost (jedinica Stokes, 1 St= m² s⁻¹)

Tekućine:

Poiseuilleov zakon: $\frac{dV}{dt} = \frac{(p_1^2 - p_2^2) \pi r^4}{16 l \eta p_0}$ V-volumen, p_1, p_2 -tlakovina krajevima cijevi, l-

duljina cijevi, p_0 -tlak pri kojem se mjeri volumen fluida, r -radijus cijevi

$$\eta = \frac{\pi \cdot p \cdot r^4 \cdot t}{8 \cdot l \cdot V}$$

Za praktično mjerenje viskoznosti u kapilarnim viskozimetrima:

$$\eta_2 = \eta_1 \frac{\rho_2 t_2}{\rho_1 t_1}$$

Stockesov zakon: $\eta = \frac{2r^2(\rho - \rho_m)g}{9v}$ ρ -gustoća kuglice, ρ_m -gustoća fluida, v -brzina padanja

kuglice, r -polumjer cijevi, g -akceleracija sile teže

Cijevni viskozimetar $\eta = K(\rho - \rho_m)t$, K -konstanta kuglice

Empirička relacija: $\log \eta = A/T + B$

Viskoznost plinova :

$$\eta = \frac{1}{3} w l \rho$$

w -srednja aritmetička brzina molekula $w = 0,921 \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

l -srednji slobodni put $l = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \sigma^2 n^x}$

$n^x = n N_A$, σ -promjer molekule plina

DIFUZIJA

1. Fickov zakon- difuzijski fluks je proporcionalan koncentracijskom gradijentu

$$J_i = \frac{dn_i}{dt} = -D_i A \frac{dc}{dt} \quad D\text{-konstanta difuzije; } A\text{-površina}$$

2. Fickov zakon- govori o promjeni koncentraciji tijekom difuzije: $\frac{\partial c_i}{\partial t} = -D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}$

Einstein-Smoluchovski relacija: $D = d^2 / 2\tau$, (d -duljina skoka, τ - vrijeme trjanja skoka)

Nernst-Einstein jednadžba: $D = \frac{kT}{f} = \frac{kT}{6\pi\eta r}$

Einsteinova jednadžba- povezuje difuzijski koeficijent s ionskom pokretljivošću:

$$D = \frac{ukT}{ez}$$

Nernst-Einstein jednadžba - povezuje difuzijski koeficijent smolarnim vodljivošću:

$$\lambda = \left(\frac{z^2 F^2}{RT} \right) RT$$

Grahamov zakon: efuzija plina kroz poroznu stijenku

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}$$

$$\frac{t_1}{t_2} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} = \sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}}$$

KEMIJSKA KINETIKA

Brzina reakcije \equiv reakcijski fluks:

$$J_i = \frac{d\xi}{dt} = \frac{dn_i}{v_i dt}$$

$$J_i = -\frac{dn_A}{v_A dt} \equiv -\frac{dn_B}{v_B dt} \equiv +\frac{dn_C}{v_C dt} \equiv +\frac{dn_D}{v_D dt}$$

Red
reakcije

Diferencijalni oblik
jednadžbe

Integralni oblik
jednadžbe

0.

$$\frac{dx}{dt} = k$$

$$k = \frac{x}{t}$$

$$t_{1/2} = \frac{a}{2k}$$

1/2 .

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{1/2}$$

$$k = \frac{2}{t} \left[a^{1/2} - (a-x)^{1/2} \right]$$

1.

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

(A → reakcijski produkti)

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

3/2.

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{3/2}$$

$$k = \frac{2}{t} \left[\frac{1}{(a-x)^{1/2}} - \frac{1}{a^{1/2}} \right]$$

2.

a) $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} \text{ (simetrične)}$$

(2A → reakcijski produkti)

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka}$$

b) $\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$

$$k = \frac{1}{t(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} \text{ (asimetr.)}$$

(A + B → reakcijski produkti)

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

$$k = \frac{1}{t(b-2a)} \ln \frac{a(b-2x)}{b(a-x)}$$

(A+2B→ reakcijski produkti)

Red reakcije: R.R.= $n_1+n_2+n_3$ - suma eksponenata nad koncentracijom

Arrheniusova jednadžba: $k = A \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$

A -ukupni broj sudara

$e^{-E_a/RT}$ - Boltzmannov eksponencijalni član- faktor uspješnosti sudara

Izračunavanje konstante brzine reakcije pri nekoj drugoj temperaturi:

$$\ln \frac{k_{2,T_2}}{k_{1,T_1}} = \frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$