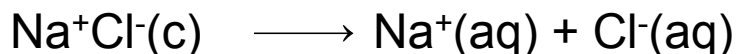


## Spontanost otapanja



Otapanje kuhinjske soli je endoterman proces ( $\Delta H = +4.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), a odvija se spontano!?

Spontanost nekog zbivanja određuje Gibbsova slobodna energija,  $G$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{pri } T = \text{konst.}$$

Kod svih spontanih procesa smanjuje se slobodna Gibbsova energija sustava,  $\Delta G < 0$

$\Delta S$  - promjena entropije sustava

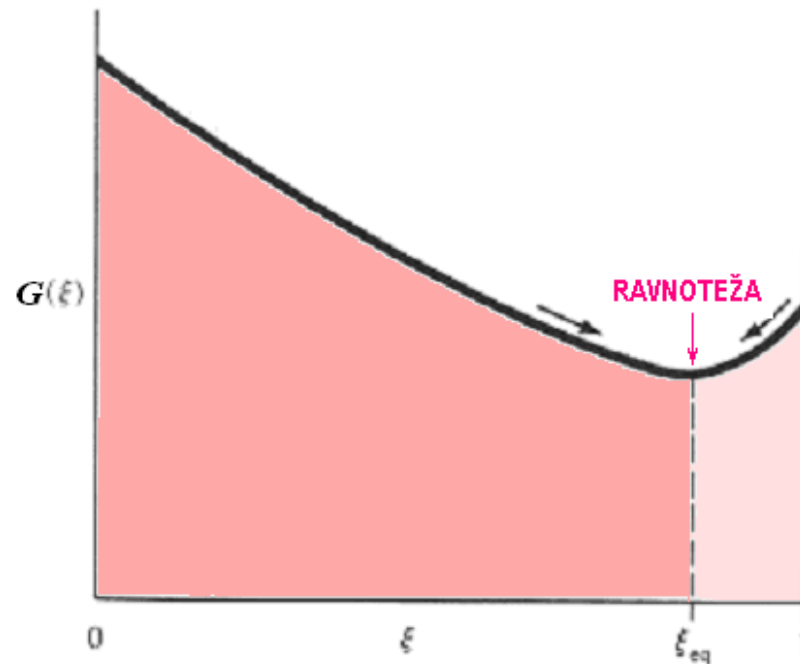
Entropiju je najlakše definirati kao mjeru *nereda*.

$\Delta S > 0$  promjena od čiste tvari do otopine predstavlja povećanje nereda

$\Delta S < 0$  promjena od čiste tvari do otopine predstavlja smanjenje nereda

**Prirodni procesi pokazuju težnju za što većim neredom i što manjom energijom**

- Ako je vrijednost reakcijske slobodne energije negativna ( $\Delta_r G < 0$ , reakcija se odvija spontano s lijeva na desno), reakcija je *egzergona*.
- Ako je vrijednost reakcijske slobodne energije pozitivna ( $\Delta_r G > 0$ , reakcija se odvija spontano s desna na lijevo), reakcija je *endergona*.
- Kada je reakcija (tj. termodinamički sustav) u ravnoteži, Gibbsova energija mu se ne mijenja ( $\Delta_r G = 0$ ).



## 15. predavanje:

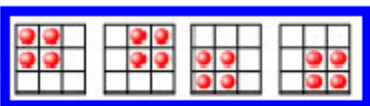
Entropija ima statističko značenje!

Veći broj stanja – veća vjerojatnost postojanja sustava!

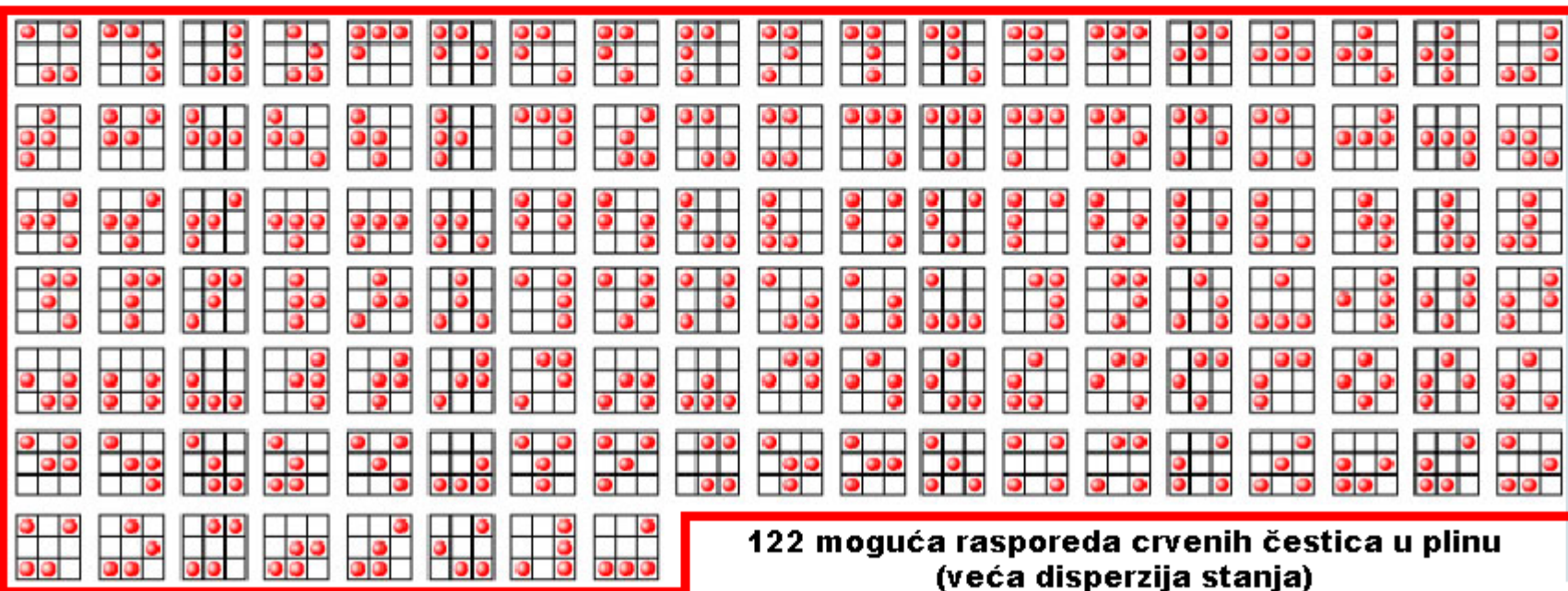
Veći broj stanja – veći nered tj. entropija!



jediničan volumen



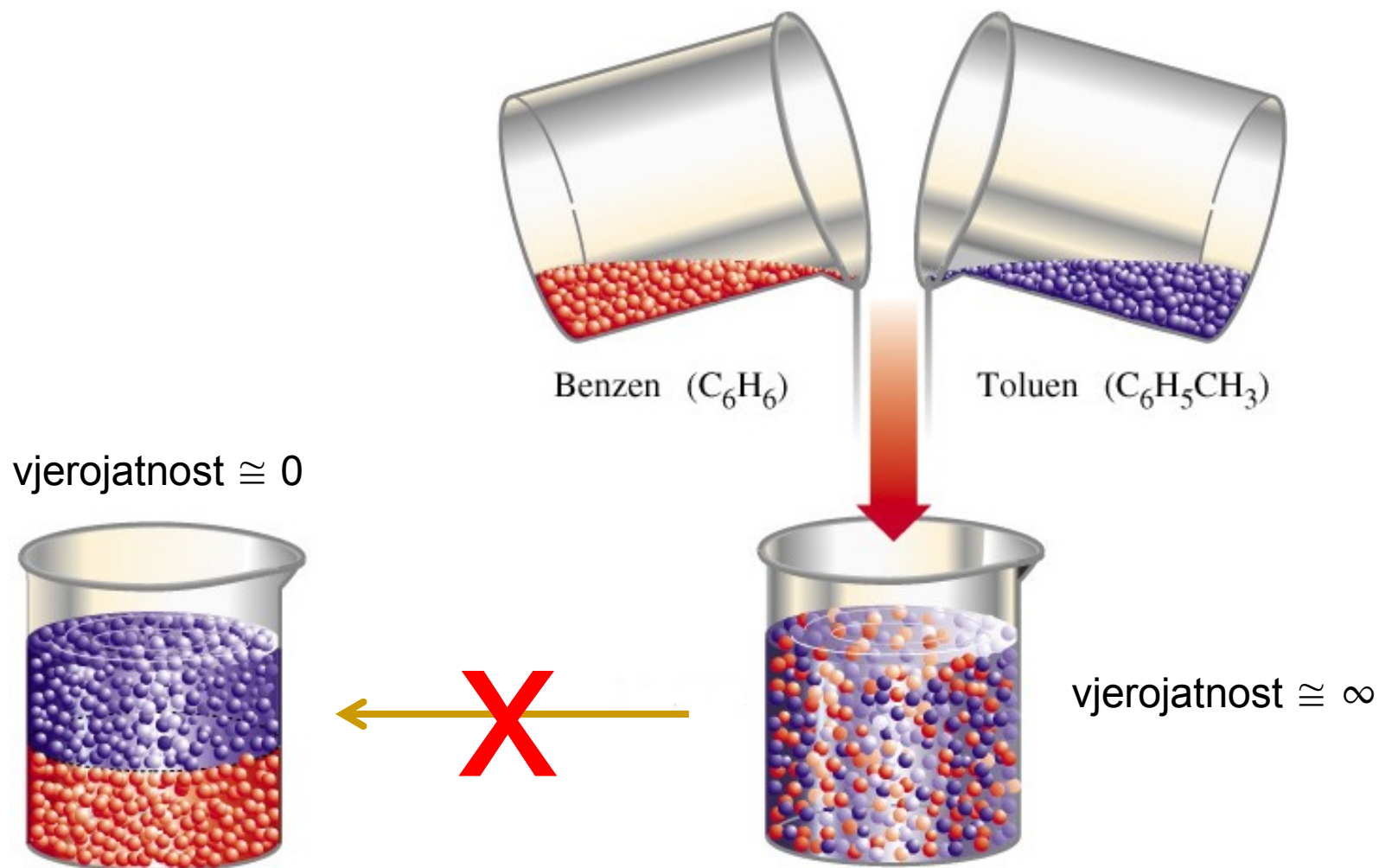
4 moguća rasporeda crvenih čestica u krutini (manja disperzija stanja)



122 moguća rasporeda crvenih čestica u plinu  
(veća disperzija stanja)

Na temelju promjene entropije, kruta faza će *spontano* prelaziti u plinovitu fazu.

15. predavanje:

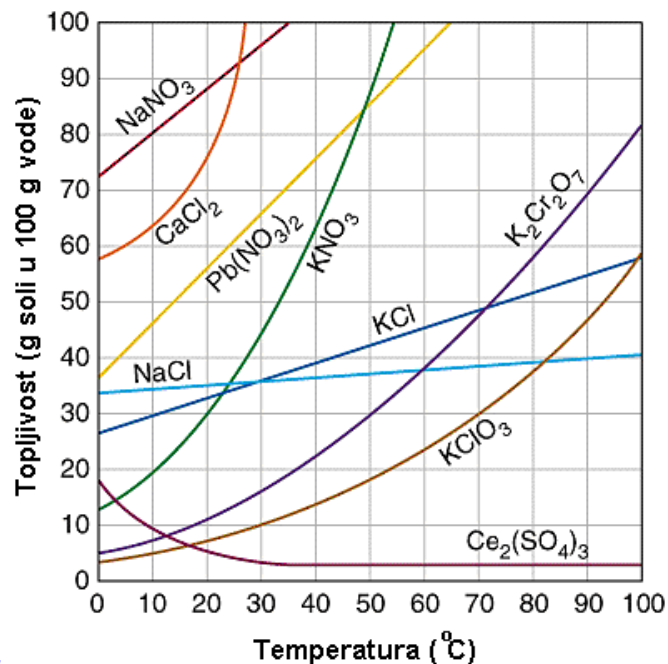


## Utjecaj temperature na topljivost

$$\Delta = \Delta + \Delta$$

Endotermno otapanje – topljivost raste s porastom temperature

Egzotermno otapanje – topljivost pada s porastom temperature



### Le Chatelierovo načelo

Promijene li se vanjski uvjeti sustava koji se nalazi u ravnoteži tada se ravnoteža pomiče u smjeru ponovnog ustrojavljanja prvobitnih uvjeta

## 15. predavanje: *Otopine plinova u tekućinama*

➤ **Priroda plina** – plinovi koji ne reagiraju s otapalom slabo se otapaju

Npr.  $O_2, N_2, H_2, CO$  -slabo topljivi u vodi

$HCl, CO_2, SO_2$  – dobro topljivi u vodi

➤ **Temperatura** – topljivost plina pada s porastom temperature otapala

➤ **Tlak** - Količina plina koja se otapa u određenoj količini tekućine pri stalnoj temperaturi je izravno razmjerna parcijalnom tlaku plina iznad otopine (**Henryjev zakon**)

$$P = k c \quad \Rightarrow \quad c = P/k$$

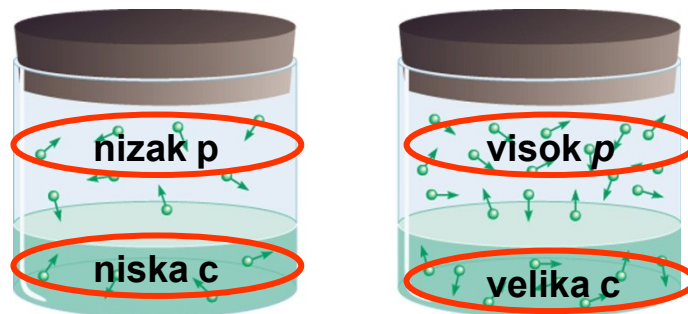
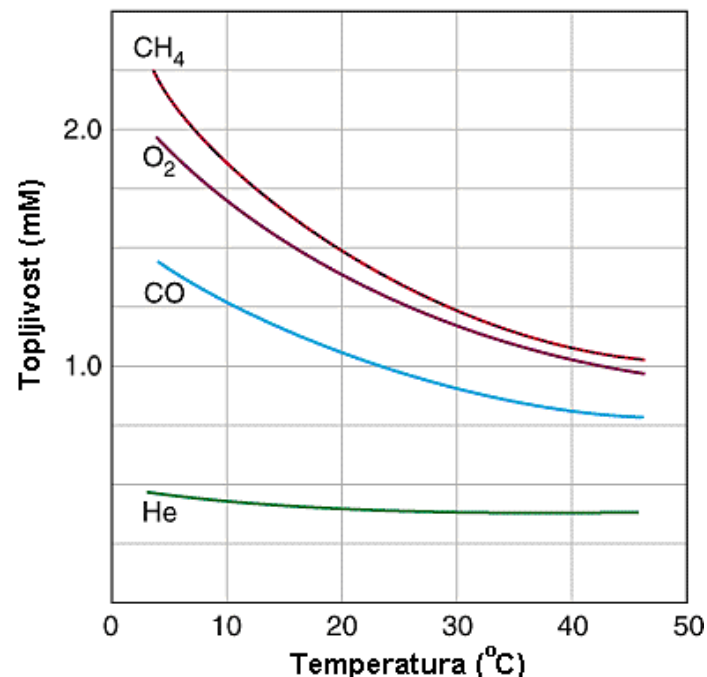
Konstanta  $k$  ovisi o otopljenom i otapalu.

Npr. u vodi na 298 K:

za  $CO_2(g)$   $k = 29.41$  L atm/mol,

za  $O_2(g)$   $k = 769.2$  L atm/mol,

za  $N_2(g)$   $k = 1639.34$  L atm/mol).

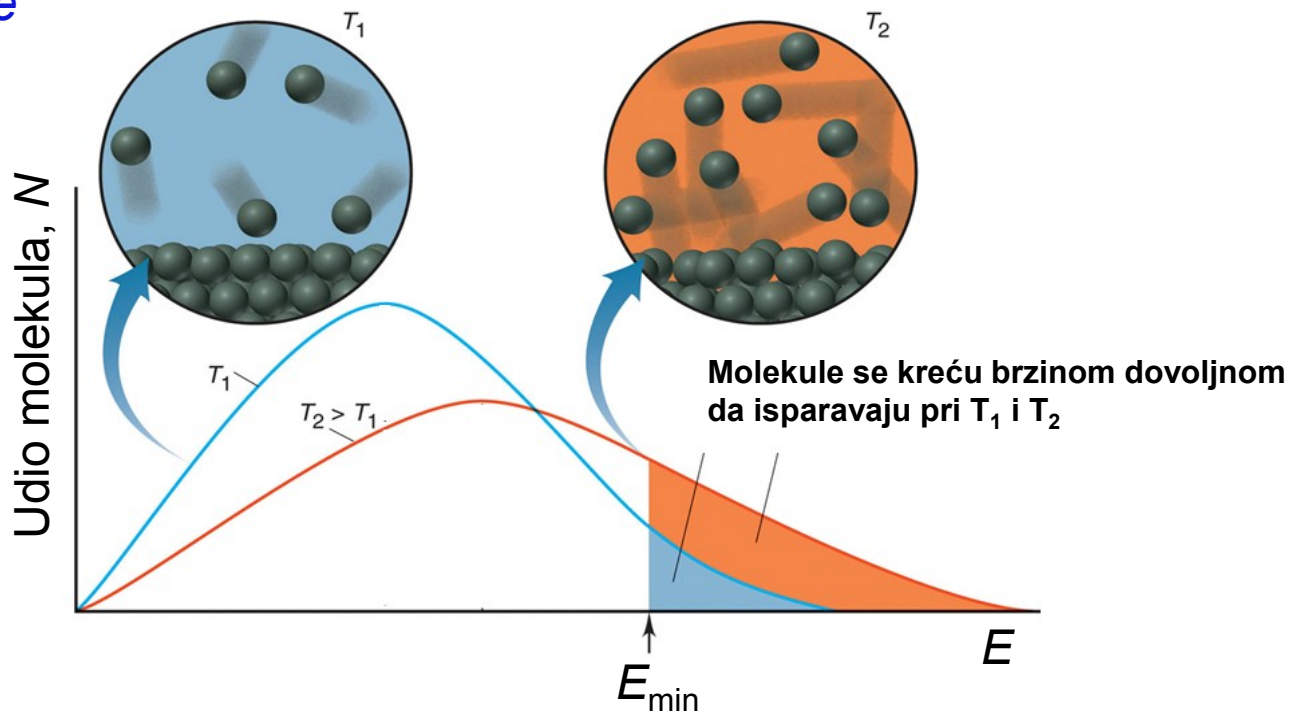


## Otopine (smjese) tekućina u tekućinama

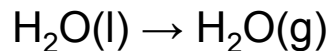
Sastojci pokazuju relativno *visok tlak para*, odnosno takve tvari su *hlapljive*.

Prijelaz tekućine u pare: *isparavanjem* (hlapljenjem) i *vrenjem*

### Isparavanje



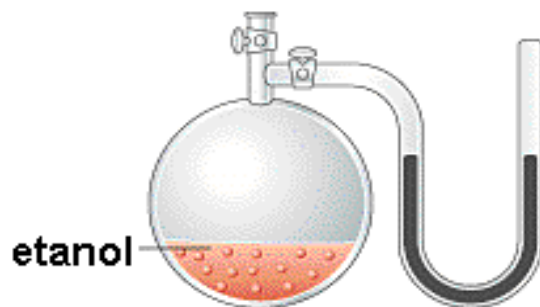
Molarna entalpija isparavanja,  $\Delta H_v$  - ukupna količina topline neophodna za isparavanje 1 mola tekućine pri određenoj temperaturi



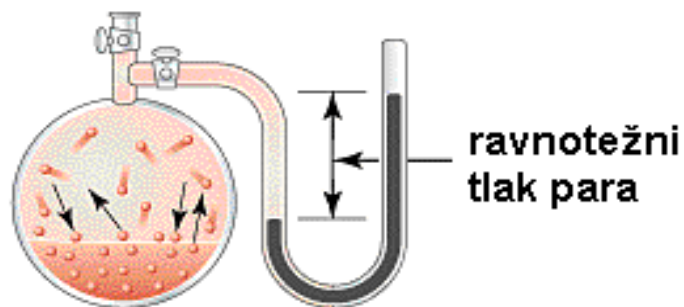
$$\Delta H_v (25^\circ\text{C}) = 43,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$



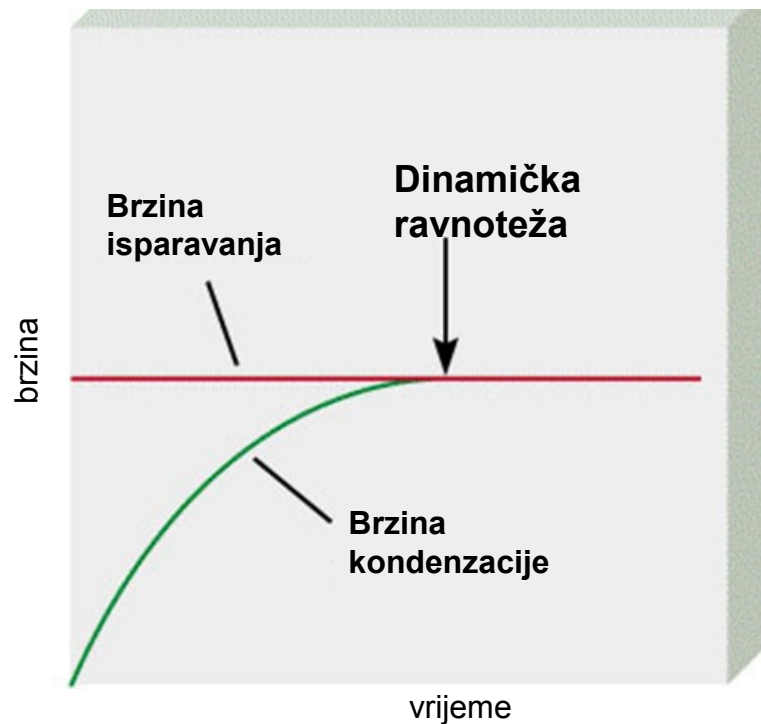
## Tlak pare



(a)



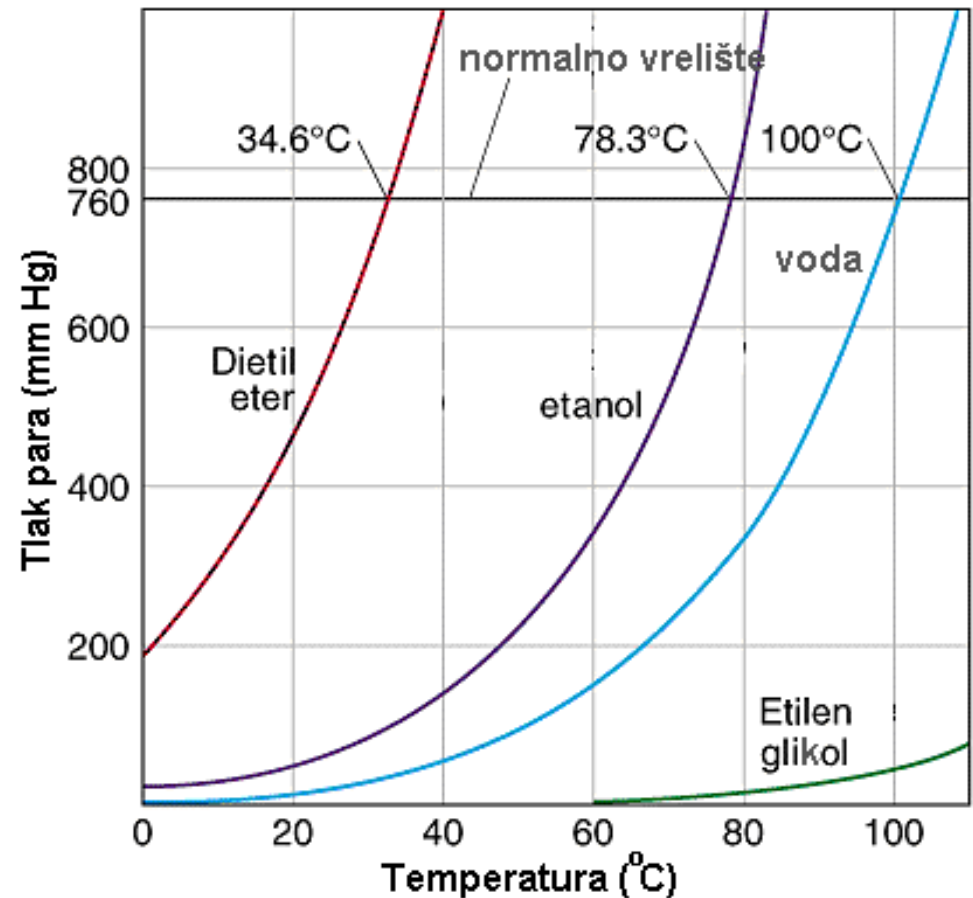
(b)



**Ravnotežni tlak pare** – tlak pare u ravnoteži s tekućinom pri određenoj temperaturi (**tlak zasićenih para**).

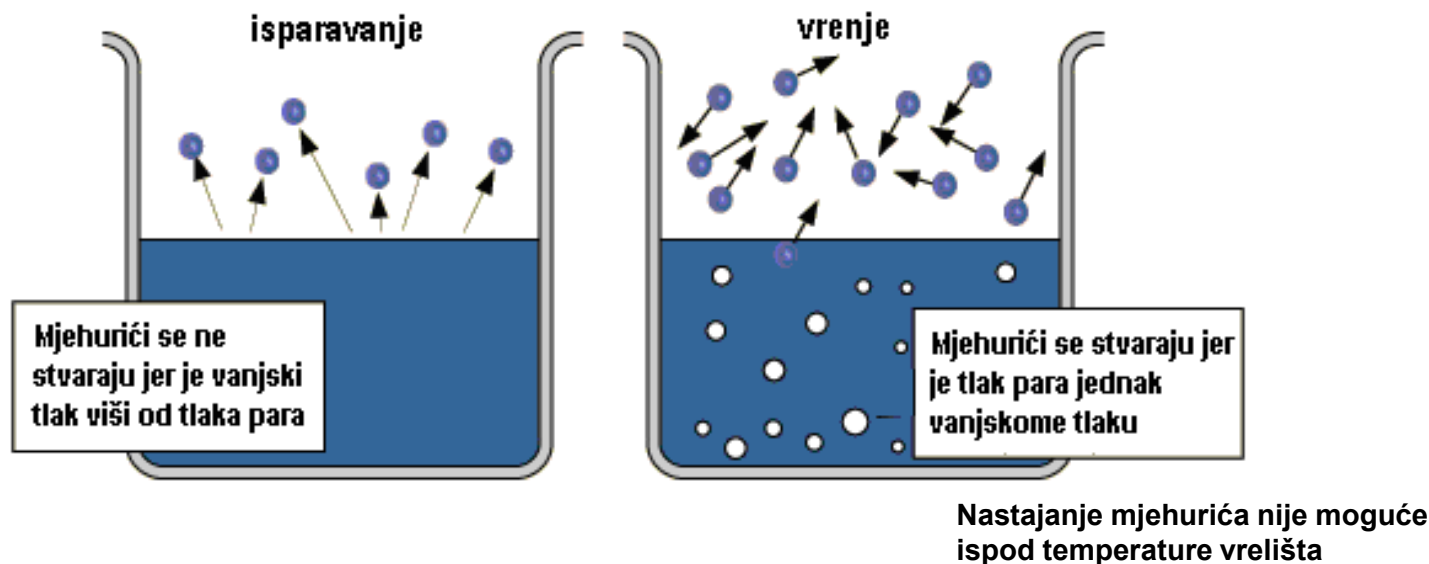


- raste s porastom temperature
- obrnuto razmjeran jakosti međumolekulnih sila



Ovisnost tlaka para etilen glikola, vode, etanola i dietilnog etera o temperaturi.

## 15. predavanje:



Temperatura pri kojoj neka tekućina vrije ostaje stalna tako dugo dok sva tekućina ne ispari

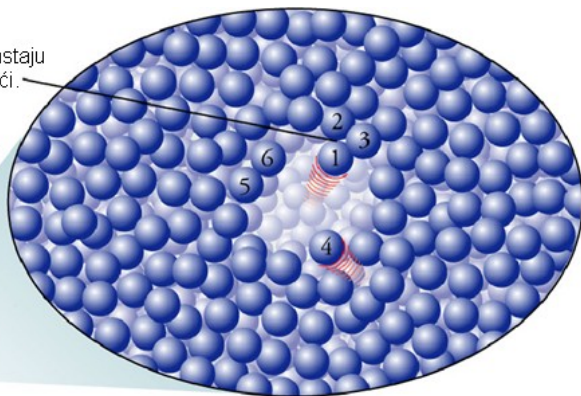
Temperatura pri kojoj je tlak zasićenih para tekućine jednak vanjskom, atmosferskom tlaku iznad tekućine zovemo **vrelište** tekućine.

Pri 1 atm = 101325 Pa, **normalno** vrelište, (100 °C)

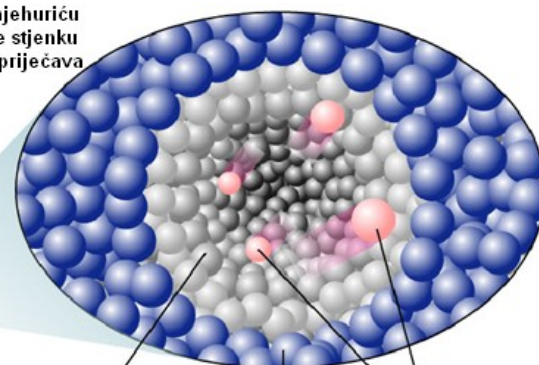
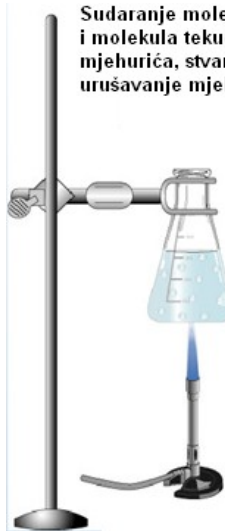
Pri 1 bar = 100000 Pa, **standardno** vrelište.

Stalnost temperature vrenja čini vrelište pogodnim za *baždarenje* termometara i definiranje temperaturnih ljestvica.

Sudaranjem molekula nastaju  
sićušni prostori - mjehurići.



Sudaranje molekula pare u mjehuriću  
i molekula tekućine koje tvore stjenku  
mjehurića, stvaraju tlak koji sprječava  
urušavanje mjehurića.



molekule koje  
tvore stjenku  
mjehurića

molekule izvan  
mjehurića

molekule pare unutar  
mjehurića koje se  
sudataju s  
molekulama u stjeni

$$P_{\text{para}} < P_{\text{ext}}$$



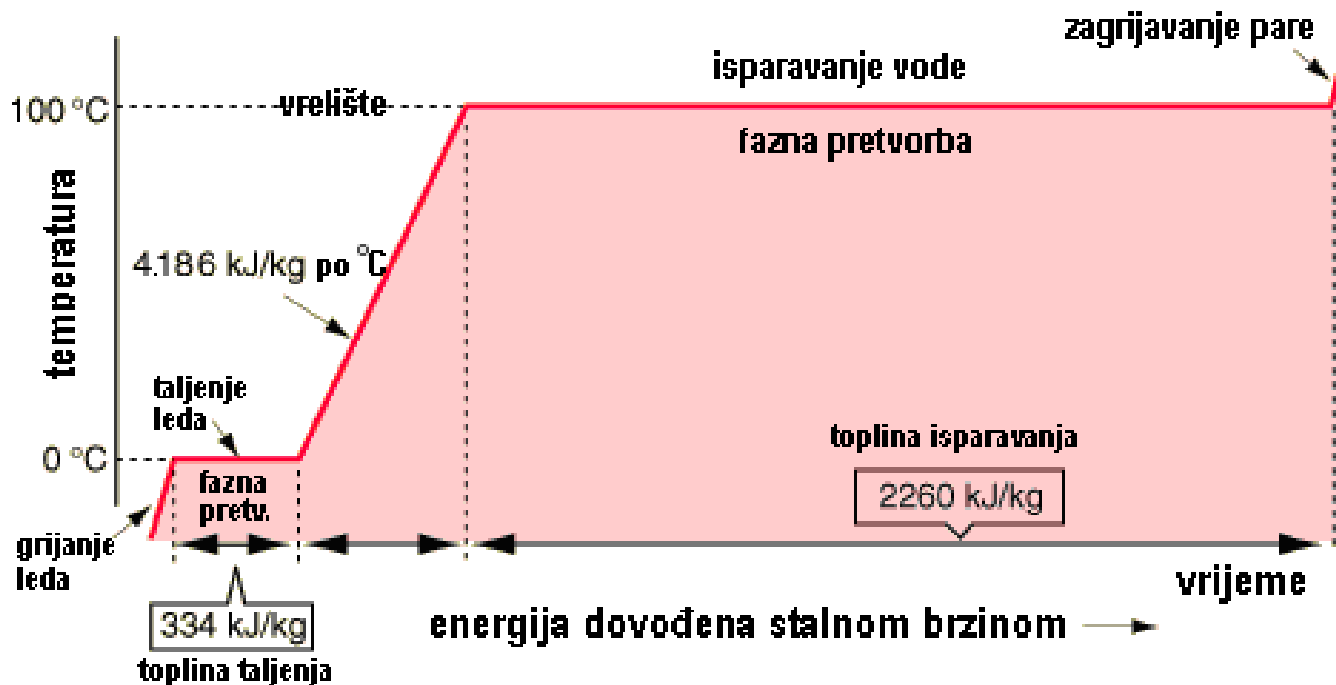
$$P_{\text{para}} = P_{\text{ext}}$$



$$P_{\text{para}} > P_{\text{ext}}$$



## Pretvorba faza



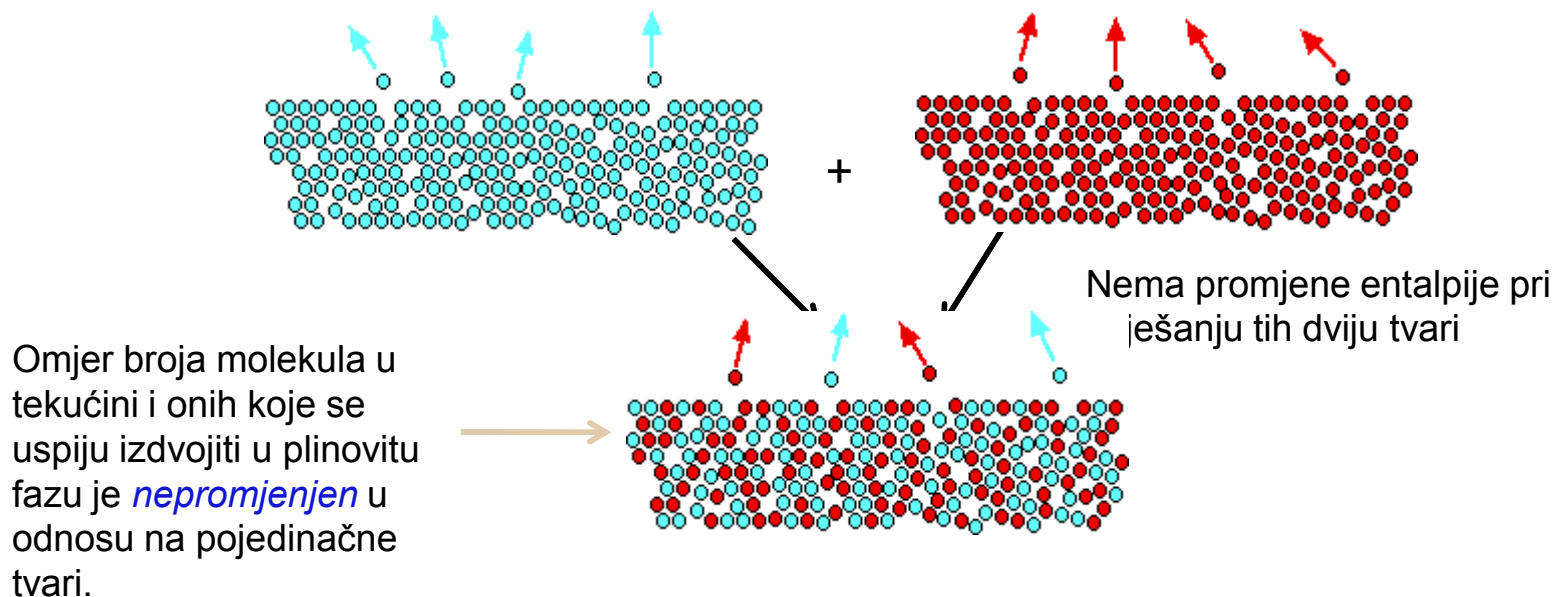
Energija potrebna za ostvarenje faznih promjena (latentna toplina taljenja i latentna toplina isparavanja) dati će plato u dijagramu ovisnosti temperature o vremenu u kojem kontinuirano dovodimo toplinu.

Kapljevinske smjese često nazivamo *otopine* koje dijelimo na: *savršene* (idealne) i *stvarne* (realne).

**Savršena otopina – na koju možemo primijeniti Raultov zakon** (Francois. M. Raoult. 1886.)

$$P_J = P_J^* x_J$$

Parcijalni tlak jedne komponente u smjesi jednak je produktu tlaka zasićene pare čiste komponente pri određenoj temperaturi i njezinog množinskog udjela u smjesi

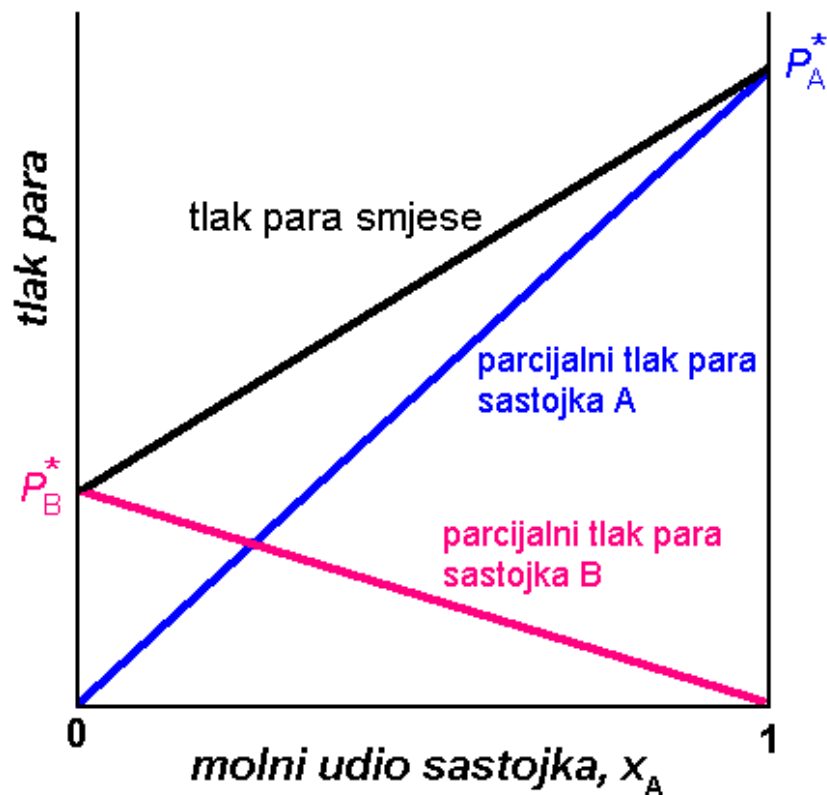


U savršenoj smjesi *intermolekulne sile* između *plavih* molekula su jednake *intermolekulnim silama* između *crvenih* molekula, odnosno jednake *intermolekulnim silama* između *plavih* i *crvenih* molekula. U stvarnosti **ne postoji** - razrijeđene smjese sličnih tvari su joj najbližnije (*heksan/heptan*)

## 15. predavanje:

Ukupni tlak smjese:  $P_{\text{uk}} = \sum P_J = \sum P_J^* x_J$

Ukupni tlak para **savršene** binarne smjese se mijenja **upravo razmjerno** sa, sastavom smjese pri stalnoj temperaturi



Ukupni tlak para **realnih** binarnih smjesa se **ne** mijenja upravo razmjerno sa sastavom smjese pri stalnoj temperaturi.

Podjela (realnih) tekućih smjesa:

➤ Tekućine se *potpuno* miješaju (jedna tekuća faza, napr. voda/etanol)

Hlađenjem ovakve smjese do očvršćivanja može nastati:

(a) *jedinstvena* čvrsta smjesa,

(b) smjesa čvrstih, *čistih* sastojaka

(c) smjesa dviju čvrstih, *zasićenih* otopina.

➤ Tekućine se *ne* miješaju (dvije tekuće faze, napr. voda/kloroform)

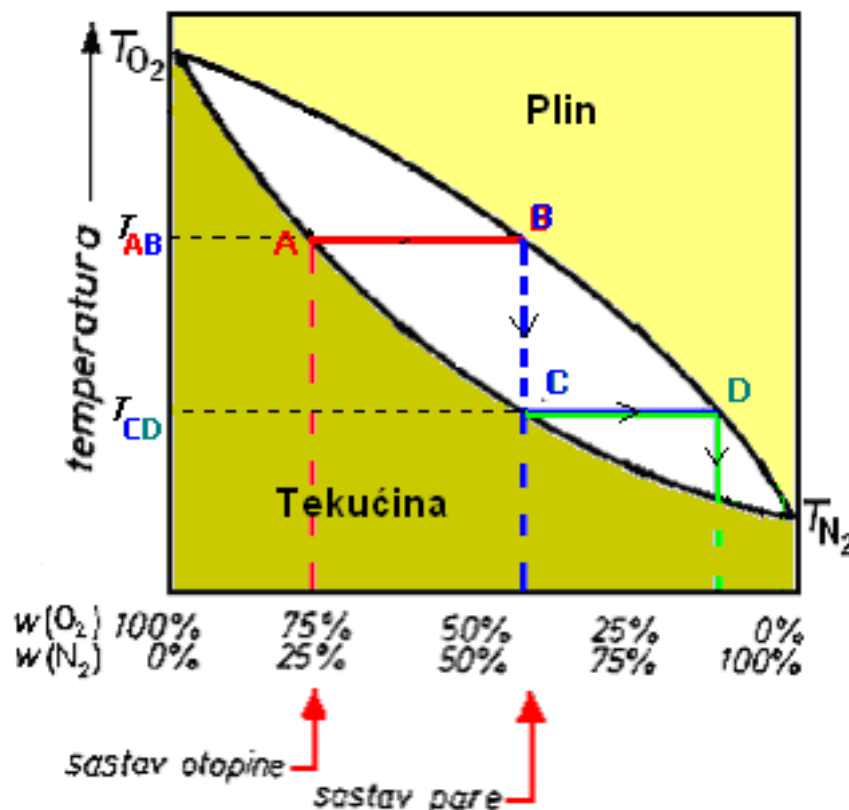
➤ Tekućine se *djelomično* miješaju (eter/voda)

Vrelište smjese dviju tekućina **ovisi o sastavu smjese**:

- vrelišta smjesa svih sastava leže *između* vrelišta čistih sastojaka
- vrelišta smjese stanovitog sastava leže *iznad* vrelišta čistih sastojaka
- vrelišta smjese stanovitog sastava leže *ispod* vrelišta čistih sastojaka



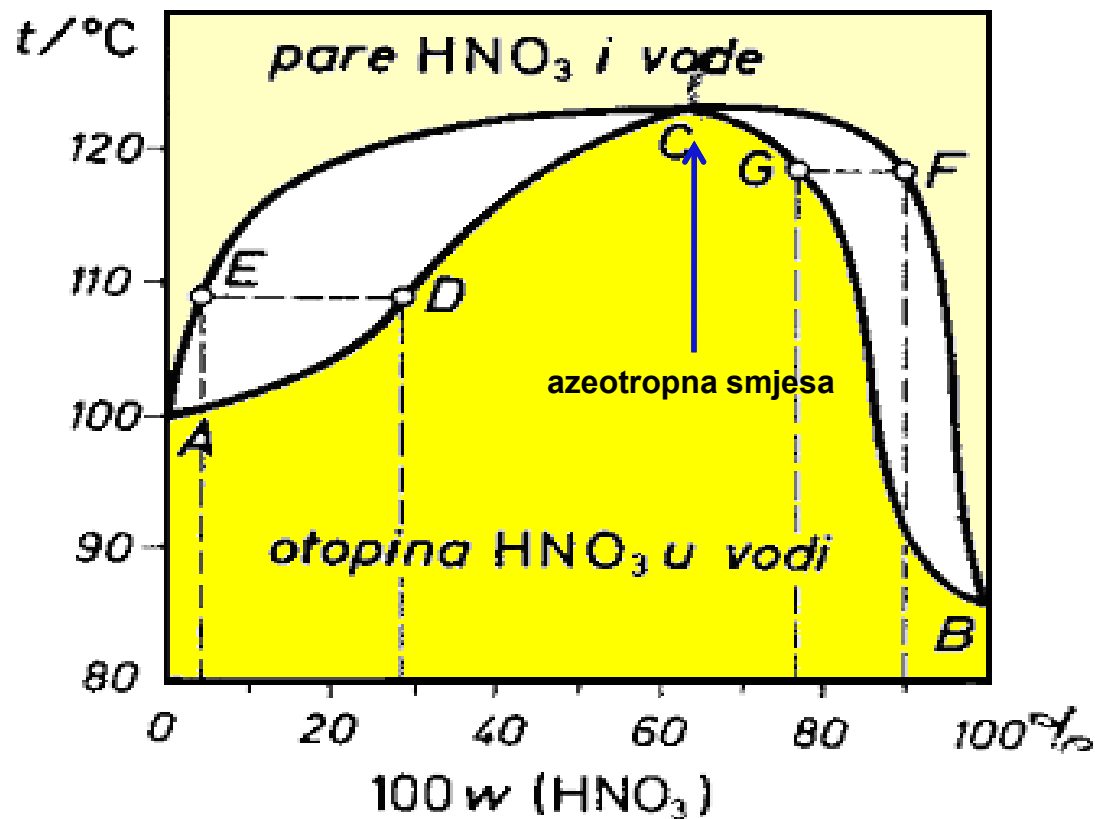
Plinska (pare) i tekuća faza uravnotežene, realne binarne smjese imaju **različite sastave** – u plinovitoj fazi prevladava **lakše hlapljivi** sastojak.



Dijagram stanja binarne smjese kisika i dušika, kojoj vrelišta tekuće faze leže *između* vrelišta čistih sastojaka.  $T_{O_2}$  je vrelište čistog kisika a  $T_{N_2}$  je vrelište čistog dušika. Krivulja  $T_{O_2}-A-C-T_{N_2}$  prikazuje vrelišta svih mogućih smjesa kisika i dušika, odnosno *sastav tekućine* u ravnoteži s plinom Krivulja  $T_{O_2}-B-D-T_{N_2}$  prikazuje rosišta svih mogućih smjesa kisika i dušika, odnosno *sastav plina* u ravnoteži s tekućinom

Na razlikama sastava tekuće i plinovite faze temelji se *frakcijska destilacija* .

Dijagram stanja binarne tekuće smjese kojoj vrelišta leže i iznad vrelišta čistih sastojaka.



**Azeotropi** su smjese dviju kapljevina koje vriju s konstantnim sastavom, tj. sastav pare isti je kao i sastav tekućine. Azeotropne smjese pokazuju maksimum ili minimum u dijagramu vrelište - sastav. Frakcijskom destilacijom azeotropne smjese mogu se dobiti jedna čista komponenta i azeotrop (smjesu konstantnog vrelišta). Sastav azeotropne smjese ovisi o tlaku.

## 15. predavanje:

### Ravnotežna svojstva kapljevinskih smjesa

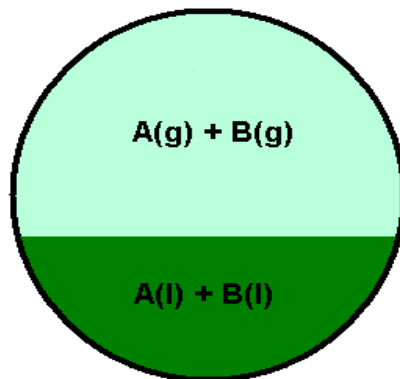
**Kemijski potencijal** : Gibbsova slobodna energija jednog mola neke čiste tvari -  $\mu_j$

U smjesi je to **parcijalna** molna Gibbsova slobodna energija ili **udio** kojim pojedina tvar sudjeluje u **ukupnoj** Gibbsovoj slobodnoj energiji smjese.

$$\mu_j = \left[ \frac{\partial G}{\partial n_j} \right]_{T, p, n_{j \neq j}}$$

Kemijski potencijali tvari u ravnoteži su **izjednačeni**, neovisno u kojoj fazi se tvar nalazila.

$$\mu_A(g) = \mu_A(l) = \mu_B(l) = \mu_B(g)$$



U **ravnotežnome** stanju binarne kapljevinske smjese, kemijski potencijal sastojka A u parama, **jednak** je kemijskome potencijalu sastojka A u kapljevinu.

## 15. predavanje:

Kemijski potencijal sastojka A u parama određen je njegovim parcijalnim tlakom para,  
 Kemijski potencijal sastojka u kapljevinu je **jednak** kemijskom potencijalu sastojka u parama.

$$\mu_{\text{--}}(l) = \mu_{\text{--}}(g) = \mu_{\text{--}}(g) + \Re T \ln P_A^*$$

$P_A^*$   $\equiv$  tlak para čiste tvari A na istoj temperaturi.

$\mu_{\text{--}}(l)$   $\equiv$  kemijski potencijal čiste kapljevine A

U smjesi je tvar A pomiješana s tvari B pa joj kemijski potencijal ovisi o njenom parcijalnom tlaku;

$$\mu_{\text{--}} = \mu_{\text{--}}(g) + \Re T \ln P_A$$

Odbijanjem gornje od donje jednadžbe dobijemo:  $\mu_{\text{--}} = \mu_{\text{--}}^{\text{--}} + \Re T \ln \frac{P_A}{P_A^*}$

Prema Raoultovom zakonu:  $P_A = \dots \xrightarrow{\text{green arrow}} x_A = \frac{P_A}{P_A^*}$

**Kemijski potencijal pojedine tvari u smjesi ovisan je o njenom molnom udjelu**, odnosno o aktivitetu (koncentraciji) te tvari, te tlaku i temperaturi:

za  $x_A < 1$

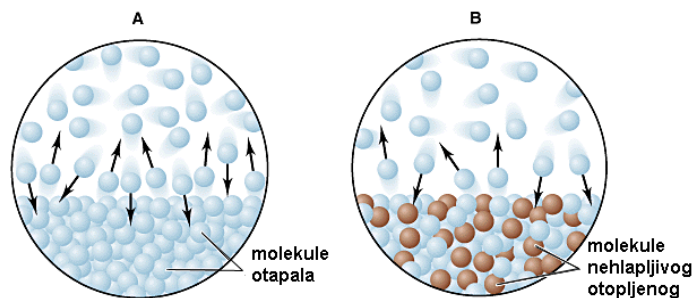
$\ln x_A$  je negativno

**Kemijski potencijal** bilo koje tvari **opada** njenim **razrijeđivanjem!**

## 15. predavanje:

### *Ravnoteža između otopine i njenih para*

#### *Otopine nehlapljivih tvari (koligativna svojstva)*



Brojnost molekula otapala u plinovitoj fazi (tlak para) ovisi o "čistoći" otapala.

Otapanjem nehlapljive tvari - **kemijski potencijal otapala se smanjuje:**  $\mu_{\text{otapala}} \rightarrow \mu_{\text{otapala}} + RT \ln x_A$

Vrelište i krutište (talište) ovise o *množini* nehlapljive otopljene tvari u otopini, ali *ne o* njenoj *kemijskoj strukturi*.

Fizička svojstva koja *ne ovise o prirodi čestica* u otopini već jedino o njihovom broju zovemo **koligativna svojstva** (od lat. *colligare* ≡ povezati zajedno, kolektivno).

1. tlak para
2. povišenje vrelišta
3. sniženje ledišta
4. osmotski tlak otopine.

## 15. predavanje:

### 1. Tlak para

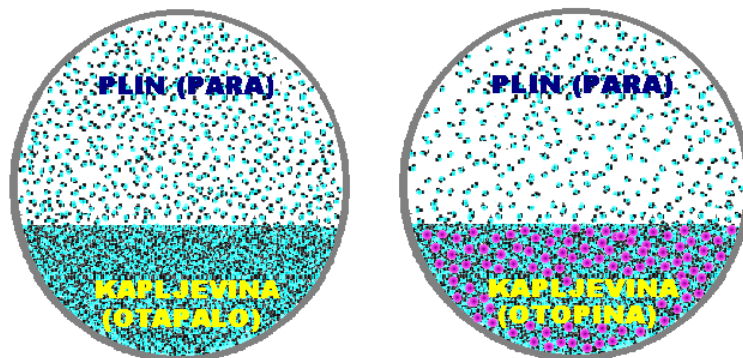
**Ukupni tlak para** uravnotežene savršene binarne kapljevinske smjese **P** jednak je zbroju parcijalnih tlakova dvaju sastojaka:  $P = P_A + P_B$

Parcijalni tlakovi sastojaka su srazmjerni njihovim molnim udjelima:  $P_i = x_i P_i^*$

Nehlapljivoj tvari B:  $P_B^* = 0$

$$P = P_A + P_B = P_A^* x_A + 0 x_B = P_A^* x_A = P_A^* (1 - x_B)$$

Parcijalni tlak otapala se smanjuje povećanjem koncentracije nehlapljive otopljene tvari!

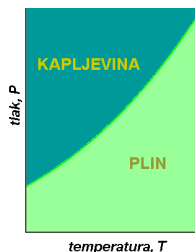
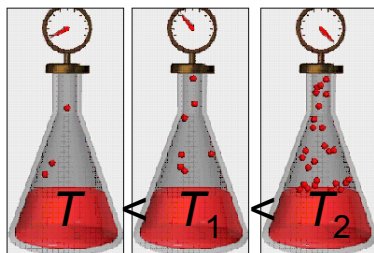


## 15. predavanje:

### 2. Povišenje vrelišta

**Vrelište** neke kapljevine je temperatura na kojoj je parcijalni **tlak para** te kapljevine **izjednačen** s tlakom iznad nje - (**dinamička**) **ravnoteža** -  $\Delta G$  pretvorbe faza je **0**, odnosno **kemijski potencijali faza su jednaki**,  $\mu(g) = \mu(l)$ .

Postoji povezanost veličina  $dT$  ( $d \equiv$  infinitezimalno povećanje, diferencijal) i  $dP$  koja osigurava da zatvoreni sustav kapljevina-plin uspostavlja ravnotežu kada se bilo koja od navedenih varijabli promijeni.



Ravnotežni tlak para otapala pokazuje eksponencijalnu ovisnost o temperaturi.

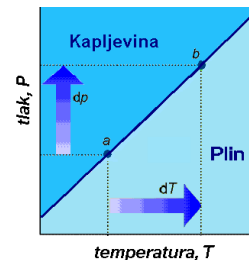
Promjenom temperature za  $dT$ , tlak para se promijeni za  $dP$ .

Ovisnost tlaka kapljevine o temperaturi opisuje

**Clausius-Clapeyronova jednadžba :**

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{par.}} H_m}{T \times \gamma_m(g)}$$

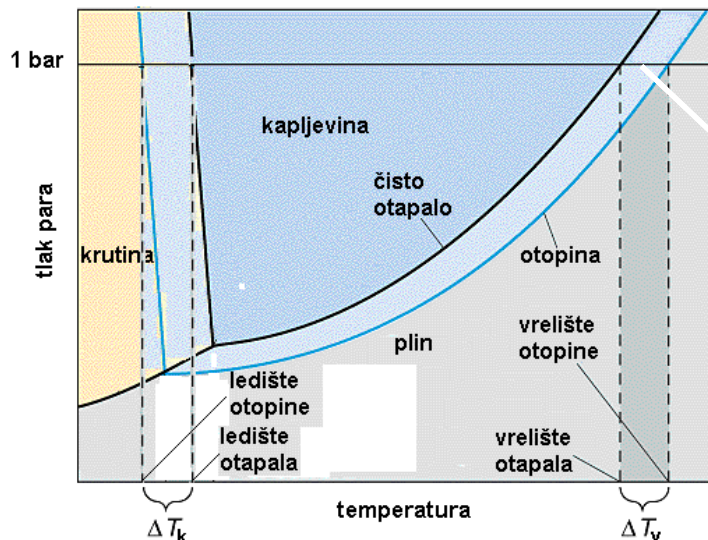
Sve veličine desne strane jednadžbe imaju **pozitivan predznak!**





## 15. predavanje:

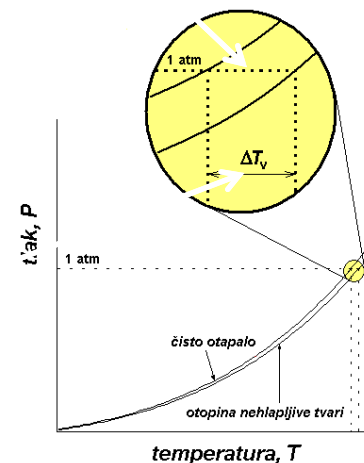
Otapanjem nehlapljive tvari B u otapalu A, *smanji se kemijski potencijal otapala*, tj. smanji se *parcijalni tlak otapala iznad otopine*,  $P_A$ . **"Onečišćenja" u kapljevinu uzrokuju povećanje kapljevinskog područja u faznom dijagramu.**



Fazni dijagrama vode i vodene otopine nehlapljive tvari

*Smanjenje parcijalnoga tlaka otapala* u otopini *nehlapljive* tvari uzrokuje *više vrelište otopine* nego otapala (pri stalnome vanjskome tlaku).

Razliku vrelišta otopine i čistog otapala zovemo *povišenje vrelišta* ( $\Delta T_v$ ).

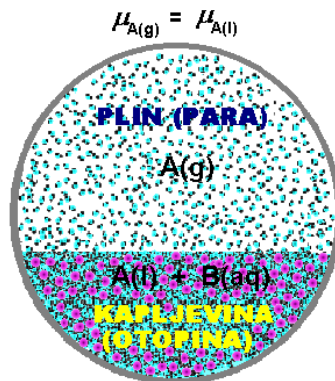


## 15. predavanje:

### KVANTITATIVNOST POVIŠENJA VRELIŠTA

U izračunavanje povišenja vrelišta uključena je heterogena ravnoteža između plinovite (napr. vodene pare) i kapljevinske faze tvari A (A je otapalo a B je nehlapljiva otopljena tvar).

U stanju ravnoteže, kemijski potencijal otapala A jednak je u parama (u plinovitoj fazi,  $\mu_{A(g)} = \mu_{A(g)}$ ) i kapljevini ( $\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)} + RT \ln x_A$ ).



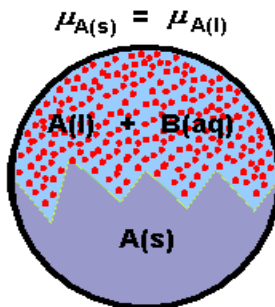
Povišenje vrelišta:

$$\Delta T_v = \frac{R \times \left( \frac{T_v^{\text{otap.}}}{T_p} \right)^2}{\Delta_{\text{vap}} H} x_B$$

$$\Delta T_v = K_e b_B$$

ebulioskopska konstanta  
[K kg mol<sup>-1</sup>]

### 3. Sniženje krutišta



Heterogena ravnoteža uključena u izračunavanje sniženje krutišta odnosi se na tvar A u krutoj (napr. led) i kapljevitoj fazi (A je otapalo a B je nehlapljiva otopljena tvar koja se ne otapa u krutoj fazi otapala A). U stanju ravnoteže, kemijski potencijal A (napr. vode) jednak je u krutini (  $\mu_{A(s)} = \mu_{A(s)}$  ) i kapljevini (  $\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)} + RT \ln x_A$  ).

Sniženje krutišta:

$$\Delta T_k = K_k b_B$$

↘  
krioskopska konstanta  
[K kg mol<sup>-1</sup>]