

Ako pri razmjeni topline nije bilo kemijske reakcije, integracijske će konstante za oba stanja biti jednake, $S_{0\omega} = S_{0\alpha}$ pa se u izrazu (355) poništavaju. Međutim, kad se tvar koja izmjenjuje toplinu kemijski mijenja, integracijske konstantne za reaktante i produkte reakcije neće više biti jednake. Stoga za izračunavanje prirasta entropije pri kemijskim reakcijama treba umjesto konstanta $S_{0\omega} = S_{0\alpha}$ u izraz (355) uvrstiti standardne entropije spojeva S^\ominus , pa tada vrijedi

$$(S_\omega - S_\alpha) - (S_\omega^\ominus - S_\alpha^\ominus) = \int_\alpha^\omega \frac{dQ}{T}. \quad (356)$$

Računanje apsolutnih entropija omogućuje treći stavak termodinamike ili stavak W. H. Nernsta, objavljen 1905. godine. Prema tome stavku entropija čistih čvrstih tvari u termodinamičkoj ravnoteži teži nuli kad se temperatura tvari približava apsolutnoj nuli. Dakle, prirast se entropije pri kemijskim reakcijama računa prema jednadžbi:

$$\Delta S = \left[\int_{T=0}^T \frac{dQ}{T} \right]_\omega - \left[\int_{T=0}^T \frac{dQ}{T} \right]_\alpha. \quad (357)$$

LIT.: M. П. Вукалович, И. Ч. Нобиков, Техническая термодинамика. Госэнергоиздат, Москва 1955. – V. M. Faires, Thermodynamics. The MacMillan Co, New York 1957. – E. Schmidt, Einführung in die technische Thermodynamik. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 191963. – J. F. Lee, F. W. Sears, Thermodynamics. Addison-Wesley Co. Inc., London 1963. – D'Ans-E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1967. – U. Grigull, Technische Thermodynamik. Springer-Verlag, Berlin 1970. – Н. Е. Вариафшук, Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. Наука, Москва 1972. – M. D. Baer, Thermodynamik. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1978. – E. Schmidt, Properties of Water and Steam in SI-Units. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1979. – VI. Simeon, Termodinamika. Školska knjiga, Zagreb 1980. – M. W. Zemansky, R. H. Dittman, Heat and Thermodynamics. McGraw-Hill, New York 1981. – F. Bošnjaković, Nauka o toplini, I. dio, 1978; II. dio, 1976; III. dio, 1986, Tehnička knjiga, Zagreb. – R. Budin, A. Mihelić-Bogdanić, Osnove tehničke termodinamike. Školska knjiga, Zagreb 1990.

V. Brlek

TERMODINAMIKA, KEMIJSKA, dio fizikalne kemije (kemijske fizike) u kojemu se proučavaju svojstva mikroskopskih tvarnih sustava u njihovim postojanim (ravnotežnim) stanjima, i to s obzirom na kemijski sastav. Makroskopskim sustavom smatra se onaj sustav koji sadrži dovoljno mnogo jedinki (tj. čestica ili kvazičestica: molekula, iona, atoma, fotona,...) da su statistička kolebanja njegovih svojstava zanemariva. Često se rabi i nešto šira definicija kemijske termodinamike, tako da su predmet njezina proučavanja i prolazna (tranzijentna) stanja te brzina fizikalne, odnosno kemijske mijene. Prema takvoj definiciji, koju kemičari ipak nisu općenito prihvatili, termodinamika je opća teorija svojstava i zbivanja u makroskopskim sustavima i obuhvaća termodinamiku u užem smislu i cijelu fizikalnu i kemijsku kinetiku.

Ravnotežna se termodinamika često, ne baš najprikladnije, naziva i termostatika ili klasična termodinamika (v. *Termodinamika*). Dio statističke mehanike koji se bavi ravnotežnim stanjima naziva se i *statistička termodinamika*.

Kemijska termodinamika služi se dvjema osnovnim metodama: fenomenološkom i statističkomehaničkom. Fenomenološka metoda uglavnom se svodi na nalaženje relacija među makroskopskim fizikalnim svojstvima pri čemu posve zanemaruje mikroskopsku građu sustava, a osniva se na tri iskustvena postulata (aksioma) koji, prema dosadašnjem iskustvu, vrijede općenito i bez iznimke. Statističkomehanička metoda polazi od geometrijskih i mehaničkih svojstava mikroskopskih jedinki (npr. dimenzije, oblik, simetrija, masa, brzina,...) te od zakona matematičke statistike, da bi unaprijed proračunala fizikalna svojstva

makroskopskih sustava i našla relacije među njima. Rezultati dobiveni fenomenološkom metodom mnogo su egzaktniji od statističkomehaničkih, ali se teško dovode u svezu s mikroskopskom (molekulnom) građom. Nasuprot tomu, rezultati statističkomehaničkih proračuna izravno slijede iz molekularnih svojstava, ali su, u najboljem slučaju, pouzdani samo toliko koliko je bio vjeran polazni geometrijski i mehanički model molekula i njihovih uzajamnih djelovanja.

FENOMENOLOŠKA METODA

Aksiomatika. Između nekoliko predloženih formulacija aksioma fenomenološke termodinamike, koje su uglavnom ekvivalentne, ovdje će se navesti ona koja je najbolje prilagođena potrebama kemijske termodinamike, a ujedno je i logički najdosljednija. Ta formulacija upotrebljava nekoliko pojmova koje treba pomno definirati prije iskaza aksioma (opširnije definicije v. *Termodinamika*).

Sustav je dio svijeta odabran predmetom proučavanja: od svojega okoliša može biti odijeljen tvarnim ili zamišljenim stijen-kama. *Izolirani* sustav posve je odijeljen od okoliša, tako da promjene u okolišu ne utječu na nj (i obrnuto). *Zatvoreni* sustav ne može s okolišem razmjenjivati tvar, a *adijabatski* sustav takav je zatvoreni sustav koji s okolišem može razmjenjivati samo rad. Sustav koji s okolišem može razmjenjivati i tvar naziva se *otvorenim*.

Svojstva sustava jesu njegove fizikalne značajke, tj. fizikalne veličine kojima se opisuje stanje sustava. Da bi se jednoznačno odredilo stanje sustava, potrebno je poznavati samo manji broj njegovih svojstava. Taj je broj određen brojem nazočnih kemijskih sastojaka i faza (v. poglavlje *Višefazni višekomponentni sustavi; fazno pravilo*). Stanje u koje se sustav spontano vraća nakon manjih izvanjskih poremećaja naziva se *ravnotežnim*. Svojstvo koje ne ovisi o količini tvari u sustavu naziva se *intenzivnim* (npr. električni potencijal, temperatura). *Ekstenzivnim* se pak naziva svojstvo koje je razmjerno količini tvari u sustavu. *Svojstvo stanja* jest ona fizikalna veličina koja je potpuno određena stanjem sustava, a ne i načinom kako je ono postignuto; ta se definicija može sažeto prikazati formulom:

$$\oint dX = 0, \quad (1)$$

gdje X označuje fizikalno svojstvo stanja.

Homogeni sustav jest onaj u kojemu su sva svojstva ili svuda jednaka (stanje ravnoteže) ili se mijenjaju neprekinuto od točke do točke. U *heterogenom* sustavu postoji jedan ili više diskontinuiteta u barem jednom svojstvu. Homogeno područje naziva se *faza*.

Logički, termodinamika je poopćenje mehanike i elektromagnetne teorije; njezini aksiomi ne proturječe spoznajama tih disciplina, već ih dopunjuju.

Nulti glavni stavak termodinamike. Postoji neprekinuto i jednoznačno intenzivno svojstvo stanja, zvano *iskustvena temperatura*, koje se ne mijenja pri ravnotežnom procesu koji se zbiva u (masom) malenu zatvorenom dijelu adijabatskoga sustava, ako taj dio nije ni adijabatski ni drukčije izoliran od glavnine.

Prvi glavni stavak termodinamike. Postoji neprekinuto, jednoznačno i jedinstveno ekstenzivno svojstvo stanja, zvano *unutrašnja energija*, koje se ne mijenja pri procesu koji se zbiva u izoliranu sustavu.

Definira li se toplina q kao

$$\delta q = C \delta \vartheta, \quad (2)$$

gdje ϑ označuje iskustvenu temperaturu, a koeficijent razmjernosti C naziva se *toplinskim kapacitetom*, prvi se stavak može iskazati analitički ako se prirast unutrašnje energije dU prikaže kao zbroj topline δq i svih mehaničkih radova δw razmijenjenih s okolišem:

$$dU = \delta q + \delta w = \delta q + \sum_i X_i dx_i, \quad (3)$$

gdje X_i označuje poopćenu silu, a x_i njoj pridruženu poopćenu koordinatu (npr. tlaku je pridružena koordinata promjena obujma,

a električnom naponu preneseni naboj). Za razliku od dU , koji je pravi (egzaktni) diferencijal, δq i δw ovise o tome kako se promjena događala. Predznak razmijenjene topline i rada dogovorno se uzima pozitivnim onda kada se povećava iznos U , tj. kada sustav prima toplinu ili trpi rad. U tehničkim disciplinama ponegdje se još uvijek rabi različita konvencija u kojoj se pretrpljeni rad smatra negativnim.

Drugi glavni stavak termodinamike. Postoji neprekinuto, jednodržavno i jedinstveno ekstenzivno svojstvo stanja, zvano *entropija*, koje se mijenja u skladu s izrazom

$$dS \geq \frac{\delta q_{rev}}{T}, \quad (4)$$

gdje je *termodinamička temperatura* T jedna od iskustvenih temperatura, a znak jednakosti vrijedi samo za ravnotežne procese.

Iz drugog stavka slijedi kao korolar stavak o nepostizivosti nultočke termodinamičke temperature (koji se često smatra zasebnim aksiomom). Ta tri stavka dovoljna su aksiomatička osnova fenomenološke termodinamike (Nernstov stavak o nultočki entropije ne pripada u fenomenološku termodinamiku jer se u njemu javljaju pretpostavke o mikroskopskoj građi, pa je stoga on jedan od teorema statističke termodinamike).

Važnije opće termodinamičke funkcije i relacije. Iz veličina definiranih u glavnim stavcima mogu se izvesti mnoge korisne termodinamičke funkcije stanja i relacije među njima koje omogućuju da se vrlo teško mjerljive veličine sustava izračunaju iz lakše mjerljivih veličina.

Izohorna i izobarna toplina. Jedna od važnih termodinamičkih funkcija stanja jest *entalpija* koja se definira kao

$$H = U + \sum_i X_i x_i. \quad (5)$$

Ona je osobito korisna u vrlo čestom slučaju kada je tlak p stalan, a jedini rad što ga sustav pritom može obavljati jest *obujamni rad* $-pdV$:

$$dH = dU + p dV. \quad (6)$$

Usporedbom jednadžbe (6) sa (3) vidi se da je toplina što se razmjenjuje s okolišem u izobarnim okolnostima jednaka promjeni entalpije:

$$(\delta q)_p = dH, \quad (7)$$

dok je izohorno razmijenjena toplina jednaka prirastu unutrašnje energije:

$$(\delta q)_V = dU. \quad (8)$$

Kirchhoffov stavak. Iz jednadžbi (7) i (8) slijedi, što je u skladu i s iskustvenim nalazima, da su izohorni i izobarni toplinski kapaciteti različiti:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (9)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (10)$$

Određenim integriranjem jednadžbi (9) i (10) mogu se dobiti izrazi za temperaturnu ovisnost unutrašnje energije i entalpije (Kirchhoffov stavak):

$$V \text{ const.:} \quad U(T_2) - U(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT, \quad (11)$$

$$p \text{ const.:} \quad H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT. \quad (12)$$

Polazeći od jednadžbi (2), (4), (7) i (8), analogno se mogu izvesti i izrazi za temperaturnu ovisnost entropije:

$$V \text{ const.:} \quad S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{C_V}{T} \right) dT, \quad (13)$$

$$p \text{ const.:} \quad S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{C_p}{T} \right) dT. \quad (14)$$

Toplinski kapaciteti C_V i C_p ovise o temperaturi, ali se ta funkcijska sveza ne može spoznati metodama fenomenološke termodinamike, već se treba poslužiti ili njezinim iskustvenim određivanjem ili statističkotermodinamičkim proračunom na osnovi prikladna mehaničkog modela.

Termodinamički potencijali. Kombinacijom jednadžbi (3) i (4), ograničujući se samo na *ravnotežne procese*, dobiva se

$$dU = T dS - \sum_i X_i dx_i. \quad (15)$$

Kada je u sustavu moguć samo obujamni rad, taj se izraz pojednostavnjuje:

$$dU = T dS - p dV. \quad (16)$$

Budući da je u ravnotežnom procesu udio rada u promjeni unutrašnje energije U maksimalan (v. jednadžbe (3) i (4)), korisno je definirati novu funkciju stanja koja se naziva *Helmholtzova energija*:

$$A = U - T S. \quad (17)$$

Druga korisna funkcija stanja jest *Gibbsova energija*:

$$G = U + \sum_i X_i x_i - T S \quad (18)$$

ili, kada je moguć samo obujamni rad,

$$G = U + pV - T S. \quad (19)$$

Ako se usporede jednadžbe (15) i (16) s definicijama (17) i (18), vidi se da su u izotermnom slučaju ($dT=0$) funkcije A i G potencijalske funkcije, jer mjere maksimalno pozitiviv rad, a u stanju ravnoteže postižu minimum. Preciznije, funkcija A je izohorno-izotermni, a funkcija G izobarno-izotermni termodinamički potencijal.

U izentropijskim okolnostima termodinamički su potencijali unutrašnja energija U (izohorni), odnosno entalpija H (izobarni). U kemijskoj termodinamici najčešći je izbor okolnosti takav da je p, T const., pa se stoga Gibbsova energija i najčešće rabi kao termodinamički potencijal. Sva se četiri termodinamička potencijala (U, H, A, G), kao i entropija, definiraju samo na intervalnoj mjerne ljestvici, pa je izbor dopuštenih računskih operacija s tim veličinama ograničen.

Gibbs-Helmholtzove jednadžbe. Iz jednadžbi (17) i (19) slijedi:

$$dA = -p dV - S dT, \quad (20)$$

odakle se mogu izvesti važne relacije:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -p, \quad (21)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S, \quad (22)$$

$$A - U = T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V. \quad (23)$$

Analogne relacije Gibbsove energije jesu:

$$dG = -S dT + V dp, \quad (24)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V, \quad (25)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad (26)$$

$$G - H = T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p. \quad (27)$$

Relacija (22) naziva se izohornom, a relacija (26) izobarnom Gibbs-Helmholtzovom jednadžbom.

Fenomenološke jednadžbe stanja. Iz Gibbs-Helmholtzovih jednadžbi izvode se dvije vrlo važne relacije koje se zovu *opće fenomenološke jednadžbe stanja*:

$$p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T, \quad (28)$$

$$V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T. \quad (29)$$

Međutim, fenomenološkom se metodom ne može izvesti nijedna od parcijalnih derivacija u jednadžbama (28) i (29), pa se *jednadžba stanja*, tj. implicitna funkcija

$$F(p, V, T) = 0, \quad (30)$$

mora izvoditi ili iz iskustvenih (p, V, T) podataka ili iz kakva statističkomehantičkog modela (v. *Kapljevine*, TE 6, str. 653; v. *Plin*, TE 10, str. 381; v. *Smjese*, TE 12, str. 130).

Višekomponentni sustavi: kemijski rad. *Kemijski potencijal.* Budući da se pri kemijskim procesima mijenjaju količine sastojaka u sustavu, a istodobno nastaju i energijske promjene, u jednadžbi (15) valja uz obujamni rad uključiti i odgovarajući član za *kemijski rad*:

$$dU = T dS - p dV + \sum_B \mu_B dn_B, \quad (31)$$

gdje je B opća oznaka za kemijski sastojak: B = A, B, C, Kao poopćena sila uzima se *kemijski potencijal*:

$$\forall B = A, B, C, \dots: \mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{p, T, n_A, n_C, \dots} \quad (32)$$

(s promijenjenim predznakom), kojemu je pridružena (poopćena) koordinata *količina tvari*, preciznije *množina jedinki* n_B (molekula, atoma, ...), koja je razmjerna njihovoj brojnosti N_B :

$$\forall B: n_B = \frac{N_B}{L}, \quad (33)$$

gdje L označuje Avogadrovu konstantu. Izbor jedinice prilično je slobodan; to može biti stvarna čestica ili njezin proizvoljni dio ili njezin višekratnik. Stoga je vrlo važno uvijek jasno definirati jedinke.

Diferenciranjem odgovarajuće prilagođene jednadžbe (18) dobiva se izraz za promjenu Gibbsove energije:

$$dG = V dp - S dT + \sum_B \mu_B dn_B, \quad (34)$$

koji se pri p, T const. svodi na

$$dG = \sum_B \mu_B dn_B. \quad (35)$$

Definicija kemijskog potencijala (32) vrijedi za izotermno-izobarne okolnosti, tj. onda kada je termodinamički potencijal Gibbsova energija. U drugim se okolnostima kemijski potencijal definira analogno, tj. kao parcijalna derivacija odgovarajućega termodinamičkog potencijala uz zadana ograničenja.

Aktivnost. Ponekad se, osobito u statističkoj termodinamici, umjesto kemijskog potencijala primjenjuje *apsolutna aktivnost*:

$$\forall B: \lambda_B = \exp\left(\frac{\mu_B}{RT}\right), \quad (36)$$

gdje R označuje opću plinsku konstantu.

Budući da ishodište (nultočka) kemijskog potencijala nije određeno, potrebno je dogovorno odabrati neko precizno definirano stanje kao *standardno stanje*, tako da vrijednost μ u tom stanju može služiti kao čvrsta, iako proizvoljna, točka na mjernoj ljestvici kemijskog potencijala μ . Tako se fiksiraju intervalne mjerne ljestvice i za ostala termodinamička svojstva kojima ishodište nije poznato. Kao standardno stanje može se uzeti neko realno, ostvarivo stanje, ali ono može biti i hipotetsko. Da bi opis standardnog stanja bio posve određen, potrebno je navesti sastav sustava i tlak (temperatura ne ulazi u opis, v. poglavlje *Termo-kemija*).

Ne ulazeći zasad u potankosti dogovora o definiciji standardnih stanja (v. poslije), može se jednadžba (36) za takvo stanje napisati kao

$$\forall B: \lambda_B^\ominus = \exp\left(\frac{\mu_B^\ominus}{RT}\right). \quad (37)$$

Dijeljenjem jednadžbe (35) s jednadžbom (36) dobiva se definicija *relativne aktivnosti*:

$$\forall B: a_B = \frac{\lambda_B}{\lambda_B^\ominus} = \exp\left(\frac{\mu_B - \mu_B^\ominus}{RT}\right), \quad (38)$$

ili, pisano na uobičajeni način,

$$\forall B: \mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B. \quad (39)$$

Relativna aktivnost često se primjenjuje u fizikalnoj kemiji i drugim granama kemije, a nerijetko se za nju rabi skraćeni izraz *aktivnost*.

Očigledno, relativna je aktivnost, kao i kemijski potencijal, funkcijski povezana s kemijskim sastavom. Ta se sveza obično opisuje pomoću *koeficijenata aktivnosti*. Već prema načinu iskazivanja sastava razlikuju se pojedine vrste aktivnosnih koeficijenata:

racionalni koeficijent aktivnosti f (v. *Smjese*, TE 12, str. 130):

$$\forall B: a_B = x_B f_B, \quad (40)$$

gdje x označuje množinski udio, *molalnosni koeficijent aktivnosti* γ otopljenog sastojka (v. *Otopine*, TE 10, str. 59):

$$\forall B: a_B = b_B \frac{\gamma_B}{b^\ominus} \quad (41)$$

(standardnom se dogovorno uzima molalnost [b^\ominus] = mol/kg), *koncentracijski koeficijent aktivnosti* y otopljenog sastojka:

$$\forall B: a_B = c_B \frac{y_B}{c^\ominus} \quad (42)$$

(standardnom se dogovorno uzima koncentracija [c^\ominus] = mol/L).

Kad je neki sastojak u svojem standardnom stanju, koeficijent aktivnosti (kao i relativna aktivnost) dobiva po definiciji vrijednost 1; stoga ta veličina zorno pokazuje koliko stanje sastojka odstupa od standardnoga. Treba istaknuti da prilično često tumačenje koeficijenta aktivnosti kao udjela aktivnih molekula u ukupnom broju molekula nije nipošto prihvatljivo, o čemu svjedoči i činjenica da ta veličina može premašiti vrijednost 1.

Funkcijska se ovisnost koeficijenta aktivnosti (kao i aktivnosti i kemijskog potencijala) o kemijskom sastavu ne može spoznati metodama fenomenološke termodinamike, već se valja poslužiti ili iskustvenim određivanjem ili pak statističkomehantičkim proračunom.

Parcijalna molarna svojstva. Za sustav koji sadrži više kemijskih sastojaka (A, B, C, ...) mogu se, analogno kemijskom potencijalu, definirati parcijalne derivacije i drugih ekstenzivnih svojstava, npr. *parcijalni molarni obujam*:

$$\forall B: V_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{p, T, n_A, n_C, \dots}, \quad (43)$$

parcijalna molarna entalpija:

$$\forall B: H_B = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_A, n_C, \dots}, \quad (44)$$

parcijalna molarna entropija:

$$\forall B: S_B = \left(\frac{\partial S}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_A, n_C, \dots} \quad (45)$$

itd. Općenito, iz bilo kojeg ekstenzivnog svojstva X odgovarajuće parcijalno molarno svojstvo izvodi se pomoću izraza

$$\forall B: X_B = \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_A, n_C, \dots} \quad (46)$$

(Često se parcijalna molarna svojstva označuju simbolima s natpisanom crticom, npr. \bar{X}_B , ali se to ne preporučuje zbog moguće zamjene sa znakom za prosječnu vrijednost). Parcijalne molarne veličine mogu se definirati ne samo za izobarno-izotermne okolnosti za koje vrijedi jednadžba (46), već i za izohorno-izotermne, izohorno-izentropijske, izobarno-izentropijske itd.; definicije su analognе jednadžbi (46).

Budući da se definicijom ekstenzivnog svojstva razumijeva da je ono homogena funkcija I. reda, može se pisati

$$dX = X_A dn_A + X_B dn_B + \dots \quad (47)$$

Primjenom Eulerova teorema o homogenim funkcijama dobiva se važna relacija poznata kao *Gibbs-Duhemova jednadžba*:

$$n_A dX_A + n_B dX_B + \dots = 0, \quad (48)$$

a mogu se izvesti i relacije

$$X = n_A X_A + n_B X_B + \dots, \quad (49)$$

$$X = x_A X_A + x_B X_B + \dots, \quad (50)$$

$$n_A \left(\frac{\partial X_A}{\partial x_A} \right) + n_B \left(\frac{\partial X_B}{\partial x_B} \right) + \dots = 0, \quad (51)$$

gdje x označuje množinski udio sastojka, te konačno i izraz za parcijalno molarno svojstvo čistog sastojka:

$$\forall B: X_B^* = X_{m,B}, \quad (52)$$

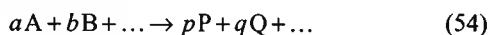
pri čemu je

$$\forall B: X_{m,B} = \frac{X}{n_B} \quad (53)$$

(zvjezdica je dogovorni znak za svojstvo čiste tvari).

Zbog svojstva homogenosti ekstenzivnih veličina, jednadžbe (5, 6, 9...29, 34, 35) vrijede i za odgovarajuća parcijalna molarna svojstva (uzevši u obzir da je $\forall B: \mu_B = G_B$).

Kemijska pretvorba. Kemijska se reakcija može napisati u općenitom obliku:



Kemijske vrste na lijevoj strani (A, B, ...) nazivaju se *reaktantima*, a one na desnoj strani (P, Q, ...) *produktima*; koeficijenti a, b, \dots, p, q, \dots pokazuju koliko jedinki dotične vrste sudjeluje u reakciji. Uvedu li se tzv. *stehiometrijski koeficijenti*

$$\begin{aligned} v_A &= -a, \\ v_B &= -b, \\ &\dots \\ v_P &= p, \\ v_Q &= q, \\ &\dots \end{aligned} \quad (55)$$

koji su po definiciji negativni za reaktante, a pozitivni za produkte, može se definirati jednostavna veličina koja pokazuje uznapredovalost reakcije, tzv. *doseg reakcije*:

$$\forall B = A, B, C, \dots: d\xi = \frac{dn_B}{v_B}, \quad (56)$$

ili, u integralnom obliku,

$$\forall B: \Delta\xi = \frac{\Delta n_B}{v_B}, \quad (57)$$

pri čemu je $\Delta\xi = \xi(\text{konačno}) - \xi(\text{početno})$. Najčešće se razumijeva da je $\xi(\text{početno}) = 0$, pa se umjesto $\Delta\xi$ piše samo ξ . Shvati li se jednadžba (54) kao prikaz jednoga mikroskopskog (molekulnog) događaja, može se doseg reakcije zorno prikazati kao broj takvih događaja podijeljen Avogadrovom konstantom.

Reakcijski prirasti ekstenzivnih svojstava. Pomoću dosega reakcije može se jednostavno (samo jednim brojem) i općenito definirati promjena bilo kojeg ekstenzivnog svojstva X zbog kemijske reakcije. Ta se osobita parcijalna molarna veličina naziva *reakcijskim prirastom svojstva X*:

$$\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right) = \frac{\Delta X}{\Delta \xi}. \quad (58)$$

(Aproksimacija omjerom konačnih promjena ΔX i $\Delta \xi$ bit će valjana kada ovisnost $X(\xi)$ odstupa od linearnosti, što je, nasreću, prilično često.) Pri navođenju vrijednosti $\Delta_r X$ valja uvijek jasno iskazati i jednadžbu kemijske reakcije, da ne bi bilo zabune. Takav formalizam primjenljiv je ne samo na kemijske reakcije već i na fazne pretvorbe (prijelaze).

Budući da su reakcijski prirasti svojevrsne parcijalne molarne veličine (od tzv. običnih razlikuju se samo po normirajućem faktoru), za njih vrijede sve one relacije (jednadžbe 5, 6, 9...29, 34, 35) koje vrijede za integralne vrijednosti odgovarajućih ekstenzivnih veličina. To je osobito važno jer su reakcijski prirasti, kao i druge parcijalne molarne veličine, u načelu mjerljivi, za razliku od integralnih (apsolutnih) vrijednosti odgovarajućih ekstenzivnih veličina (npr. U, H, S, A, G, \dots).

Afinitet i kemijska ravnoteža. Kombinacijom jednadžbi (35) i (58) dobiva se relacija kojom se definira kemijski afinitet kao negativni reakcijski prirast Gibbsove energije:

$$-A_{\text{ff}} = \Delta_r G = \sum_B v_B \mu_B. \quad (59)$$

Ta relacija vrijedi za izotermno-izobarne okolnosti, tj. kada je G termodinamički potencijal; za drugačije okolnosti valja umjesto G u tu jednadžbu uvrstiti odgovarajući termodinamički potencijal. Dakle, afinitet nije ništa drugo doli negativni gradijent (nagib) ovisnosti termodinamičkog potencijala o reakcijskom dosegu. Ako je (pri p, T const.) pretvorba spontana, tada je $A_{\text{ff}} > 0 \Leftrightarrow \Delta_r G < 0$; takva se reakcija naziva *eksergoničnom*. Nasuprot tomu, *endergonične* su reakcije pod izotermnim okolnostima prisilne. U ravnotežnom stanju afinitet dobiva vrijednost nula, a vrijednost ξ^{eq} , pri kojoj je $A_{\text{ff}} = 0$, jest maksimalni (spontani) iscrpak reakcije u zadanim okolnostima.

Konstantna ravnoteže. U ravnotežnom se stanju može jednadžba (59) (uz primjenu definicije relativne aktivnosti, jednadžba 38) napisati u obliku

$$\sum_B v_B \mu_B^{\ominus} + RT \sum_B v_B \ln a_B^{\text{eq}} = 0, \quad (60)$$

što je ekvivalentno s poznatim izrazom

$$\Delta_r G^{\ominus} = -RT \ln K^{\ominus}, \quad (61)$$

jer je *standardna ravnotežna konstanta*

$$K^{\ominus} = \prod_B (a_B^{\ominus})^{v_B}. \quad (62)$$

Standardna je ravnotežna konstanta, dakle, također neka, iako nelinearna, mjera afiniteta:

$$K^{\ominus} = \exp\left(\frac{A_{\text{ff}}^{\ominus}}{RT}\right), \quad (63)$$

dakle i K^\ominus i A_{ff}^\ominus standardizirane su mjere afiniteta i ne ovise o stvarnim okolnostima u kojima se kemijska pretvorba zbiva. Formalno, K^\ominus i A_{ff}^\ominus značajke su hipotetske *standardne kemijske pretvorbe* u kojoj su reaktanti u početku reakcije u svojim standardnim stanjima, a standardna su i konačna stanja reakcijskih produkata.

Jednostavno je izvesti relacije K^\ominus s ostalima standardnim reakcijskim prirastima, od kojih su najvažnije:

$$-RT \ln K^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus, \quad (64)$$

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_B \nu_B H_B^\ominus = RT^2 \left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T} \right), \quad (65)$$

$$\Delta_r S^\ominus = \sum_B \nu_B S_B^\ominus = R \ln K^\ominus + RT \left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T} \right). \quad (66)$$

Jednadžba (65) naziva se *van't Hoffova reakcijska izobara*.

Sveza između K^\ominus i ravnotežnog dosegaja reakcije nije jednoznačna, jer vrijednost ξ^{eq} ovisi i o stvarnim okolnostima u kojima se kemijska pretvorba zbiva. No, i kada su te okolnosti dobro poznate (na makroskopskoj razini), ta se funkcijska sveza ne može spoznati fenomenološkim metodama; taj se problem zapravo svodi na prije spomenuti, također »nerješiv« problem ovisnosti kemijskog potencijala o kemijskom sastavu (v. poglavlje *Aktivnost*). U praksi se ne traži relacija K^\ominus prema ξ^{eq} , već se nastoji pronaći sveza između K^\ominus i neke od iskustvenih ravnotežnih konstanta (točnije: ravnotežnih umnožaka). Ti se ravnotežni umnošci definiraju analogno jednadžbi (62), s time da umjesto ravnotežnih relativnih aktivnosti dolaze ravnotežne vrijednosti množinskih udjela ili molaliteta ili koncentracija ili udjelnih (parcijalnih) tlakova (v. *Otopine*, TE10, str. 57; v. *Plin*, TE10, str. 381; v. *Smjese*, TE12, str. 130).

Višefazni višekomponentni sustavi; fazno pravilo. Primjenom jednadžbe (34) na ravnotežu dviju faza, α i β , dobiva se uvjet za ravnotežu:

$$\forall B: \quad \mu_B(\alpha) = \mu_B(\beta). \quad (67)$$

Taj se uvjet može izravno poopćiti na složeni sustav s proizvoljnim brojem kemijskih sastojaka κ , raspodijeljenih u proizvoljnom broju faza φ koji ima proizvoljan broj mehaničkih stupnjeva slobode (tj. vrsta mehaničkih radova) ν . Uvjeti za ravnotežu tada se određuju s $\kappa(\varphi - 1)$ neovisnih jednadžbi:

$$\begin{aligned} \mu_A(\alpha) &= \mu_A(\beta) = \mu_A(\gamma) = \dots, \\ \mu_B(\alpha) &= \mu_B(\beta) = \mu_B(\gamma) = \dots, \\ \mu_C(\alpha) &= \mu_C(\beta) = \mu_C(\gamma) = \dots \end{aligned} \quad (68)$$

Stanje se sustava može opisati pomoću vrijednosti temperature i svih (ν) poopćenih sila, te pomoću množinskih udjela pojedinih sastojaka u pojedinim fazama. U svakoj fazi ima $(\kappa - 1)$ slobodnih, neovisnih vrijednosti množinskog udjela (posljednja vrijednost bit će određena čim se navede prvih $\kappa - 1$, jer je $\sum_B x_B = 1$); u cijelom pak sustavu ima $\varphi(\kappa - 1)$ neovisnih, slobodnih množinskih udjela.

Ukupan broj neovisnih veličina Φ , tj. najmanji broj podataka koji je nuždan da se jednoznačno opiše ravnotežno stanje sustava, jest broj neovisnih varijabli umanjen za broj ograničenja, tj. za broj neovisnih jednadžbi (68):

$$\Phi = \kappa - \varphi + \nu + 1. \quad (69)$$

Ta je relacija poznato *Gibbsovo fazno pravilo*. Veličina Φ obično se naziva brojem termodinamičkih stupnjeva slobode.

Ako se npr. u jednodimenzionalnom sustavu nalazi samo jedna faza, a jedini mogući rad jest obujamni rad, tada će broj termodinamičkih stupnjeva slobode biti $\Phi = 2$, pa će se tlak i temperatura moći po volji mijenjati. Pojavi li se u tom sustavu još jedna faza, Φ pada na vrijednost 1, pa će se samo jedna od spomenutih veličina moći slobodno mijenjati. Pojava i treće faze učinit će takav sustav nepromjenljivim (invarijantnim), jer će mu broj termodi-

namičkih stupnjeva slobode pasti na ništicu (v. *Fazne ravnoteže*, TE 5, str. 377).

Fazno pravilo (69) daje, među ostalim, i odgovor na pitanje koliko je varijabli (tj. svojstava) potrebno za jednoznačan opis stanja sustava; to je pitanje bilo postavljeno u poglavlju *Aksiomatika*, gdje se unaprijed pretpostavilo da je za jednoznačan opis stanja nuždan tek razmjerno malen broj podataka.

Nepovrativi procesi. Prihvati li se šira definicija termodinamike (v. uvodno poglavlje), valja u kemijsku termodinamiku uvrstiti i proučavanje tijeka i brzine kemijske promjene, te pojave prostornog prijenosa (transporta) tvari. Dakle, takvom definicijom cjelokupna *kemijska kinetika* (v. *Kemijska kinetika*, TE 7. str. 45) postaje dijelom kemijske termodinamike.

Primijeni li se aksiomatski uvodena jednadžba (4) na procese u *otvorenom sustavu* (koji zajedno sa svojim okolišem tvori zatvoreni sustav), može se ukupni prirast entropije razložiti u dva člana:

$$dS = d_e S + d_i S = \frac{\delta q}{T} + d_i S, \quad (70)$$

od kojih prvi predstavlja entropiju razmijenjenu s okolišem (eksterna entropija), a drugi entropiju stvorenu u sustavu (interna entropija). Dakle, eksterna entropija može biti pozitivna i negativna, već prema smjeru toka topline, a interna je entropija nužno negativna; $d_i S \geq 0$. Budući da sada nije predmet proučavanja ravnotežno stanje, već brzina procesa, posebno će biti važna veličina *produkcija entropije*:

$$P = \frac{d_i S}{dt} = \int_V \sigma dV, \quad (71)$$

gdje je σ gustoća produkcije entropije.

Linearne pojave prijenosa: tokovi i sile. Postoji više iskustvenih pravila (»zakona«) prema kojima je brzina prijenosa razmjerna nekoj *pokretačkoj sili* (ili, kraće, sili); npr. Ohmovo pravilo (struja naboja razmjerna je razlici električnih potencijala), Fourierovo pravilo (brzina prijenosa topline razmjerna je razlici temperatura), Fickovo pravilo (brzina difuzije razmjerna je razlici koncentracija) itd. Uobičajeno je brzinu prijenosa normirati dijeleći je ploštinom plohe kroz koju se prijenos zbiva; tako normirana brzina prijenosa naziva se *tokom* ili *fluksom*. Pomnijim razmatranjem pokretačkih sila uvida se da su one zapravo *gradijenti* intenzivnih fizikalnih svojstava (u navedenim primjerima: električni potencijal, temperatura, kemijski potencijal) s obzirom na odgovarajuće prostorne koordinate. Iskustveno je primijećeno da tokovi nisu bijektivno pridruženi silama, da u načelu bilo koja sila može pokrenuti bilo koji tok. Primjeri su za to termoelektrične pojave (tok naboja zbog gradijenta temperature, tok topline zbog gradijenta električnog potencijala), termodifuzija (tok tvari zbog gradijenta temperature) i dr. Taj se nalaz može analitički izraziti relacijom:

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k, \quad (72a)$$

ili, u matricnoj notaciji,

$$\vec{j} = L \vec{x}, \quad (72b)$$

gdje \vec{j} označuje vektor tokova, \vec{x} vektor sila, a L matricu *fenomenoloških koeficijenata*. Uz određene pretpostavke (koje se uglavnom svode na uvjet da stanje sustava ne bude odviše različito od ravnotežnoga), L. Onsager (1931) pokazao je da je matrica fenomenoloških koeficijenata *kvadratna i simetrična*:

$$L_{jk} = L_{kj} \quad (73)$$

(tzv. Onsagerove recipročne relacije). Budući da se može pokazati da vrijedi

$$\sigma = \sum_i J_i X_i, \quad (74)$$

također vrijedi

$$\sigma = \sum_j \sum_k L_{jk} X_j X_k \geq 0, \quad (75)$$

tj. kvadratna forma (75) pozitivno je definitna, pa je

$$L > 0 \quad (76)$$

(v. *Kinetička teorija materije*, TE 7, str. 107).

Kemijske reakcije. Ako se u promatranom otvorenom sustavu dopusti mogućnost kemijskih pretvorbi nazočnih kemijskih vrsta (koje se mogu označiti indeksom $j=1, 2, 3, \dots$), može se pokazati da ukupne brzine promjene njihovih koncentracija neće biti određene samo ulaznim i izlaznim tokovima, već i brzinama njihovih reakcija w_r (reakcije se označuju indeksom $r=1, 2, 3, \dots$):

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -\text{div } j_k + \sum_r \nu_{kr} w_r, \quad (77)$$

gdje ν_{kr} označuje stehiometrijski koeficijent k -tog sastojka u r -toj reakciji. Polazeći od jednadžbi (74) i (77), I. Prigogine je (1954) pokazao da vrijedi

$$\sigma = -\sum_k j_k \cdot \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) + \sum_r w_r \frac{A_r(r)}{T}, \quad (78)$$

tj. da je produkcija entropije zbroj doprinosa (difuzijskih) tokova i brzina kemijskih reakcija, kojih se afiniteti označuju znakom $A_r(r)$. Pomoću tako definirane veličine σ mogu se procesi klasificirati u povratne pretvorbe iz jednoga ravnotežnog stanja u drugo ($\sigma=0$) i nepovratne ($\sigma>0$). Nadalje kombinacijom jednadžbi (71) i (78) može se izračunati produkcija entropije P .

U stacionarnim stanjima, tj. u onima gdje se proces odvija stalnom brzinom, vremenska derivacija produkcije entropije iščezava:

$$\frac{dP}{dT} = 0, \quad (79)$$

a u nestacionarnim je stanjima ona negativna:

$$\frac{dP}{dT} < 0. \quad (80)$$

Nelinearna kinetika. Kada je stanje sustava daleko od ravnotežnoga, tj. kada su gradijenti, a osobito kemijski afinitet, veliki (mnogo veći od R/T), rješenja kinetičkih jednadžbi poput jednadžbe (78) neće biti ni približno linearne funkcije, pa Onsagerove relacije neće imati nikakva smisla. Štoviše, pri dovoljno velikim gradijentima nastaje tzv. bifurkacija rješenja: bilo koja kinetička diferencijalna jednadžba (poput, npr., jednadžbe (79)) imat će kao rješenje funkciju različitu od one koja je rješenje za male gradijente. Rješenje koje vrijedi za male gradijente naziva se *termodinamičkom* ili *ravnotežnom granom*; ona je termodinamički stabilna (tj. ima manju produkciju entropije) samo u nekome konačnom okolišu ravnotežnog stanja, izvan kojeg je stabilnija netermodinamička grana.

Posebno su zanimljivi oni nelinearni slučajevi gdje sustav evoluirá prema vrlo uređenom stanju, što znači da mu se entropija smanjuje, a to je nužno praćeno povećanjem entropije njegova okoliša. Takav se sustav naziva *disipativnom strukturom*. Disipativne strukture primijećene su pri nekim razmjerno jednostavnim kemijskim reakcijama, npr. u onoj koju je opisao B. B. Belousov (1958), a koja je općenito poznata pod imenom reakcije B. B. Belousova i M. A. Žabotinskoga: ako se pokuša oksidirati limunska ili malonska kiselina kalijevim bromatom u vodenoj otopini, i to u nazočnosti redoks-para $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ i znatnog suviška sumporne kiseline, u određenom će se koncentracijskom području (koncentracije većine sastojaka reda veličine 0,01 mol/L) primijetiti da se koncentracija bromidnog iona (jednog od reakcijskih produkata) periodično mijenja (gotovo neprigušeno oscilira), a sinkronizirano s njome oscilira i koncentracijski omjer $[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]$. U tom se primjeru pojavljuje *vremenska uređenost*, dakle određena disipativna struktura u vremenskoj domeni. Provedbom te reakcije u vrlo tankom sloju može se ostvariti i *prostorna uređenost*; tada se pojavljuju pravilni uzorci (»valovici«) s cilindričnom simetrijom. Da bi se stvorile takve disipativne strukture, potrebno je da reakcijski mehanizam uključuje barem jedan autokatalitički stupanj.

Učenje o disipativnim strukturama, za čiji razvitak ponajviše zasluga imaju I. Prigogine i njegovi suradnici, primjenljivo je i izvan granica kemijske termodinamike, jer su i različite vrlo složene organizirane tvorevine, kao što su npr. stanica, organizam, tvornica, grad, država, također disipativne strukture, a njihov se razvitak može opisati vrlo sličnim matematičkim modelima.

STATISTIČKA METODA

Postojano (ravnotežno) stanje sustava može se približno opisati vremenski neovisnom Schrödingerovom jednadžbom (v. *Mehanika, kvantna*, TE 8, str. 188):

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (81)$$

u kojoj je \hat{H} operator ukupne energije (Hamiltonov operator, hamiltonijan). Svaka vlastita (svojstvena) funkcija Ψ Hamiltonova operatora potpuno i jednoznačno opisuje jedno stanje konstantne ukupne energije koja je jednaka odgovarajućoj vlastitoj vrijednosti E Hamiltonova operatora. Broj mikrostanja (tj. broj vlastitih funkcija) može biti mnogo veći od broja energijskih stanja (tj. broja vlastitih vrijednosti). Za energijsko stanje kojemu je pridruženo g vlastitih funkcija kaže se da je g -struko *degenerirano*, a najčešće je $g \gg 1$. Opis stanja sustava pomoću vlastitih funkcija naziva se *mikroopisom*. Nasuprot tomu, termodinamički je opis stanja sustava (*makroopis*) mnogo grublji, jer se svodi na tek nekoliko podataka.

Najjednostavniji sustav zanimljiv s gledišta kemijske termodinamike bio bi dvokomponentni jednofazni sustav u kojemu je moguća pretvorba jednog sastojka u drugi (posve jednak formalizam vrijedio bi i za dvofazni jednokomponentni sustav u kojemu je moguća fazna pretvorba). Takvih je sustava prilično mnogo, npr. $\text{o-H}_2/\text{p-H}_2$, $\text{D-glukoza/L-glukoza}$, $\text{I(g)/I}_2(\text{g})$, $\text{Sn(sivi)/Sn(bijeli)}$, $\text{SO}_2(\text{l})/\text{SO}_2(\text{g})$. Ako postoji samo jedan mehanički stupanj slobode (obujamni rad), za potpun makroopis ravnotežnog stanja takvih sustava dovoljno je poznavati tri podatka, npr. ukupnu energiju, obujam i kemijski sastav (on je potpuno određen množinskim udjelom jednoga sastojka, a može se izraziti i ravnotežnim dosegom pretvorbe ξ^{eq}).

Mikrokanonski slučaj (U, V, N const.): entropija. Ako se promatra stanje (u općem slučaju i neravnotežno izoliranog sustava), treba pri njegovu opisu razlikovati mikrostanja koja se razlikuju po vrijednosti dosega reakcije ξ . Valja uočiti da su vrijednosti ξ zapravo *diskretne* (v. definiciju reakcijskog dosega, jednadžba 56). Neka broj mikrostanja koja odgovaraju nekoj vrijednosti ξ , pri čemu svaka vrijednost ξ određuje jedno *makrostanje*, bude $\Omega(\xi)$. Svakom, dakle, makrostanju, određenom vrijednošću ξ , odgovara $\Omega(\xi)$ mikrostanja.

Da bi se izračunala *vjerojatnost* nekoga makrostanja, potrebno je poznavati vjerojatnost svakoga mikrostanja, ali ona nažalost nije poznata. Stoga je nužno uvesti aksiom: *Vjerojatnost je svakoga mikrostanja koje je opisano jednom vlastitom funkcijom operatora ukupne energije za promatrani sustav jednaka vjerojatnosti bilo kojega drugog mikrostanja.*

Na temelju tog aksioma vjerojatnost je makrostanja

$$P(\xi) = \frac{\Omega(\xi)}{\sum_{\xi} \Omega(\xi)}. \quad (82)$$

Veličina $\Omega(\xi)$ naziva se *termodinamička vjerojatnost* ili *statistička težina* makrostanja. Radi lakše usporedbe s fenomenološkom termodinamikom prikladno je uvesti funkciju

$$S(U, V, N, \xi) = k_B \ln \Omega(\xi), \quad (83)$$

koja se naziva (*statistička entropija*). Konstanta razmjerenosti u toj jednadžbi jest Boltzmannova konstanta, koja je jednaka omjeru R/L . U izoliranom će sustavu od svih mogućih makrostanja najvjerojatnije biti ono s najvećim brojem mikrostanja, tj. ono za koje je (termodinamička) vjerojatnost najveća, a to znači stanje *maksimalne entropije*. Može se pokazati da je u makroskopskom sustavu vrijednost reakcijskog dosega $\xi(\Omega_{\text{max}})$ koja određuje to stanje toliko vjerojatnija od svih ostalih da se one

možu zanemariti te $\xi(\Omega_{\max})$ izjednačiti s ravnotežnom vrijednošću ξ^{eq} , a prosječna se entropija $\langle S(\Omega_{\max}) \rangle$ može izjednačiti s makroskopskom entropijom S .

Kanonski slučaj (T, V, N const.): temperatura. Ako se promatra zatvoren (ali ne izoliran) izohorni podsustav unutar nekog izoliranog sustava, uočava se da ukupna energija podsustava nije konstantna. Stoga će makrostanja biti određena dvjema veličinama: ξ i U_i . Vjerojatnost će i -tog makrostanja tada biti

$$P_i = \frac{\Omega(\xi)_i \exp\left(\frac{U_i}{k_B T}\right)}{\sum_i \Omega(\xi)_i \exp\left(\frac{U_i}{k_B T}\right)}. \quad (84)$$

Nazivnik u toj formuli naziva se *kanonska particijska funkcija* i obično se označuje sa Z ili Q . Analogijom s fenomenološkim relacijama može se pokazati da za Helmholtzovu energiju vrijedi

$$A = -k_B T \ln Z, \quad (85)$$

te da je veličina T u jednadžbama (84) i (85) istovjetna s termodinamičkom temperaturom. Prosječna ukupna energija sustava izvrsno se aproksimira jednostavnim formulom:

$$U = \langle U \rangle = \sum_i P_i U_i = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V. \quad (86)$$

Također se može pokazati da je (sa zanemarivo malenom pogreškom) entropija u kanonskom sustavu

$$S = k_B \ln \Omega(\xi), \quad (87)$$

gdje $\Omega(\xi)$ označuje broj svih makrostanja s jednakom vrijednošću reaktijskog dosega, bez obzira na njihovu energiju.

Za višekomponentni sustav treba izraziti za termodinamičku vjerojatnost makrostanja i particijsku funkciju proširiti tako da se uzmu u obzir apsolutne aktivnosti sastojaka (v. jednadžbu 36):

$$P_i = \frac{\Omega(\xi)_i \left\{ \exp\left(\frac{U_i}{k_B T}\right) \right\} \prod_j \lambda_{ij}}{\sum_i \Omega(\xi)_i \left\{ \exp\left(\frac{U_i}{k_B T}\right) \right\} \prod_j \lambda_{ij}}, \quad (88)$$

(indeks j označuje sastojke).

Molekulna particijska funkcija. Katkad je opravdano opisati sustav kao skup neovisnih jedinki (atoma, molekula, iona, ...); tako je, npr., za razrijeđene plinove i kristale pri niskim temperaturama. Vlastita funkcija za takav sustav može se izraziti kao linearna kombinacija umnožaka vlastitih funkcija svih jedinki. Iako za izgradnju takvih linearnih kombinacija postoje stanovitna simetrijska ograničenja (v. *Mehanika, kvantna*, TE 8, str. 188), ona neće biti važna kada je sustav »kvantno razrijeđen«, tj. kada je broj vlastitih funkcija mnogo veći od broja jedinki u sustavu. Tada za sustav vrijedi klasična ili Boltzmannova statistika; u tom je slučaju vrlo korisno definirati particijsku funkciju za svaku vrstu jedinki. Tako će, npr., u kvantno razrijeđenu jednodimenzionalnu kanonskom sustavu molekulna particijska funkcija biti

$$z = \sum_i g_i \exp\left(\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right), \quad (89)$$

gdje indeks i označuje energijska (ϵ) stanja jedinke (molekule i sl.), a g_i su njihovi degeneracijski brojevi. Broj jedinki s energijom ϵ_i iznosi

$$N_i = \lambda \exp\left(\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right), \quad (90)$$

tako da je u sustavu s ukupno N jedinki

$$\lambda = \frac{N}{z}. \quad (91)$$

Unutrašnja energija takva sustava dana je relacijom analognom jednadžbi (86).

Metodom molekularne particijske funkcije uspješno se rješavaju mnogi problemi; npr. njome se mogu proračunati toplinski kapaciteti mnogih kristala i plinova, a također i konstante ravnoteže za mnoge reakcije u plinskoj fazi.

TERMOKEMIJA

Jedna od najvažnijih zadaća eksperimentalne kemijske termodinamike jest mjerenje i prikupljanje vrijednosti termodinamičkih svojstava tvari i kemijskih reakcija. Taj se dio kemijske termodinamike obično naziva termokemijom.

Ima li se na umu golem broj poznatih spojeva, zadaća termokemije čini se nesavladivom. Ipak, uz razumnu selekciju najvažnijih spojeva, moguće je broj nužnih podataka svesti na prihvatljivu mjeru, služeći se kompaktnošću matematičkog aparata kemijske termodinamike.

Standardna stanja. Razlozi za potrebu definiranja standardnih stanja izneseni su u poglavlju *Aktivnost*. Standardno stanje utvrđuje se dogovorno, a treba biti vrlo precizno definirano i po mogućnosti (iako ne i nužno) eksperimentalno ostvarivo i reproducibilno. Općenito je prihvaćena konvencija: za kristalne čvrste tvari (oznaka: c ili cr) te za kapljevine (oznaka: l) i kapljevite smjese standardno stanje jest stanje čiste tvari pod standardnim tlakom p^\ominus i pri odabranoj temperaturi. Postoji li pri toj temperaturi više kristalnih modifikacija, standardnom se smatra ona koja je termodinamički najpostojanija. Za plinove (oznaka: g) standardno stanje jest (hipotetsko) stanje idealnog plina pod standardnim tlakom pri odabranoj temperaturi. Za tvari otopljene u nekom otapalu (oznaka za vodenu otopinu: aq) standardno stanje jest (hipotetska) idealna otopina toga sastojka u kojoj je njegova molalnost 1 mol/kg.

Vrijednost je standardnog tlaka 100 kPa, a do 1982. bila je dogovorom propisana vrijednost od 101,325 kPa. Za većinu dosad prikupljenih podataka razlika između stare i nove vrijednosti nema primjetna utjecaja: ta razlika primjetno utječe samo na iznimno točno izmjerene vrijednosti.

Valja posebno istaknuti da vrijednost temperature ne ulazi u definiciju standardnog stanja; dapače, standardna se termodinamička svojstva upravo i mjere i tabeliraju kao funkcije temperature. Ipak, za termokemiju su dvije temperature osobito važne: tzv. sobna temperatura od 298,15 K i »apsolutna nula«, zapravo granična vrijednost termodinamičkog svojstva kada je $T=0$. Kada je standardno stanje sastojaka hipotetsko (plinovi, otopine), standardna se svojstva određuju prikladnom ekstrapolacijom vrijednosti dobivenih pri konačnim tlakovima (za plinove) ili molalnostima b (za otopljene sastojke) na vrijednosti $p=0$ ili $\sum b_B = 0$, nakon čega je preračun na p^\ominus ili b^\ominus trivijalan. Za ekstrapolaciju se nastoje rabiti teorijski zasnovane formule (najčešće izvedene iz nekoga statističkotermodinamičkog modela).

Reakcija stvaranja i pripadne konvencije. Vrlo je ekonomično za svaki spoj definirati proces njegova nastajanja iz elemenata, makar takva kemijska reakcija i ne bila ostvariva; za taj proces prihvaćen je termin *stvaranje* (engl. formation).

Primjenom prvoga glavnog stavka termodinamike i Eulerova teorema o homogenim funkcijama (I. reda) nije teško pokazati da za reakcijski prirast bilo kojeg ekstenzivnog svojstva vrijedi jednostavna relacija:

$$\Delta_r X^\ominus = \sum_B \nu_B (\Delta_f X^\ominus)_B, \quad (92)$$

pri čemu $(\Delta_f X^\ominus)_B$ označuje standardni reakcijski prirast svojstava X pri stvaranju reaktanta ili produkta B, a ν_B označuje pripadni stehiometrijski koeficijent. Konvencija se (92) temelji na pretpostavci da je standardni reakcijski prirast svojstava X pri stvaranju svakog elementa (u njegovu najpostojanijem stanju pri odabranoj temperaturi) po definiciji jednak nuli. Da bi se omogućilo ekonomično, ali ipak jednoznačno tabeliranje svojstava ionskih vrsta u otopinama, ista konvencija vrijedi za ion $H^+(aq)$, iako svojstva ionskih vrsta *nisu mjerljiva*, pa je svako rastavljanje bilo kojega termodinamičkog svojstva (elektroneutralnog) elektrolita na doprinose pojedinih ionskih vrsta nužno proizvoljno.

Termokemijske tablice. Kompiliranjem termodinamičkih tablica, kojima je važnost za znanost i tehniku nedvojbeno golema, bave se danas velike znanstvene i državne organizacije (npr. Akademija znanosti SSSR, US National Institute of Science and Technology, ranije: US National Bureau of Standards) te moćne privredne asocijacije.

Među najpoznatijim autoritativnim tablicama valja spomenuti izdanje Akademije znanosti SSSR: Термодинамические свойства индивидуальных веществ (urednik L. V. Gurvič i sur., 1978, 1979), The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties (urednik D. D. Wagman i sur., 1982), kao i malenu, ali vrlo autoritativnu tablicu UNESCO-ve komisije CODATA (CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics 1975). Mnogo se rabe i tablice JANAF Thermochemical Tables (urednik D. R. Stull i H. Prophet, 1972). Tablice NBS sadrže 26 000 standardnih vrijednosti entalpija stvaranja (pri 298,15 K i $T=0$), Gibbsovih energija stvaranja, molarnih entalpija, entropija i toplinskih kapaciteta za 14 300 tvari, od čega se 12 800 odnosi na standardne entalpije stvaranja pri 298,15 K. Tablice CODATA sadrže standardne entalpije stvaranja, molarne entropije i relativne entalpije (s obzirom na entalpije pri $T=0$) za 74 tvari, za koje su procijenjene i granice nesigurnosti.

Osim tih autoritativnih temeljnih tablica, ima mnogo praktičnih fizikalnih i kemijskih tablica, a također i tzv. sekundarne tablice u kojima se mogu naći npr. virijalni koeficijenti plinova (u ovisnosti o tlaku), koeficijenti aktivnosti sastojaka otopina i sl. Takve se tablice izdaju ili kao posebna izdanja ili kao priloge znanstvenim monografijama.

LIT.: E. A. Guggenheim, Thermodynamics. North-Holland, Amsterdam 1967. – G. Nocolis, I. Prigogine, Self-Organization in Nonequilibrium Systems. J. Wiley, New York 1977. – V. Simeon, Termodinamika. Školska knjiga, Zagreb 1980. – J. R. Waldram, The Theory of Thermodynamics. Cambridge University Press, Cambridge 1985.

Vl. Simeon

TERMODINAMIKA, PRIJENOS TOPLINE, pojava spontanog prijenosa topline u smjeru temperaturnog pada, tj. od tijela više temperature na tijelo niže temperature ili od toplijih prema hladnijim slojevima tijela (v. *Termodinamika*).

Vrste prijenosa topline. Postoje tri načina (mehanizma) prijenosa topline.

Prvi je način prijenosa topline *provođenje* ili *kondukcija*. Tada se kinetička energija prenosi od molekule na molekulu. Brzina je molekula to veća što je viša temperatura, pa se brže molekule prilikom sruza sa sporijima usporavaju, a sporije se molekule pritom ubrzavaju. Takvim se izmjenama impulsa prosječne brzine molekula, a time i temperature nastoje izjednačiti. U metalima postojanje slobodnih elektrona poboljšava prijenos topline provođenjem. Provođenje je topline svojstveno krutinama.

U praksi se najčešće pojavljuje prijelaz topline od čvrste stijenke na fluid ili od fluida na čvrstu stijenku, pa se tada govori o izmjeni topline između čvrste stijenke i okolišnog fluida. Takva se izmjena topline naziva *prijelaz topline*.

Poseban je slučaj prijelaza topline kad se na granici između stijenke i fluida mijenja agregatno stanje fluida. To je prijelaz topline od ogrjevne površine na kapljevina koja isparuje ili kondenzacija para na rashladnim površinama stijenke.

Konvekcija je drugi način prijenosa topline. Ona nastaje kad materijalne čestice različitih temperatura mijenjaju svoj položaj u prostoru. Taj se proces zbiva u struji kapljevina i plinova u kojoj postoji toplinska neravnoteža među česticama. Konvekcijski se prijenos topline u biti osniva na mehanizmu provođenju.

U svim procesima prijenosa topline konvekcijom treba razlikovati uzroke strujanja fluida. Kad fluid struji samo zbog razlika lokalnih gustoća koje nastaju zbog temperaturne nejednoličnosti, govori se o prirodnoj ili slobodnoj konvekciji, a kad je strujanje fluida nametnuto ili prisilno, govori se o prinudnoj ili prisilnoj konvekciji. Prijenos je topline intenzivniji pri prisilnoj nego pri

prirodnoj konvekciji, jer se pri prisilnoj konvekciji u istom vremenu ostvaruje više sudara između čestica.

Treći je oblik prijenosa topline *zračenje* ili *radijacija*, koje se od površine tijela u obliku elektromagnetnih valova širi kroz prostor i koje se na površini drugog tijela potpuno ili djelomično pretvara u toplinu.

Prijenos topline provođenjem i konvekcijom uvijek je vezan za materijalne čestice kao posrednike. To ne vrijedi za prijenos topline zračenjem, pa se energija zračenjem može prenositi i kroz vakuum.

Druga je razlika što se prijenos topline provođenjem i konvekcijom uvijek zbiva u smjeru monotonoga temperaturnog pada, dok pri toplinskom zračenju može energija prolaziti kroz područja niže ili više temperature nego što su temperature dvaju tijela koja međusobno zračenjem izmjenjuju toplinu.

Spomenuti oblici prijenosa topline rijetko se pojavljuju pojedinačno, već se najčešće kombiniraju i stvaraju dojam jedinstvene pojave pa se moraju tako i računati. Ti se oblici prijenosa topline mogu svrstati u dva tipa procesa.

Prvi je tip procesa izmjena topline zagrijanoga čvrstog tijela koje se nalazi u okolišu niže ili više temperature. Tada površina tijela odaje okolišu ili preuzima od njega toplinu zračenjem i konvekcijom, a do vanjske površine tijela iz njegove unutrašnjosti ili od vanjske površine u njegovu unutrašnjost toplina pristizuje provođenjem. Dakle, istodobno su prisutna sva tri načina prijenosa topline. Taj se proces može nazvati *hladenje* ili *grijanje* tijela.

Drugi je tip procesa prijenos topline od fluida s jedne strane čvrste stijenke na fluid s druge strane stijenke. Tada su također istodobno prisutna sva tri načina prijenosa topline. Takav se proces naziva *prolaz topline*.

PRIJENOS TOPLINE PROVOĐENJEM

Analitička teorija provođenja topline ne obazire se na molekularnu strukturu tvari, već se tvar promatra kao kontinuum. Pretpostavlja se, dakle, da su promatrani prostori i njihovi diferencijali još uvijek dovoljno veliki prema molekulama i razmacima među njima, što znači da se promatraju kao homogeni i izotropni.

Temperaturno polje. Kako je već spomenuto, toplina se prenosi provođenjem samo kad su točke promatranog tijela na različitim temperaturama. Stoga se prijenos topline u nekom kontinuumu zbiva uz promjenu temperature.

Vremenska i prostorna promjena temperature može se analitički izraziti jednadžbom:

$$\vartheta = f(x, y, z, t), \quad (1)$$

gdje su x , y i z koordinate promatrane točke tijela, a t vrijeme. Budući da prema jednadžbi (1) temperatura osim o prostornim koordinatama ovisi i o vremenu t , jednadžba opisuje *nestacionarno* temperaturno polje.

Ako se temperature u promatranim točkama ne mijenjaju s vremenom, govori se o ustaljenom temperaturnom polju, pa je tada provođenje topline *stacionarno*, a temperatura je funkcija samo prostornih koordinata:

$$\vartheta = f_1(x, y, z); \quad \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = 0. \quad (2)$$

Temperaturno polje može biti i dvodimenzijско i jednodimenzijско.

Temperaturni gradijent. Ako se u temperaturnom polju nekog kontinuum (tijela) spoje sve točke istih temperatura, dobivaju se izotermne plohe. Budući da promatrana točka tijela ne može istodobno imati različite temperature, izotermne se plohe međusobno ne sijeku (sl. 1).

Temperatura se tijela mijenja samo po pravcu koji siječe izotermne plohe. Najveća razlika temperatura s obzirom na duljinu jest ona u smjeru normale na izotermnu plohu. Ta se razlika temperatura naziva temperaturni gradijent. Budući da se orijentacija mijenja po izotermnoj plohi, temperaturni je gradijent vektor okomit na izotermnu plohu, s pozitivnim predznakom u smjeru povećanja temperature: