

Tablica 11  
UDJELI POJEDINIH OTAPALA U NJHOVOJ UKUPNOJ  
SVJETSKOJ PROIZVODNJI (1980)

Otapalo	%	Otapalo	%
Benzini	5,2	Metanol	3,4
Benzen	14,1	Etanol	6,1
Toluen	11,4	Izopropanol	5,7
Ksileni	7,2	Butanoli	3,2
Terpentin	4,1	Amilol	0,14
Aliciklički spojevi	2,3	Etilacetat	0,48
Tetraklormetan	2,2	Butilacetat	0,54
Tetraklorektan	2,6	Amilacetat	0,04
Klorektan	2,8	Glikoleteri	1,18
Klortilen	5,1	Aceton	4,2
Diklormetan	0,82	Metiletilketon	1,3
Perklortilen	1,7	Ugljik-disulfid	2,8
Triklortilen	1,8	Ostala otapala	9,6

Tablica 12  
PROIZVODNJA ORGANSKIH OTAPALA U JUGOSLAVIJI  
(u tonama)

Proizvod	1974.	1975.	1976.	Broj proizvođača	1977.	1978.	Broj proizvođača
Benzen	41 400	39 141	44 014	3	29 271	37 614	3
Toluen	24 732	21 388	13 533	3	17 428	7 931	3
Ksileni	46 000	46 000	48 000	1	26 000	19 684	1
Metanol	—	246	996	2	3 244	5 826	3
Aceton	—	—	5 950	2	2 482	—	1
Triklortilen	5 380	6 591	6 594	1	7 478	7 557	1
Miješana otapala	185	265	284	1	284	330	1
Ugljik-disulfid	21 309	13 384	11 369	2	12 581	18 671	3
Razrjeđivači	20 348	21 298	23 783	29	25 648	26 292	29
Ukupno	159 354	148 313	154 523	44	124 416	123 905	45

su tome nedovoljna razvijenost velike organske kemijske i naftne industrije.

Postrojenja industrije petrokemikalija koja se grade i planiraju trebala bi povećati domaću proizvodnju otapala na više od  $1,1 \cdot 10^6$  t godišnje.

LIT.: L. Schefflan, M. B. Jacobs, The Handbook of Solvents. D. van Nostrand, New York 1935. — H. Guinot, Solvants et plastifiants. Dunod, Paris 1948. — I. Mellan, Industrial Solvents. Reinhold, New York 1950. — A. K. Doolittle, Technology of Solvents and Plasticizers. John Wiley and Sons, Inc., New York 1954. — F. Früz, Die wichtigsten Lösungs- und Weichmachungsmittel. VEB Verlag Technik, Berlin 1957. — H. Gnam, W. Sommer, Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel. Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1958. — P. Putanov, Rastvarači. Tehnička knjiga, Beograd 1967. — Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 15. J. Wiley and Sons, Inc., New York 1968. — J. A. Riddick, W. B. Bunger, Techniques of Chemistry, Vol. II, Organic Solvents. Wiley-Interscience, London 1970. — T. H. Durrans, Solvents. Chapman and Hall Ltd., London 1971. — E. Krdl, Einführung in die Trennverfahren. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1975. — M. R. J. Dack, Techniques of Chemistry, Vol. VIII, Solutions and Solubilities. J. Wiley, London 1976. — I. Mellan, Industrial Solvents Handbook. Noyes Data Corp., Park Ridge, 1977.

D. Tomić

**OTOPINE**, tekuće (kapljevite) ili čvrste faze (tj. homogeni fizikalni sustavi) koje sadrže dva ili više sastojaka (komponenta) od kojih je jedan, *otapalo*, prisutan u mnogo većoj proporciji nego ostali, koji se nazivaju *otopljenim tvarima* ili *solutima* (gdjekad je otapalo i smjesa dviju ili više tvari; omjer je njihovih množina redovito stalan). Prema međunarodnom dogovoru otopine se razlikuju od *homogenih smjesa* u kojima se svi sastojci promatraju na jednak način, ne čineći razlike među otapalom i solutima. Budući da nema neke temeljne razlike među otapalima i smjesama, ta se dva razreda tvari često brkaju ili poistovjećuju.

Vrlo mnogo, možda i pretežno, kemijskih reakcija, važnih bilo s biološkoga bilo s tehničkog stajališta, zbiva se u kapljevitim otopinama.

**Iskazivanje sastava otopina.** U različitim područjima znanosti i tehnike upotrebljavaju se različiti načini iskazivanja sastava otopina. Pokušaji njihova ujednačavanja nailaze na znatne teškoće i za sada nisu dali većih rezultata.

U fizikalnoj kemiji najčešće se rabi veličina nazvana *molalnost*. Označi li se otapalo općim simbolom A, a solut simbolom B, molalnost toga soluta jest

$$b_B = n_B/m_A, \quad (1)$$

gdje je  $n_B$  množina (količina) soluta B koja je otopljena u masi otapala  $m_A$ . Najčešće se molalnost označuje znakom  $m_B$ , ali je ovdje odabran znak  $b_B$  (u skladu sa DIN) da se izbjegne koliziji simbola za molalnost s općenito prihvaćenim simbolom za masu. Jedinica za molalnost u SI jest mol/kg. Rjeđe se upotrebljava veličina razmjerna molalnosti, tzv. *množinski omjer*

$$r_B = n_B/n_A = M_A b_B, \quad (2)$$

gdje je  $M_A$  molarna masa otapala, a  $n_A$  njegova množina (količina).

U ostalim se područjima kemije sastav otopina najčešće iskazuje pomoću veličine nazvane *množinska koncentracija* (zastarjeli nazivi: molaritet, molarna koncentracija):

$$c_B = [B] = n_B/V = r_B n_A/V, \quad (3)$$

gdje je  $V$  volumen otopine u kojemu je otopljena množina  $n_B$  soluta B. Jedinica za koncentraciju u SI jest mol/m<sup>3</sup>, ali se obično upotrebljava mol/dm<sup>3</sup> (zastarjeli znak: M). Još se uvijek tu i tamo susreće veličina nazvana *normalitet* ili *ekvivalentna koncentracija* koja je zapravo posve istovjetna koncentraciji i zbog toga suvišna.

Često se upotrebljava i *masena koncentracija* (neki je zovu *parcijalna gustoća*), tj. masa soluta podijeljena volumenom otopine

$$\varrho_B = m_B/V. \quad (4)$$

Jedinica u SI za tu veličinu kg/m<sup>3</sup> jednaka je najčešće upotrebljavanoj jedinici: g/dm<sup>3</sup>. Osim te, upotrebljava se gdjekad i nezgrapnija jedinica g/100 cm<sup>3</sup>, a u kliničkoj biokemiji još se uvijek može susresti nazovijedinica zvana *miligram-procent* (mg/100 g, ali katkad i mg/100 cm<sup>3</sup>). Za razliku od molalnosti, obje su koncentracijske veličine,  $\varrho_B$  i  $c_B$ , ovisne o temperaturi (jer je volumen otopine ovisan o temperaturi); to otežava preračunavanje fizikalnih svojstava otopine s jedne temperature na drugu. Za preračunavanje koncentracije s jedne temperature na drugu treba poznavati izobarni volumni koeficijent ekspanzije

$$\alpha = V^{-1}(\partial V/\partial T)_P, \quad (5)$$

gdje su  $T$  i  $P$  temperatura i tlak, jer se koncentracija mijenja s temperaturom prema izrazu

$$\partial c_B/\partial T = -\alpha/c_B. \quad (6)$$

Sastav otopine često se iskazuje *masenim udjelom* soluta:

$$w_B = m_B/\sum_K m_K, \quad (7)$$

gdje je K indeks sastojaka otopine (K = A, B, ...), zatim volumnim udjelom

$$\varphi_B = V(B)/\sum_K V(K), \quad (8)$$

gdje su  $V(B)$  i  $V(K)$  volumeni sastojaka prije otapanja, te, konačno, *množinskim udjelom* (lošiji naziv: molni udjel)

$$x_B = n_B/\sum_K n_K. \quad (9)$$

Vrlo se često upotrebljavaju umnošci  $100w_B$  (*maseni postotak*),  $100\varphi_B$  (*volumni postotak*), odnosno  $100x_B$  (*mol-postotak*), iako za njihovu upotrebu gotovo i nema opravdanja.

Općenito, udjeli  $x_B$ ,  $w_B$ ,  $\varphi_B$  ili  $\varrho_B$  prikladniji su za iskazivanje sastava smjesa (gdje se svi sastojci promatraju na jednak način); za otopine su obično najprikladniji molalnost i množinski omjer.

Označe li se soluti u promatranoj otopini gustoće  $\rho$  općim simbolom S, za bilo koji solut B vrijedit će sljedeće relacije među molalnošću toga sastojka i njegovom koncentracijom:

$$b_B = \frac{c_B}{\rho - \sum_S c_S M_S}, \quad (10)$$

$$c_B = \frac{b_B}{1 + \sum_S b_S M_S}, \quad (11)$$

gdje su  $M_S$  molarne mase solutâ.

Množinski omjeri i množinski udjeli povezani su relacijama:

$$r_B = x_B/x_A = \frac{x_B}{1 - \sum_S x_S}, \quad (12)$$

$$x_B = \frac{r_B}{1 + \sum_S r_S}. \quad (13)$$

Pri tom također vrijedi

$$(1 + \sum_S r_S)(1 - \sum_S x_S) = 1. \quad (14)$$

Primjenom jednadžbe (2) dobivaju se i relacije među molalnošću i množinskim udjelom

$$b_B = \frac{x_B/M_A}{1 - \sum_S x_S}, \quad (15)$$

$$x_B = \frac{b_B M_A}{1 + \sum_S b_S M_A}. \quad (16)$$

### TERMODINAMIČKA SVOJSTVA OTOPINA

Ekstenzivna termodinamička svojstva otopina (npr. volumen  $V$ , unutrašnja energija  $U$ , entropija  $S$ , Helmholtzova energija  $A$ , Gibbsova energija  $G$ ) ovise, osim o temperaturi, tlaku i vanjskom polju silâ, i o sastavu otopine. Korisno je izraziti tu ovisnost s pomoću naročitih diferencijalnih količnika koji se obično zovu *parcijalna molarna svojstva* sastojaka otopina. Iz svakog ekstenzivnog svojstva  $X$  mogu se izvesti parcijalna molarna svojstva otapala

$$X_A = (\partial X/\partial n_A)_{T,P,n_B,n_C,\dots} \quad (17)$$

i svakog soluta

$$X_B = (\partial X/\partial n_B)_{T,P,n_A,n_C,\dots} \quad (18)$$

Može se pokazati da su parcijalna molarna svojstva pri stalnom tlaku i temperaturi povezana poopćenom Gibbs-Duhemovom jednadžbom

$$dX_A + \sum_S r_S dX_S = 0, \quad (19)$$

gdje je  $S = B, C, \dots$  Kad otopina sadrži samo jedan solut B, obično se određuju *prividna molarna svojstva*  $X_\varphi$  pomoću relacije

$$n_B X_\varphi = X - n_A X_A^*, \quad (20)$$

gdje zvjezdica označuje svojstvo čiste tvari, u ovom primjeru otapala A. Kad se odredi  $X_\varphi$  pri različitim molarnostima soluta, može se lako izračunati parcijalno molarno svojstvo iz izraza

$$\begin{aligned} X_B &= X_\varphi + n_B (\partial X/\partial n_B)_{T,P,n_A} = \\ &= X_\varphi + b_B (\partial X/\partial b_B)_{T,P,n_A}. \end{aligned} \quad (21)$$

**Kemijski potencijal i apsolutna aktivnost.** Najvažnije parcijalno molarno svojstvo svakoga sastojka otopine jest njegov *kemijski potencijal* koji se definira kao *parcijalna molarna Gibbsova energija* pri stalnoj temperaturi i tlaku:

$$\mu_A = (\partial G/\partial n_A)_{P,T,n_B,n_C,\dots}, \quad (22)$$

$$\mu_B = (\partial G/\partial n_B)_{P,T,n_A,n_C,\dots}. \quad (23)$$

Pri konstantnom volumenu i temperaturi kemijski je potencijal *parcijalna molarna Helmholtzova energija*, pri konstantnoj entropiji i volumenu kemijski je potencijal definiran kao *parcijalna molarna unutrašnja energija*, a pri konstantnoj entropiji i tlaku kao *parcijalna molarna entalpija*.

U statističkoj mehanici upotrebljava se funkcija nazvana *apsolutnom aktivnošću*  $\lambda$ , koja je u najužoj vezi s kemijskim potencijalom prema izrazu

$$\lambda_K = \exp(\mu_K/RT), \quad K = A, B, C, \dots \quad (24)$$

gdje je  $R = 8,31441 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , a  $T$  termodinamička temperatura. Funkcija  $\lambda$  često je vrlo korisna i za upotrebu u fenomenološkoj termodinamici.

Kemijski potencijal i apsolutna aktivnost povezani su s drugim parcijalnim molarnim veličinama (parcijalna molarna entalpija  $H_K$ , parcijalna molarna entropija  $S_K$ , parcijalni molarni volumen  $V_K$ ) nizom relacija od kojih su najvažnije:

$$\mu_K = H_K - TS_K \quad (T, P \text{ const.}), \quad (25)$$

$$\partial \mu_K / \partial T = -S_K \quad (P \text{ const.}), \quad (26)$$

$$\partial \ln \lambda_K / \partial T = -H_K \quad (P \text{ const.}), \quad (27)$$

$$\partial \mu_K / \partial P = V_K \quad (T \text{ const.}). \quad (28)$$

**Idealna razrijeđena otopina.** Kad se dovoljno razrijeđena otopina ( $n_B \ll n_A$ ) hlapljivoga soluta nalazi u ravnoteži s plinskom fazom pod ukupnim tlakom  $P$ , udjelni (parcijalni) tlak soluta  $P_B$  približno je razmjernan njegovoj molalnosti u otopini (Henryjev zakon; v. *Apsorpcija plinova*, TE 1, str. 325), a zbog toga i njegovu množinskom omjeru

$$P_B = y_B P \propto b_B \propto r_B, \quad (29)$$

gdje je  $y_B$  množinski udjel soluta B u plinskoj fazi. Ta relacija vrijedi tek asimptotski kada  $b_B \rightarrow 0$  i  $P \rightarrow 0$ . Uvede li se namjesto udjelnoga tlaka soluta njegov fugacitet  $f_B$ , definiran izrazima

$$df_B/f_B = d\lambda_B/\lambda_B = d\mu_B/RT, \quad (30)$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} (f_B/y_B P) = 1, \quad (31)$$

dobiva se nešto točnija, ali još uvijek približna relacija

$$f_B \propto r_B. \quad (32)$$

Za njezinu asimptotsku valjanost nije potrebno da  $P \rightarrow 0$ , već samo da  $r_B \rightarrow 0$ . Razmjernost (32) gubi svaki smisao kada je otopina vrlo koncentrirana, tj. kad  $x_B \rightarrow 1$ , jer tada  $r_A \rightarrow \infty$ , pa bi i fugacitet otapala i njegov udjelni tlak bili beskonačno veliki, što je, naravno, apsurd. Stoga idealna otopina mora biti razrijeđena.

Na osnovi jednadžbi (30)–(32) može se definirati idealna razrijeđena otopina: za svaki solut B u idealnoj razrijeđenoj otopini treba da vrijedi:

$$\lambda_B = \lambda_B^\infty r_B, \quad (33)$$

gdje je  $\lambda_B^\infty$  konstanta razmjernosti ovisna o prirodi soluta i otapala, o temperaturi i tlaku, ali neovisna o  $r_B$ , tj. o  $b_B$ . Gornji indeks  $\infty$  označuje svojstvo sastojka ili otopine kada je ona beskonačno razrijeđena. Može se pokazati da je

$$\lambda_B^\infty = \lim_{\sum_S r_S \rightarrow 0} \lambda_B. \quad (34)$$

Iako je, strogo gledajući, idealna razrijeđena otopina neostvarljiv hipotetski sustav, ipak ima mnogo otopina koje se približno idealno ponašaju, a termodinamička obradba realnih, neidealnih otopina zasniva se upravo na njihovoj usporedbi s idealnima.

Uvrste li se namjesto množinskih omjera molalnosti, kako se to u praksi redovito čini, dobiva se izraz

$$\lambda_B = \lambda_B^\infty M_A b_B = \lambda_B^\ominus (b_B/b^\ominus), \quad (35)$$

gdje

$$\lambda_B^\ominus = \lambda_B^\infty M_A b^\ominus \quad (36)$$

označuje *standardnu apsolutnu aktivnost* soluta koji je, kao i  $\lambda_B^\infty$ , neovisan o  $b_B$ ;  $b^\ominus$  je *standardna molalnost* koja se obično, iako nepotrebno, uzima kao mol/kg. Ekvivalentan izraz može se napisati upotrebom kemijskih potencijala namjesto apsolutnih aktivnosti

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln(b_B/b^\ominus). \quad (37)$$

Ta relacija može poslužiti i kao alternativna definicija idealne razrijeđene otopine, umjesto jednadžbe (33). Primjenom Gibbs-Duhemove jednadžbe (19) dobiva se i izraz za kemijski potencijal otapala

$$\mu_A = \mu_A^* - RT M_A \sum_S b_S \quad (S = B, C, \dots). \quad (38)$$

Iz jednadžbi (37, 38) slijede dalje važne relacije među parcijalnim molarnim svojstvima sastojaka idealne razrijeđene otopine:

$$V_A = V_A^\ominus = V_A^*, \quad V_B = V_B^\ominus = V_B^\infty, \quad (39)$$

$$H_A = H_A^\ominus = H_A^*, \quad H_B = H_B^\ominus = H_B^\infty. \quad (40)$$

Prema tomu, pri miješanju dviju idealnih otopina u istom otapalu ili pri razrijeđivanju idealne otopine istim otapalom ne dolazi ni do promjene volumena ni do ikakva toplinskog učinka.

Parcijalne molarne entropije otapala i bilo kojega soluta određene su jednadžbama

$$S_A = S_A^\ominus + R M_A \sum_S b_S = S_A^* + R \sum_S \ln r_S, \quad (41)$$

$$S_B = S_B^\ominus - R M_A \ln(b_B/b^\ominus) = S_B^\infty - R \ln r_B, \quad (42)$$

gdje je  $S_B^\infty$  definirano izrazom

$$S_B^\infty = -\partial \mu_B^\infty / \partial T. \quad (43)$$

**Realne otopine.** Može se očekivati da će se realne otopine tek izuzetno ponašati poput idealne razrijeđene otopine, osim u graničnom slučaju beskonačnog razrjeđenja. Ipak, prikladno je uspoređivati ponašanje svake realne otopine s njezinim hipotetskim ponašanjem koje bi ona očitovala kad bi bila idealna pri svim razrjeđenjima, počevši od beskonačnog razrjeđenja pa do njezina stvarnog sastava. Odstupanja stvarnog ponašanja od hipotetskog idealnog ponašanja opisuju se uvođenjem naročitih koeficijenata, koeficijenata aktivnosti i osmotskog koeficijenta.

*Koeficijent aktivnosti soluta.* Za bilo koji solut B može se definirati pripadni *koeficijent aktivnosti*  $\gamma_B$  pomoću izraza:

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln(b_B \gamma_B / b^\ominus), \quad (44)$$

$$\mu_B = \mu_B^\infty + RT \ln(r_B \gamma_B), \quad (45)$$

$$\lim_{\sum b_S \rightarrow 0} \gamma_B = 1. \quad (46)$$

Gornji izrazi vrijede pri konstantnoj temperaturi i tlaku. Iskaz ekvivalentan jednadžbama (44) i (45) može se dati i pomoću apsolutnih aktivnosti:

$$\lambda_B = \lambda_B^\ominus (b_B \gamma_B / b^\ominus) = \lambda_B^\infty (r_B \gamma_B). \quad (47)$$

Omjer  $\lambda_B / \lambda_B^\ominus$  naziva se *relativnom aktivnošću* soluta (mnogi ga zovu naprosto *aktivnost*)

$$a_B = \lambda_B / \lambda_B^\ominus = b_B \gamma_B / b^\ominus = r_B \gamma_B. \quad (48)$$

*Osmotski koeficijent otapala.* Za opis termodinamičkih svojstava otapala uveo je N. Bjerrum (1916, 1918) osmotski koeficijent:

$$\mu_A = \mu_A^* - \varphi RT \sum_S r_S, \quad (T, P \text{ const.}), \quad (49)$$

$$\mu_A = \mu_A^* - \varphi RT M_A \sum_S b_S, \quad (T, P \text{ const.}). \quad (50)$$

Napiše li se jednadžba (49), upotrijebivši apsolutne aktivnosti namjesto kemijskih potencijala, dobiva se odmah i relacija osmotskog koeficijenta s relativnom aktivnošću otapala  $a_A$  i s njegovim fugacitetom  $f_A$

$$-\ln a_A = \ln(\lambda_A / \lambda_A^*) = \ln(f_A / f_A^*) = \varphi M_A \sum_S b_S. \quad (51)$$

Usporedbom jednadžbe (49) s jednadžbom (38) postaje očito da vrijedi

$$\varphi^{\text{id}} = 1, \quad (52)$$

tako da je veličina  $\varphi - 1$  mjera za odstupanje realne otopine od idealne.

Osmotski koeficijent povezan je s koeficijentom aktivnosti Gibbs-Duhemovom jednadžbom

$$d(\varphi \sum_S r_S) = M_A \sum_S b_S d \ln(b_S \gamma_S / b^\ominus). \quad (53)$$

Da bi se jednadžba (53) mogla integrirati, potrebno je točno poznavati funkcijsku ovisnost  $\varphi = f(b)$ , a ta se ne može dokučiti metodama fenomenologijske termodinamike, već je potrebno poslužiti se statističkomehničkim metodama, tj. razviti teorijski model za promatrani sustav, ili pak pribjeći eksperimentalnom određivanju vrijednosti  $\varphi$  pri različitim vrijednostima  $b$  i onda numerički integrirati jednadžbu (53).

*Ovisnost  $\gamma$  i  $\varphi$  o temperaturi i tlaku.* Parcijalnim deriviranjem jednadžbe (47) po temperaturi dobiva se izraz za temperaturnu ovisnost koeficijenata aktivnosti soluta

$$\partial \ln \lambda_B^\infty / \partial T + \partial \ln \gamma_B / \partial T = -H_B / RT^2 \quad (54)$$

koji se u graničnom slučaju beskonačnog razrjeđenja svodi na

$$\partial \ln \lambda_B^\infty / \partial T = -H_B^\infty / RT^2. \quad (55)$$

Usporedbom jednadžbi (54) i (55) dobiva se jednostavna relacija

$$\partial \ln \gamma_B / \partial T = -(H_B - H_B^\infty) / RT^2. \quad (56)$$

Odatle se može razabrati da će koeficijent aktivnosti biti neovisan o temperaturi kada parcijalna molarna entalpija soluta  $H_B$  ne ovisi o sastavu otopine.

Na analogan način može se doći i do izraza za temperaturnu ovisnost osmotskoga koeficijenta

$$\frac{\partial \varphi}{\partial T} M_A \sum_S b_S = (H_A - H_A^*) / RT^2. \quad (57)$$

Kao i koeficijent aktivnosti i osmotski će koeficijent biti neovisan o temperaturi, pod uvjetom da je razlika  $H_A - H_A^*$  neovisna o temperaturi.

Ovisnost koeficijenata aktivnosti i osmotskog koeficijenta o tlaku vrlo je mala, osim pod vrlo visokim tlakovima, tako da se gotovo uvijek može zanemariti. To znači da su razlike parcijalnih molarnih volumena ( $V_B - V_B^\ominus$ ) i ( $V_A - V_A^*$ ) obično vrlo male u usporedbi sa  $V_B^\ominus$ , odnosno sa  $V_A^*$ .

*Standardna stanja soluta i otapala.* Kao i za sve druge tvari, tako se i za sastojke otopina termodinamička svojstva prikupljaju, sređuju i objavljuju u posebnim *termodinamičkim tablicama*. Da bi takve tablice bile uopće upotrebljive, veličine koje se u njima nalaze treba da budu jednoznačno definirane i među sobom usklađene. S obzirom na različite okolnosti u kojima se izvode termodinamička mjerenja takvo usklađivanje nije ni pošto jednostavno.

Termodinamička svojstva svakoga sustava ovise o nizu čimbenika, osobito o tlaku, temperaturi, sastavu te o vanjskom polju sila koje na sustav djeluju. Da bi intabulacija termodinamičkih veličina bila što jednostavnija, treba mjerne rezultate preračunati na takve okolnosti u kojima su gradijenti vanjskih sila u promatranom sustavu zanemarljivo maleni (na sreću to i jest najčešće pri termodinamičkim mjerenjima) i na dogovorom utvrđenu, standardnu vrijednost tlaka  $P^\ominus$ . Kao standardni

tlak redovito se uzima  $P^\ominus = 101,325 \text{ kPa}$ . Nadalje, termodinamičke veličine intabuliraju se za različite temperature, težeći da intabulacija obuhvati što širi temperaturni interval, uz što gušću podjelu (ipak, od svih mogućih temperatura, najvažnije su dvije: 298,15 K i 0 K). Da bi se standardno jednoznačno stanje opisalo, treba još standardizirati i sastav. Za čiste plinove i za sastojke plinskih smjesa standardno stanje pri temperaturi  $T$  jest stanje hipotetskoga čistog idealnog plina pri  $T, P^\ominus$ . Za čvrste i kapljevite čiste tvari, kao i za sastojke čvrstih i kapljevih smjesa, standardno je pri temperaturi  $T$  stanje pripadne čiste tvari pri  $T, P^\ominus$ . Ako neka čvrsta tvar može pri  $T, P^\ominus$  postojati u dva ili više alomorfni oblika, standardan je onaj alomorf koji je termodinamički postojaniji.

Izbor standardnih stanja za sastojke otopina u tijesnoj je vezi s načinom iskazivanja sastava otopine, kako se može razabrati iz jednadžbi (37), (38), (44), (45), (49) i (50). Kad bi se kao standardni način iskazivanja sastava odabrali množinski udjeli, termodinamički opis otopine ne bi se nimalo razlikovao od opisa smjesa. Uvodeći množinske omjere ili razmjere im molalnosti, uvodi se razlikovanje solutâ od otapala (v. jednadžbe 37 i 38). Tada se svojstva svakoga soluta uspoređuju sa svojstvima njegove idealne razrijeđene otopine koja ima neki standardni sastav, a svojstva otapala uspoređuju se sa svojstvima koja ono ima u čistom stanju. Iako su jednadžbe u kojima se pojavljuju množinski omjeri mnogo jednostavnije i lakše shvatljive negoli analogni izrazi s molalnostima [v. npr. jednadžbe (44) i (45), zatim (49) i (50)], zbog opće priviknutosti prihvaćena je molalnost kao standardan način iskazivanja sastava otopina kada se radi o solutima.

Prema tome, standardno stanje pri temperaturi  $T$  definirano je za svaki solut  $B$  kao stanje u hipotetskoj idealnoj otopini tvari  $B$  u otapalu  $A$  (bez drugih sastojaka), u kojoj je  $b_B = b^\ominus = \text{mol/kg}$  pri  $T, P^\ominus$ ; za otapalo  $A$  kao standardno stanje čiste tvari  $A$  pri  $T, P^\ominus$ ; za obje tvari u standardnom stanju gradijenti vanjskih sila treba da budu iščezavajuće maleni.

*Eksperimentalno određivanje koeficijenata aktivnosti i osmotskog koeficijenta.* U načelu je moguće odrediti vrijednosti  $\gamma_B$  i  $\varphi$  ako se mjeri tlak i sastav plinske faze uravnotežene s otopinom, kako se to skoro redovito radi pri proučavanju tekućih smjesa. Takve su metode kad se proučavaju otopine ograničena dometa, jer su tu koncentracije solutâ niske, a k tomu soluti mogu biti slabo (ili čak nimalo) hlapljivi; tada je ukupni tlak parâ nad otopinom praktički jednak tlaku parâ otapala, a količina parâ soluta može vrlo lako biti premalena da bi se mogla točno izmjeriti. Stoga su potrebne druge metode, od kojih će biti načelno opisane samo one koje su općenitije primjenjive, tj. koje nisu specifične samo za mali broj solutâ i otapalâ.

*Određivanje koeficijenata aktivnosti soluta.* Vrlo se često koeficijenti aktivnosti otopljenih tvari mogu odrediti metodom *razdjeljenja* soluta između dvaju otapala koja se ne miješaju (v. *Ekstrakcija*, TE 3, str. 538). Kad su dvije otopine  $\alpha$  i  $\beta$  istog soluta  $B$  u dva otapala, koja se među sobom ne miješaju, u ravnoteži, kemijski potencijal soluta u otopini  $\alpha$  bit će jednak onomu u otopini  $\beta$ , a isto vrijedi i za pripadne apsolutne aktivnosti, pa je

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta, \quad (58a)$$

$$\lambda_B^\alpha = \lambda_B^\beta. \quad (58b)$$

Pomoću formule (47) dobiva se:

$$\lambda_B^{\alpha\beta} b_B^{\alpha\gamma} = \lambda_B^{\beta\gamma} b_B^{\beta\gamma}, \quad (59a)$$

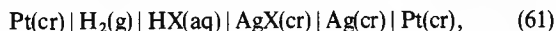
$$\lambda_B^{\alpha\beta} = \lambda_B^{\beta\gamma} / \lambda_B^{\alpha\gamma} = b_B^{\beta\gamma} / b_B^{\alpha\gamma}. \quad (59b)$$

Omjer standardnih apsolutnih aktivnosti  $\lambda_B^{\alpha\beta}$  zove se *koeficijent razdjeljenja*. Kada su otopine  $\alpha$  i  $\beta$  idealne, jednadžba (59b) svodi se na *Nernstov zakon razdjeljenja*

$$\lambda_B^{\alpha\beta} = b_B^\beta / b_B^\alpha. \quad (60)$$

Ako se zna vrijednost  $\gamma_B$  u jednoj od dviju otopina ili ako je ta otopina u dobrom približenju idealna, može se lako odrediti koeficijent aktivnosti soluta  $B$  u drugoj otopini.

Često je moguće, osobito kada se radi o otopinama anorganskih tvari, odrediti koeficijent aktivnosti soluta iz ravnotežnog napona (tzv. *elektromotorne sile*) elektrokemijskog članka (v. *Elektrokemija*, TE 4, str. 385). Takvo je određivanje vrlo točno i pouzdano kada je moguće izgraditi *galvanski članak bez prijenosa* koji sadržava promatranu otopinu, jer tada otpadaju komplikacije pri baždarenju i gubitak točnosti povezan s uklanjanjem ili proračunavanjem *difuzijskog potencijala* (v. *Elektrokemija*, TE 4, str. 370). Tako se npr. u Harnedovu članku



gdje je  $X = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  ili  $\text{I}^-$ , može vrlo točno odrediti prosječni koeficijent aktivnosti  $\text{HCl}$  ( $\text{HBr}$  ili  $\text{HI}$ ) u vodenoj otopini. Ravnotežni napon  $E$  članka (61) pri  $T, P^\ominus$  povezan je s molalnošću izrazom

$$E = E^\ominus - \frac{2RT}{F} \ln(b_{\text{HX}}/b^\ominus) - \frac{2RT}{F} \ln \bar{\gamma}_{\text{HX}}, \quad (62)$$

gdje je  $E^\ominus$  standardni ravnotežni napon (onaj što bi ga imao hipotetski članak koji bi sadržavao idealnu otopinu  $\text{HX}$  molalnosti  $b_{\text{HX}} = b^\ominus = \text{mol/kg}$ ),  $F = 9,648456 \text{ C/mol}$  Faradayeva konstanta, a  $\bar{\gamma}_{\text{HX}}$  prosječni koeficijent aktivnosti elektrolita  $\text{HX}$  definiran izrazom

$$a_{\text{HX}} = (b_{\text{HX}} \bar{\gamma}_{\text{HX}} / b^\ominus)^2, \quad (63)$$

gdje je  $a_{\text{HX}}$  relativna aktivnost elektrolita  $\text{HX}$  (v. jednadžbu 44). Odrede li se vrijednosti  $E$  za nekoliko otopina različite molalnosti, za svaku od njih bit će moguće izračunati veličinu

$$E' = E + \frac{2RT}{F} \left( \ln \frac{b_{\text{HX}}}{b^\ominus} - \frac{A_b (b_{\text{HX}}/b^\ominus)^{1/2}}{1 + (b_{\text{HX}}/b^\ominus)^{1/2}} \right), \quad (64)$$

gdje je  $A_b$  konstanta Debye-Hückelova graničnog zakona (v. *Elektrokemija*, TE 4, str. 368); pri 298,15 K je  $A_b = 1,711$ . Kako se ovisnost  $\bar{\gamma}_{\text{HX}}$  o  $b_{\text{HX}}$  može sa zadovoljavajućom točnošću (ako je  $b_{\text{HX}} < 0,1 b^\ominus$ ) opisati proširenom Debye-Hückelovom formulom

$$\ln \bar{\gamma}_{\text{HX}} = - \frac{A_b (b_{\text{HX}}/b^\ominus)^{1/2}}{1 + (b_{\text{HX}}/b^\ominus)^{1/2}} + 2\beta (b_{\text{HX}}/b^\ominus), \quad (65)$$

ovisnost  $E'$  o  $b_{\text{HX}}$  bit će u dobrom približenju linearna

$$E' = E^\ominus - \frac{4RT}{F b^\ominus} b_{\text{HX}}, \quad (66)$$

pa neće biti teško odrediti prilagodljive konstante  $E^\ominus$  i  $\beta$  (o fizikalnom značenju parametra  $\beta$  v. kasnije). Kad je jednom poznata vrijednost  $\beta$ , za svaku molalnost soluta  $\text{HX}$  unutar granica valjanosti formule (65) moći će se izračunati prosječni koeficijent aktivnosti.

*Određivanje osmotskoga koeficijenta otapala.* Metode za određivanje osmotskog koeficijenta koji je u najužoj vezi s relativnom aktivnošću otapala [v. jednadžbu (51)] malobrojnije su negoli one za određivanje koeficijenta aktivnosti soluta, ali su zato općenitije primjenjive. Najosnovnija takva metoda, po kojoj je veličina  $\varphi$  i dobila svoje ime, jest *osmometrija*, tj. mjerenje osmotskog tlaka (v. *Membrane*, TE 8, str. 381). Osmotski je tlak ( $\Pi$ ) povezan s relativnom aktivnošću otapala izrazom

$$-a_A = \Pi V_A / RT, \quad (67)$$

gdje je  $V_A$  parcijalni molarni volumen otapala (pri izvođenju toga izraza pretpostavlja se da  $V_A$  ne ovisi o tlaku, što nije sasvim točno, ali takvo približenje najčešće sasvim zadovoljava). Kad se uvrsti jednadžba (51) u gornji izraz, dobiva se relacija za osmotski tlak i sastav otopine

$$\Pi V_A = \varphi RT M_A \sum_S b_S, \quad (68)$$

gdje je  $S$  opći znak za solute ( $S = B, C, \dots$ ). Za idealnu otopinu vrijedi jednostavnija jednadžba

$$\Pi V_A = RT M_A \sum_S b_S, \quad (69)$$

jer je  $\varphi^{\text{id}} = 1$ . Kad otopina sadrži samo jedan solut, moguće je pomoću Gibbs-Duhemove jednadžbe izračunati i koeficijent aktivnosti soluta, pod uvjetom da je određen osmotski tlak za više otopina različitih molalnosti.

Poznato je da je ledište otopine niže od ledišta čistog otapala; ta se pojava sniženja ledišta iskorišćuje za određivanje molarne mase soluta (v. *Fazne ravnoteže*, TE 5, str. 385), ali može poslužiti i za određivanje osmotskoga koeficijenta, odnosno relativne aktivnosti otapala. Da bi se takvo određivanje moglo načiniti dovoljno točno, potrebno je da otopina sadrži samo jedan solut i da sledivanjem nastaje led čistog otapala, a ne čvrsta otopina. Osmotski koeficijent povezan je s ledištem otopine  $T$  i ledištem čistog otapala  $T^*$  krioskopskom jednadžbom

$$\varphi M_A b_B = - \langle \Delta_s^l H_A^* \rangle (1/RT - 1/RT^*), \quad (70)$$

gdje  $\langle \Delta_s^l H_A^* \rangle$  označuje prosječnu promjenu entalpije pri taljenju čistog otapala u temperaturnom intervalu  $[T, T^*]$ .

Također je poznato da je vrelište otopine slabo hlapljiva soluta uvijek više od vrelišta čistog otapala, što se također iskorišćuje za određivanje molarne mase soluta, a može korisno poslužiti i za određivanje osmotskoga koeficijenta. Osnovna *ebulioskopska jednadžba* posve je analogna krioskopskoj jednadžbi (70)

$$\varphi M_A b_B = \langle \Delta_f^v H_A^* \rangle (1/RT^* - 1/RT), \quad (71)$$

gdje je  $T$  vrelište otopine,  $T^*$  vrelište čistog otapala, a  $\langle \Delta_f^v H_A^* \rangle$  prosječna vrijednost entalpije isparivanja čistoga otapala u temperaturnom intervalu  $[T^*, T]$ .

Općenito, ebulioskopska su mjerenja teža, manje točna i skuplja (zbog zamršenijih uređaja) nego krioskopska. Izbor pak između krioskopije i osmometrije ovisi o dostupnosti zaista polupropusne membrane (tj. takve koja će propuštati samo molekule otapala, a ne i molekule soluta; v. *Membrane*, TE 8, str. 381), o sklonosti soluta tvorbi čvrstih otopina, te o postizivoj preciznosti i točnosti diferencijalnog mjerenja temperature. Kad se radi sa solutima male molarne mase i otapalima poput vode ili benzena (koji rijetko kad tvore čvrste otopine), bit će bolje i jednostavnije primijeniti krioskopsku metodu. Nasuprot tomu, za rad s makromolekulama bit će obično povoljnija osmometrija, jer je tada molalnost soluta malena (zbog velike molarne mase), pa treba primijeniti osjetljiviju metodu. Osim toga, lakše je načiniti membranu koja će bez teškoća propuštati male molekule otapala, a djelotvorno će zaustavljati goleme molekule soluta.

## STATISTIČKOMEHANIČKI OPIS GRAĐE OTOPINA

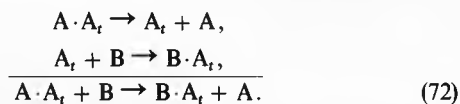
Teorija kapljevitih sustava mnogo zaostaje za uspjesima suvremene statističke mehanike u objašnjavanju fizikalnih svojstava plinovitih i čvrstih tvari. To potpuno vrijedi ne samo za čiste kapljevine već i za kapljevite smjese i otopine. U ovom odlomku neće biti govora o čvrstim otopinama; one se, kao i čiste čvrste tvari, mogu uspješno opisati metodama koje se upotrebljavaju u statističkoj mehanici čvrstoga stanja (v. *Čvrsto stanje*, TE 3, str. 128).

Statističkomehantički opis svakoga kapljevito sustava zasniva se na predodžbi o njegovoj kvazikristalnoj građi (v. *Kapljevine*, TE 6, str. 654); svaka molekula u kapljevinu smatra se okruženom više-manje stalnim brojem susjednih molekula, tzv. neposrednih susjeda. Dok broj neposrednih susjeda tek neznatno fluktuiraju, broj se daljih susjeda znatno koleba. Na osnovi takve predodžbe mogu se izgraditi prilično točni modeli molekulske građe kapljevitih sustava, ali je potrebno uvesti još neke pojednostavnjujuće pretpostavke koje, naravno, suziju područje primjenljivosti modela. Da bi model bio matematički jednostavniji, potrebno je pretpostaviti da su sve međumolekulske interakcije u kapljevinu kratka dometa, tj. ograničene na neposredne susjede, te da nisu prostorno usmjerene, već da im je raspored oko molekule dovoljno visoke simetrije. Zanimljivo je da su se takvi modeli pokazali uspješnijima u primjeni na

dvojne smjese kapljevine i kapljevite otopine nego na čiste kapljevine. Teorijama koje polaze od takvih predodžbi uspjele je prilično točno proračunati termodinamička svojstva nekih kapljeviti dvojnih smjesa, osobito onih kojima su sastojci slične kemijske građe, ali također i svojstva otopina nekih sintetskih makromolekula u organskim otapalima, dakle, općenito za otopine neelektrolita. U otopinama elektrolita prilike su bitno drugačije, jer su tu najvažnije elektrostatske interakcije, dakle, međumolekulske interakcije dugog dometa.

**Otopine neelektrolita.** Nije nikakva rijetkost, već prije pravilo, da se otopine neelektrolita ponašaju približno idealno sve do prilično visokih molalnosti soluta ( $\sim 0,1$  mol/kg). Jedan od najjednostavnijih statističkomehantičkih modela na osnovi kojega se može izvesti idealno ponašanje otopina neelektrolita jest model *jednostavne regularne smjese*. Taj se model zasniva na sljedećim pretpostavkama: a) smjesa je kvazikristalna kapljevita faza, b) interakcije među molekulama koje nisu neposredni susjedi mogu se zanemariti, c) molekule svih sastojaka podjednake su veličine i oblika, te d) translacijska su gibanja molekula svih sastojaka klasična, na kako bila međuovisna.

Energija interakcije molekule soluta B i molekule otapala A može se definirati kao promjena (konfiguracijske) potencijalne energije sustava koji sadržava otopinu B u A, kad se iz unutrašnjosti otopine izvadi jedna molekula A (koja je tamo bila okružena sa  $t$  istovrsnih molekula) i udalji na beskonačno veliku udaljenost, a zatim se iz beskonačne udaljenosti u otopinu dovede jedna molekula B i stavi na mjesto koje je ostalo prazno nakon udaljenja molekule A. Ti se procesi mogu prikazati jednadžbama:



Nakon procesa prema jednadžbi (72) potencijalna energija sustava promijenit će se za iznos  $w'$ . Pretpostavi li se da je moguće ponoviti proces (72) mnogo puta a da se pri tom potencijalna energija sustava promijeni uvijek za isti iznos, tj. za  $w'$ , ima smisla definirati i pripadnu makroskopsku veličinu

$$w = w' L, \quad (73)$$

gdje je  $L = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  Avogadrova konstanta. Na osnovi tih predodžbi moguće je izvesti da su fugaciteti sastojaka takve otopine povezani sa sastavom otopine relacijama:

$$f_A = f_A^* x_A \exp(wx_B^2/RT), \quad (74)$$

$$f_B = f_B^* x_B \exp(wx_A^2/RT). \quad (75)$$

Ako model odgovara stvarnosti, te relacije treba da vrijede u cijelom području vrijednosti  $x$ :  $0 < x_A < 1$ ,  $0 < x_B < 1$ . Budući da je u otopinama množina otapala obično mnogo veća od množine soluta ( $n_A \gg n_B$ ), može se pisati

$$x_A \rightarrow 1, \quad x_B \rightarrow 0, \quad (76a)$$

$$r_B \rightarrow x_B, \quad b_B \rightarrow x_B/M_A. \quad (76b)$$

Zbog toga se mogu jednadžbe (74) i (75) aproksimirati izrazima:

$$f_A = f_A^* x_A, \quad (77a)$$

$$f_B = f_B^* x_B \exp(w/RT), \quad (77b)$$

pa je

$$f_B \propto b_B. \quad (78)$$

Prema tome, u prikazanom modelu otopine fugacitet (dakle i udjelni tlak) otapala slijedi Raoultov zakon, tj. razmjernan je množinskom udjelu otapala, dok fugacitet soluta slijedi Henryjev zakon (jednadžbe 78 ili 29). To znači da promatrani model opisuje idealnu otopinu ili, drugim riječima, da se dovoljno razrijeđena regularna smjesa ponaša kao idealna otopina. Naravno, iz modela idealne smjese ( $w = 0$ ) također se izvodi idealna otopina.

Savršeniji statističkomehantički modeli otopine i kapljevitih smjesa zasnivaju se na malo ograničujućih pretpostavki (obično se ispuštaju pretpostavke *b*) i *c*) spomenute na početku ovoga odlomka, pa su stoga mogućnosti modela veće, ali se istodobno javljaju izvanredno velike matematičke teškoće.

**Otopine elektrolita.** Statističkomehantički opis razrijeđenih otopina soluta koji otapanjem disociraju u ione, tzv. elektrolita, zasniva se na Debye-Hückelovoj teoriji (1923) (v. *Elektrokemija* TE 4, str. 366). Pomoću te teorije mogu se sa zadovoljavajućom točnošću proračunati svojstva otopina kojima ionska jakost

$$I = \frac{1}{2} \sum_i b_i z_i^2 \quad (79)$$

ne premašuje  $10^{-3}$  mol/kg. U jednadžbi (79) *I* označuje ionske vrste nastale otapanjem soluta, a  $z_i$  je tzv. *nabojni broj iona*, tj. naboj iona podijeljen nabojem protona ( $q_p = 1,6021892 \cdot 10^{-19}$  C):

$$z_i = q_i/q_p. \quad (80)$$

Ta se veličina često (pogrešno) naziva ionskim nabojem.

Za veće ionske jakosti, osobito kad je permitivnost otapala malena (npr. s obzirom na vodu), stanovitih prednosti ima Bjerrum-Fuoss-Krausov model ionske asocijacije (v. *Elektrokemija*, TE 4, str. 368). Za vodene otopine elektrolita pri višim ionskim jakostima, osobito kada sadrže više od jednoga elektrolita, često se upotrebljava poluiskusveni opis koji se zasniva na Brønstedovu načelu specifičnih ionskih interakcija i upotrebi proširene Debye-Hückelove jednadžbe (65) ili sličnog izraza. Prema Brønstedovu načelu, dva iona istoimena naboja rijetko će se kada naći blizu, pa se njihova (odbojna) interakcija smije, sa zadovoljavajućom točnošću, smatrati nespecifičnom, tj. ovisnom samo o njihovim nabojima; nasuprot tomu, ioni raznoimena naboja često će se naći jedan blizu drugoga, pa njihove interakcije treba vjernije modelirati: morat će se uzeti u obzir da su one specifične, ovisne o veličinama iona, o njihovim oblicima, polarizabilnostima itd. Kako Debye-Hückelova teorija ne uzima u obzir druga svojstva iona osim naboja i veličine (točnije promjera, jer se u toj teoriji ioni smatraju kuglastim tveorvinama), za primjenu u području većih ionskih jakosti treba je proširiti parametrom međuionske interakcije, npr.

$$\ln \bar{\gamma}_{MX} = \frac{A_b z_M z_X (I/b^\ominus)^{1/2}}{1 + (I/b^\ominus)^{1/2}} + 2\beta^\circ (b_{MX}/b^\ominus). \quad (81)$$

Prikladno je odabrati jedan jednostavni elektrolit MX kao referentnu tvar (npr. KCl ili NaCl). Jednadžba (81) i u njoj sadržani parametar  $\beta^\circ$  mogu poslužiti za opis ovisnosti prosječnog koeficijenta aktivnosti toga elektrolita o njegovoj molalnosti. Označi li se prosječni koeficijent aktivnosti referentnog elektrolita kao  $\bar{\gamma}_0$ , za svaki drugi elektrolit M'X' mogu se napisati relacije za  $\bar{\gamma}_{M'X'}$  i  $\varphi$ :

$$\ln(\bar{\gamma}_{M'X'}/\bar{\gamma}_0) = 2\beta'_{M'X'}(b_{M'X'}/b^\ominus), \quad (82)$$

$$\varphi - \varphi_0 = \beta'_{M'X'}(b_{M'X'}/b^\ominus), \quad (83)$$

gdje je  $\beta'_{M'X'}$  relativni interakcijski parametar, a  $\varphi_0$  je osmotski koeficijent otopine referentnog elektrolita. Naravno, vrijednosti  $\bar{\gamma}_0$ ,  $\varphi_0$ ,  $\bar{\gamma}_{M'X'}$  i  $\varphi$  odnose se sve na istu ionsku jakost. Velika je prednost takvog pristupa što se jednadžbe (82) i (83) mogu poopćiti i na otopine koje sadrže više otopljenih elektrolita:

$$\ln(\bar{\gamma}_{M'X'}/\bar{\gamma}_0) = \sum_M \beta'_{M'X'}(b_M/b^\ominus) + \sum_{X'} \beta'_{M'X'}(b_{X'}/b^\ominus), \quad (84)$$

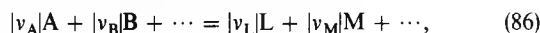
$$\varphi - \varphi_0 = \sum_{M'X'} \beta'_{M'X'} b_M b_{X'}/b_{M'X'} b^\ominus, \quad (85)$$

gdje je M'X' opći simbol za bilo koji od elektrolita koji se nalaze u otopini, MX referentni elektrolit,  $\beta'$  relativni interakcijski parametri, a  $b_M$  i  $b_{X'}$  molalnosti pojedinih ionskih vrsta. Ako je, npr., elektrolit M'X' kalcij-klorid, CaCl<sub>2</sub>, tada je  $b(\text{Ca}^{2+}) = b(\text{CaCl}_2)$ , ali je  $b(\text{Cl}^-) = 2b(\text{CaCl}_2)$ . Analogno jed-

nadžbama za koeficijent aktivnosti i osmotski koeficijent mogu se izvesti i relacije za druge termodinamičke veličine. Interakcijski parametri  $\beta'$ , kojima se mjeri specifična interakcija nekog kationa s nekim anionom (takvi su parametri jednaki nuli za parove kation-kation i anion-anion), mogu se za sada smatrati iskustvenim parametrima, iako će jednom možda biti moguće pokazati i njihovo molekulsko značenje. Suvremeni teorijski opisi otopina elektrolita, koji se pretežito zasnivaju na kvazikristalnoj građi otopina, čini se da su u skladu s Brønstedovim načelom specifičnih ionskih interakcija, iako neki autori drže ipak potrebnim uvođenje iskustvenih parametara i za interakcije iona istoimena naboja (K. S. Pitzer, 1972).

## KEMIJSKE REAKCIJE U OTOPINAMA

Ako soluti B, C, D, ... koji se nalaze u otopini otopljeni u otapalu A reagiraju međusobno ili s otapalom, a u toj reakciji nastaju kao produkti molekulske vrste L, M, ... topljive u otapalu A, ta će se reakcija moći prikazati kemijskom jednadžbom



u kojoj se brojevi  $v_A, v_B, v_C, \dots, v_L, v_M, \dots$  nazivaju *stehiometrijskim koeficijentima*. Valja istaknuti da izrazi poput jednadžbe (86) nisu algebarski izrazi, jer se u njima ne pojavljuju samo veličine, već i fizikalni objekti kao što su molekule, atomi i ioni. Stehiometrijski koeficijenti označuju koliko molekula (ili atoma, ili iona) od svake vrste (A, B, C, ...) sudjeluje u reakciji. Da bi bio zadovoljen opći oblik kemijske jednadžbe

$$0 = \sum_S v_S S + v_A A \quad (S = B, C, \dots), \quad (87)$$

koji je zbog svoje konciznosti vrlo koristan, stehiometrijski koeficijenti reaktanata (molekulskih vrsta koje se pišu na lijevoj strani kemijske jednadžbe (86)) moraju imati negativan predznak. Veličine koje se u jednadžbi (87) odnose na otapalo prikazane su izdvojeno. Kad otapalo ne sudjeluje u reakciji, ispušta se drugi član na desnoj strani te jednadžbe.

**Doseg i brzina kemijske reakcije u otopini.** Prema Th. de Donderu uznapređovalost reakcije, tj. broj elementarnih pretvorbi u jednadžbama (86) ili (87), iskazuje se pomoću veličine nazvane *doseg reakcije*:

$$d\xi = \frac{1}{v_B} dn_B, \quad \Delta\xi = \frac{1}{v_B} \Delta n_B. \quad (88)$$

Jedinica za tu veličinu u SI jest mol.

Kako reakcija napreduje, tako raste i vrijednost veličine  $\xi$ . Derivacija dosega reakcije po vremenu naziva se *brzinom reakcije*

$$J \equiv \dot{\xi} = d\xi/dt = \frac{1}{v_B} (dn_B/dt). \quad (89)$$

Istim se imenom običava nazivati (u neskladu s međunarodno dogovorenim terminologijom) i veličina

$$v_B \equiv \dot{c}_B = d[B]/dt, \quad (90)$$

kojoj je propisano (ponešto glomazno) ime *brzina promjene koncentracije* tvari B. Kad se tijekom reakcije ne mijenja volumen sustava u kojemu se ona zbiva, moguće je napisati jednostavnu vezu između brzine reakcije *J* i veličine  $v_B$ :

$$v_B = J v_B/V. \quad (91)$$

Nade li se eksperimentom da vrijedi relacija

$$v_B = k[C]^c[D]^d \dots, \quad (92)$$

kaže se da je reakcija *c*-toga reda s obzirom na tvar C, *d*-toga reda s obzirom na tvar D itd., a *ukupni red reakcije* je tada  $c + d + \dots$ . Koeficijent razmjernosti *k* u jednadžbi (92) naziva se *konstantom brzine reakcije*. Ta konstanta ne bi smjela biti ovisna o koncentracijama reagirajućih tvari, već jedino o temperaturi, tlaku i vrsti otapala. Ipak, često se opaža da razmjernost tipa (92) vrijedi tek u ograničenom području koncentracija reagirajućih tvari, a izvan toga područja ovisnost  $v_B =$



$= f([C], [D], \dots)$  biva ili zakrivljena ili pak linearna, ali s drugačijom vrijednošću koeficijenta  $k$ . Razlozi tomu mogu biti dvojadi. U otopini drugačijeg kvantitativnog sastava mehanizam reakcije može biti drugačiji, što može utjecati na red reakcije i na iznos konstante brzine reakcije. Osim toga, promjena koncentracija reagirajućih tvari može uzrokovati znatnu promjenu koeficijentata aktivnosti reagirajućih tvari, osobito ako se radi o ionima (solni efekti). Ta dva učinka gdjekad je vrlo teško razlučiti.

**Ravnotežna stanja.** U reakcijama što se zbivaju u otopinama skoro je uvijek moguće obrnuti smjer reakcije promjenom odnosa koncentracija reaktanata i produkata. Na primjer, reakciji deprotoniranja (tzv. kiselinske disocijacije) octene kiseline u vodenju otopini



moguće je obrnuti smjer povećanjem kiselosti, tako da će se u dovoljno kiselju otopini zbiti protoniranje acetatnih iona umjesto deprotoniranja  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ . Nedvojbeno je, dakle, moguće ostvariti i takvo stanje u otopini u kojemu nema primjetljive pretvorbe ni u jednom smjeru. To se stanje zove *kemijska ravnoteža*. U tom i samo u tom stanju moguće je infinitesimalnim dodatkom jednoga od reaktanata (npr. vode u reakciji 93) pokrenuti reakciju u smjeru nastajanja produkata ili dodatkom jednoga od produkata (npr.  $\text{H}_3\text{O}^+$  u istoj reakciji) pokrenuti je u suprotnom smjeru. U ravnotežnom stanju u otopini prisutna je konačna količina svake od reagirajućih tvari (izuzevši kad se jedan od produkata odvodi na umjetan način ili kada je reakcijski sustav heterogen, tj. višefazan). Posve općenito, ravnotežne se množine reagirajućih tvari mogu označiti sa  $n_A^e, n_B^e, \dots$  (gornji indeks  $e$  označuje ravnotežnu veličinu). Pomoću jednadžbe (88) lako je pokazati da za bilo koji sastojak otopine vrijedi

$$\xi^e = (n_B^e - n_B^0) / \nu_B, \quad (94)$$

gdje je znakom  $n_B^0$  označena početna množina sastojka B.

**Konstanta ravnoteže reakcije u otopini.** Jedan je od najvažnijih zadataka kemijske (statističke) termodinamike utvrditi eksplisicnu relaciju među ravnotežnim dosegom reakcije i standardnima termodinamičkim veličinama, osobito  $\mu_B^0$ . Pri  $T, P$  const. vrijedi [v. jednadžbe (22), (23)]:

$$dG = \sum_K \mu_K dn_K \quad (K = A, B, C, \dots). \quad (95)$$

Pomoću jednadžbe (88) nije teško pokazati da je tomu izrazu ekvivalentan izraz

$$dG = d\xi \sum_K \nu_K \mu_K. \quad (96)$$

Kako u stanju ravnoteže pri  $P, T$  const. termodinamički potencijal  $G$  ima minimum, vrijedi

$$dG^e / d\xi^e = 0, \quad (97)$$

a odatle slijedi da je tada također

$$\sum_K \nu_K \mu_K^e = 0. \quad (98)$$

Ako se upotrijebe sada jednadžbe (44) i (48), dobiva se

$$\sum_K \nu_K \mu_K^0 + RT \sum_K \nu_K \ln a_K^e = 0, \quad (99)$$

ili

$$\sum_K \nu_K \mu_K^0 = - \ln \prod_K (a_K^e)^{\nu_K} = - RT \ln K^\ominus. \quad (100)$$

Veličina  $K^\ominus$  naziva se *standardnom konstantom ravnoteže*. Da se dobije praktički upotrebljiviji izraz, potrebno je prisjetiti se da je relativna aktivnost otapala A definirana drugačije nego relativna aktivnost solutā  $S = B, C, \dots$  [v. jednadžbe (48) i (51)], pa neće biti teško izvesti da je

$$K^\ominus = \left[ \prod_S (b_S^e \gamma_S^e / b^\ominus)^{\nu_S} \right] \left[ \exp(-\nu_A \varphi^e M_A \sum_S \nu_S b_S^e) \right]. \quad (101)$$

Izrazi (95)–(101) vrijede kad je  $P^e = P^\ominus$  (ili barem  $P^e \approx P^\ominus$ , što je kudikamo najčešće). Kad to nije tako, valja desne strane tih jednadžbi pomnožiti dodatnim faktorom

$$\exp \left[ \int_{P^\ominus}^{P^e} \left( \sum_S \nu_S V_S^\infty / RT + \nu_A V_A^* / RT \right) dP \right]$$

(izraz u uglatim zagrada ma nije ništa drugo nego volumni rad sustava pri promjeni tlaka od  $P^e$  do  $P^\ominus$ ). Ako otapalo ne sudjeluje u reakciji, pri  $P, T$  const., vrijedi jednostavna jednadžba

$$K^\ominus = \prod_S (b_S^e \gamma_S^e / b^\ominus)^{\nu_S} = \prod_S (a_S^e)^{\nu_S}. \quad (102)$$

Tako definirana standardna konstanta ravnoteže bit će prilično točno približenje pravju vrijednosti i onda kad je  $|\nu_A| = 1$ . Kad je  $\varphi^e = 1$ ,  $M_A = 0,018 \text{ kg/mol}$  (tj.  $A = \text{H}_2\text{O}$ ), zamjenom ispravne jednadžbe (101) približnom jednadžbom (102) uvodi se pogreška od svega  $\sim 2\%$ .

Eksperimentom se obično određuju tzv. *iskustvene konstante ravnoteže*, koje i nisu prave konstante nego ih je bolje zvati *ravnotežnim produktima*; to su ravnotežni produkt molalnosti

$$K_b = \prod_K (b_K^e / b^\ominus)^{\nu_K} \quad (103)$$

i koncentracijski ravnotežni produkt

$$K_c = \prod_K (c_K^e / c^\ominus)^{\nu_K}, \quad (104)$$

gdje je  $c^\ominus = \text{mol/dm}^3$  (obično, iako nije prijeko potrebno). Oba ta ravnotežna produkta prikladna su za upotrebu samo onda kad otapalo ne sudjeluje u reakciji ili se njegovo sudjelovanje može zanemariti.

Za reakcije u otopinama neelektrolitā često je  $\gamma_B \approx 1$  za svaki sastojak B, pa se  $K_b$  (ako je uz to  $|\nu_A| \leq 1$ ) može približno poistovjetiti sa  $K^\ominus$ , pa je

$$K_b \approx K^\ominus. \quad (105)$$

To na žalost nikako nije moguće načiniti kad u reakciji sudjeluju elektroliti. Tada se treba poslužiti tabelarnim vrijednostima  $\gamma_B$  za reagirajuće tvari ako takvi podaci postoje. Kad pripadnih vrijednosti  $\gamma_B$  (za konkretne okolnosti) nema u tablicama, valja ih izračunati pomoću proširene Debye-Hückelove jednadžbe (81), a ako nije moguće doći ni do vrijednosti  $\beta$ , valja se poslužiti makar i grubom Debye-Hückelovom graničnom jednadžbom. Pogrešku unesenu takvom približnom procjenom koeficijentata aktivnosti treba svakako, barem približno, izračunati, jer ona može biti znatna.

**Ovisnost ravnotežne konstante o temperaturi.** Pri stalnom tlaku  $P^e = P^\ominus$  promjena  $K^\ominus$  s temperaturom ravna se po van't Hoffovju reakcijskoj izobari:

$$(\partial \ln K^\ominus / \partial T)_{P^\ominus} = \Delta_r H^\infty / RT^2, \quad (106)$$

gdje je  $\Delta_r H^\infty$  *reakcijski prirast entalpije* (reakcijska entalpija) pri beskonačnom razrjeđenju otopine, tj. promjena entalpije podijeljena promjenom dosega reakcije

$$\Delta_r H = \Delta H / \Delta \xi. \quad (107)$$

Kad je reakcijska otopina u dobrom približenju idealna, vrijednost  $\Delta_r H^\infty$  može se izračunati i iz temperaturne ovisnosti iskusvenih ravnotežnih produkata

$$(\partial \ln K_b / \partial T)_{P^\ominus} = \Delta_r H^\infty / RT^2, \quad (108)$$

dok na koncentracijskoj skali vrijedi nešto složeniji izraz

$$(\partial \ln K_c / \partial T)_{P^\ominus} = \Delta_r H^\infty / RT^2 - \alpha \sum_K \nu_K, \quad (109)$$

gdje je  $\alpha$  volumni ekspanzijski koeficijent. Primjena jednadžbe

(106) važna je kad iz bilo kojih razloga reakcijsku entalpiju nije moguće odrediti izravno kalorimetrijski.

LIT.: E. A. Guggenheim, Thermodynamics. North-Holland, Amsterdam 1967. — M. L. McGlashan, Chemical Thermodynamics. Academic Press, London 1979. — IUPAC Manual of Symbols and Terminology of Physicochemical Quantities and Units. Pergamon, Oxford 1979. — V. Simeon, Termodinamika. Školska knjiga, Zagreb 1980.

V. Simeon

**OTPADNE VODE**, upotrijebljene vode u naseljima i industriji, kojima su fizikalna, kemijska i biološka svojstva tako promijenjena da se bez preradbe ne mogu iskoristiti u poljoprivredi, a ni u druge svrhe, pa ni onda kad nije potrebna čista voda. Svojstva otpadnih voda razlikuju se prema porijeklu, pa se mogu svrstati u kućanske, industrijske i poljoprivredne otpadne vode.

**Kućanske otpadne vode** nastaju u seoskim i gradskim naseljima. To su vode iskoristene u kućanstvima, ugostiteljstvu, zdravstvu, školstvu, uslužnim i drugim neproizvodnim djelatnostima. Otpadne vode iz turističkih naselja istih su svojstava kao i kućanske otpadne vode.

Biološka razgradljivost temeljno je svojstvo kućanskih otpadnih voda. Kućanske otpadne vode sadrže organske tvari koje se počinju razgrađivati čim dospiju u vodu, pa se prema stupnju biološke razgradnje razlikuju: a) svježe otpadne vode u kojima biološka razgradnja još nije uznapredovala. Koncentracija otopljenog kisika nije bitno manja od one u vodi iz vodovoda; b) odstajale vode ne sadrže kisik, jer je potrošen za biološku razgradnju otpadne tvari; c) trule (septičke) vode u kojima je biološka razgradnja toliko napredovala da se odvija anaerobno, a uspostavljena je ravnoteža između razgrađivača i organskih tvari.

Sastav otpadne tvari u kućanskim vodama ovisi o mnogim činiocima, a posebno o načinu života, klimatskim prilikama, izgrađenosti vodoopskrbnog podsustava i raspoloživim količinama vode. Najčešće se kao pokazatelji svojstava kućanskih otpadnih voda upotrebljavaju: biokemijska potrošnja kisika, količina suspendirane tvari i sadržaj mikroorganizama fekalnog porijekla (tabl. 1).

Tablica 1  
DNEVNO OPTEREĆENJE OTPADNOM TVARI KUĆANSKIH  
OTPADNIH VODA PO STANOVNIKU

Zemlja	Biokemijska potrošnja kisika (BPK-5) g	Količinu suspendirane tvari g
Francuska	60...80	70
Italija	60...70	70...80
Švicarska	75	100
Kanada, SAD	80...100	100...120

Pokazatelj *petodnevna biokemijska potrošnja kisika (BPK-5)* ne označuje ukupnu potrošnju kisika za razgradnju organskih tvari. Brže i točnije mjeri se količina organske tvari pomoću pokazatelja *kemijska potrošnja kisika (KPK)* i *ukupan organski ugljik (UOU)*. Za nepročišćene tipične kućanske otpadne vode omjer BPK-5/KPK iznosi 0,4...0,8, a omjer BPK-5/UOU 1,0...1,6.

Organska biološki razgradljiva tvar u kućanskim otpadnim vodama sadrži 40...60% proteina, 25...50% ugljikohidrata i ~10% lipida.

U kućanskim otpadnim vodama ima mnogo mikroorganizama, naročito bakterija i virusa. Broj i vrsta patogenih mikroorganizama ovisi o sanitarnim prilikama područja s kojeg dotječu otpadne vode. Budući da je sve patogene mikroorganizme teško utvrditi u otpadnoj vodi, kao indikatori služe koliformni organizmi i fekalni koliformi. Broj koliformnih bakterija (b.c.) koje se dnevno izlučuju po stanovniku iznosi  $2,5 \cdot 10^{10}$ ... $2,5 \cdot 10^{12}$ .

Temperatura je kućanskih otpadnih voda viša od vode iz vodovoda zbog grijanja vode u kuhinjama, kupaonicama i pranicama. Srednja godišnja temperatura kućanske otpadne vode iznosi 11,5...20,5 °C.

Kućanske otpadne vode neugledna su izgleda, boje i mirisa, što u estetskom pogledu predstavlja dodatno onečišćenje prijamnika takvih voda.

**Industrijske otpadne vode** nastaju upotrebom vode u tehnološkim postupcima i u proizvodnji energije. Upotrijebljene vode u sanitarnim uređajima u industriji istih su svojstava kao i kućanske otpadne vode.

Sastav i koncentracija industrijskih otpadnih voda ovisi o primijenjenom tehnološkom postupku i ne mogu se uspoređivati pomoću zajedničkih pokazatelja. Industrijske otpadne vode mogu se svrstati u dvije temeljne grupe: a) biološki razgradljive ili kompatibilne, koje se smiju miješati s kućanskim otpadnim vodama; b) biološki nerazgradljive ili inkompatibilne, koje se ne smiju miješati s kućanskim otpadnim vodama bez prethodnog čišćenja.

Industrijske otpadne vode mogu sadržati: teške metale, kiseline, baze, mineralne soli, biocide, mineralna ulja i ugljikovodike, fenol i aromatske organske spojeve, radioaktivne tvari i sintetske kemijske proizvode, što ih ne sadrže prirodne vode, te patogene mikroorganizme.

Prethodno čišćenje industrijskih otpadnih voda potrebno je zbog kontrole otrovnih (toksičnih), postojanih (perzistentnih) tvari i onih koje se gomilaju u živim organizmima. Pročišćavanje industrijskih voda potrebno je i radi izdvajanja eksplozivnih, zapaljivih i korozivnih tvari koje oštećuju kanalizacijske cijevi i uređaje.

Velik dio vode u industriji upotrebljava se kao rashladno sredstvo u izmjenjivačima topline (petrokemijska industrija, termoelektrane, nuklearne elektrane). Zbog povišenja temperature dio rashladne vode ispari, pa se povećava koncentracija soli u vodi. Industrijske otpadne vode s povišenom temperaturom poseban su tip onečišćivača.

Industrijske otpadne vode koje se smiju miješati s kućanskim otpadnim vodama često sadrže tvari koje zbog svojih svojstava ili koncentracija ometaju biokemijsku razgradnju. Opterećenje organskom tvari ne može se potpuno izraziti biokemijskom potrošnjom kisika (BPK), pa se upotrebljavaju sljedeći pokazatelji: kemijska potrošnja kisika (KPK), ukupan organski ugljik (UOU) i ukupna potrošnja kisika (UPK).

**Poljoprivredne otpadne vode** su procjedne i površinske vode sa zemljišta na kojem se primjenjuju agrotehnički postupci.

U intenzivnoj poljoprivredi, pogotovu u područjima s nepovoljnom raspodjelom oborina tijekom godine, natapaju se poljoprivredne površine. Višak vode koji se procjeđuje do podzemne vode, odnosno otječe do površinskih voda razlikuje se prema sastavu od vode za natapanje. Sastav se mijenja zbog isparivanja vode i otapanja umjetnih gnojiva, sredstava za zaštitu biljaka i drugih sastojaka tla kroz koje voda prolazi. Ponovnom upotrebom vode za natapanje višestruko se povećava koncentracija soli u otpadnoj vodi. Karakteristični su pokazatelji sastava poljoprivrednih otpadnih voda kemijska potrošnja kisika (KPK), tvrdoća vode, sadržaj fosfora, nitrata i pesticida.

## UTJECAJ NA OKOLIŠ

Otpadne vode su prijenosnik otpadnih tvari i topline što doprijevaju u vodu djelovanjem životnih i tehnoloških procesa. Tvari i toplina u otpadnim vodama djeluju na okoliš vrlo različito, već prema svojstvima otpadnih voda i količini otpadnih tvari. Pojedine tvari, kao hranjive soli u malim količinama, djeluju povoljno, dok veće koncentracije mogu uzrokovati neželjene poremećaje ekološkog sustava. Ispuštanje u okoliš nekih teških metala (živa, krom, kadmij) ili cijanida već u malim količinama može djelovati otrovno na živi svijet. Otpadne se vode ispuštaju, odnosno vraćaju u prirodne i umjetne vodne sustave (sl. 1), pa je potrebno poznavati utjecaj otpadnih voda na ekološke sustave hidrosfere.

**Površinski onečišćivači** jesu krupni otpaci (papir, krpe, plastični otpaci, kore od voća) te ulja i masti (nafta i naftni