

Pletilicama za čipkanje također se proizvode cjevaste vrpce uzdužno spojene spojnom niti. Proizvedena se čipka povlači iznad trna i odvodi u spremnik. Vrpčasti se proizvod dobiva uklanjanjem spojne niti.

Čipkanje strojevima za vezenje. Strojovima za vezenje čipka se na velikim temeljnim mrežama, na tkaninama za stolno i posteljno rublje ili za odjevne predmete. Takvi su strojevi dugi do 20 m i visoki do 4 m. Najčešće se njima izrađuju aplicirane čipke. Rade pomoću igala i čunjića s nitima (sl. 22). Igle su tih strojeva smještene jedna do druge po cijeloj duljini stroja, najčešće u dvije razine, razmaknute ~1,5 m. Uređaji za upravljanje su ručni, mehanički ili elektronički. Često se tim strojevima izrađuju i reljefne čipke s jednobojnim i višebojnim uzorcima.

PROIZVODNJA PLETIVA I ČIPAKA U JUGOSLAVIJI

Naša je pletačka industrija dosta razvijena (tabl. 1). Najviše je koncentrirana u Hrvatskoj i Sloveniji. Najpoznatije su pletionice u SR Hrvatskoj u Puli, Omišu, Čakovcu, Imotskom, Karlovcu i Zagrebu, a u SR Sloveniji u Radovljici, Ljubljani i na Bledu. Ostala su važna središta pletačke industrije u Bosanskom Brodu, Sarajevu, Sjenici, Zrenjaninu, Apatinu i Zvorniku.

Tablica 1
PROIZVODNJA PLETIVA I ČARAPA U JUGOSLAVIJI

Godina	1950.	1960.	1970.	1980.	1981.	1982.
Pletivo s pozamenterijom, kt	3,2	8,7	16	30	31	31
Čarape i čarape s gaćicama, 10 ⁶ pari	24	42	90	192	214	209

LIT.: A. Naupert, H. R. Uhlig, Textilfachkunde – Wirkerei und Strickerei, dio 3. B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig 1955. – I. I. Шалов, Усадка трикотажа. Гизлепрон, Москва 1958. – А. С. Далидович, Основы теории вязания. Легкая индустрия, Москва 1970. – K. P. Weber, Die Maschenbindungen der Kettenwirkerei. Werkgemeinschaft Karl Mayer, Obertshausen 1970. – D. F. Paling, Warp Knitting Technology. Columbine Press, Buxton 1972. – B. Wheatley, Rachel Lace Production. National Knitted Outerwear Association, New York 1972. – A. I. Кобляков, Структура и механические свойства трикотажа. Легкая индустрия, Москва 1973. – K. P. Weber, Die Wirkerei und Strickerei. Melland Textilberichte KG, Heidelberg 1974. – I. I. Шалов, Проектирование трикотажного производства. Легкая индустрия, Москва 1977. – M. C. Гензер, Механическая технология нетканых текстильных полотен. Легкая индустрия, Москва 1978. – P. Offermann, H. Tausch-Marton, Grundlagen der Maschenwarentechnologie. VEB Fachbuchverlag, Leipzig 1978. – D. Tollkühn, Flachstrickautomaten. Meisenbach KG, Bamberg 1979. – B. H. Гарбарук, Проектирование трикотажных машин. Машиностроение, Ленинград 1980. – F. Schöner, SPITZEN – Enzyklopädie der Spitzentechniken, VEB Fachbuchverlag, Leipzig 1982.

Z. Vrljičak

PLIN, tvar u takvu agregacijskom stanju u kojemu se odlikuje razmjerno malom gustoćom, velikom fluidnošću, nedostatkom svake krutosti, znatnom stlačivošću i težnjom da ispuni cijelu posudu u kojoj se nalazi. Ako se plin nalazi na temperaturi nižoj od neke kritične vrijednosti, T_c , on se može povećanjem tlaka prevesti u kapljevito stanje. Kritična temperatura, T_c , konstantna je značajka svakog plina, kao što su to i kritični tlak, P_c , i kritični (molarni) volumen, V_{mc} .

U članku se opisuju jednadžbe stanja plinova, njihova termodinamička svojstva i kemijske reakcije. O transportnim procesima u plinovima v. *Kinetička teorija materije*, TE 7, str. 107–111, 113.

JEDNADŽBE STANJA

Za fenomenološki opis svojstava plina vrlo je korisna jednadžba stanja plina, koja se posve općenito može napisati kao implicitna funkcija

$$\varphi(P, V, T) = 0. \quad (1)$$

Simboli P , V , T označuju tlak, volumen i termodinamičku temperaturu. Jednadžba se stanja ne može izvesti metodama fenomenolojske termodinamike, već jedino na temelju statističkomehantičkog modela promatranog plina ili pak iskustveno, iz mjernih podataka o tlaku, volumenu i temperaturi.

Idealni plin. Iskustveno je utvrđeno (R. Boyle, E. Mariotte, J. A. C. Charles, J. L. Gay-Lussac) da za sve plinove pri dovoljno niskom tlaku i dovoljno visokoj temperaturi u dobrom približenju vrijedi jednadžba stanja

$$PV_m = RT, \quad (2)$$

gdje V_m znači molarni volumen (tj. volumen podijeljen množinom), a R je plinska konstanta. Njezina vrijednost (1979) iznosi: $8,31441(1 \pm 0,000031) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Jednadžba (2) formalna je definicija idealnog plina i daje se izvesti metodama statističke termodinamike, pretpostavi li se da se radi o idealnom plinu, tj. o množtvu klasičnih čestica koje su jedna o drugoj posve neovisne (v. *Kinetička teorija materije*, TE 7, str. 112), tako da se sve njihove interakcije svode na elastične sudare, međusobno ili sa stijenkama posude. Taj model prilično vjerno opisuje prilike u plinu kad je on dovoljno razrijeđen, jer se tada čestice (molekule) vrlo rijetko susreću, pa nije bitno jesu li njihovi sudari elastični ili nisu. Ipak, i u vrlo razrijeđenom plinu mogu se vrlo točnim mjerenjima tlaka, volumena i temperature nedvojbeno otkriti odstupanja od jednadžbe (2).

Pri vrlo niskim temperaturama opažaju se i pri velikim razrijeđenjima znatna odstupanja iskustvene jednadžbe stanja nekih plinova (male molekulske mase) od jednadžbe (2). Takvi se plinovi nazivaju *kvantno degeneriranima*, a jednadžba stanja ovisi im o tome jesu li njihove molekule Fermijeve ili Bose-Einsteinove čestice (v. *Kinetička teorija materije*, TE 7, str. 112).

Realni plinovi. U realnim plinovima postoje među molekulama različite interakcije koje, s obzirom na međumolekulske udaljenosti, mogu biti privlačne (velike udaljenosti) ili odbojne (male udaljenosti). Privlačne interakcije nastaju zbog privlačenja permanentnih električnih dipola (van der Waalsove sile) ili zbog privlačenja permanentnog dipola u jednoj molekuli s induciranim dipolima u drugim molekulama (Keesomove sile), ili pak zbog međusobnog privlačenja induciranih dipola (Londonove sile). Ta posljednja vrsta interakcija posve je općenita, jer se pojavljuje i u molekulama koje nemaju stalnoga dipolnog momenta. U svim molekulama zbivaju se kolebanja (fluktuacije) elektronske gustoće koja se, promatrana dulje vrijeme, mogu i posve poništavati. Stoga svaka molekula djeluje kao privremeni dipol, inducirajući privremene dipole u drugima dovoljno bliskim molekulama.

Kada je pak udaljenost dviju molekula vrlo malena, nastaje odbojna interakcija među njihovim elektronskim oblicima, koja nije samo elektrostatskog podrijetla, već su tu najvažnije tzv. Paulijeve sile što se javljaju između dviju ili više Fermi-Diracovih čestica (u koje se ubrajaju i elektroni).

Zbog međusobnih interakcija molekule realnog plina nisu neovisne, što se odražava i u jednadžbi stanja. Za usporedbu ponašanja realnog plina s idealnim prikladno je uvesti veličinu koja se naziva faktorom stlačivosti

$$z = \frac{PV_m}{RT}. \quad (3)$$

Faktor stlačivosti idealnog plina iznosi 1 (v. jedn. 2). Na sl. 1 kvalitativno je prikazana ovisnost faktora stlačivosti tipičnog klasičnog realnog plina o tlaku za tri različite temperature: $T_1 < T_2 < T_3$.

Jedan od vrlo prikladnih načina za iskustveni opis ovisnosti faktora stlačivosti o tlaku i temperaturi jest upotreba reda potencija ili virijalnog reda (H. Kamerlingh-Onnes, 1901)

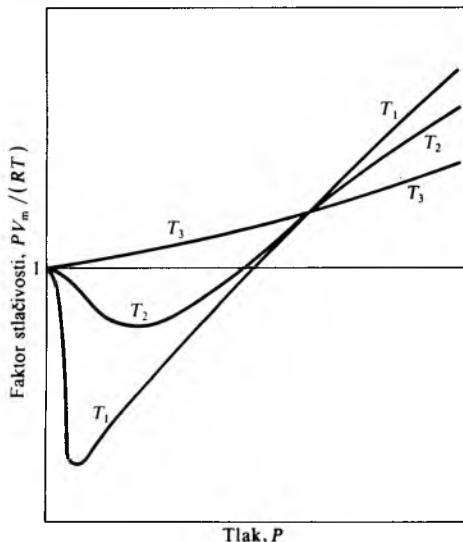
$$z = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \frac{D(T)}{V_m^3} + \dots \quad (4)$$

Koeficijenti $B(T)$, $C(T)$, $D(T)$, ... nazivaju se drugim, trećim, četvrtim, ... virijalnim koeficijentom, a ovisе o temperaturi

kao i faktor stlačivosti z . Često se upotrebljava i ekvivalentan izraz

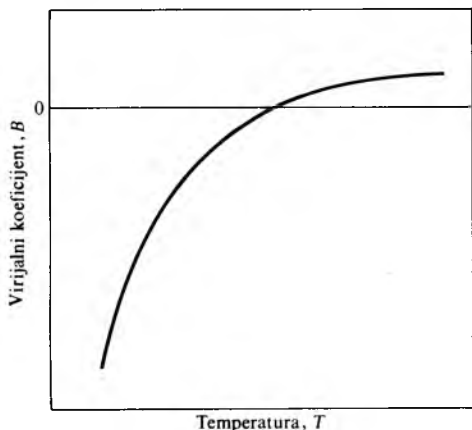
$$z = 1 + B'(T)P + C'(T)P^2 + D'(T)P^3 + \dots \quad (5)$$

Virijalni se koeficijenti obično određuju iz podataka o tlaku, volumenu i temperaturi, i to tako da se metodom najmanjih kvadrata potraži najjednostavniji polinom koji pri odabranoj temperaturi aproksimira funkciju $z(P)$ u granicama eksperimentalne pogreške.



Sl. 1. Kvalitativni prikaz ovisnosti faktora stlačivosti o tlaku, za nekoliko različitih temperatura ($T_1 < T_2 < T_3$)

Iz kvalitativnog grafa ovisnosti drugoga virijalnog koeficijenta o temperaturi (sl. 2) može se razabrati da je $B(T)$ pri niskim temperaturama negativan i velike apsolutne vrijednosti, a pri visokim temperaturama poprima male pozitivne vrijednosti. Temperatura T_B , pri kojoj je $B(T_B) = 0$, naziva se *Boyleovom temperaturom*. U toj se točki ponašanje plina najviše približuje idealnom (iako ne posve, zbog utjecaja onih članova jednadžbe (4) koji sadrže više virijalne koeficijente).



Sl. 2. Kvalitativni prikaz ovisnosti drugoga virijalnog koeficijenta o temperaturi

Postoji niz drugih iskustvenih jednadžbi stanja, od kojih je najpoznatija *van der Waalsova*

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT, \quad (6)$$

koja sadrži dva ugodiva parametra, a i b . Parametar a u svezi je s međumolekulskim silama, tako da unutrašnja energija plina koji se ponaša prema van der Waalsovoj jednadžbi stanja iznosi $-a/V_m$. Parametar b povezan je pak s isključenim volumenom,

v_c , tj. volumenom što ga zauzimaju molekule. Najčešće je parametar b oko četiri puta veći od toga volumena: $b = 4L v_c$ (L tu označuje Avogadrovu konstantu). Skrati li se virijalna jednadžba na samo prva tri člana, može se pokazati da vrijedi

$$B(T) = b - \frac{a}{RT}, \quad (7)$$

$$C(T) = b. \quad (8)$$

U širim rasponima tlakova vrijede *Berthelotova*

$$\left(P + \frac{a'}{TV_m^2}\right)(V_m - b) = RT, \quad (9)$$

Dietericijeva

$$P(V_m - b) = RT \exp(-a'RT/V_m) \quad (10)$$

i *Beattie-Bridgemanova* jednadžba stanja

$$z = \frac{(1 - \epsilon)(V_m + B')}{V_m} - \frac{A''}{V_m}, \quad (11)$$

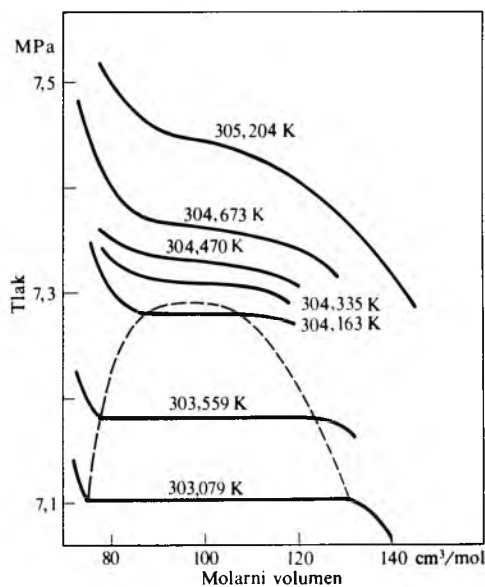
gdje je $A'' = A_0''(1 - a''/V_m)$, $B' = B_0''(1 - b''/V_m)$, $\epsilon = C''/(V_m T^3)$, te *Benedictova*, *Webbova* i *Rubinova* jednadžba stanja

$$P = \frac{RT}{V_m} + \frac{B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2}}{V_m^2} + \frac{b_0 RT - a_0}{V_m^3} + \frac{a_0 \alpha}{V_m^6} + \left[\frac{1 + \gamma}{V_m^2} \exp\left(-\frac{\gamma}{V_m^2}\right) \right] \frac{c_0}{T^2 V_m^2}. \quad (12)$$

U jednadžbama (6–12) veličine a , a' , b , A_0'' , a'' , B_0'' , b'' , C'' , A_0 , a_0 , B_0 , b_0 , C_0 , c_0 , α i γ ugodivi su parametri koji se određuju iz eksperimentalnih podataka o tlaku, volumenu i temperaturi, slično kao i virijalni koeficijenti $B(T)$ i $C(T)$ u jednadžbi (4).

Kontinuitet stanja. Na dijagramu s P, V izotermama za ugljik-dioksid pri nekoliko temperatura bliskih 300 K (sl. 3) prikazane krivulje pripadaju dvjema različitim skupinama. Gornje četiri krivulje pokazuju da tlak monotono opada s rastućim molarnim volumenom, dok se u trima donjim krivuljama razabiru tri područja: u prvom tlak opada s porastom molarnog volumena, u drugom je tlak neovisan o molarnom volumenu ($dP/dV_m = 0$), a treće je područje kvalitativno nalik prvom.

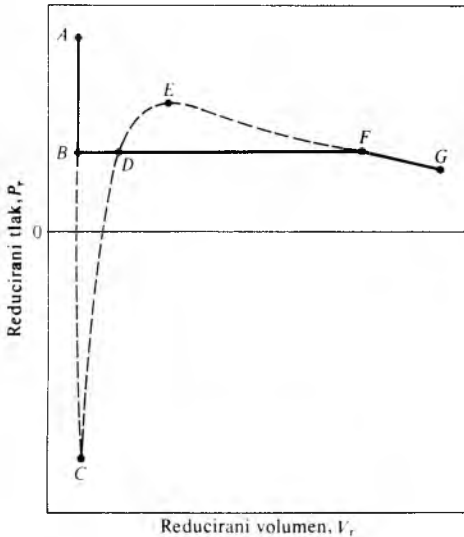
Svaka od prvih četiriju izoterma može se matematički opisati jedinstvenom analitičkom funkcijom, što fizikalno znači da u cijelom području izoterme postoji samo jedna faza, tj. plin.



Sl. 3. P, V izoterme za ugljik-dioksid u blizini kritične temperature

Tri analitički različita dijela u trima donjim izotermama označuju (slijeva nadesno): čisti plin, ravnotežnu smjesu kapljevine i njezinih para i, konačno, čistu kapljevinu. Za dovoljno velike vrijednosti molarnog volumena oblik izoterme približava se pravokutnoj hiperboli $P V_m = RT$. Lako je razabrati da u rasponu 304,163–304,335 K mora postojati neka temperatura za koju je horizontalni dio izoterme stegnut u jednu jedinu, infleksijsku točku u kojoj je: $\partial P/\partial V_m = \partial^2 P/\partial V_m^2 = 0$. To je *kritična temperatura* koja je bila spomenuta u uvodnom odlomku.

Neposredno nakon otkrića kritičnog stanja (T. Andrews, 1870) upozorio je J. Thomson (1871) da mora biti moguće pretvoriti kapljevinu u plin kontinuiranim načinom, tj. tako da sustav ni u jednom trenutku ne sadrži više od jedne faze. Ako se, naime, kapljevinu pod visokim tlakom zagrije na temperaturu višu od kritične i tada izotermno ekspandira na volumen veći od kritičnoga, kapljevinu će postupno prijeći u paru, a da se pri tom ne pojave dvije faze. Stoga je Thomson došao na pomisao da su područja izoterme u kojima je $dP/dV_m < 0$ možda dijelovi jedne iste analitičke krivulje (sl. 4). Puna crta *ABDFG* predstavlja eksperimentalno određivu izotermu, a krivulja *ABCDEFG* Thomsonovu analitičku krivulju, kojoj je crtkani dio hipotetski. Točnije, dijelovi *BC* i *EF* odgovaraju metastabilnim stanjima podtlačene kapljevine (*BC*) i pretlačene pare (*EF*). Dio krivulje *CDE* ne predstavlja nikakvo fizikalno moguće stanje, jer je tu $dV_m/dP > 0$, volumen bi, dakle, rastao s porastom tlaka, što proturječi ne samo očiglednom iskustvu već i temeljnim stavcima termodinamike.



Sl. 4. Kvalitativni dijagram iskustvene P, V izoterme realnog plina (*ABDFG*) i teorijske analitičke krivulje J. Thomsona (*ABCDEFG*). *BC* metastabilna podtlačena kapljevinu, *EF* metastabilna pretlačena para, *CDE* hipotetski, nefizikalni dio analitičke krivulje

Zbog kontinuiteta stanja opravdano je i plin i kapljevinu smatrati podstanjima jednog stanja tvari koje se naziva *tekućinom* ili *fluidom*.

Van der Waalsova, Berthelotova i Dietericijeva jednadžba stanja kvalitativno se slažu s takvim opisom analitičke P, V -krivulje, ali ne mogu kvantitativno reproducirati ponašanje plina u kritičnoj točki, a pogotovo ponašanje kapljevine, jer je molarni volumen većine tekućina mnogo manji od ugodivog parametra B u tim jednadžbama. Naprotiv, jednadžba (12) opisuje eksperimentalne podatke za realne plinove sa zadovoljavajućom kvantitativnom točnošću. Očito, nije moguće formulirati jedinstvenu, kompaktnu jednadžbu stanja realnog plina, a kamoli tekućine.

Odgovarajuća stanja. Postoji jednostavno načelo, iako tek približno, koje omogućuje da se sroče jednostavne jednadžbe stanja koje približno vrijede za pojedine skupine srodnih tvari. Takve se jednadžbe mogu izgraditi ako se varijablama P, V i T promijeni mjerilo tako da se svaka podijeli svojom kritičnom veličinom

$$P_r = \frac{P}{P_c}, \tag{13}$$

$$V_r = \frac{V_m}{V_{m,c}}, \tag{14}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}. \tag{15}$$

Tako se dobiju *reducirane veličine* (to je u gornjim formulama označeno indeksom r), koje su povezane istom implicitnom funkcijom

$$F(P_r, V_r, T_r) = 0, \tag{16}$$

a ta približno vrijedi za cijelu skupinu srodnih tvari. Drugim riječima: kada različite tekućine (fluidi) imaju jednake vrijednosti reduciranog tlaka, reduciranog volumena i reducirane temperature, one se nalaze u analognim ili odgovarajućim stanjima. Valjanost te tvrdnje, koja se naziva *načelom odgovarajućih stanja*, može se prosuditi iz vrijednosti faktora stlačivosti u kritičnoj točki ($z_c = P_c V_{m,c}/(RT_c)$), što ih je prikupio E. A. Guggenheim (tabl. 1). Srednja vrijednost kritičnog faktora stlačivosti, $\langle z_c \rangle$, iznosi za svih osam tvari 0,293, sa standardnim odstupanjem $\pm 0,005$ (što odgovara koeficijentu varijacije od $\pm 1,7\%$). Ispuste li se podaci za neon, dobiva se $0,291 \pm 0,002$ ($\cong 0,7\%$). Tako mala varijacija vrijednosti z_c očit je dokaz za valjanost načela odgovarajućih stanja. Odstupanja od reducirane jednadžbe stanja mogu se očekivati, prema Guggenheimu, onda kada se u molekulama promatrane tvari pojavljuju kvantni učinci (vodik, helij, u manjem stupnju neon), kada je molekula polarna ili sadrži jako polarne dijelove, makar se njihovi dipolni momenti i poništavali (npr. ugljik-dioksid, sumpor-heksafluorid), te kada je simetrija molekule vrlo različita od sferne (npr. viši alkani i alkeni). Valjana reducirana jednadžba stanja ne može se izgraditi za asociirane tekućine, tj. one kojima su molekule povezane vodikovim vezama.

Tablica 1
KRITIČNI FAKTOR STLAČIVOSTI
NEKIH TEKUĆINA

Tekućina	Kritični faktor stlačivosti, z_c
Neon	0,305
Argon	0,292
Kripton	0,290
Ksenon	0,288
Dušik	0,292
Kisik	0,292
Ugljik-monoksid	0,294
Metan	0,289

Valja pripomenuti da se jednadžbe van der Waalsa i Berthelota mogu preinačiti u reducirani oblik. O. A. Hougen i suradnici (1947, 1955) izradili su, služeći se načelom odgovarajućih stanja, iskustvene dijagrame i tablice faktorā stlačivosti i drugih termodinamičkih svojstava realnih plinova za različite vrijednosti reduciranog tlaka i reducirane temperature. Takve i slične kompilacije mogu biti vrlo korisne za tehničke proračune kada nedostaju točniji podaci.

OSTALA TERMODINAMIČKA SVOJSTVA PLINOVA

Fugacitet. Da bi olakšao i pojednostavnio termodinamički opis realnih plinova (a i ostalih sustava), G. N. Lewis (1901) uveo je novu termodinamičku funkciju koju je nazvao fugacitetom. Ona se može definirati jednadžbom

$$\frac{df_B}{f_B} = \frac{d\lambda_B}{\lambda_B} = \frac{d\mu_B}{RT}, \tag{17}$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_B}{y_B P} = 1, \tag{18}$$

gdje f_B označuje fugacitet tvari B (koja može biti čista ili u smjesi s kojim drugim tvarima: A, C, ...), μ_B je kemijski potencijal tvari B, λ_B njezin apsolutni aktivitet (v. *Otopine*, jed-

nađbe (22)–(24)), P ukupni tlak u sustavu, a y_B je množinski udjel tvari B. (Izvorna definicija G. N. Lewisa nije navedena, jer je dimenzijski neskladna.) Budući da je fugacitet razmjern apsolutnom aktivitetu (jednađba 17), relativni aktivitet (s obzirom na neko dogovoreno standardno stanje označeno gornjim indeksom \ominus) može se izraziti i s pomoću fugaciteta

$$a_B = \frac{f_B}{f_B^\ominus} \quad (19)$$

Tu relaciju neki termodinamičari (uglavnom u SAD) upotrebljavaju kao definiciju relativnog aktiviteta.

Usporedi li se definicijska jednađba (18) s poznatim Daltonovim zakonom o udjelnim (parcijalnim) tlakovima

$$P_B = y_B P = \frac{RT}{V_B}, \quad (20)$$

koji se lako izvodi iz jednađbe stanja idealnog plina, lako se razabire da je fugacitet sastojka u idealnoj plinskoj smjesi jednak njegovu udjelnom tlaku. U kemijski čistom plinu fugacitet se asimptotski približava tlaku kada taj teži k nuli.

Fugacitet se može uvesti i za sastojke kondenziranih, a ne samo plinovitih faza. Kada je kapljevit faza u ravnoteži s plinovitom, fugaciteti svakog sastojka u dvjema fazama bit će jednaki. Najčešće nije teško odrediti fugacitet sastojka u plinskoj fazi: za to je potrebno izmjeriti ukupni tlak i kemijskom analizom odrediti sastav plinske faze te se po potrebi poslužiti tablicama virijalnih koeficijenata. Tako je određen i fugacitet tog sastojka u kapljevitog fazi.

Standardne termodinamičke funkcije. Poznato je da nije moguće izmjeriti apsolutne iznose većine termodinamičkih veličina (npr. unutrašnje energije, entalpije, entropije, Helmholtzove i Gibbsove energije), već samo njihove priraste s obzirom na neko referentno stanje. Takvo stanje mora biti jednoznačno opisano: potrebno je dogovorom propisati sastav, agregatno stanje i, po potrebi, alotropsku modifikaciju pojedine tvari, a također i vanjske okolnosti (tlak, temperatura). Većinom termodinamičke tablice sadrže tzv. standardne termodinamičke veličine za pojedine tvari, tj. svojstva tih tvari u njihovim standardnim stanjima. Definicija standardnog stanja ovisi o agregacijskom stanju tvari. Za plinovite tvari općenito je usvojena ova definicija: standardno stanje plina jest hipotetsko stanje čistoga idealnog plina pod dogovorenim standardnim tlakom, P^\ominus . Donedavno je standardni tlak bio utvrđen kao $0,101325 \text{ MPa} = 1 \text{ atm}$, pa su se toga držali i sastavljači svih termodinamičkih tablica. Posljednjih godina mnogi su se termodinamičari priklonili mišljenju da bi standardnom tlaku valjalo propisati vrijednost $0,1 \text{ MPa} = 1 \text{ bar}$. Takvu su definiciju prihvatili sastavljači vrlo autoritativnih termodinamičkih tablica US National Bureau of Standards, a priklonila joj se i Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (IUPAC), ali konačno suglasje još uvijek nije postignuto. Na sreću, razlika između tih dviju vrijednosti za standardni tlak toliko je malena da je skoro uvijek zanemariva (osim kada se radi o izuzetno točnim mjerenjima).

Označi li se, posve općenito, termodinamičko svojstvo plina znakom X , a njegova molekulska formula znakom B , može se ta definicija zapisati analitički

$$X^\ominus(B) = X^*(B, g, id, P^\ominus). \quad (21)$$

Znak * obilježava svojstvo kemijski čiste tvari, a znak \ominus standardno termodinamičko svojstvo. Za razliku od tlaka, za koji je propisana standardna vrijednost P^\ominus , standardna temperatura T^\ominus nije propisana, jer se standardne termodinamičke veličine tabeliraju prema temperaturi.

Kako se prihvati pretpostavka da se pri vrlo malim tlakovima ponašanje realnog plina približava ponašanju idealnoga, može se napisati izraz za kemijski potencijal takva plina

$$\mu_B(T, P \rightarrow 0) = \mu_B^\ominus(T, P \rightarrow 0), \quad (22)$$

u kojem gornji indeks id označuje idealni plin. Ta se jednađba može identički proširiti u izraz za kemijski potencijal

plina pri bilo kojemu konačnom tlaku P

$$\mu_B(T, P) = \mu_B^\ominus(T, P) + [\mu_B(T, P) - \mu_B(T, P \rightarrow 0)] - [\mu_B^\ominus(T, P) - \mu_B^\ominus(T, P \rightarrow 0)]. \quad (23)$$

Kako je parcijalna derivacija kemijskog potencijala po tlaku jednaka parcijalnom molarnom volumenu, $(\partial \mu_B / \partial P) = V_B$, te kako je $V_B^{\text{id}} = RT/P$ (iz jednađbe stanja idealnog plina), iz jednađbe (23) slijedi relacija kemijskih potencijala realnoga i idealnog plina pri jednakom tlaku

$$\mu_B(T, P) = \mu_B^\ominus(T, P) + \int_0^P \left(V_B - \frac{RT}{P} \right) dP, \quad (24)$$

koja se pomoću definicije V_B , odnosno V_B^{id} , može proširiti tako da uključi preračun na standardni tlak

$$\mu_B(T, P) = \mu_B^\ominus(T, P^\ominus) + RT \ln \frac{P}{P^\ominus} + \int_0^P \left(V_B - \frac{RT}{P} \right) dP. \quad (25)$$

Da bi se jednađba (25) mogla primijeniti i onda kada je promatrani plin sastojak plinske smjese, korisno je poslužiti se Daltonovim zakonom (20) i tako izražen udjelni tlak uvrstiti u jednađbu (25); istodobno se može primijeniti i definicija standardnog stanja (21). Konačni, uređeni izraz za preračun s bilo kojeg tlaka na standardni glasi

$$\mu_B^\ominus(T, P) = \mu_B(T) - RT \ln \left(y_B \frac{P}{P^\ominus} \right) - \int_0^P \left(V_B - \frac{RT}{P} \right) dP. \quad (26)$$

Na sličan se način izvode i formule za standardne iznose drugih parcijalnih molarnih termodinamičkih svojstava sastojaka plinovite smjese

$$S_B^\ominus(T) = S_B(T, P) + R \ln \left(y_B \frac{P}{P^\ominus} \right) + \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V_B}{\partial T} \right)_P - \frac{R}{P} \right] dP, \quad (27)$$

$$H_B^\ominus(T) = H_B(T, P) - \int_0^P \left[V_B - T \left(\frac{\partial V_B}{\partial T} \right)_P \right] dP, \quad (28)$$

$$C_{P,B}^\ominus(T) = C_{P,B}(T, P) + \int_0^P T \left(\frac{\partial^2 V_B}{\partial T^2} \right)_P dP. \quad (29)$$

U tim trima jednađbama S , H , C_P i V_B znače entropiju, entalpiju, toplinski kapacitet pri stalnom tlaku i parcijalni molarni volumen. Indeks B uz njihove simbole znači da se radi o parcijalnim molarnim veličinama (v. *Otopine*, jednađbe (17), (18)).

Termodinamička svojstva i virijalni koeficijenti. Za praktičku primjenu jednađbi (26)–(29) potrebno je poslužiti se iskustvenim podacima za ovisnost parcijalnoga molarnog volumena V_B i drugih veličina o tlaku. Pri tom mogu biti vrlo upotrebljive tablice virijalnih koeficijenata (J. H. Dymond i E. B. Smith, 1969), jer na malom prostoru sadrže sažetu znatnu količinu podataka. Stoga je korisno navesti i virijalne formule za najvažnija termodinamička svojstva plinova:

fugacitet:

$$\ln \frac{f}{P} = \frac{B}{V_m} + \frac{B^2 + C}{2V_m^2} + \dots, \quad (30)$$

unutrašnju energiju:

$$U_m - U_m^\ominus = -RT \left(\frac{B'}{V_m} + \frac{C'}{2V_m^2} + \dots \right), \quad (31)$$

gdje je $B' = T(dB/dT)$, $C' = T(dC/dT)$,

entalpiju:

$$H_m - H_m^\ominus = RT \left(\frac{B - B'}{V_m} + \frac{2C - C'}{2V_m^2} + \dots \right), \quad (32)$$

toplinski kapacitet:

$$C_V - C_V^\ominus = -R \left(\frac{2B' + B''}{V_m} + \frac{2C' + C''}{2V_m^2} + \dots \right), \quad (33)$$

gdje je $B'' = T^2(d^2B/dT^2)$, $C'' = T^2(d^2C/dT^2)$,

$$C_p - C_p^\ominus = -R \left(\frac{B''}{V_m} + \frac{(B - B'')^2 - (C - C'') - \frac{C''}{2}}{V_m^2} + \dots \right), \quad (34)$$

entropiju:

$$S_m - S_m^\ominus = -R \left(\ln \frac{P}{P^\ominus} + \frac{B'}{V_m} + \frac{B'' - C + C''}{2V_m^2} + \dots \right). \quad (35)$$

Kemijske reakcije u plinskoj fazi. Posve općenito, kemijska se reakcija može, pa tako i ona što se zbiva u plinskoj fazi, napisati u obliku



ili kraće

$$\sum_B v_B B = 0. \quad (37)$$

Brojevi v_A, v_B, \dots nazivaju se stehiometrijskim koeficijentima; da bi jednadžba (37) bila zadovoljena, dogovorno se stehiometrijskim koeficijentima reaktanata (A, B, ...) daje negativan predznak, dok je predznak stehiometrijskih koeficijenata reakcijskih produkata (P, Q, ...) pozitivan.

Ako se reakcijska smjesa (A, B, ..., P, Q, ...) nalazi u stanju ravnoteže pri P i T const., vrijedi

$$\sum_B v_B \mu_B^{\text{eq}} = 0. \quad (38)$$

Gornji indeks eq označuje ravnotežnu veličinu. Ta se relacija može pribrojiti poznatoj termodinamičkoj jednadžbi

$$\sum_B v_B \mu_B^\ominus = -RT \ln K^\ominus \quad (39)$$

(v. Otopine, jednadžbe (95) i (100)), koja povezuje kemijske potencijale reagirajućih tvari sa standardnom konstantom ravnoteže, K^\ominus . Tako se dobiva relacija

$$RT \ln K^\ominus = \sum_B v_B (\mu_B^{\text{eq}} - \mu_B^\ominus). \quad (40)$$

Označe li se ravnotežni množinski udjeli sudionika u reakciji sa y_B , a ukupni tlak u stanju ravnoteže sa P^{eq} , može se iz jednadžbe (26) dobiti izraz

$$\mu_B^{\text{eq}} - \mu_B^\ominus = RT \ln \frac{y_B^{\text{eq}} P^{\text{eq}}}{P^\ominus} + \int_0^{P^{\text{eq}}} \left(V_B^{\text{eq}} - \frac{RT}{P} \right) dP, \quad (41)$$

iz kojega je lako dobiti eksplicitni izraz za standardnu konstantu ravnoteže, K^\ominus .

U eksperimentalnim proučavanjima reakcija u plinskoj fazi uobičajeno je mjerne podatke preračunati u tlačnu konstantu ravnoteže, K_p , koja je definirana s pomoću ravnotežnih udjelnih tlakova, P_B^{eq}

$$K_p = \prod_B (P_B^{\text{eq}})^{v_B} = \prod_B (y_B P^{\text{eq}})^{v_B}. \quad (42)$$

Kombinacijom jednadžbi (40)·(42) dobiva se konačni izraz za standardnu konstantu ravnoteže izraženu pomoću iskustvene tlačne konstante

$$K^\ominus = K_p (P^\ominus)^{-\sigma} \exp \left[\sum_B \int_0^{P^{\text{eq}}} \left(V_B^{\text{eq}} - \frac{RT}{P} \right) dP \right]. \quad (43)$$

Veličina σ u toj jednadžbi označuje zbroj stehiometrijskih koeficijenata

$$\sigma = \sum_B v_B. \quad (44)$$

Da bi se mogli izračunati integrali u jednadžbi (43), tj. da bi se mogla izračunati standardna konstanta ravnoteže koja treba da vrijedi za standardni tlak, P^\ominus , a ne za izmjereni ukupni tlak u ravnotežnoj smjesi, P^{eq} , potrebno je poznavati

ovisnost molarnog volumena o tlaku i sastavu reakcijske smjese za sve reagirajuće sastojke smjese (označene općenito simbolom B) pri odabranoj temperaturi. Do sada su prikupljeni brojni podaci o molarnim volumenima čistih plinova u ovisnosti o tlaku, ali su podaci o plinskim smjesama još prilično oskudni. Ako se radi o tlakovima koji nisu mnogo veći od standardnoga, može se poslužiti bilo podacima za čiste plinove (npr. tablicama virijalnih koeficijenata), bilo statističko-termodinamičkim procjenama; u oba slučaja dobit će se tek približne procjene spomenutih integrala, ali će oni najvjerojatnije biti prilično maleni, tako da će eksponencijalni član u jednadžbi (43) biti blizak jedinici i stoga će unijeti razmjerno malu pogrešku u procjenu vrijednosti standardne konstante ravnoteže, K^\ominus .

STATISTIČKOMEHANIČKI OPIS REALNOGA PLINA

Kanonska particijska funkcija. Za energiju plina u kojemu postoje interakcije među molekulama može se napisati općeniti izraz

$$E(p, q) = \sum_{i=1}^N (p_{x,i}^2 + p_{y,i}^2 + p_{z,i}^2) + U(q), \quad (45)$$

gdje p sumarno označuje impulse (količine gibanja), a q konfiguracijske koordinate (x, y, z); pojedine molekule, njih ukupno N , označene su indeksom i . Prema tomu, prvi je član kinetička energija plina, a drugi član, $U(q)$, potencijalna energija interakcija među pojedinim molekulama, koja ovisi samo o konfiguracijskim koordinatama svih molekula, koncizno predstavljenima simbolom q . Neka se pretpostavi da su interakcije molekula plina sa stijenkama posude zanemarive i da su molekule plina sfernog oblika, bez unutrašnje strukture.

Jednostavnosti radi, kao ograničenje u razmatranom problemu, neka vrijedi da je T, V, N konstantno. Metodama statističke mehanike (točnije: Gibbsovom metodom kanonskog ansambla) može se pokazati da postoji funkcija koja je neposredno vezana s termodinamičkim potencijalom za zadane okolnosti, a to je u promatranom slučaju Helmholtzova energija, A :

$$A = k T \ln Z. \quad (46)$$

Funkcija Z naziva se kanonska particijska funkcija, a općenito se definira kao N -strukli integral

$$Z = \frac{1}{(N!)h^{3N}} \int \dots \int \exp \left(-\frac{H(p, q)}{kT} \right) dp dq, \quad (47)$$

gdje je $H(p, q)$ Hamiltonova funkcija, tj. zbroj kinetičke i potencijalne energije, h je Planckova, a k Boltzmannova konstanta. Ako se integrira samo po impulsima, iz gornje se jednadžbe dobije particijska funkcija izražena s pomoću interakcijske energije U :

$$Z = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} (N!)^{-1} \int \dots \int \exp \left(-\frac{U(q)}{kT} \right) dq. \quad (48)$$

Budući da se iz kanonske particijske funkcije prema jednadžbi (46) neposredno dobiva Helmholtzova energija, može se iz nje lako dobiti i tlak ($P = -\partial A / \partial V$), a time i jednadžba stanja. Stoga se promatrani problem svodi na izračunavanje particijske funkcije Z .

Eksponencijalni član u jednadžbi (48) može se kraće predočiti kao

$$W(1, \dots, N) = \exp \left(-\frac{U(q)}{kT} \right). \quad (49)$$

Rojni model. Valja pretpostaviti da je potencijal $U(q)$ takav da se pouzdano mogu razlikovati interagirajuće molekule od onih među kojima nema interakcije. Svaka funkcija koja poprima vrijednost nula za sve međumolekulske udaljenosti veće od neke kritične vrijednosti zadovoljava taj zahtjev, a svaki potencijal kratka dometa zadovoljava ga približno.

Konfiguracija u kojoj nijedna molekula iz jedne skupine (roja) ne interagira ni s jednom molekulom iz druge skupine

(roja) naziva se konfiguracijom odvojenih rojeva. Za dva odvojena roja, α i β , vrijedi

$$U = U(\alpha) + U(\beta), \quad (50)$$

a zbog jednadžbe (49) vrijedi također

$$W = W(\alpha)W(\beta). \quad (51)$$

Neka se razmotri skup funkcija, s , definiranih kao

$$\begin{aligned} W(1) &= s(1) = 1, \\ W(1,2) &= s(1,2) + s(1)s(2), \\ W(1,2,3) &= s(1,2,3) + s(1)s(2,3) + s(2)s(1,3) + \\ &+ s(3)s(1,2) + s(1)s(2)s(3) \\ &\vdots \\ W(1,\dots,N) &= s(1,\dots,N) + s(1)s(2,\dots,N) + \\ &+ s(1,2)s(3,\dots,N) + \dots + \\ &+ s(1)s(2)\dots s(N-1)s(N). \end{aligned} \quad (52)$$

S pomoću jednadžbi (51) i (52) može se dokazati važno svojstvo funkcija s : one iščezavaju za odvojene rojeve. Tako će, npr., funkcija $s(1,2,\dots,n)$ biti različita od nule samo ako molekule $1,2,\dots,n$ ne tvore odvojeni roj. To svojstvo silno pojednostavnjuje integriranje funkcija s . Neka se prva molekula u spomenutom roju u jednom trenu nalazi negdje u sredini posude s plinom. Kako funkcije s iščezavaju za odvojeni roj, preostalih $n-1$ molekula mora se nalaziti u blizini prve molekule. Slobodnije govoreći, ako je a domet međumolekulskih sila, tada će integralu

$$\int \dots \int s(1,\dots,n) dq \quad (53)$$

pridonositi samo molekule udaljene za manje od $n \cdot a$ od prve molekule, pa će prvih $n-1$ integrala biti neovisno o volumenu sustava, V , uz uvjet da je $n \cdot a < V^{1/3}$. Posljednje integriranje, ono po koordinatama prve molekule, imat će za rezultat naprosto volumen, V , jer je položaj prve molekule bio određen posve po volji. Stoga je rezultat za promatrani roj

$$\int \dots \int s(1,\dots,n) dq = V(n!)b_n(T), \quad (54)$$

gdje je $(n!)$ normalizacijski faktor, a integrali b_n (koji ovise o temperaturi, ali ne i o volumenu) nazivaju se *rojnim integralima*. Kombinirajući jednadžbe (48), (49), (52) i (54), može se dobiti faktor stlačivosti izražen pomoću rojnih integrala

$$z = \frac{1 - Nb_2}{V} + \frac{4(N^2b_2^2 - 2N^3b_3)}{V^2} + \dots \quad (55)$$

Analogija je te relacije s virijalnom jednadžbom stanja (4) očita. Ako se u jednadžbu (54) uvede ograničenje $n=2$, što znači da se zanemaruju svi rojevi s više od dva člana, može se izvesti statistička relacija koja opisuje ovisnost drugoga virijalnog koeficijenta o interakcijskom potencijalu $U(q)$

$$B(T) = 2N \int_0^\infty \left[1 - \exp\left(\frac{U(q)}{kT}\right) \right] r^2 dr. \quad (56)$$

Da bi se odatle mogao izračunati drugi virijalni koeficijent, potrebno je poznavati interakcijski potencijal. Za helij je dobro poznata potencijalna energija interakcije dvaju atoma, a izmjerene su i pouzdane vrijednosti drugoga virijalnog koeficijenta, $B(T)$, pri različitim temperaturama. To je omogućilo provjeru valjanosti jednadžbe (56) usporedbom izmjerenih i teorijski izračunanih vrijednosti drugoga virijalnog koeficijenta.

Na sličan način može se doći i do potpune jednadžbe stanja. J. E. Mayer izveo je takvu jednadžbu u implicitnom obliku

$$P = kT \sum_{n=1}^N b_n t^n, \quad (57a)$$

$$\frac{N}{V} = \sum_{n=1}^N n b_n t^n. \quad (57b)$$

Odatle se, u načelu, može ukloniti pomoćna varijabla t i tako dobiti odnos između tlaka, volumena i temperature, tj. jednadžba stanja. Da bi takva relacija bila praktički korisna, potrebno je poznavati rojne integrale, a ti su, na žalost, poznati samo za neke posebne slučajeve.

Postavlja se i vrlo važno pitanje, može li se s pomoću jednadžbi (57a,b) predvidjeti postojanje diskontinuiteta u iskustvenim P, V izotermama (v. sl. 3). J. E. Mayer dao je zanimljiv putokaz i za rješavanje toga problema. On je pokazao da, pri dovoljno niskim temperaturama, približno vrijedi

$$b_n \propto b_0^n. \quad (58)$$

Uvrsti li se ta približna razmjernost u jednadžbu (57b), dobiva se

$$\frac{N}{V} \propto \sum_{n=1}^N n(b_0 t)^n. \quad (59)$$

Kako je najviši eksponent u toj jednadžbi reda 10^{24} , ponašanje je reda u njoj kada je $(b_0 t) > 1$ očito posve različito od onoga u obrnutom slučaju, kada je $(b_0 t) < 1$. U prvom slučaju $(b_0 t)^N$ vrlo je velik broj, pa ma kakva promjena vrijednosti N/V vrlo malo utječe na iznos pomoćne varijable t , preko jednadžbe (57a), na vrijednost tlaka. Kada je $(b_0 t) < 1$, promjene N/V odražuju se primjetljivo na promjene tlaka. Prema tome, $(b_0 t) = 1$ jest granična točka koja dijeli ta dva područja.

Potencijalna energija neveznih interakcija. Iz jednadžbi (48) i (56) može se razabrati da potencijalna energija interakcija među molekulama mora biti poznata ako se želi dobiti praktički upotrebljiv rezultat rojnog modela. Vrlo je dobro poznato da se ta veličina može točno izračunati samo kada interagiraju po dvije molekule, iako postoje načini za približno računanje interakcijskih energija triju ili više molekula. Kada se radi o međumolekulskim interakcijama u realnim plinovima, valja imati na umu da te interakcije nisu po svojem karakteru usporidive s kemijskim vezama, već su mnogo slabije od njih, pa se obično i nazivaju neveznim interakcijama. Nevezne interakcije poglavito su uzrokovane van der Waalsovim i Londonovim silama.

J. D. van der Waals prikazao je interakciju dviju (približno sfernosimetričnih) molekula kao interakciju dviju neproničnih tvrdih kugala s promjerom D . Taj je model definiran s pomoću izraza u kojemu w označuje potencijalnu energiju interakcije dviju molekula

$$\begin{aligned} w &= +\infty, & (r \leq D) \\ w &= 0, & (r > D). \end{aligned} \quad (60)$$

Odatle se izvodi jednadžba stanja

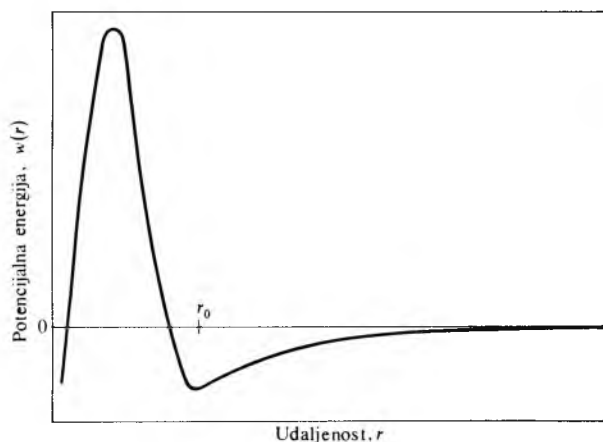
$$PV = NkT \left(1 + \frac{2}{3} \frac{\pi D^3}{V} \right). \quad (61)$$

J. E. Lennard-Jones (1924) predložio je vrlo dobru iskustvenu formulu za ovisnost potencijalne energije interakcije dviju molekula, $w(r)$, o njihovoj udaljenosti

$$w(r) = w_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (62)$$

gdje je r_0 udaljenost za koju funkcija $w(r)$ ima minimum, a $w_0 = w(r_0)$; r_0 i w_0 imaju različite vrijednosti za različite plinove. Tako, npr., vrijednost r_0 iznosi za helij 0,287 nm, za neon 0,308 nm, a za argon 0,385 nm. Prema tomu, ravnotežne udaljenosti molekula među kojima postoji nevezna interakcija mnogo su veće od duljina kemijskih veza. Interakcijske potencijalne energije (podijeljene Boltzmannovom konstantom da bi se dobile pripadne karakteristične temperature) razmjerno su malene, a rastu s porastom mase atoma. Tako w_0/k iznosi za helij 10,2 K, za neon 35,7 K, a za argon 120 K.

A. D. Buckingham je 1938. predložio drugu formulu za ovisnost potencijalne energije interakcije dviju molekula o udaljenosti (sl. 5), koja ima stanovita temelja u kvantnoj teoriji.

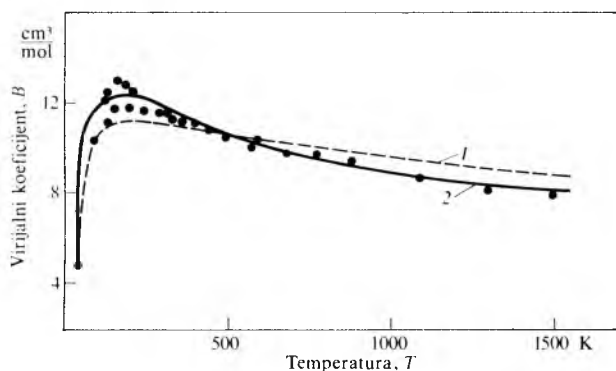


Sl. 5. Ovisnost potencijalne energije interakcije dviju molekula o udaljenosti (prema A. D. Buckinghamu)

To je tzv. »exp-6«-formula

$$w(r) = \frac{w_0}{1 - \frac{6}{a}} \left[\frac{6}{a} \exp\left(a - \frac{ar}{r_0}\right) - \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \right], \quad (63)$$

koja sadrži tri prilagodiva parametra: w_0 , r_0 i a (posljednji određuje uspon krivulje u njezinu odbojnom dijelu). S pomoću te formule može se, npr., vrijednost drugoga virijalnog koeficijenta helija izračunati mnogo točnije nego primjenom Lennard-Jonesove formule (sl. 6).



Sl. 6. Drugi virijalni koeficijent helija. 1 prema Lennard-Jonesovoj formuli, 2 prema Buckinghamovoj formuli; točke označuju izmjerene vrijednosti

LIT.: J. E. Mayer, M. Goepfert, Statistical Mechanics. J. Wiley, New York 1940. — G. N. Lewis, M. Randall, Thermodynamics. Revised by K. S. Pitzer and L. Brewer. McGraw-Hill, New York 1961. — E. A. Guggenheim, Thermodynamics. North-Holland, Amsterdam 1967. — J. H. Dymond, E. B. Smith, The Virial Coefficients of Gases. A Critical Compilation. Clarendon Press, Oxford 1969. — M. L. McGlashan, Chemical Thermodynamics. Academic Press, London 1979. — IUPAC Manual of Symbols and Terminology of Physicochemical Quantities and Units. Pergamon Press, Oxford 1979. — V. Simeon, Termodinamika. Školska knjiga, Zagreb 1980.

V. Simeon

PLINSKI (GASNI) GENERATORI, uređaji za proizvodnju gorivih i sinteznih plinova isplinjavanjem i rasplinjavanjem ugljena, rasplinjavanjem smjesa ugljikovodika i konverzijom plinova.

Isplinjavanjem se naziva postupak kojim se iz ugljena, djelovanjem topline bez pristupa zraka, izlučuju plinovite i tekuće tvari. Primarni su produkti isplinjavanja bituminozne tekućine iz kojih se sekundarnom razgradnjom razvijaju plinovi. Zbog toga se iz naziva postupka ne smije zaključiti da se plinovi koji se dobivaju isplinjavanjem u takvu obliku već nalaze u ugljenu. Unatoč tome što je smjesa gorivih plinova glavni

proizvod isplinjavanja, ne smije se zanemariti proizvodnja tzv. plinskog koksa koji je manje čvrst od metalurškog koksa, dobivenog koksiranjem ugljena (v. Ugljen). Plinski koks upotrebljava se u kemijskoj industriji (lučne peći za proizvodnju karbida i ferolegura, priprema kreča i dr.), kao gorivo za centralna grijanja i u niskim metalurškim pečima.

Rasplinjavanje je kemijski proces kojim se gorivi sastojci ugljena i smjese ugljikovodika djelomičnim nepotpunim izgaranjem pretvaraju u gorive plinove. Tako se goriva koja se u svom osnovnom obliku ne mogu uspješno upotrijebiti, ili se uopće ne mogu upotrijebiti, pretvaraju u tehnički i energetski pogodnija goriva ili u sirovinu za kemijsku sintezu. Uređaji za rasplinjavanje nazivaju se plinskim generatorima u užem smislu. U plinski generator dovodi se ugljen koji se potpali, pa se u generator dovodi zrak, vodena para, smjesa zraka i vodene pare ili smjesa kisika i vodene pare. Oni prolazeći kroz plinski generator dolaze u dodir s užarenim ugljenom, pa nastaje kemijska reakcija s ugljikom, a zatim i međusobne kemijske reakcije između produkata izgaranja, zraka, vodene pare i kisika. Tako proizvedena smjesa plinova odvodi se iz plinskog generatora, a u generatoru se na dnu izdvajaju neizgorivi ostaci ugljena (pepeo). Rasplinjavanje smjesa ugljikovodika osniva se na parcijalnoj oksidaciji ili na katalitičkoj kemijskoj reakciji između ugljikovodika i vodene pare, što vrijedi i za konverziju plinova.

Postoji, prema tome, bitna razlika između isplinjavanja i rasplinjavanja ugljena, koji se jedini isplinjava. Pri isplinjavanju, naime, ugljen se destilira, a među proizvodima najveći dio čini kruti ostatak (koks). Nasuprot tome, pri rasplinjavanju svih goriva nastaju kemijske promjene, pa gorivo nepotpuno izgara, a kao kruti ostatak ostaje samo pepeo.

Zemni plin najstarije je plinovito gorivo koje je bilo poznato davno prije naše ere. U Kini se upotrebljavao zemni plin kao gorivo za dobivanje soli iz vode iz slanih izvora. U području Bakua, gdje je stoljećima obožavan sveti plamen, upotrebljavao se zemni plin za proizvodnju kreča.

Odavno je bilo poznato da se zagrijavanjem ugljena bez pristupa zraka (isplinjavanjem ugljena) proizvode gorivi plinovi. Već je J. J. Becher 1681. godine patentirao proizvodnju katrana koksiranjem ugljena, uz koju je zapazio i razvijanje plinova, ali to nije našlo praktičnu primjenu. Izgleda da je J. P. Minckelers (1748) bio prvi koji je kontinuirano proizvodio plin iz ugljena koji se upotrebljavao za rasvjetu. A. Dundonald upotrebljavao je 1786. godine u Engleskoj koksni plin za rasvjetu. Njega je slijedio P. Lebon u Parizu (1791) sa svojom tzv. termosvijećom i W. Murdoch u Redruthu u Cornwallu (1792) koji je svoju kuću rasvijetlio plinom dobivenim od ugljena. W. Murdoch u suradnji sa S. Cleggom gradi prvu plinaru (1798) u Sohou kod Birminghama. Prva plinara u SAD (Baltimore) izgrađena je 1802. godine, a prva u kontinentalnoj Evropi 1811. u Freiburgu. Za proizvodnju plinova upotrebljavani su drvo i ugljen, a bilo je prijedloga za upotrebu industrijskih gorivih otpadaka, bitumena, masnoća i dr. Tokom XIX stoljeća građena su postrojenja za proizvodnju plina isplinjavanjem ugljena s generatorima većeg učina. Od početka XX stoljeća plin dobiven isplinjavanjem, postepeno je zamjenjivan plinom dobivenim rasplinjavanjem goriva.

Najstarije poznato rasplinjavanje ugljena ostvareno je u visokim pečima za proizvodnju sirovog željeza (v. Gvožđe, TE 6, str. 309), koje su se počele graditi već u XIV stoljeću. Dugo je taj plin (plin visokih peći) ispuštan u okoliš, a tek je početkom XIX stoljeća počela njegova upotreba kao goriva u željezarama (zagrijavanje kalupa, zagrijavanje zraka koji se dovodi u visoku peć). Prvo rasplinjavanje ugljena, međutim, sa svrhom da se proizvede plin, ostvario je Lavoisier (1783/84) pomoću vodene pare. Pokuši rasplinjavanja ugljena pomoću zraka počeli su 1840. godine (Faber du Faure) u generatorima sličnim visokim pečima, u kojima su poslije postavljene okretnne rešetke za bolje odvođenje pepela. Jaquelin (1834) prijavljuje patent konverzije ugljik-monoksida pomoću vodene pare u ugljik-dioksid i vodik. Konstrukcija je plinskog generatora poboljšana hlađenjem stijenka pomoću vode (J. E. Dowsen, 1863). Diskontinuirani proces zamijenjen je kontinuiranim (Kirkham, 1882) tako da su izgrađena dva generatora koji rade izmjenično, pa dok u jednom djelomično izgara ugljen, u drugi se na užareni ugljen ubrizgava vodena para. Međutim, tek nakon što je bila moguća ekonomična proizvodnja kisika (postupak Linde-Fränkell, 1930), mogao se ostvariti napredak u proizvodnji plinova rasplinjavanjem, i to povećanjem učina generatora i proizvodnjom plina s višom ogrjevnom moći zbog smanjenja udjela dušika. Posebnu važnost u razvoju plinskih generatora imaju vrtložni Winklerov postupak (1922), Lurgijev postupak (1931) za rasplinjavanje komadnog ugljena pod tlakom, i Koppers-Totzekov postupak (1941) za rasplinjavanje ugljene prašine. U tim postupcima dovodi se u generator najčešće kisik zajedno s vodenom parom, a potrebna toplina dobiva se djelomičnim izgaranjem ugljena. U drugim postupcima za proizvodnju plinova s malim udjelom dušika potrebna toplina dovodi se plinom ugrijanim izvan plinskog generatora. Takvi su postupci Koppersov s kružnim strujanjem plina (1935) i Pintsch-Hillebrandov postupak (1937). Zastoj u razvoju postupka za rasplinjavanje ugljena nastupio je pedesetih godina našeg stoljeća kad su upotrebu ugljena, pa i plinova od ugljena, istisnuli nafta i zemni plin. Tada je za rasplinjavanje ložnog ulja i lakog benzina, te za razgradnju zemnog plina, izgrađeno niz postrojenja u kojima se proizvode gorivi plinovi i plinovi za sintezu. Poskupljenje nafte, poslije 1973. godine, bio je novi impuls za dalji razvoj rasplinjavanja ugljena.