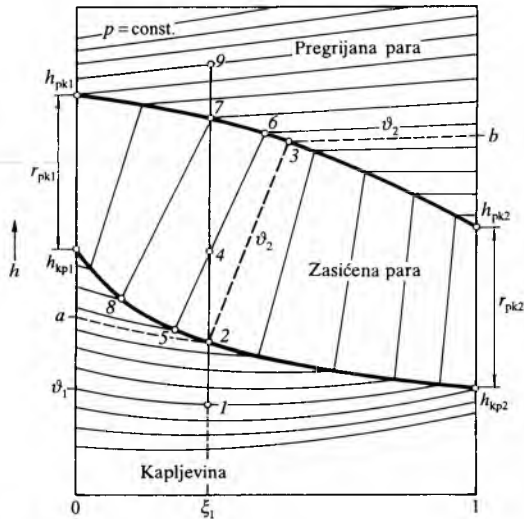


dručja nema toplina miješanja. Tok jedne od izoterma prikazan je izlomljenom crtkanom linijom $a-2-3-b$ na slici 90.



Sl. 90. h, ξ -dijagram binarne smjese komponentata neograničene međusobne topljivosti

Isparivanje homogene binarne smjese *neograničene topljivosti*, npr. stanja 1 i temperature ϑ_1 , počinje nakon što se postigne vrelište temperature ϑ_2 na liniji vrenja. Prvi mjehurić ravnotežne pare ima stanje 3 masenog udjela ξ_3 . S daljim dovođenjem topline temperatura će narasti do stanja 4, kad će udio kapljevine u heterogenoj smjesi biti

$$\varphi = \frac{\xi_6 - \xi_4}{\xi_6 - \xi_5}, \quad (306)$$

a udio pare

$$\delta = \frac{\xi_4 - \xi_3}{\xi_6 - \xi_5}, \quad (307)$$

S nastavljenim zagrijavanjem raste temperatura smjese sve do temperature ϑ_7 na kojoj će se ispariti zadnja kapljica stanja 8. Nakon toga para se dovođenjem topline pregrijava, npr. do temperature koja odgovara stanju 9.

Ukapljivanje, počevši od stanja 9, teče strogo obrnutim slijedom. Toplina isparivanja (ili ukapljivanja) ovisi o sastavu smjese i tlaku, pa je u prikazanom primjeru $r = h_7 - h_2$.

Ako su čiste komponente u smjesi *ograničeno topljive*, pojavljuje se *trofazno ravnotežno heterogeno stanje* unutar kojeg svako stanje ima jednaku temperaturu (sl. 91). Lijevo od granice topljivosti α i desno od granice topljivosti β smjese su homogene i njihovo isparivanje teče kao na slici 90. Posebno je zanimljivo isparivanje heterogene smjese unutar granica topljivosti. Kapljivina stanja 1 (sl. 91) predstavlja dvofaznu heterogenu smjesu faza α i β temperature ϑ_1 . Zagrijana na temperaturu ϑ_2 binarna će smjesa, sastavljena od vrelih kapljevitiha faza A i B , uzavreti, pa će se iz obiju vrelih kapljevina isparivati para istoga sastava D temperature ϑ_2 . S daljim dovođenjem topline entalpija će *trofazne smjese* A, B i D rasti pri stalnoj temperaturi ϑ_2 , npr. do točke 3, uz isparivanje u paru stanja D nepromijenjena masenog udjela ξ_D . Dakle, dovođenjem se topline mijenjaju samo maseni udjeli pojedinih faza. Budući da se stanje 3 nalazi unutar trofaznog izotermnog područja, svaki pravac povučen točkama 3 i D predstavlja trenutnu izotermu isparivanja i postaje *pravac razmješavanja* heterogenog stanja 3. U tom stanju udio pare stanja D iznosi

$$\delta = \frac{\xi_3 - \xi_{2'}}{\xi_D - \xi_{2'}}, \quad (308)$$

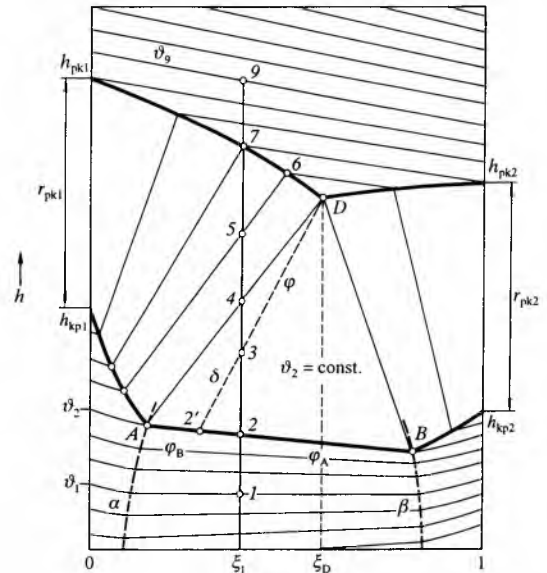
a preostale dvofazne kapljevine stanja $2'$:

$$\varphi = \frac{\xi_D - \xi_3}{\xi_D - \xi_{2'}}, \quad (309)$$

Tada su prisutne kapljevite faze A i B s udjelima (pravac razmješavanja $A-B$):

$$\varphi_A = \frac{\xi_B - \xi_{2'}}{\xi_B - \xi_A}, \quad \varphi = \frac{\xi_{2'} - \xi_A}{\xi_B - \xi_A}, \quad (310)$$

Daljim dovođenjem topline pri konstantnoj temperaturi ϑ_2 do točke 4 isparit će se i zadnja kapljica faze B ($\xi_{2'} = \xi_A$), pa će tada biti $\varphi_B = 0$. Ako se toplina i dalje dovodi, npr. do stanja 5, temperatura će, sada već dvofazne smjese, u toku isparivanja rasti, pa se isparivanje nastavlja kao kod smjese potpune topljivosti.



Sl. 91. h, ξ -dijagram binarne smjese komponentata ograničene međusobne topljivosti

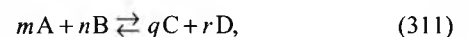
Kondenzacija se takve smjese odvija odvođenjem topline točno obrnutim redoslijedom. Toplina je isparivanja za prikazani primjer $r = h_7 - h_2$.

Skrucivanje i taljenje smjese. Pri dovoljno niskoj temperaturi (krutište, ledište) svaka smjesa prelazi u čvrsto agregatno stanje, krutinu ili led. Skrucivanje i taljenje vrlo je slično ukapljivanju i isparivanju. Bitna je razlika u tome što su komponente smjese mnogo češće međusobno djelomično ili potpuno netopljive u čvrstom stanju, što je detaljno opisano u člancima *Fazne ravnoteže*, TE 5, str. 384 i *Metalografija*, TE 8, str. 424.

KEMIJSKE REAKCIJE

Glavni zakoni termodinamike vrijede kako za fazne pretvorbe, tako i za kemijske reakcije (v. *Termodinamika, kemijska*). Svaka kemijska reakcija uzrokuje promjenu stanja sustava, te priraste entalpije i entropije, pomoću kojih se daje procijeniti bi li kemijska reakcija mogla ili ne bi mogla teći spontano, sama od sebe, ili bi se u sustavu uspostavila kemijska ravnoteža. U tehničkoj je termodinamici bilo dovoljno da sustav, da bi bio u ravnoteži, postigne toplinsku, mehaničku i, možda, električnu ravnotežu. Ipak, potpuna se ravnoteža svakog sustava postiže tek pošto se uz ostvari i kemijska ravnoteža.

Ravnoteža kemijskih reakcija. Poznato je da su skoro sve kemijske reakcije povratne (reverzibilne), tj. da proizvodi kemijskih reakcija (produkti) međusobno reagiraju i stvaraju ponovno polazne tvari (reaktante). Ako se produkti ne odvede iz sustava, nakon nekog će se vremena između reaktanata i produkata uspostaviti dinamička ravnoteža pa njihove količine u sustavu ostaju konstantne. Zakon o djelovanju masa, odnosno zakon kemijske ravnoteže, govori o odnosu koncentracija komponentata neke povratne kemijske reakcije u postignutoj kemijskoj ravnoteži. Te se zakonitosti mogu uočiti razmatranjem neke općenite reakcije:



gdje su A i B reaktanti, C i D produkti, m , n , q i r stehiometrijski koeficijenti.

U sustavu u kojem se reaktanti i produkti nalaze u istoj fazi (homogeni sustav) brzina je kemijske reakcije razmjerna umnošku koncentracija komponenata koje reagiraju (v. *Kemijska kinetika*, TE 7, str. 45). Pri tome bi brzina polazne reakcije u smislu stvaranja produkata bila

$$v_1 = k_1[A]^m[B]^n, \quad (312)$$

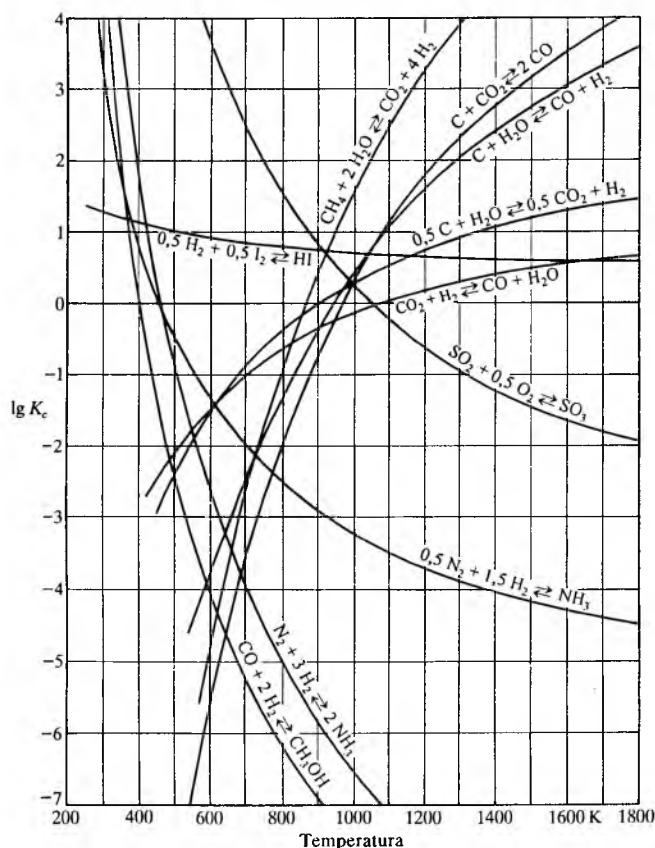
a brzina povratne reakcije

$$v_2 = k_2[C]^q[D]^r, \quad (313)$$

gdje je k konstanta proporcionalnosti (konstanta brzine kemijske reakcije), a uglate zagrade označuju množinske koncentracije komponenata koje reagiraju u kemijskoj ravnoteži (ravnotežne koncentracije). U stanju kemijske ravnoteže te su brzine jednake, pa je

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^q[D]^r}{[A]^m[B]^n} = K_c. \quad (314)$$

Taj je izraz formulacija zakona o djelovanju masa. Veličina K_c je koncentracijska konstanta ravnoteže i ovisi samo o temperaturi (sl. 92), a ne ovisi o koncentracijama komponenata. Njezina brojčana vrijednost određuje položaj kemijske ravnoteže, pa što je konstanta ravnoteže veća, to je više ravnoteža pomaknuta u smjeru stvaranja produkata reakcije.



Sl. 92. Ovisnost koncentracijske konstante ravnoteže o temperaturi za odabrane kemijske reakcije

Konstanta ravnoteže kemijskih reakcija u homogenim sustavima može se, osim pomoću množinskih koncentracija, izraziti i pomoću množinskih udjela ili, za sustav u plinovitom stanju, pomoću parcijalnih tlakova komponenata. Tako se dobivaju tri brojčano i dimenzijski različite konstante ravnoteže za istu reakciju.

Reakcijska energija i prvi glavni stavak termodinamike. Svaka tvar, pa tako i svaki kemijski sustav, sadrži određenu količinu energije. To je unutrašnja energija U koja je funkcija toplin-

skog stanja tog sustava, a uključuje sve moguće oblike energije tog sustava, dakle različite oblike gibanja čestica i njihovo međusobno djelovanje. Tako, npr., unutrašnja energija molekula plina uključuje energiju pravocrtnog i kružnog gibanja molekula, energiju vibracije i rotacije atoma i atomnih skupina unutar molekule, energiju kemijske veze, energiju gibanja elektrona i energiju njihove veze s atomnom jezgrom, energiju van der Waalsovih sila te energiju atomnih jezgara.

Prilikom kemijske reakcije neke se kemijske veze kidaju, a nove stvaraju, pa se mijenja unutrašnja energija reakcijskog sustava. Ako je sadržaj (količina, iznos) energije reaktanata neke kemijske reakcije veći od sadržaja energije produkata te reakcije, energija će se prilikom kemijske reakcije oslobađati. Obratno, energija će se apsorbirati ako je sadržaj energije reaktanata manji od sadržaja energije produkata. Ako se kemijska reakcija provodi u zatvorenom prostoru, dakle pri konstantnom obujmu, tako da sustav tom prilikom ne može obavljati nikakav rad, promjena će se unutrašnje energije (oslobođena ili apsorbirana energija) očitovati samo kao oslobođena ili apsorbirana toplina Q , pa je $\Delta U = Q$. Ta se toplina naziva *toplinom kemijske reakcije* (pri konstantnom obujmu). Reakcije u kojima se toplina oslobađa nazivaju se *egzotermnima* (tada je dogovorano $\Delta Q < 0$ jer sustav gubi toplinu), a reakcije u kojima se toplina apsorbira ($\Delta Q > 0$) *endotermnima*.

U pravilu se kemijske reakcije ne provode pri konstantnom obujmu, nego *pri konstantnom tlaku*. Tada promjena unutrašnje energije sustava nije jednostavno jednaka razmijenjenoj toplini, nego treba uzeti u obzir i obujamni rad što ga sustav razmjenjuje s okolišem. Tako je promjena unutrašnje energije sustava koji se zagrijava pri konstantnom tlaku jednaka zbroju apsorbirane topline i rada što ga je sustav obavio protiv tlaka okoliša (dogovorimo je obavljeni rad sustava negativan, $p\Delta V < 0$):

$$\Delta U = Q - p\Delta V. \quad (315)$$

To znači da se jedan dio dovedene topline Q troši na obavljanje rada ($p\Delta V$) protiv tlaka okoliša, a preostali dio na povećanje unutrašnje energije (ΔU) sustava:

$$Q = \Delta U + p\Delta V. \quad (316)$$

Veličina $U + pV$ naziva se *entalpija* i označuje se H :

$$H = U + pV. \quad (317)$$

Pri izobarnoj promjeni stanja bit će promjena entalpije

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V. \quad (318)$$

Usporede li se međusobno jednadžbe (318) i (316), vidi se da je pri izobarnoj promjeni toplina reakcije Q jednaka promjeni entalpije sustava, tj.

$$\Delta H = Q = \Delta U + p\Delta V. \quad (319)$$

Entalpija, osim o vrsti tvari, ovisi o tlaku i temperaturi. Pri računanju entalpija kemijskih reakcija polazi se od *standardne entalpije stvaranja* (tabl. 4). Ona se definira kao entalpija reakcije u kojoj neka tvar nastaje od elemenata u standardnom stanju i pri standardnim uvjetima, a stehiometrijski je koeficijent te tvari u reakciji jednak jedan. Standardno stanje tvari znači najstabilnije stanje pri standardnom tlaku od 0,1 MPa i danoj temperaturi. Temperatura nije standardizirana, pa se uvijek mora navesti njezina vrijednost, a najčešće je to 25 °C. Za elemente se dogovorano uzima da su im entalpije stvaranja u standardnom stanju jednake nuli. Isto se tako računa i s lako mjerljivim entalpijama izgaranja, posebno izgaranja organskih tvari u ugljični(IV) oksid i vodu.

Kombiniranjem podataka o entalpijama stvaranja i izgaranja mogu se predvidjeti promjene entalpija za bilo koju kemijsku reakciju, pa i za one reakcije koje eksperimentalno nisu ni provedene. Tako se utvrđuje *reakcijska entalpija* kao razlika između entalpije stvaranja produkata i entalpije stvaranja reaktanata kemijske reakcije. U egzotermnoj reakciji entalpija je reaktanata viša od entalpije produkata, pa se promjena entalpije dogovorano označuje negativnim predznakom ($\Delta H < 0$), dok je za endotermne reakcije obrnuto ($\Delta H > 0$). Tako se, npr., pri oksidaciji željeza

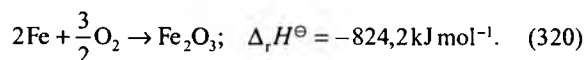
Tablica 4

STANDARDNE MOLARNE ENTALPIJE STVARANJA, GIBBSOVE SLOBODNE ENERGIJE STVARANJA I STANDARDNE MOLARNE ENTROPIJE ZA NEKE TVARI (25 °C)

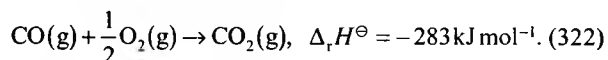
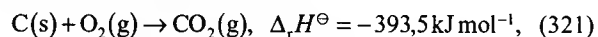
Tvar*	$\Delta_f H^\ominus$ kJ mol ⁻¹	S^\ominus JK ⁻¹ mol ⁻¹	$\Delta_f G^\ominus$ kJ mol ⁻¹
H ₂		130,6	
N ₂		192,1	
O ₂		205,0	
C (dijamant)		2,4	
C (grafit)		5,7	
Fe		27,3	
Cu		33,1	
H ₂ O (l)	-285,8	69,9	-237,2
NH ₃ (g)	-46,1	192,3	-16,5
HF (g)	-271,1		
HCl (g)	-92,3		
HBr (g)	-36,4		
HI (g)	26,5		
CO (g)	-110,5		
CO ₂ (g)	-393,5	213,6	-394,4
NO ₂ (g)	33,2	239,9	51,3
N ₂ O ₄ (g)	9,2	304,0	97,8
NH ₄ Cl (s)	-314,4		-203,0
NaCl (s)	-411,0		-384,0
KCl (s)	-435,9		-408,3
NaOH (s)	-426,7		
Al ₂ O ₃ (s)	-1675,7		-1582,4
Fe ₂ O ₃ (s)	-824,2	87,4	-742,2
CH ₄ (g)	-74,8	186,2	-50,8
C ₂ H ₂ (g)	226,8		
C ₂ H ₄ (g)	52,3		
C ₂ H ₆ (g)	-84,6		
C ₆ H ₆ (l)	49,0	173,3	124,3
CH ₃ OH (l)	-239,0		-166,4
C ₂ H ₅ OH (l)	-277,0	160,7	-174,1
CH ₃ COOH (l)	-484,2	159,8	

*(l)= kapljevito, (g)= plinovito, (s)= čvrsto stanje tvari

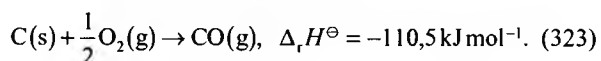
kisikom iz zraka pri standardnim uvjetima i 25 °C oslobađa reakcijska entalpija od -824,2 kJ mol⁻¹, pa potpuna reakcijska jednadžba (termokemijska jednadžba) ima oblik



Promjena entalpije kemijske reakcije ovisi o početnom i konačnom obliku tvari, a ne ovisi o međuproduktima i o putu kojim reakcija prolazi od reaktanata do produkata (*Hessov zakon*). Pomoću Hessova zakona mogu se posredno određivati entalpije reakcija koje se ne mogu izravno mjeriti, jer je prema tom zakonu zbroj entalpija pojedinih stupnjeva reakcije jednak entalpiji reakcije koja se zbiva izravno. Dobro je poznat primjer gdje je Hessov zakon primijenjen na oksidaciju ugljika. Entalpija reakcije čvrstog ugljika u plinoviti ugljični(II) oksid, CO, ne može se izravno mjeriti jer se ugljik djelomično oksidira i u plinoviti ugljični(IV) oksid, CO₂. Međutim, eksperimentalno se mogu izmjeriti entalpije ovih dviju reakcija:



Prema Hessovu je zakonu očito da je entalpija reakcije C u CO jednaka razlici entalpija tih dviju reakcija:



Slobodna energija i drugi glavni stavak termodinamike.

Energija nekog kemijskog sustava koja se kao toplina oslobađa prilikom reakcije može se korisno upotrijebiti djelomičnom pretvorbom u druge oblike energije. S tim u vezi treba razmotriti kada i zašto neka reakcija teče u jednom, a ne u drugom smjeru, zašto se neke reakcije zbivaju spontano, prirodno, dok se druge same od sebe ne zbivaju.

Zajedničko je svim prirodnim, spontanim promjenama da ih prati rasipanje energije. Tako se, npr., vruće tijelo hladi tako da njegove čestice titranjem predaju energiju česticama okoliša. Ako se kemijskom reakcijom oslobađa energija u obliku topline, ona se raspršuje u okoliš. Međutim, važna je pri tome i lokalizacija energije u tvarima. U plinovima su čestice jedna od druge daleko, pa je energija raspoređena po velikom prostoru, dok je to u čvrstoj tvari obrnuto. Zato se spontano zbivaju procesi u kojima se povećava nered čestica u sustavu jer je tada i rasipanje energije veće. Sve se te pojave opisuju termodinamičkom veličinom nazvanom *entropija*. To je mjera kaotičnog rasipanja energije, tj. mjera za nered čestica u sustavu. Pri temperaturi apsolutne nule nema nikakva gibanja i jedino je moguće stanje savršeni red. Entropija sustava u tom je stanju jednaka nuli. Kako se rasipanje energije povećava, tako raste i entropija. Budući da je smjer prirodne promjene takav da se povećava nered, to se spontanom kemijskom reakcijom povećava entropija, o čemu govori i drugi glavni stavak termodinamike.

Termodinamička definicija entropije S izražava se energijom koja se u obliku topline dQ povrativo (reverzibilno) dovodi nekoj tvari pri temperaturi T :

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (324)$$

Sposobnost neke tvari da rasporedi energiju na čestice od kojih je izgrađena povezana je s toplinskim kapacitetom, pa njegovo mjerenje u kalorimetru služi i za određivanje entropije. U tablicama se mogu naći standardne molarne entropije tvari, S^\ominus , obično pri 25 °C (tabl. 4). Standardna molarna entropija reakcije, $\Delta_r S^\ominus$, bit će jednaka razlici između entropije produkata i entropije reaktanata. Kao primjer opet će poslužiti spontana oksidacija željeza kisikom iz zraka prema reakciji (320), koja se zbiva pri konstantnoj temperaturi okoliša od 25 °C. Molarna promjena entropije koja prati tu reakciju sa svim komponentama u standardnom stanju jest

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\ominus &= 87,4 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 2 \cdot (27,3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) - \\ &\quad - \frac{3}{2} \cdot (205 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = -274,7 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Reakcijom se, dakle, entropija smanjuje, jer je jedan od reaktanata plin, a nastaje kompaktna čvrsta tvar, pa se smanjuju nered čestica i raspršenost energije koju te čestice nose. Međutim, prilikom izračunavanja smjera spontane promjene mora se, osim entropije sustava, uzeti u obzir i entropija njegova okoliša. Ona se može izraziti pomoću entalpije reakcije:

$$\Delta S_{\text{okol}} = -\frac{\Delta_r H}{T}. \quad (325)$$

Taj se izraz slaže s predodžbom o tome da egzotermne reakcije koje otpuštaju toplinu u okoliš povećavaju njegovu entropiju, a endotermne je reakcije smanjuju. Za navedenu oksidaciju željeza standardna molarna promjena entropije okoliša pri 25 °C bit će

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\ominus &= -(-824,2 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}) / 298,15 \text{ K} = \\ &= +2764,4 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Tako veliko povećanje entropije nastaje zbog toga što se reakcijom otpušta energija (toplina) u okoliš.

Ukupna promjena entropije izoliranog sustava što ga čine reakcijski sustav i okoliš jednaka je zbroju promjena entropije u reakcijskom sustavu i entropije u okolišu. Za hrđanje željeza to iznosi

$$\begin{aligned}\Delta_r S_{\text{uk}}^{\ominus} &= +2764,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + (-274,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = \\ &= +2489,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Ukupna je promjena entropije velika i pozitivna, pa je to termodinamički uzrok hrđanju željeza i spontanosti te reakcije oksidacije. Iz toga je primjera vidljivo da se entropija nekog sustava može reakcijom i smanjiti, ali će ukupan proces biti spontan ako se to smanjenje entropije sustava kompenzira još većim povećanjem entropije njegova okoliša, jer će ukupna promjena entropije izoliranog sustava biti

$$\Delta_r S_{\text{uk}} = \frac{-\Delta_r H}{T} + \Delta_r S. \quad (326)$$

Ako se taj izraz preuredi množenjem s $-T$, tada je

$$-T \Delta_r S_{\text{uk}} = \Delta_r H - T \Delta_r S. \quad (327)$$

Za dalje objašnjenje gornje jednadžbe prikladno je uvesti *Gibbsovu funkciju* koja je definirana izrazom

$$G = H - TS, \quad (328)$$

a njezin je totalni diferencijal

$$dG = dH - T dS - S dT. \quad (329)$$

Za proces s konstantnom temperaturom mora biti $dT=0$, pa je totalni diferencijal

$$dG = dH - T dS. \quad (330)$$

Za konačnu izotermnu promjenu gornji izraz integriranjem prelazi u oblik

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (331)$$

Usporedbom jednadžbi (331) i (327) može se vidjeti da veličina $-T \Delta_r S_{\text{uk}}$ predstavlja promjenu *Gibbsove slobodne energije* $\Delta_r G$, ili jednostavno ΔG , dok je $\Delta_r H = \Delta H$, a $T \Delta_r S = T \Delta S$.

Glavno je svojstvo *Gibbsove slobodne energije* što odmah pokazuje može li se ili ne može neka reakcija pri konstantnom tlaku i temperaturi spontano odvijati. Spontana reakcija ima pozitivnu promjenu ukupne entropije. Kako je ΔG proporcionalno s $-\Delta_r S_{\text{uk}}$, to su spontane one reakcije kojima je promjena *Gibbsove slobodne energije* negativna, tj. $(dG)_{T,p} \leq 0$, odnosno $(\Delta G)_{T,p} \leq 0$.

Jasno je da će se *Gibbsova slobodna energija* sustava nakon reakcije smanjiti ako je slobodna energija produkata reakcije manja od slobodne energije reaktanata. Slično kao za entalpije, tabelirane su i standardne *Gibbsove slobodne energije* stvaranja, $\Delta_r G^{\ominus}$ (tabl. 4).

Spontana kemijska reakcija može biti egzotermna ($\Delta H < 0$) ili endotermna ($\Delta H > 0$), što ovisi o iznosu vezane energije. Pri niskim temperaturama, kada je zbog male vrijednosti temperature T i vezana energija ($T \Delta S$) malena, predznak će slobodne energije ovisiti o entalpiji (331). Slobodna energija bit će tada negativna samo ako je entalpija dovoljno negativna, pa će se pri dovoljno niskim temperaturama spontano odvijati samo egzotermne reakcije. Međutim, pri višim temperaturama, zbog velike vrijednosti temperature T , bit će i vezana energija velika, pa se može dogoditi da slobodna energija bude negativna i za reakcije s pozitivnom entalpijom. To znači da se pri visokim temperaturama mogu spontano odvijati i endotermne reakcije.

Jednadžba (331), koja definira promjenu *Gibbsove slobodne energije*, jedna je od najvažnijih jednadžbi termodinamike. Pomoću nje se može ne samo ustanoviti spontanost neke kemijske reakcije nego odrediti i količina korisnog rada koji bi se mogao dobiti od energije oslobođene reakcijom te predvidjeti vrijednost konstantne ravnoteže.

Jednadžba (331) pokazuje, u skladu s drugim glavnim stavkom termodinamike, da se ne može cjelokupna energija reakcije, entalpija $\Delta_r H$, potpuno pretvoriti u rad. Naime, za kemijske reakcije pri konstantnom tlaku dio energije koji se može pretvoriti u rad jest već opisana *Gibbsova slobodna energija* ΔG (otuda joj i ime). Preostala energija koja se ne može iskoristiti za dobivanje

rada smatra se *vezanom energijom*. Vezana energija kemijskog sustava, $T \Delta S$, funkcija je njegova stanja i posljedica je gibanja čestica, pa se može očitovati samo kao toplina. Što je temperatura sustava viša, snažnije je i gibanje čestica, pa je i njihov nered u sustavu veći. Vezana je energija, dakle, proporcionalna temperaturi, a i entropiji, funkciji koja se uzima kao mjera za nered čestica u sustavu.

Iz podataka u tablici 4 vidi se da bi se oksidacijom 2 mola željeza (111,7 g) prema reakciji (320) mogao dobiti maksimalan korisni rad od 742 kJ, pa se može utvrditi da se spontanim, nekontroliranim hrđanjem željeznih predmeta i konstrukcija gubi golema količina energije.

Gibbsova slobodna energija i konstanta ravnoteže. Kako spontana kemijska reakcija napreduje prema svome ravnotežnom stanju, tako se smanjuje slobodna energija sustava, a povećava njegova entropija. Iznos slobodne energije pokazuje u kojem se stadiju nalazi reakcija, koliko je daleko od ravnoteže. U ravnotežnom stanju slobodna energija dobiva najmanju, a entropija najveću moguću vrijednost. U tom stanju nema više njihove spontane promjene, dakle $dG = dS = 0$. Nakon postignute ravnoteže svaki bi poremećaj izvana, iz okoliša reakcijskog sustava, npr. davanje jedne ili više komponenta, ili oduzimanje rada iz sustava, ponovno pokrenuo reakciju do novoga ravnotežnog stanja.

Uvid u odnos između *Gibbsove slobodne energije* i konstante ravnoteže dobiva se proučavanjem standardne kemijske reakcije i nužnih uvjeta kemijske ravnoteže. Kao primjer može poslužiti promatranje kemijske reakcije pri konstantnom tlaku i temperaturi s reaktantima i produktima koji se ponašaju po zakonima idealnih plinova. U takvu je sustavu koncentracija pojedine komponente u reakciji proporcionalna njezinu parcijalnom tlaku. O njemu ovisi i entropija, jer je očit da se s promjenom parcijalnog tlaka komponente mijenja i njezin stupanj središtenosti. Na temelju toga može se iz izraza (331) zaključiti da o parcijalnom tlaku ovisi i slobodna energija. Diferencijalna se promjena *Gibbsove funkcije* može napisati i u drugom obliku pomoću jednadžbe (329) i diferencijalnog oblika jednadžbe (317):

$$dG_s = V_s dp - S_s dT. \quad (332)$$

Kako se pretpostavlja da se kemijska reakcija zbiva između dva idealna plina, uz konstantnu temperaturu i konstantan sveukupni tlak, upotrijebit će se jednadžba (332) za računanje prirasta entropije, odnosno *Gibbsove funkcije* za svaku kemijsku komponentu u smjesi (označenju indeksom s). Za razvoj *Gibbsove funkcije* primjenjuje se jednadžba stanja idealnog plina i Daltonov zakon o idealnim plinovima. Ako se integracija provede za svaki od sudionika od početnog tlaka p_0 i temperature T do iste temperature T i pripadnog parcijalnog tlaka p_v sudionika u smjesi, izraz (332) prelazi u oblik

$$\int_{T,p_0}^{T,p_v} dG_s = \int_{p_0}^{p_v} V_s dp = RT \int_{p_0}^{p_v} \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{p_v}{p_0}, \quad (333)$$

odnosno

$$G_{sv}(T, p_v) = G_{sv}(T, p_0) + RT \ln \frac{p_v}{p_0}. \quad (334)$$

Ako se uzme da je $p_0 = 1$ bar, dobiva se izraz

$$G_{sv}(T, p_v) = G_v^{\ominus}(T) + RT \ln p_v, \quad (335)$$

koji predstavlja *Gibbsovu funkciju* idealnog plina pri temperaturi T i parcijalnom tlaku p_v . Taj se izraz najčešće zove *kemijski potencijal idealnog plina*. Pri tome je $G_v^{\ominus}(T)$ standardna molarna *Gibbsova energija*, a v je stehiometrijski koeficijent komponente.

Kako je promjena slobodne energije u toku reakcije jednaka razlici promjena slobodnih energija produkata i reaktanata, to za općenitu reakciju idealnih plinova (311) vrijedi da je promjena *Gibbsove funkcije* sustava

$$\Delta G_s(T) = \Delta G^{\ominus}(T) + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}, \quad (336)$$

gdje je $\Delta G^\ominus(T)$ promjena Gibbsove funkcije sudionika za standardno stanje:

$$\Delta G^\ominus(T) = qG_C^\ominus(T) + rG_D^\ominus(T) - mG_A^\ominus(T) - nG_B^\ominus(T). \quad (337)$$

U ravnotežnom je stanju $(dG)_{T,p} = 0$, a razlomak koji treba logaritmirati upravo je jednak standardnoj konstanti ravnoteže K_p^\ominus izraženoj parcijalnim tlakovima komponenata, pa je

$$\Delta G^\ominus(T) = -RT \ln K_p^\ominus. \quad (338)$$

Prema tome, iz eksperimentalno određene vrijednosti konstante ravnoteže može se izračunati slobodna energija reakcije, a tabelirane vrijednosti slobodne energije mogu poslužiti za izračunavanje konstante ravnoteže.

Ovisnost konstante K_p^\ominus o temperaturi dobiva se u prvom približenju izjednačenjem izraza (338) s izrazom (331), a odatle slijedi

$$\ln K_p^\ominus = -\frac{\Delta H^\ominus}{RT} + \frac{\Delta S^\ominus}{R}. \quad (339)$$

Diferenciranjem tog izraza po temperaturi dobiva se izraz iz kojega se bolje vidi utjecaj temperature na konstantu ravnoteže:

$$\frac{d \ln K_p^\ominus}{dT} = \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2}. \quad (340)$$

Na slici 92 prikazana je ovisnost koncentracijske konstante ravnoteže o temperaturi za odabrane kemijske reakcije.

Ovisnost slobodne energije i entalpije o temperaturi. Da bi se dobila ovisnost Gibbsove slobodne energije reakcije o temperaturi, treba izraz (331) diferencirati po temperaturi, pa je

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} = \frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} - \Delta S - T \frac{\partial(\Delta S)}{\partial T}. \quad (341)$$

Kako je reakcijska entalpija ΔH jednaka razlici entalpija produkata H_ω i reaktanata H_α , to će prvi član desne strane izraza (341) biti

$$\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} = \frac{\partial H_\omega}{\partial T} - \frac{\partial H_\alpha}{\partial T} = \sum v_i \frac{\partial H_i}{\partial T}. \quad (342)$$

Budući da je za idealni plin $\partial H/\partial T = C_p$, što je toplinski kapacitet pri konstantnom tlaku, iz (342) slijedi

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_p = \sum C_{p\omega} - \sum C_{p\alpha} = \Delta C_p = \sum v_i C_{pi}. \quad (343)$$

To je jednadžba G. R. Kirchhoffa, prema kojoj je promjena reakcijske entalpije s temperaturom jednaka promjeni toplinskih kapaciteta sudionika reakcije.

Kad se može prihvatiti da je $C_p = \text{const.}$ unutar temperaturnog intervala ΔT , kako je to za idealne plinove, iz (343), slijedi

$$\Delta H_T + \Delta T \sum C_{p\omega} = \Delta H_{T+\Delta T} + \Delta T \sum C_{p\alpha}. \quad (344)$$

Ti su odnosi za endotermnu i za egzotermnu reakciju prikazani u H, T -dijagramu (sl. 93).

Reakcijski prirast entropije jednak je razlici entropija produkata i reaktanata:

$$\Delta S = S_\omega - S_\alpha = \sum v_i S_i. \quad (345)$$

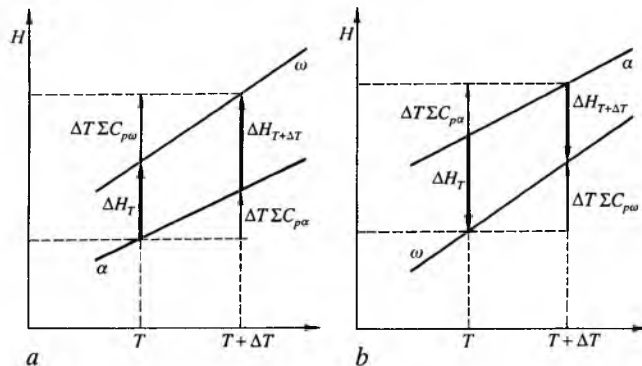
Za promjenu idealnog plina pri $p = \text{const.}$ općenito vrijedi

$$dQ = T dS = C_p dT = dH. \quad (346)$$

ili

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_p = \frac{C_p}{T}, \quad (347)$$

pa slijedi



Sl. 93. Promjena reakcijske entalpije s temperaturom. *a* endotermna reakcija, *b* egzotermna reakcija

$$\left(\frac{\partial(\Delta S)}{\partial T}\right)_p = \frac{\sum C_{p\omega} - \sum C_{p\alpha}}{T} = \frac{\Delta C_p}{T} = \frac{\sum v_i C_{pi}}{T}. \quad (348)$$

Kad se (343) i (348) uvrste u (341), dobiva se ovisnost Gibbsove slobodne energije o temperaturi (*Gibbs-Helmholtzova jednadžba*):

$$\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p - \Delta S - \Delta C_p = -\Delta S. \quad (349)$$

Određivanje slobodne energije za odabranu temperaturu.

Kad se u jednadžbi (348) može uzeti da je $\sum v_i C_{pi}$ tada se prirast entropije ne mijenja s temperaturom ($\Delta S = \text{const.}$), pa iz (349) slijedi

$$\Delta G_T - \Delta G^\ominus = - \int_{T^\ominus}^T \Delta S^\ominus dT = -\Delta S^\ominus (T - T^\ominus), \quad (350)$$

gdje je $T^\ominus = 298,15$ K. Uvrštenjem izraza (331) za standardno stanje u izraz (350) dobiva se konačno

$$\Delta G_T = \Delta H^\ominus - T \Delta S^\ominus. \quad (351)$$

Najčešće zbroj $\sum v_i C_{pi}$ nije jednak nuli, ali se može prihvatiti da je $\sum v_i C_{pi} = \text{const.} = a$ (C_{pi} pri standardnim uvjetima). Tada je prema izrazu (348)

$$\Delta S_T - \Delta S^\ominus = \int_{T^\ominus}^T \frac{\sum v_i C_{pi}}{T} dT = a \ln \frac{T}{T^\ominus}, \quad (352)$$

pa je nakon uvrštenja u (350)

$$\Delta G_T - \Delta G^\ominus = - \int_{T^\ominus}^T \left(\Delta S^\ominus + a \ln \frac{T}{T^\ominus} \right) dT. \quad (353)$$

Nakon integracije i uvrštenja izraza (331) za standardno se stanje dobiva

$$\Delta G_T = \Delta H^\ominus - T \Delta S^\ominus - aT \left(\ln \frac{T}{T^\ominus} + \frac{T^\ominus}{T} - 1 \right). \quad (354)$$

Još se točniji rezultati za ΔG_T dobivaju ako se u izraz $\sum v_i C_{pi}$ uvrste toplinski kapaciteti ovisni o temperaturi, ali to već znatno otežava proračun.

Apsolutna entropija i treći glavni stavak termodinamike.

U općoj formulaciji drugoga glavnog stavka termodinamike ($TdS \geq dQ$) vrijedi znak jednakosti samo za potpuno povrativu razmjenu topline. Tako za određeno stanje tvari izraz za računanje njezine entropije glasi: dQ/T . Prirast entropije od nekoga početnog do konačnog stanja iznosi

$$S_\omega - S_{0\omega} - S_\alpha + S_{0\alpha} = \int_\alpha^\omega \frac{dQ}{T}. \quad (355)$$

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

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

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

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

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

V. Brlek

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

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

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

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

FENOMENOLOŠKA METODA

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

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

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

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

gdje X označuje fizikalno svojstvo stanja.

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

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

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

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

Definira li se toplina q kao

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

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

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

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