

## Osnovne enačbe za zaprte sisteme

$$dU = dq + dw = dq - pdV \quad \text{I. stavek termodinamike}$$

$$dS = \frac{dq}{T} \quad \text{II. stavek termodinamike}$$

$$\boxed{dU = TdS - pdV} \quad \text{povezava med I. in II. stavkom termodinamike}$$

$$U = f(S, V)$$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \times dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \times dV$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p$$

$$\boxed{-\left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S} \quad \text{Maxwellova zveza}$$

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp$$

$$dH = TdS - \cancel{pdV} + \cancel{pdV} + Vdp$$

$$H = f(S, p)$$

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \times dS + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \times dp$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T \quad \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V$$

$$\boxed{\left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S} \quad \text{Maxwellova zveza}$$

$$A = U - TS$$

$$dA = dU - TdS - SdT$$

$$dA = \cancel{TdS} - pdV - \cancel{TdS} - SdT$$

$$A = f(V, T)$$

$$dA = \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \times dV + \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V \times dT$$

$$-\left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = p \quad \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S$$

$$\boxed{-\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = -\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T} \quad \text{Maxwellova zveza}$$

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dG = \cancel{TdS} + Vdp - \cancel{TdS} - SdT$$

$$G = f(p, T)$$

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$$

Maxwellova zveza

### Termodinamska enačba stanja

$$dU = TdS - pdV \quad | : dV$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p$$

$$\pi_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

$$H = f(S, p)$$

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp \quad | : dp$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S$$

$$\mu_T = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V$$

Izračunajte notranji tlak  $\pi_T$  za van der Wallsov plin!

$$\pi_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \quad (\text{van der Wallsova enačba za } n - \text{ molov})$$

$$\pi_T = T \times \frac{n \times R}{V - nb} - \frac{nRT}{V - nb} + \frac{n^2 a}{V^2}$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{n \times R}{V - nb}$$

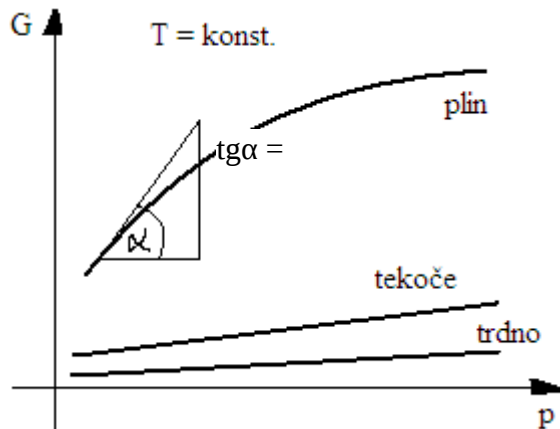
$$\pi_T = \frac{n^2 a}{V^2}$$

### Lastnosti Gibbsove energije

$$dG = Vdp - SdT$$

## Odvisnost Gibbsove energije od tlaka

$$T = \text{konst.} \Rightarrow dT = 0 \Rightarrow dG = V \cdot dp \Rightarrow = V$$



Sprememba Gibbsove energije zaradi spremembe tlaka določuje volumen vzorca. Ker je volumen plinaste faze snovi mnogo večji kot enake količine tekoče faze in volumen trdne (večine snovi) faze manjši se Gibbsova energija najmočneje spreminja pri plinasti fazi, sledi ji tekoča faza in nato trdna faza.

$$dG = Vdp \text{ za trdne in tekoče snovi } V \neq f(p)$$

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = V \int_{p_1}^{p_2} dp$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = V(p_2 - p_1) = V \Delta p$$

Slika 5.3

$dG = Vdp$  za pline

$$\int dG = \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad V_m = \frac{RT}{p} \text{ (idealni plin)}$$

$$\Delta G_m = \int_{p_1}^{p_2} RT \frac{dp}{p}$$

$$\Delta G_m = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad \Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Slika 5.4

Izračunajte spremembo v molski Gibbsovi energiji:

a) tekoče vode!

b) vodne pare, če se tlak poveča izotermno iz 1 bar na 2 bar pri 298K!  $M(\text{H}_2\text{O})=18\text{g/mol}$

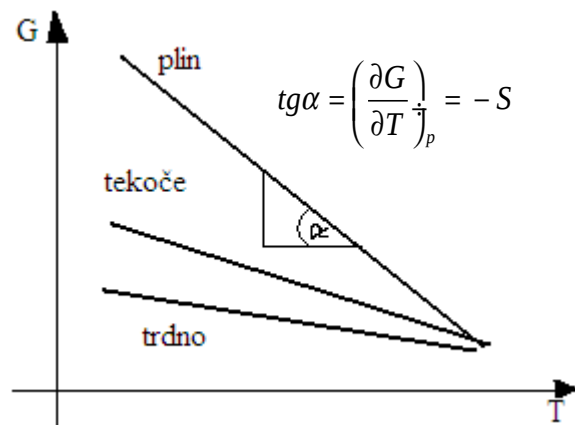
$$\text{a) } \Delta G_m = V_m \Delta p = 18 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \times 1 \times 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 1.8 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\text{b) } \Delta G_m = RT \ln \frac{p_2}{p_1} = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \times 298 \text{ K} \times \ln \frac{2 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} = 1717 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

## Odvisnost Gibbsove energije od temperature

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

$$dG = Vdp - SdT$$



$$G = H - TS$$

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

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

Gibbs – Helmholtzova enačba

$$\frac{G}{T} = \frac{H}{T} - S$$

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}$$

G. – H. enačba (2. oblika)

Zgornjo enačbo lahko zapišemo tudi kot:

$$\left(\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta_r G^\phi/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta_r H^\phi}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right)_p \times \left(\frac{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}{\partial T}\right)_p$$

$$-\frac{H}{T^2} = \left(\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right)_p \times \left(-\frac{1}{T^2}\right)$$

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right)_p = H$$

3. oblika Gibbs – Helmholtzove enačbe

## Realni plini, fugativnost (f)

- osnove za idealni plin:

$$dG_m = V_m dp \quad T = \text{konst.}$$

$$V_m = \frac{RT}{p} \text{ idealni plin}$$

$$\Delta G_m = G_m(p_2) - G_m(p_1) = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Molska Gibbsova energija je enaka kemijskemu potencialu ( $\mu$ ) za čiste snovi:  $G_m = \mu$   
 Kemijski potencial  $\mu$  je tista gonilna sila, da nek proces ali reakcija sploh poteče.

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial(nG_m)}{\partial n}\right)_{p,T} = G_m$$

$$\mu(p_2) - \mu(p_1) = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Naj bo  $p_1 = p^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

$$\mu(p) = \mu(p^0) + RT \ln \frac{p}{p^0}$$

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{p}{p^0} \quad \text{idealni plin}$$

REALNI PLIN:

**Fugativnost f ima enoto tlaka in je efektivni tlak.**

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{f}{p^0}$$

Slika 5.6

$$\text{fugativnostni koeficient: } \phi = \frac{f}{p}$$

ko  $f \rightarrow p$  (pri nizkih tlakih)  $\Rightarrow \phi \rightarrow 1$  in  $\phi = 1$  za idealni plin

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{\phi \times p}{p^0}$$

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \phi + RT \ln \frac{p}{p^0}$$

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}$$

$$\ln \phi = \int_0^p (z-1) \frac{dp}{p} \quad z \dots \text{faktor stisljivosti}$$

### Naloga

Pri 200K faktor stisljivosti kisika v odvisnosti od tlaka je sledeč:

p/bar	1,00	4,00	7,00	10,00	40,00	70,00	100,00
z	0,9971	0,98796	0,97880	0,96956	0,8734	0,7764	0,6871

Izračunajte fugativnost kisika pri tej temperaturi in tlaku 100 barov!

$$\ln \phi = \int_0^p (z-1) \frac{dp}{p}$$

$$k = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{0,8734 - 0,9971}{(40-1) \text{ bar}} = -0,00317 \text{ bar}^{-1}$$

$$\ln \phi = \int_0^p (-0,00317 \times p + 1 - 1) \frac{dp}{p}$$

$$0,8734 = -0,00317 \text{ bar}^{-1} \times 40 \text{ bar} + c$$

$$\ln \phi = -0,00317 \times p = -0,00317 \times 100$$

$$c = 1,000$$

$$\phi = 0,728$$

$$z = -0,00317 \times p + 1,000$$

$$f = \phi \times p$$

$$f = 0,728 \cdot 100 \text{ bar} = \underline{72,8 \text{ bar}}$$

Slika fugativnostnega koeficienta 5.7

### Fizikalne pretvorbe čistih snovi

(fazne pretvorbe – na primer ko voda spremeni agregatno stanje)

Uparevanje, taljenje, sublimacija in pretvorba grafitu v diamant so vse primeri **spremembe faze** brez spremembe kemijske sestave. Ker imamo opraviti s **čistimi snovmi** je **molska Gibbsova energija sistema enaka kemijskemu potencialu**. Smer spontane spremembe je **smer zmanjšanja kemijskega potenciala**. Te spremembe najlepše prikažejo **fazni diagrami**. **Faza** je oblika snovi, ki je enotna tako v kemijski sestavi kot v fizikalnem stanju. Imamo trdno, tekočo in plinasto fazo snovi ter različne trdne faze kot na primer bela in črna alotropska modifikacija fosforja.

**Fazni prehod** je spontana pretvorba ene faze v drugo pri karakteristični temperaturi za dan tlak. Ta temperatura prehoda za fazni prehod trdno – tekoče je tališče pri tlaku 1,013 bar.

Slika 6.1

Slika 6.2

### Clapeysonova enačba

(podaja nam kakšen mora biti naklon krivulje)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta_{f.p.} H}{T_{fp} \times \Delta V} \quad \text{f.p. – fazni prehod}$$

Pri prehodu trdno( $\alpha$ ) – tekoče( $\beta$ ):  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{tal} H^\phi}{T_{tal} \times \Delta V}$   $\Delta V = V_{tek} - V_{trd}$

$$d\mu = V_m \times dp - S_m \times dT$$

$$d\mu_\alpha = d\mu_\beta$$

$$V_{m,\alpha} \times dp - S_{m,\alpha} \times dT = V_{m,\beta} \times dp - S_{m,\beta} \times dT$$

$$S_{m,\beta} \times dT - S_{m,\alpha} \times dT = V_{m,\beta} \times dp - V_{m,\alpha} \times dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{m,\beta} - S_{m,\alpha}}{V_{m,\beta} - V_{m,\alpha}} = \frac{\Delta_{f.p.} S_m}{\Delta V_m}$$

### Clausius – Clapeysonova enačba (za uparevanje in sublimacijo)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta_{izp} H}{T \times \Delta V_m}$$

$$\Delta V_m = V_{m,pl} - V_{m,tek} \approx V_{m,pl}$$

tekoče  $\rightarrow$  plinasto

$$V_{m,pl} \gg V_{m,tek}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{izp} H \times p}{T \times R \times T}$$

$$V_{m,pl} = \frac{RT}{p}$$

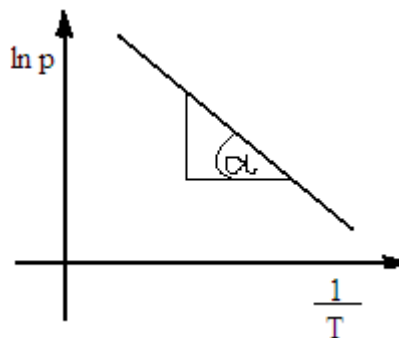
$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{izp} H}{R} \times \frac{dT}{T^2} \Big| \int$$

$$\Delta_{izp} H \neq f(T)$$

$$\int \frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{izp} H}{R} \times \int \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln p = \frac{\Delta_{izp} H}{R} \times \frac{1}{T} + c$$

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{\Delta_{\text{izp}} H}{R}$$



$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{\text{izp}} H}{R} \times \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{\text{izp}} H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{\text{sub}} H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Pri kateri temperaturi bo zavrela voda, če je tlak 0,5 bara?  $\Delta_{\text{izp}} H^0(\text{H}_2\text{O}) = 40,66 \text{ kJ/mol}$  pri vrelišču.

$$R \ln \frac{p_2}{p_1} + \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}$$

$$-\frac{8,314 \text{ J/molK} \ln \frac{0,5}{1,013}}{40,66 \times 10^3 \text{ J/mol}} + \frac{1}{373,15 \text{ K}} = \frac{1}{T_2}$$

$$T_2 = 354,1 \text{ K} = 80,9^\circ \text{C}$$

Izračunajte tališče ledu pri tlaku 50 barov. Gostota ledu pri teh pogojih je približno  $0,92 \text{ g/cm}^3$  in vode  $1 \text{ g/cm}^3$ . Talilna entalpija je  $6,008 \text{ kJ/mol}$ .

$$\Delta_{\text{tal}} H^0(\text{H}_2\text{O}) = 6,008 \text{ kJ/mol}$$

$$p_2 = 50 \text{ bar}$$

$$\rho(\text{H}_2\text{O, tek}) = 1 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho(\text{H}_2\text{O, trd}) = 0,92 \text{ g/cm}^3$$

$$T_{\text{tal}} \text{ pri } 50 \text{ bar} = ?$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{tal}} H^0}{T \Delta V_m}$$

$$\int_{p_1}^{p_2} dp = \frac{\Delta_{\text{tal}} H^0}{\Delta V_m} \times \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta_{\text{tal}} H^0}{\Delta V_m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta_{\text{tal}} H^0}{\Delta V_m} (p_2 - p_1)$$

trd  $\rightarrow$  tekoč

$$\Delta V_m = V_{m,\text{tek}} - V_{m,\text{trd}}$$

$$\Delta V_m = \frac{18 \text{ g/mol}}{1 \text{ g/cm}^3} - \frac{18 \text{ g/mol}}{0,92 \text{ g/cm}^3}$$

$$\Delta V_m = -1,565 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

pri  $1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$  je  $T_{\text{tal}} = 0^\circ \text{C}$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{-1,565 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}}{6008 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{mol}}} (50 - 1,013 \times 10^5) \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = -0,00128$$

$$\frac{T_2}{T_1} = 0,9987$$

$$T_2 = 0,9987 \times T_1 = 0,9987 \times 273,15 \text{K} = 272,8 \text{K} = -0,35^\circ \text{C}$$

## Enostavne mešanice

Videli smo, da je parcialni tlak, ki je prispevek ene komponente k celotnemu tlaku opisal lastnosti mešanice plinov. Sedaj bomo vpeljali še druge analogne parcialne lastnosti.

## Parcialne molske količine

Obstajajo parcialne molske količine, katerih lastnosti bomo prikazali na parcialnem molskem volumnu. Parcialni molski volumen komponente v mešanici prispeva k celotnemu volumnu mešanice.

Predstavljajmo si velik volumen čiste vode pri 25°C. Če dodamo 1 mol vode se volumen poveča 18 cm<sup>3</sup> in rečemo, da je 18 cm<sup>3</sup>/mol molski volumen čiste vode.

$$V_m =$$

Če pa dodamo 1 mol vode k velikemu volumnu čistega etanola, se bo volumen povečal samo za 14 cm<sup>3</sup>. Razlog za različno povečanje volumna je volumen, ki ga zavzemajo molekule 1 mola vode in je odvisen od okolice, v kateri se nahajajo. V drugem primeru je toliko etanola prisotnega, da je vsaka vodna molekula obkrožena z molekulami etanola in ta razporeditev molekul vode poveča volumen samo za 14 cm<sup>3</sup>. Količino 14 cm<sup>3</sup>/mol imenujemo parcialni molski volumen vode v čistem etanolu.

$\bar{V}_j$  ... parcialni molski volumen j – te komponente

$$\bar{V}_j = \left( \frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_{p,T,n_i} \quad n_i \neq n_j$$

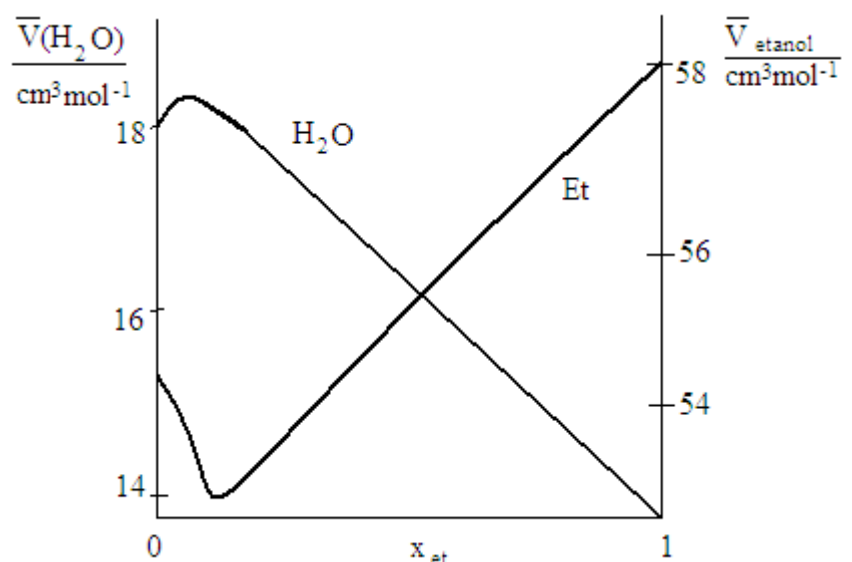
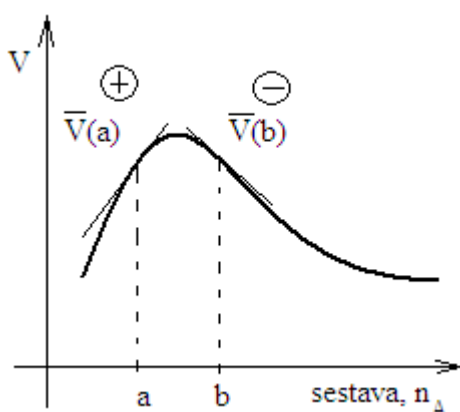
A (H<sub>2</sub>O)

B (etanol)

$$\bar{V}_A = \left( \frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B}$$

$$\bar{V}_B = \left( \frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{p,T,n_A}$$

Parcialni molski volumen





$$\boxed{V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B}$$

$V =$  Gostoto merimo s piknometrom.

$$V = A + B \times n_A + C (n_A^2 - 1)$$

$$\bar{V}_A = \left( \frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B}$$

$$\bar{V}_A = B + 2 \times C \times n_A$$

$$\bar{V}_B = \frac{V - n_A \bar{V}_A}{n_B}$$

### Gibbs – Duhemova enačba

$p, T = \text{konst.}$

za binarni sistem:  $dG = \mu_A \times dn_A + \mu_B \times dn_B + n_A \times d\mu_A + n_B \times d\mu_B$

$$dG = Vdp - SdT + \mu_A \times dn_A + \mu_B \times dn_B$$

za dvokomponentno mešanico:  $dG = \mu_A \times dn_A + \mu_B \times dn_B \Rightarrow \boxed{n_A \times d\mu_A + n_B \times d\mu_B = 0}$  G.D. enačba

$$d\mu_B = -\frac{n_A}{n_B} \times d\mu_A$$

Kemijski potencial je parcialna molska Gibbsova energija:  $\mu_A = \left( \frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B} = \bar{G}_A$

$n_A \times d\bar{V}_A + n_B \times d\bar{V}_B = 0$  G.D. enačba  $\bar{V}_A = \left( \frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B}$

$$d\bar{V}_B = -\frac{n_A}{n_B} \times d\bar{V}_A \text{ pišemo tudi } d\bar{V}_B = -\frac{x_A}{x_B} \times d\bar{V}_A$$

### Uporaba Gibbs – Duhemove enačbe za vse parcialne molske volumne

Eksperimentalno določena vrednost parcialnega tlaka molskega volumna  $K_2SO_4$  pri 298K je podana z enačbo:  $\bar{V}_{K_2SO_4} / (cm^3 mol^{-1}) = 32,280 + 18,216 \times b^{\frac{1}{2}}$ , kjer je  $b$  številčna vrednost molarosti  $K_2SO_4$ . Uporabite Gibbs – Duhemovo enačbo in izpeljite izraz za parcialni molski volumen vode v raztopini. Molski volumen čiste vode pri 298 K je  $V_m(H_2O) = 18,079 cm^3/mol$ .

$$d\bar{V}_{H_2O} = -\frac{n_B}{n_A} \times d\bar{V}_{K_2SO_4}$$

$$d\bar{V}_{K_2SO_4} = \frac{1}{2} \times 18,216 \times b^{-1/2} \times db$$

$$\text{Molalnost: } b = \frac{n_B}{n_A \times M_A}$$

$$\frac{n_B}{n_A} = b \times M_A; M_A = 18 \times 10^{-3} g/mol$$

$$d\bar{V}_{H_2O} = -b \times M_A \times \frac{1}{2} \times 18,216 \times b^{-1/2} \times db$$

$$\int_{V_m(H_2O)}^{\bar{V}_{H_2O}} d\bar{V}_{H_2O} = -9,108 \times M_A \int_0^b b^{1/2} \times db$$

$$\bar{V}_{H_2O} - V_m(H_2O) = -\frac{2}{3} \times 9,108 \times M_A \times b^{3/2}$$

$$\bar{V}_{H_2O} / (cm^3 mol^{-1}) = 18,079 - 0,1094 \times b^{3/2}$$

Ponovi izračun za sol A, za katero se izraža parcialni molski volumen tako:

$$\bar{V}_A / (cm^3 mol^{-1}) = 6,218 + 5,146 \times b - 7,147 \times b^2$$

$$\text{Rešitev: } \bar{V}_B / (cm^3 mol^{-1}) = 18,079 - 0,0464 \times b^2 + 0,0859 \times b^3$$

## Osnovne enačbe za zaprte sisteme

$$G = f(p, T, n_A, n_B)$$

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT + \mu_A \cdot dn_A + \mu_B \cdot dn_B$$

$$\mu_A = \left( \frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B} = \bar{G}_A$$

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV + \mu_A \cdot dn_A + \mu_B \cdot dn_B$$

$$\mu_A = \left( \frac{\partial U}{\partial n_A} \right)_{S,V,n_B} = \bar{U}_A$$

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dp + \mu_A \cdot dn_A + \mu_B \cdot dn_B$$

$$\mu_A = \left( \frac{\partial H}{\partial n_A} \right)_{S,p,n_B} = \bar{H}_A$$

$$dA = -p \cdot dV - S \cdot dT + \mu_A \cdot dn_A + \mu_B \cdot dn_B$$

$$\mu_A = \left( \frac{\partial A}{\partial n_A} \right)_{V,T,n_B} = \bar{A}_A$$

## Termodinamika mešanja

Imamo dva idealna plina v dveh posodah. Imamo  $n_A$  in  $n_B$  vsak v svoji posodi. Oba se nahajata na temperaturi  $T$  in tlaku  $p$ . Gibbsova energija na začetku:

$$G_Z = n_A \cdot \mu_A + n_B \cdot \mu_B \quad \mu = \mu^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}$$

$$G_Z = n_A \times \left( \mu_A^0 + RT \ln \frac{p}{p^0} \right) + n_B \times \left( \mu_B^0 + RT \ln \frac{p}{p^0} \right)$$

Po mešanju pa ima plin A parcialni tlak  $p_A$  in B parcialni tlak  $p_B$ , tako da je  $p_A + p_B = p$ .

$$G_K = n_A \times \left( \mu_A^0 + RT \ln \frac{p_A}{p^0} \right) + n_B \times \left( \mu_B^0 + RT \ln \frac{p_B}{p^0} \right)$$

Celotna Gibbsova energija:

$$\Delta_{\text{mešanja}} G = G_K - G_Z = G_K - G_Z = n_A \times RT \ln \frac{p_A}{p} + n_B \times RT \ln \frac{p_B}{p} \quad p_A = x_A \cdot p$$

$$\Delta_{\text{meš}} G = n_A \times RT \ln x_A + n_B \times RT \ln x_B \quad \div (n_A + n_B)$$

Za 1 mol mešanice:

$$\Delta_{meš} G_m = x_A \times RT \ln x_A + x_B \times RT \ln x_B = RT(x_A \times \ln x_A + x_B \times \ln x_B)$$

$$\Delta_{meš} G_m = RT \sum_i x_i \ln x_i$$

Slika 7.5

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_A, n_B} = -S$$

$$\Delta_{meš} S = - \left( \frac{\partial (\Delta_{meš} G)}{\partial T} \right)_{p, n_A, n_B} = -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

Za en mol mešanice:

$$\Delta_{meš} S = -R \sum_i x_i \ln x_i \quad \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$\Delta_{meš} H = \Delta_{meš} G + T \times \Delta_{meš} S$$

$$\Delta_{meš} H = RT \sum_i x_i \ln x_i - T \times R \sum_i x_i \ln x_i = 0 \quad \text{izotermični proces}$$

Ko dve raztopini zmešamo se nič ne spremeni (se nič toplote ne sprosti ali odda).

Slika 7.7

## Idealna raztopina

(Mešanica metanol – voda, benzen – toluen; vrelni digrami idealnih raztopin)

ČISTA KOMPONENTA =  $\mu_A^*$

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}$$

Slika 7.8

$$\mu_A^*(tek) = \mu_A^0(pl) + RT \ln \frac{p_A}{p^0}$$

$$\mu_A^* = \mu_A^0 + RT \ln \frac{p_A}{p^0}$$

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln \frac{p_A}{p^0}$$

$$\mu_A - \mu_A^* = RT \ln \frac{p_A}{p_A^*}$$

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*}$$

KEMIJSKI POTENCIAL KOMPONENTE V RAZTOPINI

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \frac{p_B}{p_B^*}$$

$$p = p_A + p_B$$

$$\frac{p_A}{p_A^*} = x_A$$

Raultov zakon:  $p_A = x_A \times p_A^*$

$x_A$  = množinski faktor v tekoči fazi

Raztopina je idealna takrat, kadar parni tlak obeh komponent (topilo in topljenec) sledi Raoultovemu zakonu v celotnem območju koncentracije.

Slika 7.9 in Slika 7.10

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$$

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln x_B$$

Slika 7.12 in Slika 7.13

### Idealna razredčena raztopina

Idealna razredčena raztopina je tista raztopina, kjer topilo sledi Raoultovemu zakonu, topljenec pa sledi Henryevemu zakonu.

Henry – ev zakon:  $p_B = x_B \cdot K_B$

$K_B$  ... Henryeva konstanta [Pa]

Slika 7.15

Naloga (1.del)

Parni tlak vsake komponente v mešanici propanona (acetona = A) in triklor metana (kloroform = C) so izmerili pri 35°C. Rezultati pa so sledeči:

$x_C$	0,00	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
$p_C/\text{torr}$	0	35	82	142	219	293
$p_A/\text{torr}$	347	270	185	102	37	0

Potrdite, da v mešanici tista komponenta, ki je v velikem prebitku, sledi Raoultovemu zakonu in tista, ki je v manjšini sledi Henryevemu zakonu! Določite Henryevi konstanti!

Rešitev:  $K_A = 175\text{torr}$ ;  $K_C = 165\text{ torr}$

Z Henryevim zakonom lahko določimo topnost plinov (topnost kisika v vodi).

$p_{O_2} = x_{O_2} \times K_{O_2}$  ravnotežna topnost kisika v vodi

Naloga

Ocenite topnost v molih na liter kisika v vodi pri 25°C na morski gladini.

$K_{O_2} = 4,2864 \times 10^4 \text{ bar}$ .

$$p_{O_2} = x_{O_2} \times p = 0,22 \times 1,013 \text{ bar} = 0,223 \text{ bar}$$

$x_{O_2}$  ... množinski delež kisika v zraku       $x_{O_2}$  ... množinski delež kisika raztopljenega v vodi

$$x_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{K_{O_2}} = \frac{0,223 \text{ bar}}{4,2864 \times 10^4 \text{ bar}} = 5,2 \times 10^{-6}$$

$$x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + n_{H_2O}}; \frac{n_{O_2}}{n_{H_2O}} \Rightarrow n_{O_2} = x_{O_2} \times n_{H_2O} = 5,2 \times 10^{-6} \times 55,56 \text{ mol} = 2,9 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad n_{O_2} = n_{H_2O}$$

$$n_{O_2} = 0,3 \text{ mmol } O_2 / 1 \text{ LH}_2O$$

Ocenite topnost v molih na liter dušika v vodi pri 25°C na morski gladini.  $K_{N_2} = 8,68 \times 10^4 \text{ bar}$ .

Rešitev:  $n_{N_2} = 0,5 \text{ mmol} / 1 \text{ L}$

## Aktivnost (a)

### AKTIVNOST TOPILA (A)

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*} = \mu_A^* + RT \ln x_A \quad \text{idealno}$$

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A \quad \text{kemijski potencial topila v realni raztopini}$$

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*}$$

$$a_A = \gamma_A \times x_A \quad \gamma_A \dots \text{koeficient aktivnosti}$$

Slika 7.12

$$\text{ko } x_A \rightarrow 1 \Rightarrow a_A \rightarrow x_A \Rightarrow \gamma_A \rightarrow 1$$

$$\gamma_A = \frac{a_A}{x_A}$$

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln(\gamma_A \times x_A) = \mu_A^* + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A$$

$$\text{za idealno topilo } \gamma_A = 1 \Rightarrow \mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$$

Standardno stanje topila

čisto topilo pri  $p^0 = 1 \text{ bar}$  in  $T$

### AKTIVNOST TOPLJENCA (B)

#### Idealna razredčena raztopina

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \frac{p_B}{p_B^*} = \mu_B^* + RT \ln \left( \frac{x_B \times K_B}{p_B^*} \right) = \mu_B^* + RT \ln \left( \frac{K_B}{p_B^*} \right) + RT \ln x_B$$

$p_B = x_B \cdot K_B$

$$\mu_B = \mu_B^+ + RT \ln x_B$$

$$\text{v realni raztopini } \mu_B = \mu_B^+ + RT \ln a_B$$

$$\boxed{a_B = \frac{p_B}{K_B}} \quad a_B = \gamma_B \times x_B$$

$$\text{ko } x_B \rightarrow 0 \Rightarrow a_B \rightarrow x_B \Rightarrow \gamma_B \rightarrow 1$$

$$\mu_B = \mu_B^+ + RT \ln(\gamma_B \times x_B) = \mu_B^+ + RT \ln x_B + RT \ln \gamma_B$$

$$\text{za idealne razredčene raztopine } \Rightarrow \gamma_B = 1$$

$$\mu_B = \mu_B^+ + RT \ln x_B$$

Sestavo raztopin običajno izražamo z molalnostjo, tako bomo zdaj izpeljali povezavo med aktivnostjo topljenca in molalnostjo.

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} \quad b = \frac{n_B}{n_A \times M_A} \quad b = \frac{x_B}{M_A}$$

$$n_B = n_A \quad x_B \approx \frac{b}{b^0}$$

$b^0 \dots$  molalnost v standardnem stanju 1 mol/kg

$$\mu_B = \mu_B^+ + RT \ln K + RT \ln \left( \frac{b}{b^0} \right)$$

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln \left( \frac{b}{b^0} \right) \text{ idealno razredčena raztopina}$$

$\mu_B^0$  ... hipotetično standardno stanje je raztopina 1 mol/kg =  $b^0$  ( $\mu_B^0$  = kemijski potencial topljenca)

$$\text{v realni raztopini } a_B = \gamma_B \times \left( \frac{b}{b^0} \right)$$

ko  $b \rightarrow 0 \Rightarrow a_B \rightarrow b \Rightarrow \gamma_B \rightarrow 1$  (postane raztopina razredčena)

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln a_B = \mu_B^0 + RT \ln \left( \frac{\gamma_B \times b}{b^0} \right)$$

Naloga (2.del)

Uporabite podatke za parni tlak kloroforma acetona in izračunajte aktivnost in acetona in izračunajte aktivnost in aktivnostni koeficient kloroforma in acetona pri 25°C tako, da eno komponento upoštevate najprej kot topilo in potem kot topljenec.

$$p_C^* = 293 \text{ torr}$$

$$K_C = 165 \text{ torr}$$

ZA KLOROFORM:

C je topilo

$$a_C = \frac{p_C}{p_C^*} = \frac{35 \text{ torr}}{293 \text{ torr}} = 0,12 \quad \gamma_C = \frac{a_C}{x_C} = \frac{0,12}{0,2} = 0,6$$

$x_C$	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$a_C$	0	0,12	0,28	0,48	0,75	1,0
$\gamma_C$		0,6	0,7	0,81	0,93	1,0

C je topljenec (Henryev zakon)

$$a_C = \frac{p_C}{K_C} = \frac{35 \text{ torr}}{165 \text{ torr}} = 0,21 \quad \gamma_C = \frac{a_C}{x_C} = \frac{0,21}{0,2} = 1,06$$

$x_C$	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$a_C$	0	0,21	0,50	0,86	1,33	1,78
$\gamma_C$	1,0	1,06	1,24	1,43	1,66	1,78

ZA ACETON:

A je topilo

$$a_C = \frac{p_C}{p_C^*} = \frac{270 \text{ torr}}{347 \text{ torr}} = 0,78 \quad \gamma_C = \frac{a_C}{x_C} = \frac{0,78}{0,2} = 3,89$$

$x_C$	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$a_C$	1	0,78	0,53	0,38	0,11	0
$\gamma_C$		3,89	1,33	0,63	0,13	0

A je topljenec

$$a_C = \frac{p_C}{K_C} = \frac{270 \text{ torr}}{175 \text{ torr}} = 1,54 \quad \gamma_C = \frac{a_C}{x_C} = \frac{1,54}{0,2} = 7,71$$

$x_C$	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$a_C$	1,98	1,54	1,06	0,58	0,21	0
$\gamma_C$		7,71	2,64	0,97	0,26	0

Slika 7.26

## Koligativne lastnosti

Sem spadajo **znižanje zmrzišča**, **zvišanje vrelišča** in **osmozni tlak** in so posledica prisotnosti topljenca v topilu, kar povzroči znižanje parnega tlaka topila ( $p_A$ ).

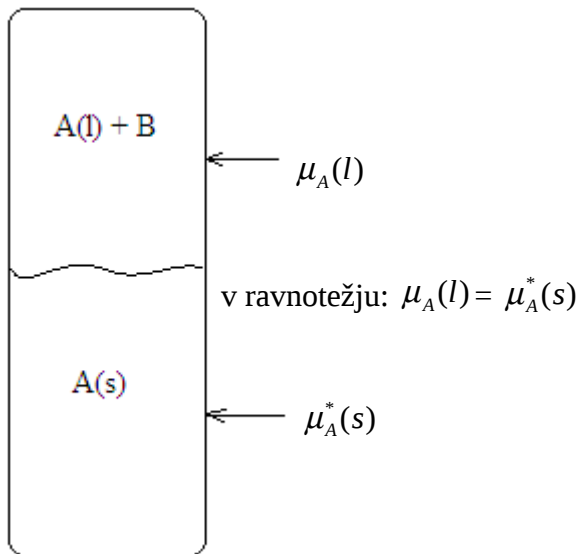
$$p_A = x_A \times p_A^* = (1 - x_B) \times p_A^* = p_A^* - x_B \times p_A^*$$

V razredčenih raztopinah so koligativne lastnosti odvisne samo **od števila delcev topljenca** in ne od njegove identitete.

Znižanje zmrzišča:  $\Delta T = K_K \cdot b$        $K_K$  ... krioskopska konstanta       $b$  ... molalnost

Zvišanje vrelišča:  $\Delta T = K_e \cdot b$        $K_e$  ... ebulioskopska konstanta

### ZNIŽANJE ZMRZIŠČA



$$\mu_A^*(trd) = \mu_A^*(tek)$$

$$\mu_A^*(trd) = \mu_A^*(tek) + RT \ln x_A \text{ raztopina je razredčena – idealna}$$

prehod tekoče  $\rightarrow$  trdno

$$\text{trdno} \rightarrow \text{tekoče} \quad \Delta_{tal} G_m^0 = G_m^0(\text{tek}) - G_m^0(\text{trd})$$

$$RT \ln x_A = \mu_A^*(trd) - \mu_A^*(tek)$$

$$-RT \ln x_A = \mu_A^*(tek) - \mu_A^*(trd)$$

$$-RT \ln x_A = \Delta_{tal} G_m^0$$

$$\Delta_{tal} G_m^0 = \Delta_{tal} H^0 - T \Delta_{tal} S^0$$

$$-\ln x_A = \frac{\Delta_{tal} H^0 - T \Delta_{tal} S^0}{RT}$$

$$\text{za } x_A = 1 \Rightarrow 0 = \frac{\Delta_{tal} H^0}{RT^*} - \frac{\Delta_{tal} S^0}{R}$$

$T^*$  ... temperatura zmrzišča čistega topila

$$-\ln x_A = \frac{\Delta_{tal} H^0}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad x_A = 1 - x_B$$

$$-\ln(1 - x_B) = \frac{\Delta_{tal} H^0}{R} \left( \frac{T^* - T}{T \times T^*} \right)$$

$x_B = 1$  velja aproksimacija:  $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$

$$T^* - T = \Delta T \quad T \times T^* \approx T^{*2}$$

$$x_B = \frac{\Delta_{tal} H^0}{R} \times \frac{\Delta T}{T^{*2}}$$

$$\Delta T = \frac{RT^{*2}}{\frac{\Delta_{tal} H^0}{K'_K}} \times x_B$$

$K'_K$  ... krioskopska konstanta

$x_B$  ... množinski delež

$$\Delta T = K'_K \times x_B$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A}$$

$$n_B = n_A$$

$$\Delta T = \frac{RT^{*2} \times M_A}{\frac{\Delta_{tal} H^0}{K_K}} \times x_B$$

$$\Delta T = K_K \times b$$

$$b = \frac{n_B}{n_A \times M_A}$$

$$x_B = b \times M_A$$

$$K_K(H_2O) = 1,86 \text{ Kkg} / \text{mol}$$

$$K_e = \frac{RT^{*2} M_A}{\Delta_{izp} H^0}$$

## Topnost

Čeprav ni koligativna lastnost, lahko topnost topljenca v topilu izpeljemo po enakem principu kot smo znižanje zmrzišča. Če pustimo trdni topljenec v stiku s topilom, se bo ta raztapljal dokler ne bo raztopina nasičena. Nasičenje je ravnotežno stanje, kjer je raztopljen topljenec (trden) v ravnotežju z raztopljenim topljencem.

$$\mu_B^*(trd) = \mu_B^*(tek) + RT \ln x_B$$

...

$$\ln x_B = -\frac{\Delta_{tal} H^0}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad x_B \dots \text{količina topljenca v raztopini}$$

Enačba kaže, da se topnost topljenca (B) zmanjšuje eksponentno, če se temperatura niža pod temperaturo tališča topljenca. Topljenci z visoko temperaturo tališča in visoko talilno entalpijo imajo majhno topnost pri normalni temperaturi.

## Osmozni tlak (tlak zaradi prehajanja topila)

Slika 7.23

$$\pi = B \left[ \frac{\text{mol}}{L} \right] \times R \times T \quad \text{ali} \quad \pi = cRT$$

$$\mu_A^*(p) = \mu(p + \pi, x_A)$$

$$\mu_A(p + \pi, x_A) = \mu_A^*(p + \pi) + RT \ln x_A$$

$$\int_{G_m(p)}^{G_m(p+\pi)} dG_m = \int_p^{p+\pi} V_m \times dp$$

$$G_m(p + \pi) - G_m(p) = V_m (p + \pi - p) = V_m \times \pi$$



$$\mu_A^*(p + \pi) - \mu_A^*(p) = V_m \times \pi$$

$$\mu_A(p + \pi, x_A) = \mu_A^*(p) + V_m \times \pi + RT \ln x_A$$

$$\mu_A^*(p) = \mu_A^*(p) + V_m \times \pi + RT \ln x_A$$

$$V_m \times \pi = -RT \ln x_A$$

$$V_m \times \pi = RT \ln(1 - x_B) \quad x_B = 1 \text{ (ker je razredčena raztopina);} \quad \ln(1 - x_B) \approx -x_B$$

$$\pi \times V_m = R \times T \times x_B \quad x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} \quad n_B = n_A$$

$$\pi \times V_m = R \times T \times \frac{n_B}{n_A}$$

$$\pi \times n_A \times V_m = R \times T \times n_B$$

$$\pi = \frac{RTn_B}{V}$$

$$\boxed{\pi = c \times R \times T}$$

Slika 7.24

Osmozni tlak je metoda za določevanje molske mase makro molekul.

Naloga

Osmozni tlak raztopine neke snovi v benzenu pri  $\pi = 288\text{K}$  je  $T = 99\text{kPa}$ . Izračunajte zmrzišče raztopine!  $K_K(\text{benzena}) = 5,12 \text{ Kkg/mol}$ ,  $T^*(\text{benzena}) = 278,61 \text{ K}$

$$\Delta T = K_K \cdot b$$

$$\pi = cRT$$

$$c = \frac{99 \times 10^3 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}}{8,314 \frac{\text{Nm}}{\text{mol K}} \times 288 \text{ K}} = 41,35 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} = 0,0413 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

za razredčene raztopine je  $c \approx b$

$$\Delta T = 5,12 \text{ Kkg/mol} \cdot 0,0413 \text{ mol/L}$$

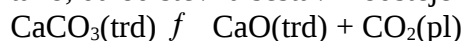
$$\Delta T = 0,21 \text{ K}$$

$$\Delta T = T^* - T$$

$$T = T^* - \Delta T = 278,61 \text{ K} - 0,21 \text{ K} = \underline{278,40 \text{ K}}$$

## Fazni diagrami

SESTAVINA SISTEMA so vse kemijske snovi, ki so prisotne. Število komponent dobimo tako, da od števila sestavin odštejemo kemijske reakcije, ki med sestavinami lahko potečejo.



Gibbsovo fazno pravilo:

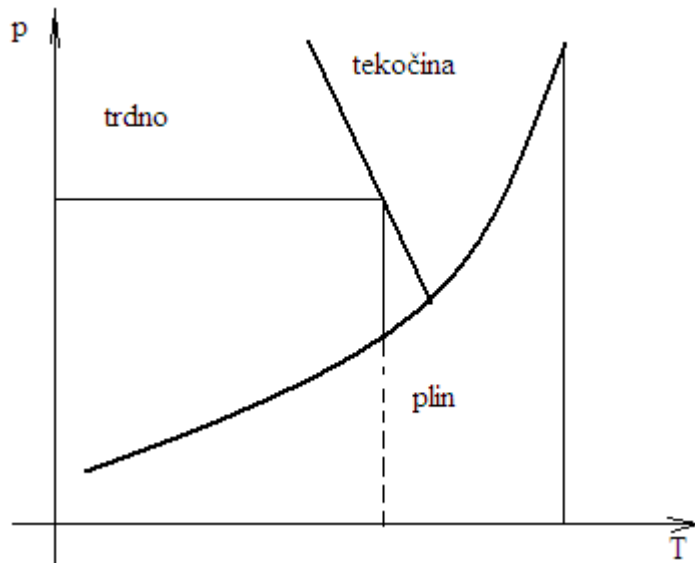
$$S = K - F + 2$$

S ... prostostne stopnje      F ... število faz

Primer enokomponentnega sistema: (H<sub>2</sub>O)

$$K = 1 \quad F = 1 \quad S = 1 - 1 + 2 = 2$$

Prostostna stopnja (S) v tem primeru so tlak in temperatura, ki jo lahko poljubno izbiramo.



$$k = 1$$

$$F = 2$$

$$S = 1 - 2 + 2 = 1 \text{ (izberemo samo eno količino prostostne stopnje, druga je določena)}$$

$$K = 1$$

$$F = 3$$

$$S = 1 - 3 + 2 = 0$$

Dvokomponentni sistem:

$$K = 2$$

$$S = 2 - F + 2 = 4 - F$$

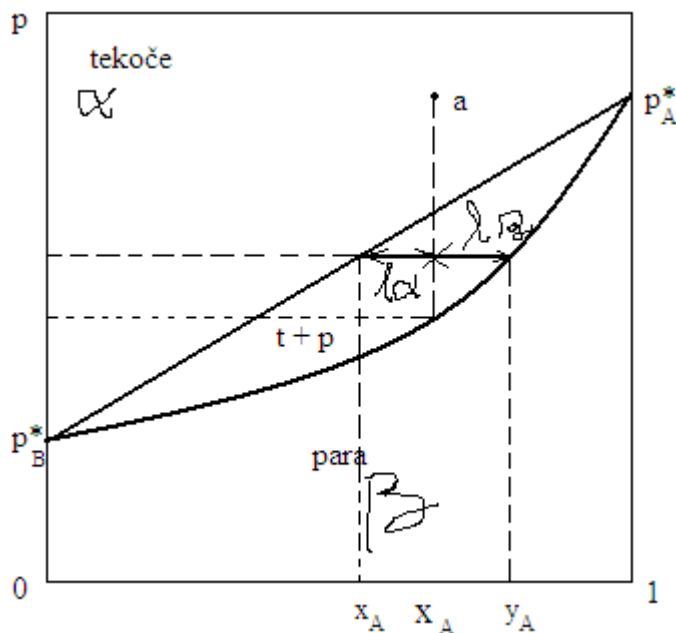
$$T = \text{konst.} \rightarrow S' = 3 - F$$

$$\text{Maksimum: } S' = 2 \text{ pri } F = 1$$

## Diagram parni tlak v odvisnosti od sestave

Idealna raztopina  
(velja Raoultov zakon)

$$p = p_A + p_B$$



$$p_A = x_A \times p_A^*$$

$$p = x_A \times p_A^* + x_B \times p_B^*$$

$$p = x_A \times p_A^* + (1 - x_A) \times p_B^*$$

$$p = p_B^* + x_A \times (p_A^* - p_B^*)$$

$$p_A = x_A \times p_A^*$$

$$p_A = y_A \times p$$

$y_A$  ... množinski delež v pari (sestava pare)

$p$  ... celokupni tlak

$$y_A = \frac{p_A}{p}$$

$$y_A = \frac{x_A \times p_A^*}{p_B^* + x_A (p_A^* + p_B^*)}$$

$$y_B = 1 - y_A$$

$$p = p_B^* + x_A (p_A^* + p_B^*)$$

$$x_A = \frac{y_A \times p}{p_A^*}$$

$$p = p_B^* + \frac{y_A \times p}{p_A^*} (p_A^* - p_B^*)$$

$$p \times \left( \frac{1 - y_A}{p_A^* (p_A^* - p_B^*)} \right) = p_B^*$$

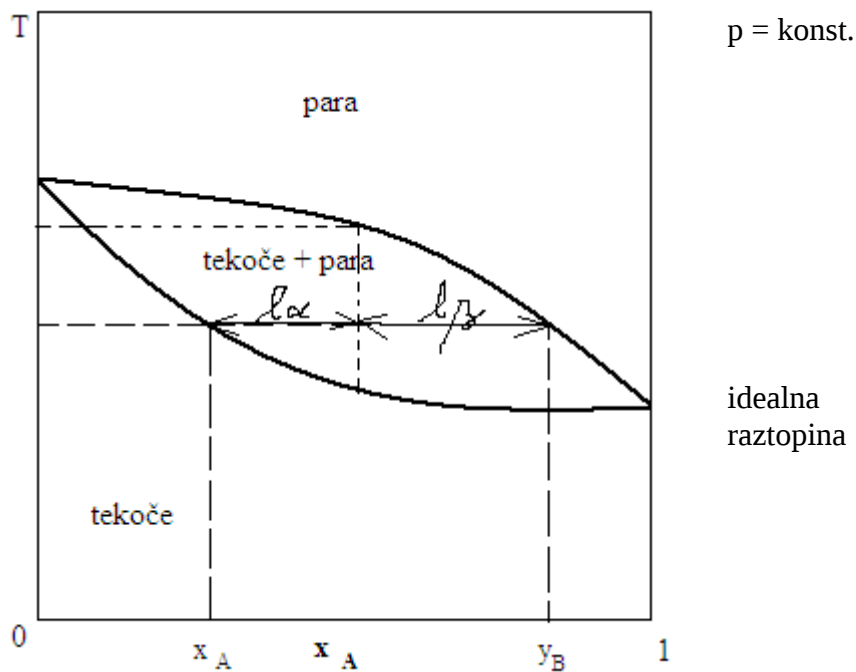
$$p = \frac{p_B^*}{1 - \frac{y_A}{p_A^*} (p_A^* - p_B^*)}$$

$$p = \frac{p_A^* x_B^*}{p_A^* - y_A (p_A^* - p_B^*)}$$

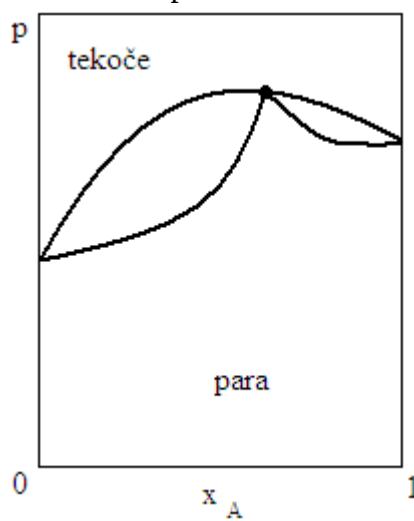
Vzvodno pravilo:

$$n_\alpha \lambda_\alpha = n_\beta \lambda_\beta$$

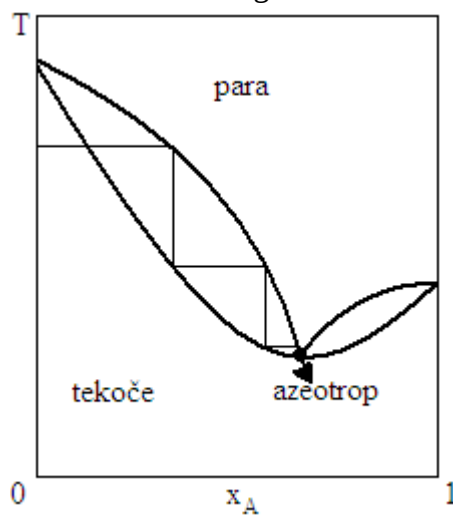
Vrelni diagram



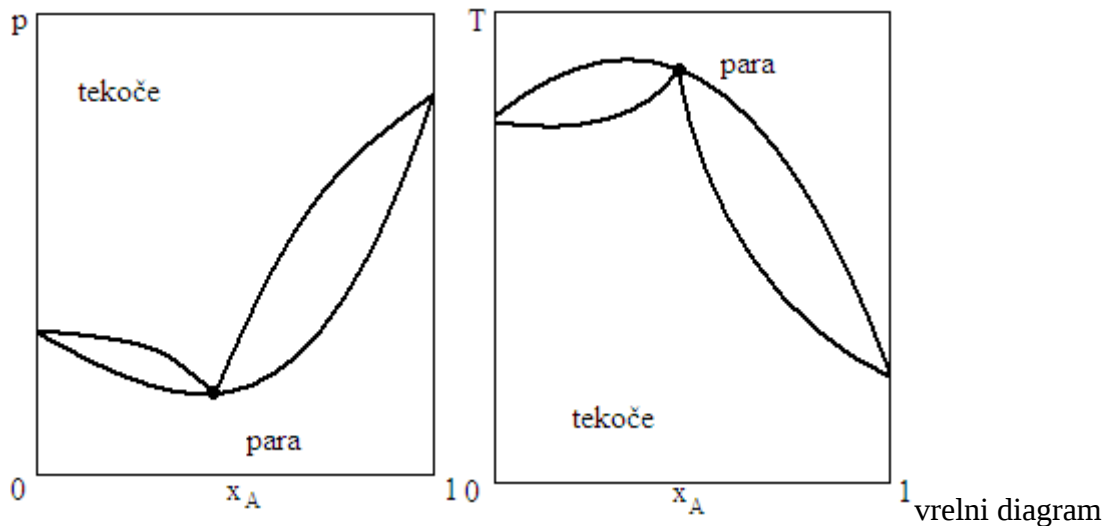
Realne raztopine



Vrelni diagram

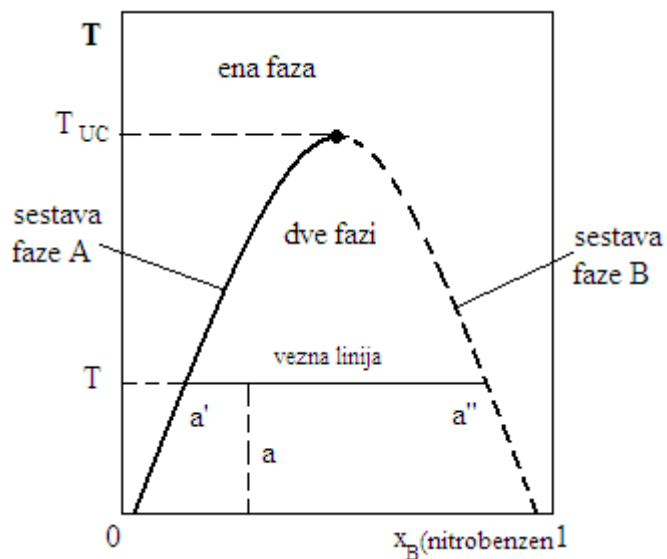


Azeotrop (ne moremo ločiti med sestavo pare in tekočine; azeotrop ima najnižje vrelišče)



### Fazni diagram tekoče – tekoče

Obravnavali bomo diagram temperature v odvisnosti od sestave za sistem, ki se sestoji iz para delno mešljivih tekočin ali iz tekočin, ki se ne mešajo med sabo v vseh razmerjih pri vseh temperaturah. Primer je heksan in nitrobenzen pri tlaku 1,013 bar.



Področje pod krivuljo nam kaže sestava in temperatura pri katerih tekočini tvorita dve fazi.  $T_{UC}$  je zgornja kritična temperatura nad katero se obe tekočini mešata v vseh razmerjih.

Trdna in tekoča faza sta lahko obe prisotni v sistemu pri temperaturi pod temperaturo vrelišča. Primer: par kovin, ki sta skoraj popolno nemešljivi do njunega tališča (antimon in bizmut).

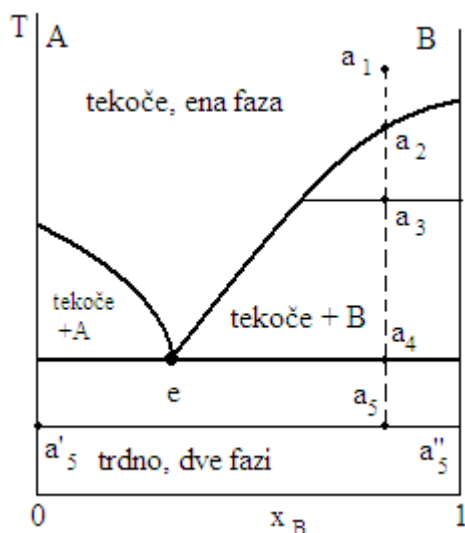


Diagram prikazuje odvisnost temperature in sestave za skoraj popolno nemešljivi trdni fazi in popolno mešljivi tekoči fazi.

1)  $a_1 \rightarrow a_2$

Sistem prehaja v dvofaznega označenega z tekoče + B. Čisti trdni B se izloči iz raztopine in preostala raztopina (tekočina) postaja bogatejša na A – ju-

2)  $a_2 \rightarrow a_3$

Tvori se več trdne faze (B) in relativno razmerje trdne ion tekoče faze nam podaja vzvodno pravilo. Tekoča faza postaja še bogatejša na A – ju, ker se je še več B – ja izločilo.

3)  $a_3 \rightarrow a_4$

Na koncu te stopnje imamo še manj tekoče faze kot pri  $a_3$  in sestava te tekoče faze je podana z e. e je eutektična sestava [EUTEKTIK – gr. najlažje taljiv]

4)  $a_4 \rightarrow a_5$

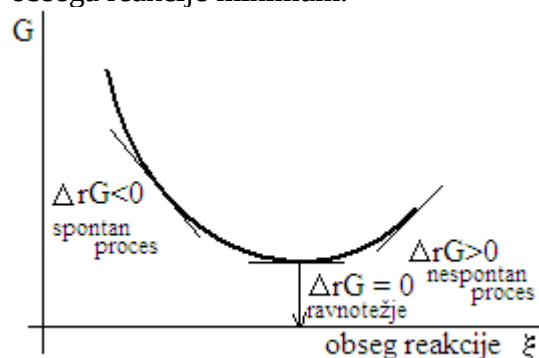
Če še znižamo temperaturo pa pride v dvofazni sistem, kjer zmrzne (se strdi kot led) v čisti B in čisti A.

Eutektik tvori trdi 23% NaCl in 77 masnih % H<sub>2</sub>O. Temperatura tališča je  $T_t = -21,1^\circ\text{C}$ .

## Kemijsko ravnotežje

Kemijske reakcije težijo k dinamičnosti ravnotežju, kjer so prisotni tako reaktanti kot produkti in nimajo tendence do nadaljnje neto spremembe. V nekaterih primerih je koncentracija produktov v ravnotežni mešanici tako velika glede na koncentracijo ne spremenjenih reaktantov, da lahko rečemo, da je reakcija potekla "v celoti". V mnogih primerih pa v ravnotežni mešanici ostaja znatna koncentracija reaktantov in produktov.

Termodinamika nam omogoča, da napovemo ravnotežno sestavo za vse reakcijske pogoje. Ravnotežna sestava v reakcijski mešanici je tista, kjer ima Gibbsova energija v odvisnosti od obsega reakcije minimum.



Reakcijska Gibbsova energija ( $\Delta_r G$ ) je definirana kot naklon na grafu Gibbsova energija v odvisnosti od obsega reakcije.

$$\Delta_r G = \left( \frac{dG}{d\xi} \right)_{p,T}$$

A f B

Primer: izomerizacija pentana v 2 – metilbutan in pretvorba L – alanila v D – alanil

Predpostavimo, da se  $d\xi$  A – ja pretvori v B. Sprememba dolžine A – ja je enaka  $dn_A = -d\xi$  in  $dn_B = d\xi$ .

Ta  $\xi$  imenujemo obseg reakcije in ima enoto snovi: mol – množina snovi. Če se obseg reakcije spremeni za  $\Delta\xi$ , potem se množina  $n_A$  spremeni na  $n_A = n_{A_0} - \Delta\xi$   $n_B$  pa  $n_B = n_{B_0} + \Delta\xi$ .

$$dG = \underbrace{Vdp}_0 - \underbrace{SdT}_0 + \mu_A \times dn_A + \mu_B \times dn_B$$

$$dG = \mu_A \times dn_A + \mu_B \times dn_B$$

$$dG = -\mu_A \times d\xi + \mu_B \times d\xi$$

$$dG = (\mu_B - \mu_A) \times d\xi$$

$$\left( \frac{dG}{d\xi} \right)_{p,T} = \mu_B - \mu_A = \Delta_r G$$

### Ravnotežje idealnih plinov

$$\Delta_r G = \left( \mu_B^0 + RT \ln \frac{p_B}{p^0} \right) - \left( \mu_A^0 + RT \ln \frac{p_A}{p^0} \right)$$

$$\Delta_r G = \underbrace{(\mu_B^0 - \mu_A^0)}_{\Delta_r G^0} + RT \ln \left( \frac{\frac{p_B}{p^0}}{\frac{p_A}{p^0}} \right) \quad Q = \left( \frac{\frac{p_B}{p^0}}{\frac{p_A}{p^0}} \right) \dots \text{reakcijski koeficient}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

V ravnotežju:  $\Delta_r G = 0$

$$0 = \Delta_r G^0 + RT \ln Q_{rav}$$

$Q_{rav.} = K \dots$  ravnotežna konstanta

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K$$

$$\Delta_r G^0 = \sum_j \nu_j \times \Delta_f G^0(J)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

$$Q = a_B^1 \times a_A^{-1} = \frac{a_B}{a_A}$$

$$Q = \prod_{\nu_j} a_j^{\nu_j}$$

idealni plin:  $a =$

realni plin:  $a =$

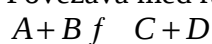
v raztopinah:  $a = \gamma \cdot x$

$$a = \gamma \cdot$$

V ravnotežju:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K \quad K = \left( \prod_{\nu_j} a_j^{\nu_j} \right)_{rav}$$

Povezava med različnimi ravnotežnimi konstantami:

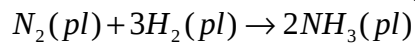


$$K = \frac{a_C \times a_D}{a_A \times a_B} = \frac{\gamma_C \times \frac{b_C}{b^0} \times \gamma_D \times \frac{b_D}{b^0}}{\gamma_A \times \frac{b_A}{b^0} \times \gamma_B \times \frac{b_B}{b^0}}$$

$$K = K_\gamma \times K_b \quad K_b = \frac{\frac{b_C}{b^0} \times \frac{b_D}{b^0}}{\frac{b_A}{b^0} \times \frac{b_B}{b^0}} \quad K_\gamma = \frac{\gamma_C \times \gamma_D}{\gamma_A \times \gamma_B}$$

Naloga

Izračunajte ravnotežno konstanto za reakcijo sinteze amoniaka



$$\Delta_f G^0(NH_3, pl) = -16,5 kJ / mol$$

$$\Delta_r G^0 = 2 \times \Delta_f G^0(NH_3, pl) - 1 \times \Delta_f G^0(N_2, pl) - 3 \times \Delta_f G^0(H_2, pl)$$

$$\Delta_r G^0 = 2 \times \Delta_f G^0(NH_3, pl) = 2 \times (-16,5 kJ / mol) = -33 kJ / mol$$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K$$

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} = \frac{-(-33000 \frac{J}{mol})}{8,314 \frac{J}{mol \cdot K} \times 298 K} = 13,32$$

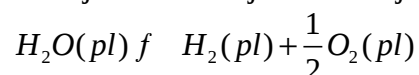
$$K = 6,09 \times 10^5$$

$$K = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2} \times a_{H_2}^3} = 6,09 \times 10^{-5}$$

plini idealni: 
$$K = \frac{\left(\frac{p_{NH_3}}{p^0}\right)^2}{\frac{p_{N_2}}{p^0} \times \left(\frac{p_{H_2}}{p^0}\right)^3}$$

Naloga

Ocenite stopnjo disociacije v ravnotežju za reakcijo:



$$\Delta_r G^0 = 118,08 kJ / mol$$

Kakšna je stopnja disociacije vode pri temperaturi  $T = 2300 K$  in tlaku 1 bar?

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} = \frac{-118080 \frac{J}{mol}}{8,314 \frac{J}{mol \cdot K} \times 2300 K}$$

$$K = 2,08 \times 10^{-3}$$

	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Začetna množina	$n$	$0$	$0$
Sprememba do ravnotežja	$-n \times \alpha$	$n \times \alpha$	$-\frac{n \times \alpha}{2}$
Množina v ravnotežju	$(n - n \times \alpha)$	$n \times \alpha$	$-\frac{n \times \alpha}{2}$

Parcialni tlak

$$\left( \frac{(1-\alpha)}{\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)} \right) \times p$$

$$\left( \frac{\alpha}{\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)} \right) \times p$$

$$\left( \frac{\frac{\alpha}{2}}{\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)} \right) \times p$$

$$p_A = x_A \times p$$

$$x_A = \frac{n_A}{\sum n_i}$$

$$\sum n_i = (n - n\alpha) + n\alpha + \frac{n\alpha}{2}$$

$$\sum n_i = n \left( 1 + \frac{\alpha}{2} \right)$$

$$x_{H_2O} = \frac{n(1-\alpha)}{n \left( 1 + \frac{\alpha}{2} \right)}$$

$$K = \frac{a_{H_2} \times a_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}} = \frac{\left( \frac{p_{H_2}}{p^0} \right) \left( \frac{p_{O_2}}{p^0} \right)^{1/2}}{\left( \frac{p_{H_2O}}{p^0} \right)} = \frac{\left( \frac{\alpha}{1+\frac{\alpha}{2}} \right) \times p \times \left( \frac{\frac{\alpha}{2}}{1+\frac{\alpha}{2}} \right) \times p^{1/2}}{\frac{(1-\alpha)}{\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)} \times p}$$

$$K = \frac{\alpha \times \left( \frac{\alpha}{2} \right)^{1/2} \times p^{1/2}}{\left( p^0 \right)^{1/2} \times (1-\alpha)} = \frac{\alpha^{3/2} \times p^{1/2}}{2^{1/2} \times \left( 1 + \frac{\alpha}{2} \right)^{1/2} \times \left( p^0 \right)^{1/2} \times (1-\alpha)} = \frac{\alpha^{3/2}}{2^{1/2} \times \left( 1 + \frac{\alpha}{2} \right)^{1/2} \times (1-\alpha)}$$

$$p = 1 \text{ bar} \quad p^0 = 1 \text{ bar}$$

$$K = 2,08 \times 10^{-3}$$

Ker je  $\alpha$  mala sledi, da je:  $\frac{\alpha^{3/2}}{2^{1/2}} = 2,08 \times 10^{-3}$

$$\alpha = 0,0205$$

Približno 2,05% vode se bo razgradilo.

Naloga



Za reakcijo  $H_2O(pl) \rightleftharpoons H_2(pl) + \frac{1}{2}O_2(pl)$  je  $\Delta_r G^0(2000K) = 135,2 kJ/mol$ . Skozi cevni gorilnik pri tej temperaturi prehaja vodna para z 200kPa. Izračunajte množinski delež kisika, ki je prisoten pri izhajajočem plinu!

Rešitev:  $x(O_2) = 0,00221$

## Vpliv tlaka in temperature na kemijsko ravnotežje

Ravnotežje reagira na spremembo tlaka, temperature in koncentracije reaktantov in produktov. Na ravnotežno konstanto ne vpliva prisotnost katalizatorjev ali encimov (biološki katalizatorji). Katalizatorji samo povečajo hitrost reakcije in tako se hitreje vzpostavi ravnotežje, ne vplivajo pa na položaj ravnotežja.

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K$$

Ravnotežna konstanta je povezana z  $\Delta_r G^0$  po zgornji enačbi in  $\Delta_r G^0$  je definiran pri standardnem tlaku 1 bar, tako vrednost  $\Delta_r G^0$  in posledično tudi  $K$  ni odvisna od tlaka, pri katerem se vzpostavi ravnotežje.

$$\left( \frac{\partial K}{\partial p} \right)_T = 0$$

To pa ne pomeni, da je ravnotežna sestava neodvisna od tlaka.

Primer:

$$A(pl) \rightleftharpoons 2B(pl) \quad K = \frac{a_B^2}{a_A}$$

Po Le Chatelier – ovem principu sistem v ravnotežju (če nanj delujemo) odgovori/reagira na način, da vpliv te motnje zmanjša.

Če sistem v ravnotežju stisnemo bo reakcija potekla v smer, da se bo zmanjšal ta povečan tlak. To pa se lahko zgodi na ta način, da zmanjšamo število v plinasti fazi:  $A \leftarrow 2B$ .

## Vpliv temperature na kemijsko ravnotežje

Po Le Chatelier – ovem principu se sistem v ravnotežju premakne v smer endotermne reakcije, če se temperatura poveča, ker se pri tem energija absorbira kot toplota in na ta način nasprotuje dvigu temperature. Obratno se ravnotežje pomakne v eksotermno smer, če se temperatura zniža. To lahko zapišemo: Pri eksotermnih reakcijah bo povišanje temperature povečalo množino reaktantov, pri endotermnih reakcijah pa povišanje temperature pomeni povečanje množine produktov.

Vrednost ravnotežne konstante se s temperaturo spremeni in odvisnost  $K$  od temperature nam podaja enačba, ki jo je izpeljal Van't Hoff:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K \quad \left( \frac{\partial (\Delta_r G^0 / T)}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}$$

$$\frac{\Delta_r G^0}{T} = -R \ln K$$

$$\left( \frac{\partial (\Delta_r G^0 / T)}{\partial T} \right)_p = -R \left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p$$

$$-R \left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}$$

$$d \ln K = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \times \frac{dT}{T^2} \quad (\text{sprememba konstante zaradi spremembe temperature (diferencialna oblika Van't Hoffove enačbe)})$$

integriramo

$$\int_{K_1}^{K_2} d \ln K = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \times \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

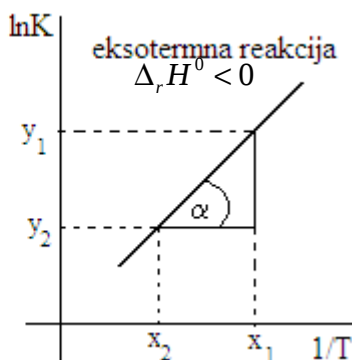
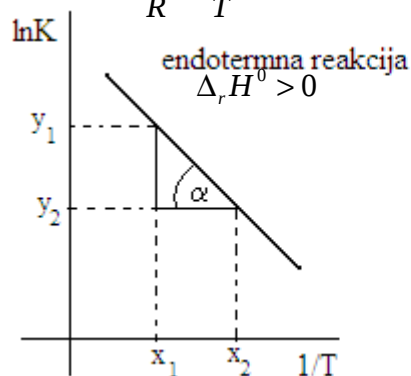
$$\boxed{\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad \text{VAN'T HOFF-ova ENAČBA}$$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \rightarrow \Delta_r S^0 = \frac{\Delta_r H^0 - \Delta_r G^0}{T}$$

nedoločeno integriramo:

$$\int d \ln K = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \int \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \times \frac{1}{T} + C \quad y = kx + c$$



$$\tan \alpha = -\frac{\Delta_r H^0}{R} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

## Merjenje reakcijske entalpije

Naloge

1. Imamo reakcijo  $Ag_2CO_3(trd) \rightarrow Ag_2O(trd) + CO_2(pl)$ . Izračunajte standardno reakcijsko entalpijo za ta razpad!

T[K]	350	400	450	500
K	$3,98 \times 10^{-4}$	$1,41 \times 10^{-2}$	$1,86 \times 10^{-1}$	1,48

Rešitev:  $\Delta_r H^0 = 80 \text{ kJ/mol}$

To je drug način za določanje reakcijske entalpije, poznamo še kalorimetrične.

2. Imamo podano reakcijo  $N_2O_4(pl) \rightarrow 2NO_2(pl)$ . Vrednost ravnotežne konstante pri temperaturi  $T = 298\text{K}$  je  $K = 0,15$ . Izračunajte vrednost  $K$  pri  $100^\circ\text{C}$ !  $\Delta_r H^0$  lahko izračunamo iz tvorbenih entalpij  $\Delta_f H^0$  pri  $25^\circ\text{C}$  za  $NO_2$  je  $33,18 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta_f H^0(N_2O_2, pl) = 9,16 \text{ kJ/mol}$

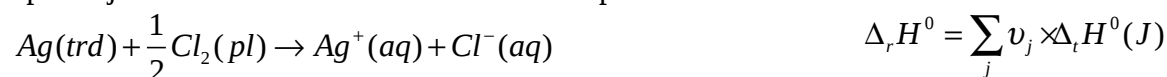
Rešitev:  $K = 15$

## Ravnotežna elektrokemija

Termodinamske lastnosti raztopin elektrolitov lahko obravnavamo na podoben način kot raztopine neelektrolitov, vendar moramo upoštevati, da obstajajo močne interakcije med ioni v raztopini, kar pomeni, da tudi v razredčenih raztopinah pride do odstopanja od idealnosti.

### Termodinamske tvorbene funkcije (entalpija...)

Standardna tvorbeni entalpija in tvorbeni Gibbsova energija za ione v raztopini je podana podobno kot standardna tvorbeni entalpija in tvorbeni Gibbsova energija za snovi in se uporablja na enak način kot za nevtralne raztopine.

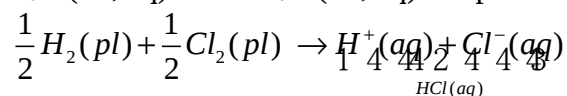


$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(\text{Ag}^+, aq) + \Delta_f H^0(\text{Cl}^-, aq)$$

$\Delta_r H^0 = -51,68 \text{ kJ/mol}$  je izmerjena vrednost

Po definiciji je standardna tvorbeni entalpija in tvorbeni Gibbsova energija pri vseh temperaturah enaka nič. Ta dogovor nam omogoča, da lahko dobimo  $\Delta_f H^0$  in  $\Delta_f G^0$ .

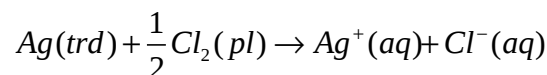
$\Delta_f H^0(\text{H}^+, aq) = 0$  in  $\Delta_f G^0(\text{H}^+, aq) = 0$  pri vseh temperaturah



$$\Delta_r G^0 = \sum_j \nu_j \times \Delta_f G^0(J)$$

izmerjena

$$\Delta_r G^0 = \Delta_f G^0(\text{H}^+, aq) + \Delta_f G^0(\text{Cl}^-, aq) = -131,23 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \Rightarrow \Delta_f G^0(\text{Cl}^-, aq) = -131,23 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$



$$\text{izmerjena } \Delta_r G^0 = \Delta_f G^0(\text{Ag}^+, aq) + \Delta_f G^0(\text{Cl}^-, aq) = -54,12 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_f G^0(\text{Ag}^+, aq) = \Delta_r G^0 - \Delta_f G^0(\text{Cl}^-, aq) = -54,12 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left( -131,23 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$$

$$\Delta_f G^0(\text{Ag}^+, aq) = 77,11 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

T = 298K

ion	$\Delta_f H^0(\text{kJ/mol})$	$\Delta_f G^0(\text{kJ/mol})$
$\text{Cl}^-$	-167.2	-131.2
$\text{Cu}^{2+}$	64.8	65.5
$\text{H}^+$	0	0
$\text{K}^+$	-252.4	-283.3
$\text{Na}^+$	-240.1	-261.9
$\text{PO}_4^{3-}$	-1277.0	-1019
$\text{Ag}^+$		77.1

Naloga

Standardna tvorbeni entalpija  $\text{AgNO}_3(aq)$  je  $-99.4 \text{ kJ/mol}$  pri temperaturi 298K. Izračunajte standardno tvorbeni entalpijo nitratnega iona v vodi!

Rešitev:  $\Delta_f H^0(\text{NO}_3, aq) = -205 \text{ kJ/mol}$

## Standardne tvorbene entropije

Entropije ionov v raztopini so podane relativno na skalo, kjer je standardna entropija  $H^+$  v vodi enaka 0 pri vseh temperaturah ( $\Delta S^0(H^+,aq) = 0$ ).

Ker so entropije ionov v vodi relativne vrednosti glede na  $H$  ion v vodi so lahko pozitivne ali negativne. Pozitivna standardna entropija pomeni, da ima ion večjo parcialno molsko entropijo kot  $H^+$  v vodi in negativno entropijo pomeni, da ima ion manjšo parcialno molsko entropijo kot  $H^+$  v vodi, na primer

$$S^0(Cl^-,aq) = 57 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S^0(Mg^{2+},aq) = -128 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Parcialne molske ionske entropije se spreminjajo glede na stopnjo po kateri ioni uredijo vodne molekule okoli sebe v raztopini. Mali visoko nabiti ioni inducirajo/povzročijo lokalno urejenost vode v okolici in neurejenost, v raztopini se zmanjša bolj kakor v primeru velikega  $1\times$  nabitega iona.

## Ionske aktivnosti

Interakcije med ioni so tako močne, da lahko zamenjamo aktivnost z molalnostjo samo v zelo razredčenih raztopinah (manj kot  $10^{-3}$  mol/kg v celotni ionski koncentraciji), kjer je standardno stanje hipotetična raztopina z molalnostjo  $b^0 = 1$  mol/kg.

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \quad a = \gamma = \frac{b}{b^0}$$

$\gamma$  je odvisna od molalnosti raztopine in temperature.

$$\gamma \rightarrow 1 \text{ ko } b \rightarrow 0 \text{ in } a \rightarrow \frac{b}{b^0}$$

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{b}{b^0} + RT \ln \gamma$$

$$\mu = \mu^{ideal.} + RT \ln \gamma$$

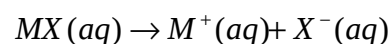
## Srednji aktivnostni koeficient

$\mu_+$  ... kemijski potencial enovalentnega kationa

$\mu_-$  ... kemijski potencial enovalentnega aniona

Molska Gibbsova energija

$$\text{za idealno raztopino: } G_m^{ideal} = \mu_+^{ideal} + \mu_-^{ideal}$$



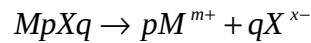
$$\text{za realno raztopino: } G_m = \mu_+ + \mu_- = \mu_+^{ideal} + RT \ln \gamma_+ + \mu_-^{ideal} + RT \ln \gamma_-$$

$$G_m = G_m^{ideal} + RT \ln(\gamma_+ \gamma_-)$$

Produkt  $\gamma_+ \gamma_-$  ne moremo eksperimentalno ločiti, da bi dobili prispevek kationov in anionov. K neidealnosti raztopine prispevata obe vrsti ionov (anioni in kationi), zato vpeljemo srednji aktivnostni koeficient, ki je geometrijska sredina in ga označimo z  $\gamma_{\pm}$ .

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{\frac{1}{2}} \text{ srednji aktivnostni koeficient}$$

$$\text{Kemijski potencial posameznega iona: } \mu_+ = \mu_+^{ideal} + RT \ln \gamma_{\pm} \quad \mu_- = \mu_-^{ideal} + RT \ln \gamma_{\pm}$$



$$G_m = p\mu_+ + q\mu_- = G_m^{ideal} + pRT \ln \gamma_+ + qRT \ln \gamma_-$$

$$\gamma_{\pm} = \left( \gamma_+^p \times \gamma_-^q \right)^{\frac{1}{p+q}} \quad p+q=s$$

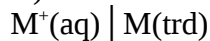
$$\gamma_{\pm} = \left( \gamma_+^p \times \gamma_-^q \right)^{\frac{1}{s}}$$

## Galvanski členi

Galvanski člen je sestavljen iz dveh elektrod ali kovinskih prevodnikov, ki sta v stiku z elektrolitom, to je ionskim prevodnikom (to je lahko raztopina, tekočina ali pa trdno). Elektroda in elektrolit sestavljata polčlen. Galvanski člen je sestavljen iz dveh polčlenov. Imamo različne tipe elektrod:

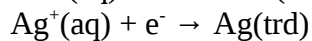
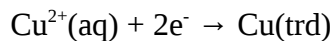
SLIKA 10.6

A) kovina/kovinski ion



Na elektrodi poteka reakcija:  $M^+(aq) + e^- \rightarrow M(trd)$

Elektrode 1. reda

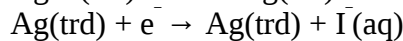
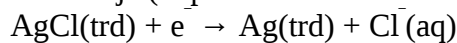


$$\text{Reakcijski koeficient } Q = \prod_j a_j^{v_j} \quad Q = a_{Cu(trd)}^1 \times a_{Cu^{2+}(aq)}^{-1} = \frac{a_{Cu}}{a_{Cu^{2+}}} = \frac{1}{a_{Cu^{2+}}}$$

B) kovina, netopna snov in anion

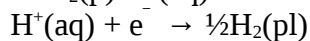


Redukcija (2. primera reverzibilna na anione):



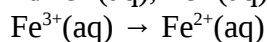
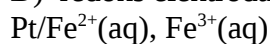
$$\text{Reakcijski koeficient } Q = \frac{a_{Ag} \times a_{Cl^-}}{a_{AgCl}} = a_{Cl^-}$$

C) plinska elektroda



$$\text{Reakcijski koeficient } Q = \frac{a_{H_2}}{a_{H^+}} = \frac{(p_{H_2} / p^0)^{1/2}}{a_{H^+}}$$

D) redoks elektroda



$$\text{Reakcijski koeficient } Q = \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}}$$

Slika 10.11

Standardni vodikov potencial za H<sub>2</sub> elektrodo E<sup>0</sup> = 0,0 V.

$$E^0(Cu^{2+} / Cu) = 0.34V$$

$$E^0(Zn^{2+} / Zn) = -0.76V$$

GALVANSKI ČLEN:

katoda: +, reakcija redukcije

anoda: -, reakcija oksidacije

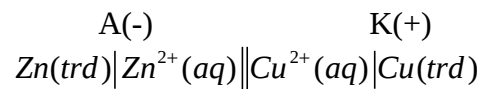
Slika 10.7, 10.12, 10.8

ELEKTROLIZA:

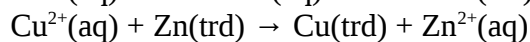
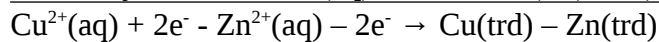
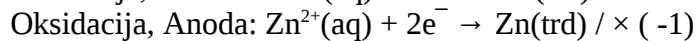
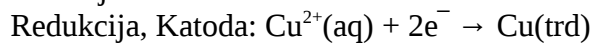
katoda: -, redukcija

anoda: +, oksidacija

Slika 10.9, 10.10



Reakcije:



$$\text{Reakcijski koeficient } Q = \frac{a_{Cu} \times a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}} \times a_{Zn}} = \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}$$

$$E^0 = E_K^0 - E_A^0 = 0.34V - (-0.76V) = 1.1V$$

Standardni potencial

0.34 V

- 0.76 V

1.1 V

## Nernstova enačba

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

$$\Delta_r G = -zFE$$

$$\text{max. delo: } \Delta_r G^0 = -zFE^0$$

$$-zFE = -zFE^0 + RT \ln Q / : (-zF)$$

$$\boxed{E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q}$$

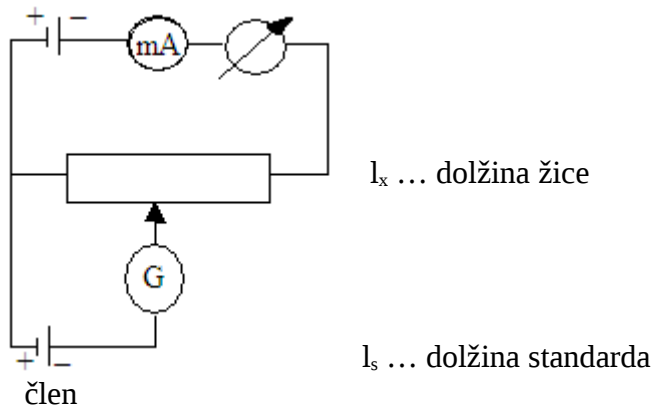
$$E_K = E_K^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q_K$$

$$E = 1,1V - \frac{8,314VAs \times 298Kmol}{molK \times 2 \times 96500As} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}$$

$$E = 1,1V - \frac{0,0591V}{2} \log \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \quad \ln = 2,303 \log$$

Slika 10.11

## Kompensacijska metoda



$$U = I \cdot R$$

$$E = I \cdot R$$

$$I_s = \quad \quad \quad R_s = \rho \cdot$$

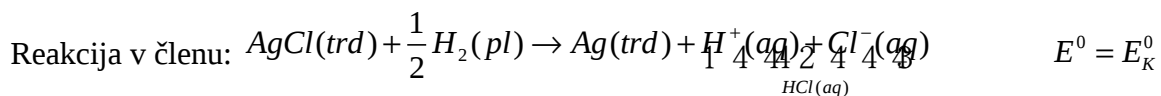
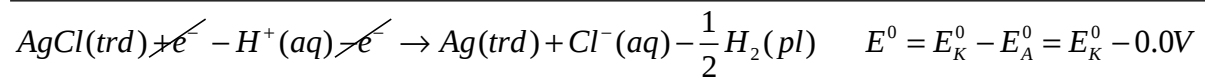
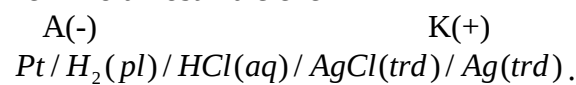
$$I_s =$$

$$I_x =$$

$$= \\ E_x = E_s \cdot$$

Naloga

Določi standardni potencial elektrode  $E^0(AgCl/Ag,Cl^-) = 0$  in srednji aktivnostni koeficient pri neki molarosti za člene



$$E = E_K^0 - \frac{0,0591}{1} \log \frac{a_{Ag} \times a_{H^+} \times a_{Cl^-}}{a_{AgCl} \times a_{H_2}}$$

$$a_{H_2} = \frac{p_{H_2}}{p^0} = \frac{1bar}{1bar} = 1$$

$$a = \gamma \times \frac{b}{b^0}$$

$$E = E_K^0 - 0,0591 \log(a_{H^+} \times a_{Cl^-})$$

$$a_{H^+} = \gamma_+ \times \frac{b}{b^0} \quad a_{Cl^-} = \gamma_- \times \frac{b}{b^0} \quad \gamma_+ \times \gamma_- = \gamma_{\pm}^2$$

$$E = E_K^0 - 0,0591 \log\left(\gamma_+ \times \frac{b}{b^0} \times \gamma_- \times \frac{b}{b^0}\right)$$

$$E = E_K^0 - 0,0591 \log\left(\gamma_{\pm}^2 \times \left(\frac{b}{b^0}\right)^2\right)$$

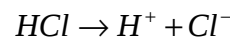
$$E = E_K^0 - 2 \times 0,0591 \log\left(\frac{b}{b^0}\right) - 2 \times 0,0591 \log \gamma_{\pm}$$

$$* E + 0,1182 \log\left(\frac{b}{b^0}\right) = E_K^0 - 0,1182 \log \gamma_{\pm}$$

### Deby – Hückelov limitni zakon

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 / z^+ \times z^- / \sqrt{I}$$

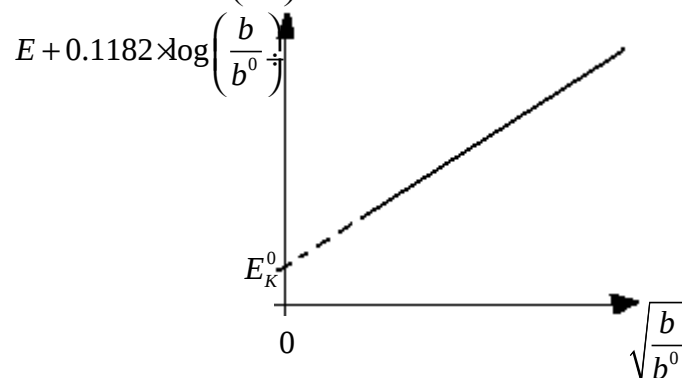
$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} \sum b_i \times z_i^2$$



$$I = \frac{1}{2} \left( \frac{b}{b^0} \times (+1)^2 + \frac{b}{b^0} \times (-1)^2 \right) = b$$

$$\log \gamma_{\pm} \propto \sqrt{\frac{b}{b^0}}$$

$$* E + 0,1182 \log\left(\frac{b}{b^0}\right) = E_K^0 - 0,1182 \times A' \times \sqrt{\frac{b}{b^0}}$$



Ko iz grafa določimo  $E_K^0$  potem iz enačbe še določimo  $\gamma_{\pm}$  za določeno molalnost raztopine.

E [mV]	341,99	418,24	468,6	492,57	520,53
b [m mol/kg]	123,8	25,63	9,138	5,619	3,215

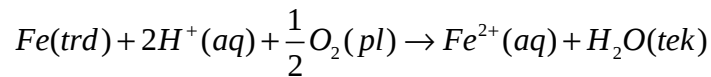
Nariši graf, odčitaj  $E_K^0$ !

Kakšen je srednji ionski aktivnostni koeficient pri molalnosti 100 mmol/kg?

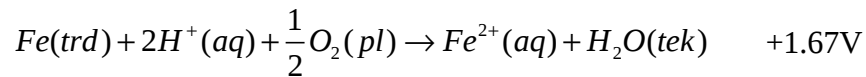
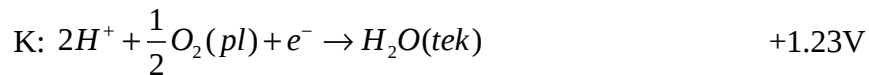
Rešitev:  $E_K^0 = 0,2223V$ ;  $\gamma_{\pm} = 0,796$

Reakcija korozija železa v kislem pri 25°C:





Ali je reakcija spontana v to smer?  $E^0$



$$\Delta_r G^0 = -zFE^0$$

$$\Delta_r G^0 = -2 \times 96500 \text{ As/mol} \times 1.67V = -322.310 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K$$

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} = \frac{322310 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/molK} \times 298 \text{ K}} = 130.09$$

$$K = 3.15 \times 10^{56}$$

$$K = \frac{a_{Fe^{2+}} \times a_{H_2O}}{a_{Fe} \times a_{H^+}^2 \times a_{O_2}^{1/2}}$$

Positivna vrednost standardnega potenciala pomeni, da je vrednost ravnotežne konstante večja od ena in ravnotežje je premaknjeno v smer produktov (prevladujejo produkti).

$$\Delta_r G = 0$$

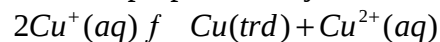
$$\Delta_r G = -zEF \Rightarrow E = 0$$

v ravnotežju

Iz standardne napetosti lahko dobimo vrednost ravnotežne konstante.

### Naloga

Izračunajte ravnotežno konstanto za disproporcionacijo bakra.



$$E^0(Cu^+/Cu) = 0.52 \text{ V}$$

$$E^0(Cu^{2+}/Cu^+) = 0.16 \text{ V}$$

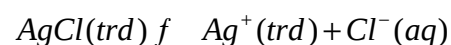
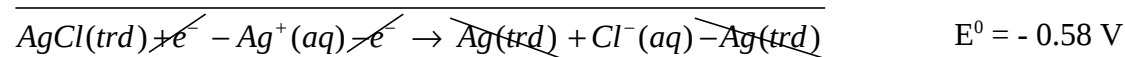
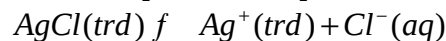
$$\text{Rešitev: } K = 1,2 \times 10^6$$

Komentar: Ravnotežje je pomaknjeno močno na desno, kar pomeni, da  $Cu^+$  v raztopini disproporcionira praktično popolno.

Topnostni produkt je tudi ravnotežna konstanta.

### Naloga

Izračunajte topnost  $AgCl$  iz standardnih potencialov pri 298 K.



$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K$$

$$\Delta_r G^0 = -zFE^0$$

$$\ln K = \frac{-zFE^0}{-RT} = \frac{zFE^0}{RT} = \frac{1 \times 96500 \frac{\text{As}}{\text{mol}} \times (-0.58\text{V})}{8.314 \frac{\text{J mol}}{\text{K}} \times 298\text{K}} = -23 \quad \text{antilog}$$

$$K = 1 \times 10^{-10}$$

$$K = \frac{a_{\text{Ag}^+} \times a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}(trd)}} = a_{\text{Ag}^+} \times a_{\text{Cl}^-}$$

$$K = s \cdot s = s^2 = Lp = 1 \times 10^{-10}$$

$$s = = = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

ali

$$a_{\text{Ag}^+} = \gamma_+ \times \frac{b}{b^0} \quad a_{\text{Cl}^-} = \gamma_- \times \frac{b}{b^0}$$

$$Lp = a_{\text{Ag}^+} \times a_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\pm}^2 \times \left( \frac{b}{b^0} \right)^2 = \left( \frac{b}{b^0} \right)^2$$

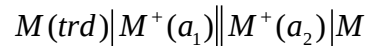
za idealno = 1

$$\frac{b}{b^0} = \sqrt{Lp} = 1 \times 10^{-5}$$

$$b = 1 \times 10^{-5} \cdot b^0 = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/kg} \quad (\text{velika molalnost})$$

$$b = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Primer koncentracijskega člana:



$$E = -\frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{a_2}{a_1} \right) \quad \text{napetost koncentracijskega člana}$$

Pomemben primer koncentracijskega člana je stena biološke celice, ki je bolj propustna za  $K^+$  ione kot pa za  $Na^+$  ali  $Cl^-$  ione. Koncentracija  $K^+$  ionov znotraj celice je okoli 20 do 30  $\times$  večja kot zunaj. Po tej enačbi dobimo, da je potencialna razlika 77 V.

$$\Delta_r G^0 = -zFE^0$$

$$\Delta_r G = -zFE$$

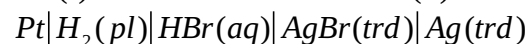
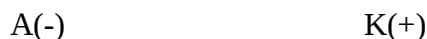
$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

$$\left( \frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial T} \right)_p = -\Delta_r S^0$$

$$\left( \frac{\partial (-zFE^0)}{\partial T} \right)_p = -zF \times \left( \frac{\partial E^0}{\partial T} \right)_p \Rightarrow \Delta_r S^0 = -zF \times \left( \frac{\partial E^0}{\partial T} \right)_p$$

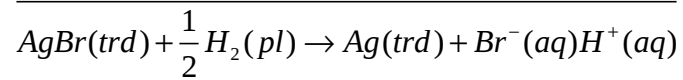
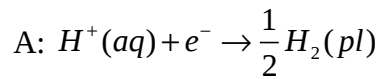
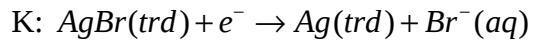
$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \times \Delta_r S^0$$

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r G^0 + T \times \Delta_r S^0$$



$$E^0[V] = 0.07131 - 4.99 \cdot 10^{-4} (T[K] - 298) - 3.45 \cdot 10^{-6} (T[K] - 298)^2$$

Izračunajte  $\Delta_r G^0$ ,  $\Delta_r S^0$  in  $\Delta_r H^0$  pri 298K!



$$\Delta_r G^0 = -zFE^0 = -1 \cdot 96500 \text{ As/mol} \cdot 0.07131 \text{ V} = \underline{-6.88 \text{ kJ/mol}}$$

$$\Delta_r S^0 = -zF \left( \frac{\partial E^0}{\partial T} \right)_p = -1 \cdot 96500 \text{ As/mol} (-4.99 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 3.45 \cdot 10^{-6} (T[K] - 298))$$

$$\Delta_r S^0 = \underline{-48.2 \text{ J/mol K}}$$

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r G^0 + T \cdot \Delta_r S^0 = -6880 \text{ J/mol} + 298 \text{ K} \cdot (-48.2 \text{ J/mol K}) = \underline{-21.2 \text{ kJ/mol}}$$