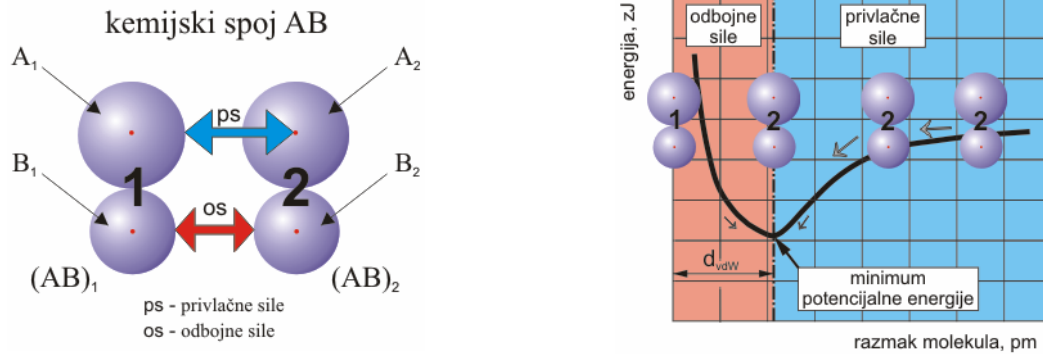
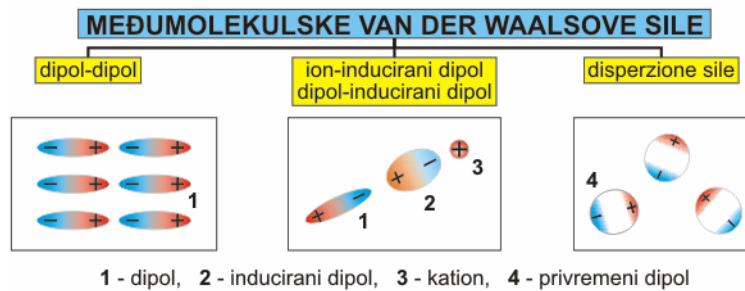


### 7.1 Međumolekulske sile

**Međumolekulske sile** ili van der Waalsove sile – pored uzajamnih privlačnih/odbojnih djelovanja kemijski vezanih atoma (ionska i kovalentna veza), javljaju se izvjesna uzajamna privlačna/odbojna djelovanja molekula (kemijski nevezanih atoma). Rezultat djelovanja je uspostavljanje minimuma potencijalne energije na van der Waalsovom razmaku molekula,  $d_{vdW}$ .



Međumolekulske van der Waalsove sile obuhvaćaju djelovanja:



Atom vodika obrazovan je od jednog protona i jednog elektrona. Kemijski vezan u molekulama atom vodika slabo privlači elektrone, te dolazi do uspostavljanja “**vodikove veze**” s atomima koji jako privlače elektrone. Djelovanje vodikove veze je nešto jače od van der Waalsovih sila, a slabije od ionske i kovalentne veze. Radi usporedbe, za raskidanje veza potrebne su energije:

van der Waalsove sile:  $6 \div 12$  kJ/mol    vodikova veza:  $6 \div 20$  kJ/mol    kovalentna veza:  $200 \div 500$  kJ/mol

Uspostavljanje vodikove veze značajno utječe na svojstva kondenziranih agregacija.

### 7.2 Agregacije

Supstancije, agregacije i tvari su sinonimi za skupine čestica. Korištenje ova tri termina nije jedinstveno – najčešće se naglašava značaj:

- (a) **supstancija** (teorijska apsolutno čista tvar) – kemijskog sastava skupine čestica (“Željezni oksidi (FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) su supstancije koje se sastoje od ...”),
- (b) **agregacija** – strukture i fizikalno-kemijskih svojstava nakupine čestica (“Kruta kristalna agregacija željezo(III)-oksid ima: gustoću 5,24 g/cm<sup>3</sup>, talište 1565 °C ...”),
- (c) **tvar** (oblici pojavljivanja u prirodi) – jedinstvenost nakupine čestica (“Ruda magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) je tvar iz koje se dobiva željezo ...”).



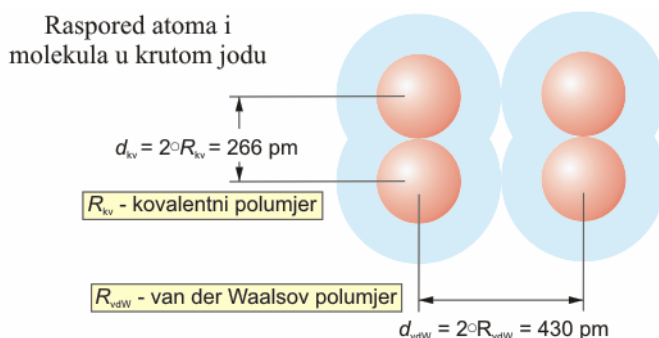
Zajednička su im svojstva:

1. **plinovi** – ispunjavaju cijeli spremnik (raspoloživi prostor) i poprimaju njegov oblik,
2. **tekućine** – poprimaju oblik spremnika, ali ga cijelog ne ispunjavaju, ( $V_{tek} < V_{spr}$ )
3. **krutine** – posjeduju vlastiti oblik,

a zajednički su nazivi:

- ⇒ fluidi – za plinove i tekućine, te
- ⇒ kondenzati – za tekućine i krutine

Bitna razlika kondenziranih agregacija i plinova je u razmaku molekula – kod kondenziranih agregacija su razmaci molekula daleko manji nego kod plinova. Posljedica je dominantan utjecaj van der Waalsovih sila od čijih vrijednosti bitno ovise svojstva tekućina, a bez čijih djelovanja ne bi bilo moguće formiranje molekulskih kristalnih agregacija.



Bez djelovanja van der Waalsovih privlačnih sila kondenzirane agregacije, kod supstancija s kovalentno vezanim molekulama (na primjer: etanol je pri normalnim uvjetima tekuć), mogle bi se formirati tek pri izuzetno niskim temperaturama, kao što je to, na primjer, slučaj s vodikom (H<sub>2</sub>) koji ima vrelište: – 253 °C (20 K), ili pak helijem (He) s vrelištem – 269 °C (4 K).

Radi usporedbe, prikazan je kovalentni polumjer ( $R_{kv}$ ) i van der Waalsov polumjer ( $R_{vdW}$ ) kod molekula joda (I<sub>2</sub>) koji je pri normalnim uvjetima krut.

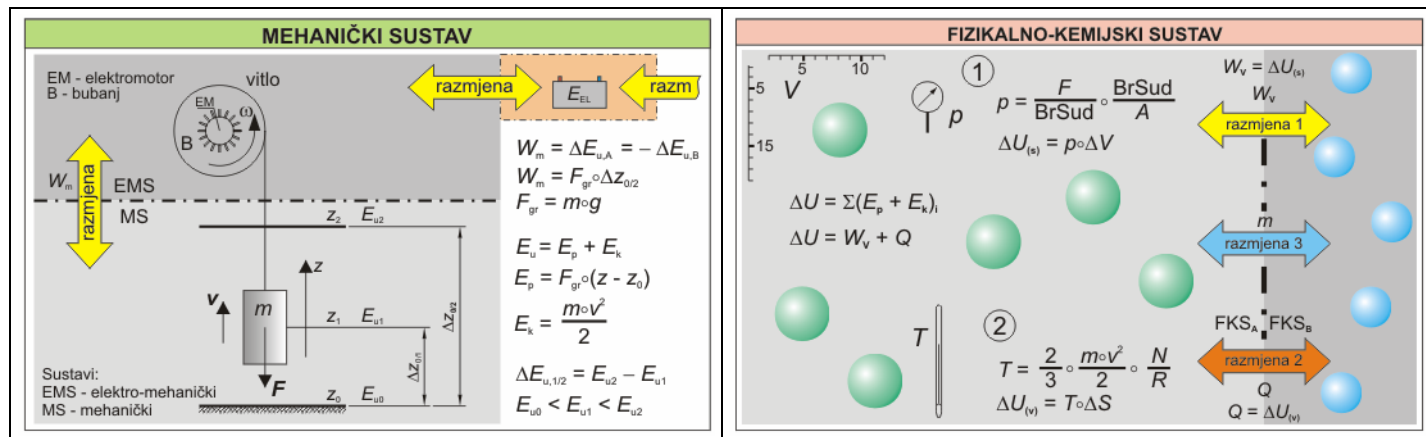
### 7.3 Fizikalno-kemijski sustavi

**Sustav** – izdvojeni dio materije (izučavani objekt), koji je od okoline (drugog sustava) odvojen određenim granicama.

Zbog složenosti prirode (tehnike) pojedine discipline izučavaju ograničene skladne skupine:

- (a) komponenta sustava i sustava kao cjelina,
- (b) svojstava komponenta sustava, te sustava kao cjeline,
- (c) oblika razmjena komponenta sustava, te sustava s okolinom.

Na primjer, mehanika izučava skupove tijela (komponente/sustavi) određenih: dimenzija, masa, brzina, energija, ... (svojstva komponenta), koja razmjenjuju mehanički rad (oblik razmjene energije između sustava).



**Fizikalno-kemijski sustavi** – formirani su od vrlo velikog broja čestica vrlo malih dimenzija (1 μm<sup>3</sup> plina sadrži preko 26 000 000 čestica, a dimenzija jednog molekula kisika je oko 0,3 nm), te nije moguće odrediti mehanička svojstva svih čestica mjerenjima (mikropristup). Stoga je bilo potrebno usvojiti skup novih veličina za opisivanje svojstava

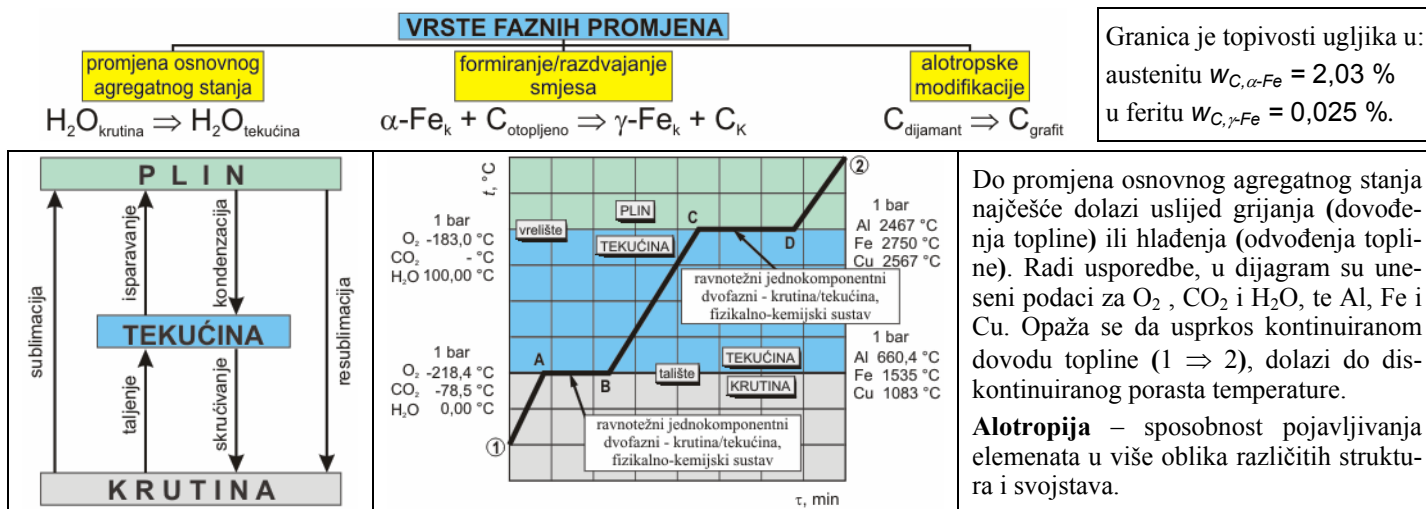
**Svojstva i veličine fizikalno-kemijskog sustava** (makropristup) – sadržaji komponenta (xi – molarni udjeli), gustoća (ρ), volumen (V) tlak (p), temperatura (t, T), unutarnja energija (u), entropija (s), ....

**Razmjene fizikalno kemijskih sustava** – volumni rad (Wv), toplina (q), supstancije (ṁ ili m), ....

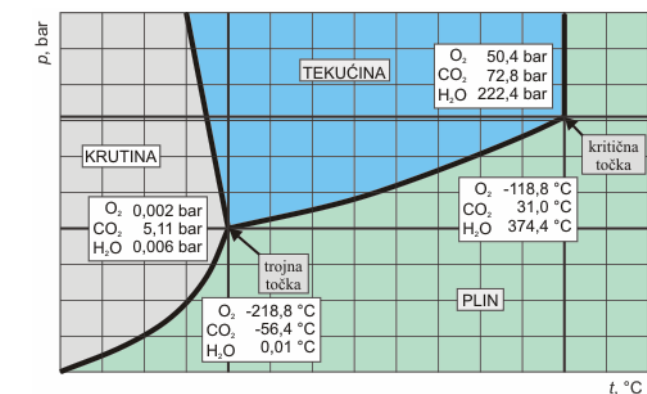
Makro pristupom, koji prati mjerene veličine stanja, analize i izračunavanja, gubi se iz vida prisustvo čestica, što često otežava razumijevanje svojstava i razmjena fizikalno-kemijskih sustava.

### 7.4 Fazne promjene i dijagrami stanja

**Fazne promjene** (proces) – transformacije agregacija iz jednog u drugi oblik pojavljivanja. (opis – jednadžbe faznih promjena.)



**Dijagrami stanja** – pregledi ravnotežnih svojstava agregacija u različitim uvjetima. (kemijska priroda, temperatura, tlak)



Tri karakteristične linije koje razdvajaju:

1. krutinu i tekućinu – linija na kojoj vlada ravnoteža krutina/tekućina (termodinamički pristup), odnosno, ravnoteža brzina taljenja i skrućivanja (kinetički pristup),
2. tekućinu i plin – linija na kojoj vlada ravnoteža tekućina/plin, odnosno, ravnoteža brzina isparavanja i kondenzacije,
3. krutinu i plin – linija na kojoj vlada ravnoteža krutina/plin, odnosno, ravnoteža brzina sublimacije i resublimacije.

Dvije karakteristične točke:

**trojna točka** – točka u kojoj vlada ravnoteža krutina/tekućina/plin i **kritična točka** – definirana kritičnom temperaturom iznad koje povećanjem tlaka nije moguće prevesti plin u tekućinu.

## 7.5 Plinovi i veličine stanja značajne u strojarstvu

**Primjena plinova** u strojarstvu:

- proizvodno strojarstvo – stlačeni zrak, plinovi za zavarivanje (kisik, acetilen), zaštitne atmosfere za toplinsku obradu,
- termo-energetika – vlažan zrak, vlažna/suha/pregrijana vodena para, plinovita goriva, produkti izgaranja,
- procesna tehnika – vlažan zrak, vlažna/suha/pregrijana para, tehnički plinovi, sirovine/poluproizvodi/gotovi proizvodi,
- motori i vozila – stlačeni zrak, plinovita goriva, produkti izgaranja, tereti.

Plinovi teže ispuniti sav raspoloživi prostor, što dovodi do pojava opasnosti od požara, eksplozija, te oboljenja i trovanja. Neznatno se opiru opterećenjima, te se lako komprimiraju.

**Značajne veličine stanja** – pri rješavanju različitih problema najčešće se koriste: tlak ( $p$ ), temperatura ( $T$ ), molarni volumen ( $v_n$ ), molarna entalpija ( $h$ ) i molarna entropija ( $s$ ).

**Tlak ( $p$ , Pa)** – pokazatelj intenziteta udaranja molekula u zamišljenu površinu unutar fluida (stjenku spremnika ili membranu manometra). Za jasniju predodžbu tlak je pokazatelj broja udara čestica u jediničnu površinu srednjom jediničnom silom:

$$p = \frac{\text{sila}}{\text{površina}} \circ \frac{\text{broj udara čestica}}{\text{broj udara čestica}} \quad p = \frac{\text{broj udara čestica}}{\text{površina}} \circ \frac{\text{sila}}{\text{broj udara čestica}}$$

Jednadžba se ne koristi za izračunavanje ali pomaže stjecanju osjećaja za stanja i procese u plinovima, a osobito u smjesama plinova (zašto je:  $p_{uk} = \Sigma p_i$ ), te olakšava kvalitativnu analizu.

**Temperatura ( $T$ , K)** – pokazatelj prosječne kinetičke energije molekula ( $E_{k,m}$ ). Iz kinetičke teorije plinova slijedi:

$T = \frac{2}{3} \circ \frac{N}{R} \circ E_{k,m} = \text{konstanta} \circ E_{k,m}$	gdje je: $N$ – molarni broj molekula $6,022 \cdot 10^{23}$ , molekula $\circ \text{mol}^{-1}$ , $R$ – univerzalna molarna konstanta idealnog plina = $8,3143 \text{ J} \circ \text{mol}^{-1} \circ \text{K}^{-1}$ .
--	--

Jednadžba se ne koristi za izračunavanje ali pomaže stjecanju osjećaja za stanja i procese, te olakšava kvalitativnu analizu. (Objasniti mehanizam razmjene topline kondukcijom – Newtonovo njihalo.)

**Molarni volumen** plina ( $v_n$ ,  $\text{m}^3/\text{mol}$ ):

$v_n = \frac{V}{n}$	gdje je: $V$ – volumen plina, $\text{m}^3$ , $n$ – množina plina, mol.
---------------------	---

Pri „normalnim“ uvjetima vlada „**normalno stanje**“:  $p_n = 100\,000 \text{ Pa}$  (prema starijoj je konvenciji  $p_n = 101\,325 \text{ Pa}$ , što se dobiva preračunavanjem  $p_n = 760 \text{ mm Hg}$ ), i  $T_n = 273,15 \text{ K}$  ( $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ), molarni volumen idealnog plina je  $22,71 \text{ dm}^3/\text{mol}$ .

Pri nalaženju podataka u literaturi treba paziti na aktualnu konvenciju. Pod normalnim i standardnim stanjem se nailazi na temperature  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , te tlakove  $100 \text{ kPa}$  i  $760 \text{ mm Hg}$ .

## 7.6 Idealni plin i jednadžba stanja idealnog plina

Za idealni plin se jednadžbe ovisnosti veličina stanja ( $p$ ,  $T$ ,  $v_n$ ,  $h$ ,  $s$ ), izvode u kinetičkoj teoriji plinova temeljenoj na modelu **idealnog plina** koji formira skup molekula (atoma) koji imaju:

- nezanemarive mase ( $m_{\text{molekula}} \neq 0$ ) i koji su u stalnom kaotičnom gibanju,
- zanemariv ukupni volumen samih molekula u odnosu na ukupni volumen koji zauzima plin ( $V_{\text{molekula}} = 0$ ),
- zanemarive sile uzajamnih djelovanja ( $F_{\text{molekula}} = 0$ ),
- apsolutno elastične sudare – uzajamne i sa zidovima spremnika u kome se nalazi plin ( $E_{k, \text{molekula}} = \text{konst}$ ).

U kinetičkoj teoriji plinova se koriste postavke fizike i statistike, a jednadžbe izvedene za idealni plin vrijede i za sve realne plinove na temperaturama dovoljno višim od vrelišta tekućine pri aktualnom tlaku. U blizini vrelišta nisu ispunjeni uvjeti (b) i (c) – sa smanjenjem temperature (smanjenjem kinetičkih energija molekula plina) i/ili povećanjem gustoće plina (smanjenjem razmaka molekula plina) kod realnih plinova dolazi do porasta utjecaja van der Waalsovih sila.

Kod idealnog plina, ovisnost  $p$ ,  $T$  i  $v_n$  opisuje **jednadžba stanja idealnog plina**:  $\frac{p \circ v_n}{T} = R$

Prema tome, stanje idealnog plina je određeno s dvije vrijednosti veličina stanja  $\therefore$  broj stupnjeva slobode sustava je 2. Drugim riječima, ako su poznate (izmjerene ili usvojene) dvije vrijednosti veličina stanja (na primjer,  $p$  i  $T$ , koje se lako mjere) može se treća (na primjer,  $v_n$ , koja se ne može direktno izmjeriti) lako izračunati. Uz primjenu odgovarajućih jednadžbi mogu se izračunati i sve ostale vrijednosti veličina stanja ( $u$ ,  $h$ ,  $s$ , ...).

Kako je  $v_n = V/n$ , dobiva se:  $p \circ V = n \circ R \circ T$

Na prvi pogled zbunjuje – za izračunavanje su potrebne tri poznate vrijednosti veličina stanja (kao da je broj stupnjeva slobode sustava 3), a prethodno su spomenute samo dvije. Odgovor je vrlo jednostavan – prethodna jednadžba uključuje i aktualnu količinu ( $V$ ,  $n$ ).

Iz jednadžbe stanja idealnog plina slijedi:

pri konstantnoj količini plina ( $n = \text{const}$ ):	$\frac{p_1 \circ V_1}{T_1} = \frac{p_2 \circ V_2}{T_2} = n \circ R = \text{konstanta}$
--	--

Kod smjesa plinova:

$$\Sigma p_i = p, \quad \Sigma V_i = V, \quad \Sigma n_i = n, \quad p_i \circ V = n_i \circ R \circ T, \quad p \circ V_i = n_i \circ R \circ T, \quad p_i \circ V_i \neq n_i \circ R \circ T$$

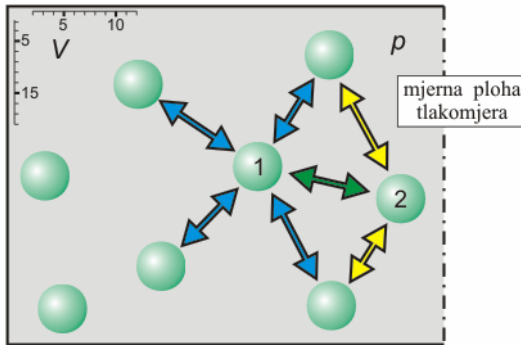
Po definiciji:

- parcijalni tlak** plina ( $p_i$ ) je onaj tlak koji bi plin imao kada bi se sam našao u cjelokupnom raspoloživom volumenu ( $V$ ).
- parcijalni volumen** plina ( $V_i$ ) je onaj volumen koji bi plin zauzimao kada bi se sam našao pod ukupnim tlakom ( $p$ ).

### 7.7 Realni plinovi

Sa smanjenjem temperature (smanjenjem kinetičkih energija molekula plina) i/ili povećanjem gustoće plina (smanjenjem razmaka molekula plina) kod realnih plinova dolazi do porasta utjecaja van der Waalsovih sila, što mora biti uzeto u obzir pri analizi promjena stanja realnih plinova ( $p \cdot V \neq R \cdot T$ ). Temperatura plinova se smanjuje hlađenjem (odvođenjem topline iz fizikalno-kemijskog sustava), a gustoća plina povećava komprimiranjem (obavljanjem rada nad fizikalno-kemijskim sustavom).

Plinovi su najbolje istražena agregacije, međutim, egzaktne uzajamne ovisnosti veličina stanja izvedene su samo za idealne plinove. Odstupanja koja se javljaju kod realnih plinova obuhvaćena su nizom manje ili više točnih izraza, koji su toliko složeniji koliko je veće odstupanje svojstava aktualnog plina od svojstava idealnog plina. Posebno su velika odstupanja u blizini točke kondenzacije, kada se plin naziva parom. Od svih para je u strojarskoj tehnici najveća pažnja posvećena najznačajnijoj – vodenoj pari. Nekada su za izračunavanje svojstava vodene pare korištene formule (veliki broj jednadžbi s vrlo velikim brojem koeficijenata – rezultatom obrade eksperimentalno dobivenih podataka), tablice i dijagrami dok se danas uglavnom koriste računarski programi.



Van derWaalsova jednadžba: 
$$\frac{p_{kor} \cdot V_{n,kor}}{T} = R$$

gdje je:  $p_{kor}$  – korigirana vrijednost pogrešno izmjenog tlaka  $p$ , Pa,  
 $V_{kor}$  – korigirana vrijednost pogrešno izmjenog volumena  $V$ , m<sup>3</sup>,

$$p_{kor} = p + \frac{a \cdot n^2}{V^2} \quad V_{kor} = V - b$$

- tlak je u masi plina veći od tlaka uz mjernu plohu (asimetrične Van der Waalsove sile)
- slobodni je volumen za gibanje molekula plina manji od izmjenog (zbog značajnih volumena molekula)

Plin	$a / \text{bar} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$	$b / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$
helij, He	0,0346	0,0238
vodik, H <sub>2</sub>	0,2452	0,0265
dušik, N <sub>2</sub>	1,370	0,0387
kisik, O <sub>2</sub>	1,382	0,0319
ugljični-dioksid, CO <sub>2</sub>	3,658	0,0429
voda, H <sub>2</sub> O	5,537	0,0305

Na temelju vrijednosti koeficijenata  $a$  i  $b$  mogu se donositi zaključci o veličinama i uzajamnim djelovanjima molekula plinova.

### 7.8 Tekućine i veličine stanja značajne u strojarstvu

Po građi su tekućine negdje na sredini između idealnog nereda idealnog plina i idealnog reda idealne kristalne krutine.

**Primjena tekućina** u strojarstvu:

- proizvodno strojarstvo – sirove/tehnološke/otpadne vode, vodene otopine kemikalija za galvanizaciju, maziva, rashladne tekućine, hidrauličke tekućine, ulja za toplinsku obradu, sredstva za zaštitu od korozije
- termo-energetika – sirove/obrađene/tehnološke/tople/vrele/otpadne vode, maziva, hidrauličke tekućine, tekuća goriva,
- procesna tehnika – sirove/obrađene/tehnološke/otpadne vode, sirovine, poluproizvodi, gotovi proizvodi, maziva, hidrauličke tekućine, rashladne tekućine,
- motori i vozila – sirove/obrađene/tehnološke/otpadne vode, tereti, maziva, hidrauličke tekućine.

Tekućine se neznatno opiru tangencijalnim opterećenjima (u odnosu na površinu) i teku (razlivaju se – požar, eksplozija, povrede, oboljenja, trovanja).

**Značajne veličine stanja** – pri rješavanju različitih problema najčešće se koriste: gustoća ( $\rho$ ), tlak ( $p$ ), temperatura ( $T$ ), ravnotežni tlak pare ( $p_{rav}$ ), napetost površine ( $\gamma$ ).

**Gustoća** ( $\rho = m/V$ , kg/dm<sup>3</sup>) ovisi o prirodi tekućine i temperaturi. Smanjenje gustoće tekućina pri porastu temperature je specifično za svaku tekućinu i ne postoji opća zakonitost (porast gustoće tekuće vode od 0 do 3,96 °C).

U zoni skrutišta/tališta je razlika gustoća tekućine i krutine do 10 % ⇒ sređivanje strukture (formiranje kristalne rešetke) prati gušće slaganje čestica. Zaključak, kao ni prethodni, ne predstavlja opću zakonitost (led pliva na vodi).

Pri porastu tlaka se gustoća tekućine povećava do 3 %, nakon čega je porast neznatan. Slijedi zaključak da je slobodno 3 % volumena tekućine, koji omogućava gušće slaganje čestica.

**Ravnotežni tlak pare** ( $p_{rav}$ ), iznad istorodne tekućine, ovisan je o prirodi tekućine i temperaturi, a praktično ne ovisi niti o prisustvu drugih plinova niti o ukupnom tlaku. Od posebnog je značaja u strojarstvu napon vodene pare.

Čest je slučaj neuspostavljanja ravnotežnog tlaka vodene pare ( $p_{vp} < p_{rav}$ ) uslijed:

- nedovoljne količine vode ili
- prekratkog vremena za uspostavljanje ravnotežnog stanja. (termodinamika/kinetika)

$$p_{vp} = \frac{RV}{100} \cdot p_{rav}$$

gdje je:  $RV$  – relativna vlažnost, %. (određuje se mjerenjem)

**Napetost površine** – rad potreban za povećanje površine tekućine nasuprot djelovanja međumolekulskih privlačnih sila.

### 7.9 Krutine i veličine stanja značajne u strojarstvu

Primjena krutina u strojarstvu:

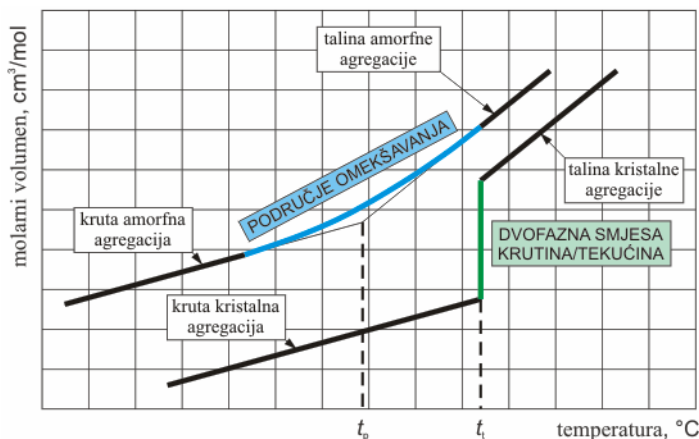
- (a) proizvodno strojarstvo – materijali,
- (b) termo-energetika – materijali, kruta goriva,
- (c) procesna tehnika – materijali, sirovine, poluproizvodi, gotovi proizvodi,
- (d) motori i vozila – materijali, tereti.

Krutine se značajno opiru opterećenjima i deformiraju se – elastično i plastično.

Značajne veličine stanja – pri rješavanju različitih problema najčešće se koriste: naprezanje ( $\sigma$ ), deformacija ( $\epsilon$ ).

Značajne karakteristike krutina su: gustoća ( $\rho$ ), modul elastičnosti ( $E$ ), granica tečenja ( $R_e$ ), vlačna čvrstoća ( $R_m$ ), tvrdoća ( $H$ ), žilavost ( $K$ ), koeficijent toplinske vodljivosti ( $\lambda$ ), specifični električni otpor ( $\rho$ ), obradljivost, korozijska otpornost i cijena.

Značajne veličine stanja i karakteristike materijala se detaljno izučavaju u različitim disciplinama strojarstva.



Krutine se pojavljuju u prirodi kao:



Za razliku od kristalnih krutina, **amorfne krutine** nemaju pravilan prostorni raspored sadržanih čestica i nemaju izraženo talište ( $t_t$ ) – pri grijanju postepeno omekšavaju do potpunog prijelaza u tekućinu ( $t_p$ ). Prema tome, amorfne krutine su slične tekućinama kojima je hlađenjem viskoznost jako povećana. Neke na izgled amorfne krutine su zapravo kristalne s vrlo sitnim kristalima. Na primjer, čestice praha grafita su kristalne građe (jedan gram grafita sadrži oko  $0,5 \cdot 10^{23}$  atoma ugljika), dok su čestice čađe amorfne.

Najčešće sretane amorfne krutine su stakla čija su značajna svojstva: propusnost vidljive svjetlosti, tvrdoća, krhkost i otpornost na koroziju. Različite boje stakala potječu od prisutnih ionskih oksida: zelena od  $Fe_2O_3$  ili  $CuO$ , žuta od  $UO_2$ , plava od  $CoO$  i  $CuO$ , a crvena stakla sadrže sitne čestice  $Au$  i  $Cu$ . Danas se koristi oko 800 različitih vrsta stakala.

Još odavno je poznato da se staklo može izvući u vlakna tanja od ljudske kose uz zadržavanje znatne čvrstoće. Međutim, tek je razvoj lasera i proizvodnje stakla velike čistoće omogućio primjenu optičkih vlakana u komunikacijama.

### 7.10 Idealne kristalne rešetke i građa kristalnih krutina

Čestice (atomi, ioni, molekuli) u kristalnim krutinama (kristalima) pravilno su raspoređene u prostoru. Strukture kristala se mogu izučavati po:

- (a) **kristalnim rešetkama** – kristalografskim sustavima, analizirajući kristale kao cjeline i
- (b) elementarnim **kristalnim ćelijama** – kristalnim jedinkama karakterističnim za izučavane kristale.

Izučavanjem po kristalnim ćelijama stječe se jasnija predodžba o strukturi, te bolji osjećaj za svojstva kristala i uzajamne odnose struktura/svojstva, dok se rezultati mjerenja pri analizi strukture kristala lakše povezuju s kristalnim rešetkama.

	<p>Formiranje prostorne <b>kristalne rešetke</b> se može opisati geometrijski:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Redanjem atoma u pravcu <math>x</math> osi, s razmakom <math>a</math>, formira se linijski pravilni raspored atoma (<math>4 \cdot 10^6</math> Fe atoma / mm).</li> <li>2. Redanjem skupina linijski pravilno raspoređenih atoma u pravcu <math>y</math> osi, s razmakom <math>b</math>, formira se površinski pravilni raspored atoma. (Površina od <math>1 \text{ mm}^2</math> obuhvaća <math>16 \cdot 10^{12}</math> atoma Fe, broj stanovnika Zemlje je oko <math>6 \cdot 10^9</math>.)</li> <li>3. Redanjem skupina površinski pravilno raspoređenih atoma u pravcu <math>z</math> osi s razmakom <math>c</math>, formira se prostorni pravilni raspored atoma – prostorna kristalna rešetka. (Volumen od <math>1 \text{ mm}^3</math> obuhvaća <math>48 \cdot 10^{18}</math> atoma Fe.)</li> </ol> <p>Sjecište dvije <b>kristalografske ravnine</b> (u kojima su pravilno raspoređeni atomi) formira <b>liniju</b> kristalne rešetke (duž koje su pravilno raspoređeni atomi), a sjecište tri ravnine <b>čvor</b> kristalne rešetke u kome se nalazi atom.</p>
--	---

<p>volumno centrirana kubna – BCC (<math>\alpha</math>-Fe, Cr, Mo, W, Ta, V),</p> <div style="text-align: center;"> </div>	<p>gusto pakirana heksagonalna – HCP (Zn, Mg, Cd, Be, Co, Ti, Zr)</p> <div style="text-align: center;"> </div>
<p>plošno centrirana kubna – FCC (<math>\gamma</math>-Fe, Al, Ni, Pb, Cu, Au, Ag),</p> <div style="text-align: center;"> </div>	<div style="text-align: center;"> </div>

## 7.11 Struktura i svojstva ionskih i kovalentnih kristala

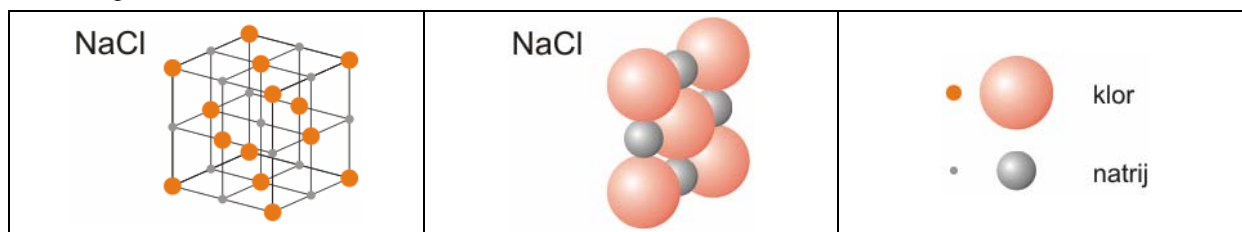
**Kristalne krutine** imaju pravilan raspored sadržanih čestica i imaju izraženo talište. Pravilno raspoređene čestice formiraju kristal čiju stabilnost održavaju ionske, kovalentne, te van der Waalove sile i vodikove veze. Skupina linija koje spajaju težišta čestica naziva se prostornom kristalnom rešetkom, a sjecišta linija – u kojima se nalaze težišta čestica nazivaju se čvorovima kristalne rešetke. Skupina čvorova karakteristična za neku rešetku naziva se jediničnom kristalnom ćelijom.

Za razliku od termina supstancije / tvari / agregacije, termini struktura / građa nisu sinonimi. O strukturi se govori pri analizi idealiziranih agregacija, a o građi pri analizi strukture s greškama realnih agregacija. Tako se, na primjer, analizira struktura idealnih kristalnih rešetki krutina (prostorno centrirana kubna rešetka –  $\alpha$ -željezo, tetraedarska rešetka – dijamant, ...) i građa kristala metalnih materijala (točkasta, linijska, plošna i prostorna odstupanja od idealne kristalne rešetke).

Po vrsti sadržanih čestica (koje osciliraju u čvorovima kristalne rešetke) razlikuju se:



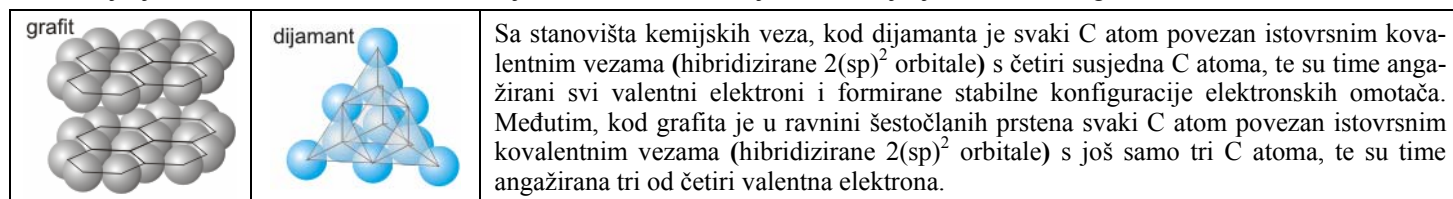
**Ionske kristale** formiraju ioni pozitivni (kationi) i negativni (anioni), čija su uzajamna djelovanja elektrostatičke prirode (ionska veza), na primjer, NaCl (natrij-klorid – kuhinjska so). Po svojoj prirodi ionska veza nije prostorno usmjerena već su električna privlačenja ravnomjerna oko cijelog iona. Svaki ion je stoga opkoljen s ravnomjerno raspoređenim maksimalno mogućim brojem suprotno naelektriziranih iona. Zbog takvog rasporeda i jakog električnog privlačenja krutine s ionskom kristalnom rešetkom imaju velike module elastičnosti i velike čvrstoće, te visoka tališta. Deformabilnost im je mala (krhki su) jer električna privlačenja jako opadaju s porastom rastojanja, a pri deformiranju dolazi i do uzajamnog približavanja suprotno naelektriziranih iona koji se odbijaju. Na primjer, kod kristalne rešetke natrij-klorida, pri pomaku jedne kristalne ravnine u odnosu na drugu (deformacija pod naprezanjem) za jedno međuatomsko rastojanje dolaze istorodni ioni (koji su istoznačno naelektrizirani – pozitivno ili negativno) jedan naspram drugoga i privlačne sile bivaju zamjenjene odbojnim. Zbog malog broja „slobodnih“ elektrona imaju male električne i toplinske vodljivosti. Prisustvo iona ima za posljedicu dobru topljivost u vodi, te dobru elektrolitičku vodljivost vodenih otopina i talina krutina s ionskim kristalnim rešetkama.



## 7.12 Struktura i svojstva molekulskih i metalnih kristala

**Kovalentne kristale** formiraju atomi nemetala, međusobno povezani kovalentnim vezama. Primjeri su C (dijamant), SiO<sub>2</sub> (silicij-dioksid – kvarc). Kovalentna je veza jaka (kao i ionska) ali u velikoj mjeri slabi s porastom rastojanja atoma, te krutine s kovalentnom kristalnom rešetkom imaju velike module elastičnosti, čvrstoće i visoka tališta, te male deformabilnosti. Mali broj slobodnih elektrona ima za posljedicu male električne i toplinske vodljivosti, a zbog odsutnosti iona su u vodi slabo topivi.

Ima i izuzetaka, na primjer, alotropi ugljika – dijamant i grafit, imaju različita svojstva. Oba oblika imaju visoka tališta, ali je dijamant (najtvrdi poznati materijal), za razliku od grafita (kruto mazivo), podjednake čvrstoće u svim pravcima, što predstavlja posljedicu jednakih uzajamnih rastojanja C atoma kod kristalne rešetke dijamanta i različitih uzajamnih rastojanja C atoma kod grafita.

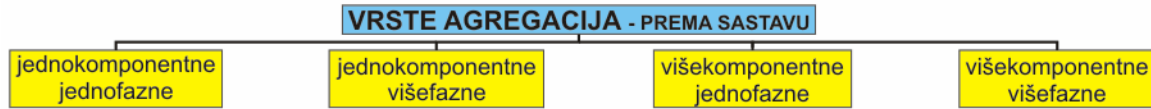


U formiranju stabilne konfiguracije elektronskog omotača udruženi su četvrti valentni elektroni C atoma, koji se kreću od jednog do drugog atoma. Ta mogućnost gibanja je razlog dobre električne vodljivosti grafita, naravno, u ravninama šestočanih prstena. Uzajamno su C atomi različitih ravnina šestočanih prstena povezani van der Waalovim silama. Opisana struktura grafita objašnjava i njegovo korištenje kao maziva – mazivi film je čvrst, što je posljedica jakih kovalentnih veza u ravnini šestočanih prstena, a koeficijent trenja dijelova podmazanih grafitom je mali, što je posljedica slabih van der Waalovih sila između ravnina šestočanih prstena. Pojava različitih svojstava krutina u različitim pravcima se naziva **anizotropijom**, a takvi materijali anizotropnim materijalima.

**Molekulske kristale** formiraju molekule (ili kemijski nevezani atomi, na primjer Ar – argon) povezani van der Waalovim silama i/ili vodikovom vezom [ugljik-dioksid (CO<sub>2</sub>), voda (H<sub>2</sub>O), jod (I<sub>2</sub>), sumpor (S<sub>8</sub>)]. Same molekule spojeva su formirane od kovalentno vezanih atoma. Kod CO<sub>2</sub> dominantan utjecaj imaju dipol-dipol van der Waalove sile, a kod H<sub>2</sub>O vodikove veze. Posljedica relativno slabih van der Waalovih sila su mali moduli elastičnosti i čvrstoće, te niska tališta – glavnina molekulskih kristala ima talište ispod 100 °C. Posljedice relativno malih promjena van der Waalovih sila s rastojanjem (pokretljivost dipola) je velika deformabilnost. Zbog odsustva slobodnih elektrona imaju vrlo niske električne i toplinske vodljivosti – djeluju kao izolatori. Kristalne agregacije s molekulskim kristalnim rešetkama su slabo rastvorne u vodi i dobro rastvorne u organskim rastvaračima.

**Metalne kristale** formiraju atomi i kationi metala koji su otpustili elektrone. Otpušteni elektroni formiraju vodljivu traku. Zbog jakih privlačenja kationa metala i otpuštenih elektrona metali imaju velike modul elastičnosti, čvrstoće i tališta. Velika pokretljivost elektrona u vodljivoj traci, te relativno male promjene intenziteta privlačenja s promjenama rastojanja imaju za posljedicu dobru električnu i toplinsku vodljivost i metala, te njihovu veliku istezljivost.

## 7.13 Mješovite agregacije

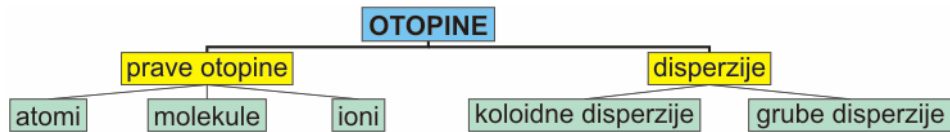


**Komponente** agregacije su uzajamno različite kemijske supstancije ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$ ) koje sadrži aktualna agregacija (zrak), a **faze** su po svojstvima uniformni dijelovi agregacije (zrak, kapi vode u magli). Vrste i količine sadržanih komponenti određuju se kemijskom analizom, a količine i rasporedi sadržanih faza se određuju konstitucijskom analizom.

Višefazne agregacije mogu biti homogene i heterogene. Homogene višefazne agregacije imaju u svakom analiziranom djeliću isti kemijski sastav i građu – prostorno su uniformne. Kod heterogenih agregacija se mogu uočiti pojedine faze, pri čemu razina „uočavanja” nije egzaktno definirana – na primjer, građa polirane površine čelika gledana prostim okom je potpuno različita od građe koja se vidi optičkim mikroskopom. Prema tome, često se aktualna agregacija, ovisno o potrebnoj razini analize, može smatrati ili homogenom ili heterogenom.



**Otopine** su homogene, jednofazne mješovite agregacije, a sadrže dvije ili više komponenti – uzajamno različitih kemijskih supstancija (elemenata i/ili spojeva). Za razliku od kemijskih spojeva, otopine imaju promjenljive sastave i iz njih se mogu izdvojiti komponente fizikalnim postupcima (na primjer, destilacijom). **Smjese** su pak heterogene, višefazne, a u njima nakon miješanja komponente zadržavaju većinu svojstava. Prema prostornoj uniformnosti i vrsti sadržanih komponenata razlikuju se otopine:



Otopine se dijele u mikro homogene i makro homogene pri čemu također nije egzaktno definirana granca. Mikro homogene otopine se nazivaju pravim otopinama (ioni, atomi, molekuli) dok se makro homogene nazivaju disperzijama (kristali i veći djelići). Kod otopine je otopljena tvar otopljena u otapalu, a kod disperzija je dispergirana tvar dispergirana u disperzantu. Pod otapalom, odnosno disperzantom, podrazumijeva se komponenta s maksimalnim sadržajem, dok ostale komponente predstavljaju otopljene tvari, odnosno dispergirane tvari.

Dimenzije atoma (iona) su reda veličina 100 pm, dimenzije koloidno dispergiranih čestica 1 nm ÷ 100 nm (čestice s  $10^3$  ÷  $10^9$  atoma), a dimenzije grubo dispergiranih čestica preko 100 nm (čestice s preko  $10^9$  atoma).

## 7.14 Molarni sastav mješovitih agregacija

Pod **sastavom agregacije** (mješovite) podrazumijeva se pregled količina svih značajnih komponenti agregacije, a pod **sadržajem komponente** količina aktualne komponente.

**Molarni udio**,  $x_i$ , –, ili **molarni postotak**,  $x_i$ , % (neposredne informacije o brojevima atoma koji formiraju aktualnu agregaciju)

$$x_i = \frac{n_i}{n} \quad \sum x_i = 1 \quad x_i = \frac{n_i}{n} \cdot 100 \% \quad \sum x_i = 100 \%$$

gdje je:  $n_i$  – množina i-te komponente, mol,  
 $n$  =  $\sum n_i$  ukupna množina komponenti, mol.

Kada se priprema **otopina krutine u tekućini** za opisivanje sastava se koriste «koncentracije» – lako se mjeri masa krutine (vaga) i volumen tekućine (odmjerne posude). **Koncentracija**,  $\rho_{OS}$ , g/dm<sup>3</sup> (ili g/l) – masa otopljene tvari u određenom volumenu otopine

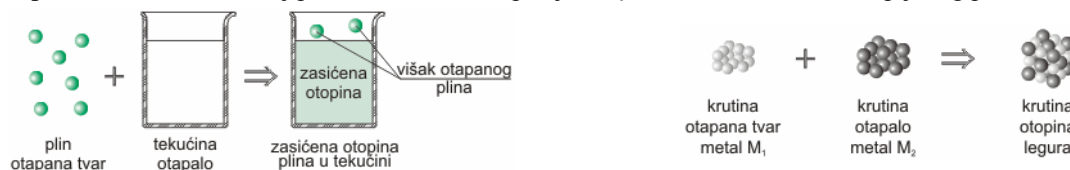


U pripremi **otopina tekućine u tekućini**, za opisivanje sastava se često koriste volumni udjeli ili volumni postotci – volumeni tekućina se lako mjere odmjernim posudama. **Volumni udio**,  $\phi_i$ , –, ili **volumni postotak**,  $\phi_i$ , %

$$\phi_i = \frac{V_i}{V} \quad \sum \phi_i = 1 \quad \phi_i = \frac{V_i}{V} \cdot 100 \% \quad \sum \phi_i = 100 \%$$

gdje je:  $V_i$  – volumen i-te tekućine, dm<sup>3</sup> (ili l),  
 $V$  =  $\sum V_i$  – ukupni volumen otopine, dm<sup>3</sup> (ili l).

U pripremi **otopina plina u tekućini** sadržaj plina u tekućini se opisuje sa:  $\rho_{OT}$ ,  $m_{OT}$ ,  $m_{OT}$  ili  $x_i$  otopljenog plina.



Kod pripreme **otopine krutine u krutini**, sastav se opisuje masenim udjelima i postotcima – lako se mjere mase krutine (vaga). **Maseni udio**,  $w_i$ , –, ili **maseni postotak**,  $w_i$ , %

$$w_i = \frac{m_i}{m} \quad \sum w_i = 1 \quad w_i = \frac{m_i}{m} \cdot 100 \% \quad \sum w_i = 100 \%$$

gdje je:  $m_i$  – masa i-te krutine, kg,  
 $m$  =  $\sum m_i$  – ukupna masa otopine, kg.

### 7.15 Idealne plinovite otopine

Najznačajnije su plinovite otopine: zrak, plinovita goriva (na primjer, zemni plin) i dimni plinovi (produkti izgaranja goriva). Zrak sadrži (ako se to posebno ne napomene, podrazumijeva se suh zrak):  $\phi_{O_2} = 21\%$  i  $\phi_{N_2} = 78\%$   $N_2$ , te  $\phi_{OstalihPlinova} = 1,0\%$  ( $\phi_{Ar} = 0,93\%$ ,  $\phi_{CO_2} = 0,030\%$ ,  $H_2$ , Ne, He, Kr,  $O_3$ , Xe).

Na osnovu definicija parcijalnog tlaka i parcijalnog volumena, te jednadžbe  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ , koja vrijedi za idealni plin, slijedi:

$p_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T$	(plinovi, u količini $n_i$ , pod parcijalnim tlakovima $p_i$ zauzimaju ukupni raspoloživi volumen – $V$ )
$p \cdot V_i = n_i \cdot R \cdot T$	(plinovi, u količini $n_i$ , pod ukupnim tlakovima $p$ zauzimaju parcijalne volumene – $V_i$ )
$p_i \cdot V_i \neq n_i \cdot R \cdot T$	(takvo stanje se ne može uspostaviti – ne može se $n_i$ plina pod $p_i$ naći u $V_i$ )

Iz jednakosti lijevih strana slijedi:  $p_i/p = V_i/V = n_i/n \neq m_i/m$

Prema tome, kod idealnih plinovitih otopina su volumni sadržaji jednaki s molarnim ( $\phi_i = x_i$ ).

Treba zapaziti kako se sadržaji pojedinih plinova u plinovitoj otopini mogu izraziti i parcijalnim tlakovima – ako kisika u zraku ima  $\phi_{O_2} = 21\%$ , pri tlaku zraka  $p = 100,0$  kPa, parcijalni je tlak kisika  $p_{O_2} = 21$  kPa.

Parcijalni tlakovi vodene pare (svi potrebni podaci za vodu i vodenu paru se nalaze u tablicama i dijagramima u priručnicima za inženjere energetike i procesne tehnike):

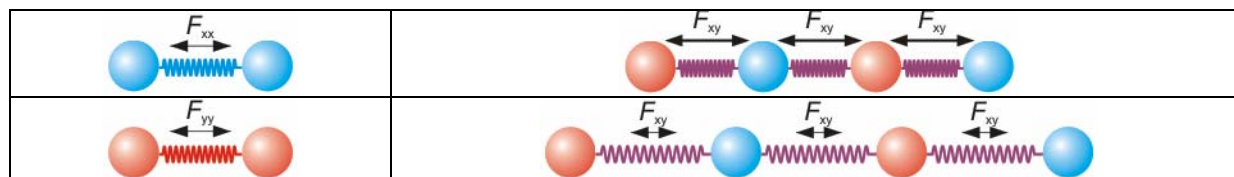
$t, ^\circ C$	$p_{rav}, mbar$	$t, ^\circ C$	$p_{rav}, mbar$	$t, ^\circ C$	$p_{rav}, mbar$	$t, ^\circ C$	$p_{rav}, mbar$	$t, ^\circ C$	$p_{rav}, mbar$	$t, ^\circ C$	$p_{rav}, mbar$	$t, ^\circ C$	$p_{rav}, mbar$
-10	2,87	0	6,10	10	12,28	20	23,38	30	42,43	40	73,76	70	311,6
-9	3,10	1	6,57	11	13,12	21	24,86	31	44,92	41	77,78	75	385,4
-8	3,35	2	7,06	12	14,02	22	26,43	32	47,55	42	81,99	80	473,4
-7	3,62	3	7,58	13	14,97	23	28,09	33	50,30	43	86,39	85	578,1
-6	3,91	4	8,13	14	15,98	24	29,83	34	53,19	44	91,01	90	701,0
-5	4,22	5	8,72	15	17,05	25	31,67	35	56,23	45	95,8	95	845,1
-4	4,55	6	9,35	16	18,18	26	33,61	36	59,41	50	123,3	100	1013,2
-3	4,90	7	10,02	17	19,37	27	35,65	37	62,75	55	157,4	110	1433,2
-2	5,27	8	10,73	18	20,63	28	37,80	38	66,25	60	199,2	120	1985,2
-1	5,68	9	11,48	19	21,97	29	40,05	39	69,92	65	250,0	150	4759,6

Objasniti zašto se zimi lako a ljeti teško zamagle prozori automobila (s unutarnje ili vanjske strane?).

### 7.16 Tekuće i krute otopine

Najznačajnije su **tekuće otopine**: vodene otopine, tekuća goriva (otopine ugljikovodika, na primjer, benzin) i tekuća maziva.

Pri formiranju tekućih otopina – **miješanju tekućina**, dolaze do izražaja uzajamna djelovanja raznorodnih molekula.



Javljaju se tri slučaja – uzajamna djelovanja istorodnih molekula su označena s  $F_{xx}$ ,  $F_{yy}$ , a raznorodnih s  $F_{xy}$ :

- $F_{xy} \sim F_{xx}, F_{yy} \Rightarrow$  volumeni tekućina su aditivni ( $V_{ukupno} = \sum V_i$ ), energetske promjene neznatne ( $\Delta t \sim 0, \Delta u \sim 0$ ). Pri grijanju isparavaju čiste komponente razmijerno  $p_{i,rav}$ .
- $F_{xy} > F_{xx}, F_{yy} \Rightarrow$  dolazi do smanjenja volumena ( $V_{ukupno} < \sum V_i$ ) i grijanja ( $\Delta t > 0, \Delta u > 0$ ), odnosno odavanja topline okolini ( $\Delta t = 0, -Q$ ). Pri određenom sastavu dolazi do zajedničkog isparavanja obje komponente – azeotropne tekuće otopine, što je analogno zajedničkom taljenju eutektičkih krutih otopina.
- $F_{xy} < F_{xx}, F_{yy} \Rightarrow$  dolazi do povećavanja volumena ( $V_{ukupno} > \sum V_i$ ) i hlađenja ( $\Delta t < 0, \Delta u < 0$ ), odnosno preuzimanja topline iz okoline ( $\Delta t = 0, +Q$ ). Pri snižavanju temperature dolazi do daljeg povećavanja  $F_{xx}, F_{yy}$  i pojave praktično potpune nemiješljivosti – razdvajanje faza.

Najznačajnije su **krute otopine**: legure, najčešće korišteni strojarski konstrukcijski materijali. Krute otopine, u pravilu, mogu se formirati samo zajedničkim taljenjem komponenata i hlađenjem taline (izuzetak: H/Pd). Pri tome se javljaju četiri slučaja:

- $F_{xy} \ll F_{xx}, F_{yy} \Rightarrow$  atomi (molekule) komponenti se spontano ne miješaju u talini i ne formira se kruta otopina. Pri hlađenju mehanički promješana taline se komponente razdvajaju i formiraju slojevi komponenti različitih gustoća. (Al – Pb, Al – Cd, Zn – Pb, ne formiraju značajnije legure)
- $F_{xy} < F_{xx}, F_{yy} \Rightarrow$  atomi komponenti se miješaju u talini (tekuća otopina), ali pri hlađenju dolazi do razdvajanja komponenti – formira se heterogena kruta smjesa. Za formiranje taline nije potrebno dostići temperaturu taljenja komponente s najvišim talištem jer se tijekom grijanja komponente s visokim talištima rastvaraju u već formiranoj talini komponenti s nižim talištima. [živa (Hg) rastvara zlato (Au) i pri sobnoj temperaturi, a talište je zlata  $t_{t,Au} = 1064$  °C]
- $F_{xy} \geq F_{xx}, F_{yy} \Rightarrow$  atomi se miješaju i u talini (tekuća otopina) i u krutini (kruta otopina) – pri hlađenju taline se formiraju homogene krute otopine. (korozijski postojani i vatrootporni čelici).
- $F_{xy} \gg F_{xx}, F_{yy} \Rightarrow$  uspostavljaju se kemijske veze atoma – formiraju se kemijski spojevi (intermetalni spojevi) karakterističnih struktura i svojstva.