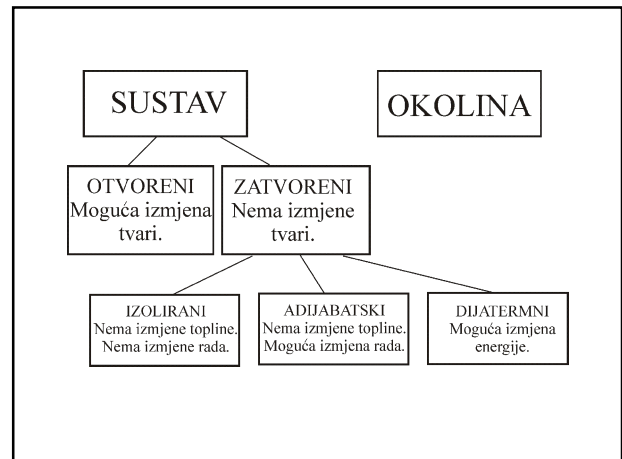


## kemijska termodinamika

termodinamika –  
proučavanje izmjena energije kao što su rad i toplina

kemijska termodinamika –  
proučavanje izmjene energije koje se zbivaju pri kemijskim reakcijama, spontanost kemijskih reakcija i kemijske ravnoteže



## kemijska termodinamika

**Stanje sustava** opisuju fizikalne veličine:

- množina molekula, masa sustava
- volumen
- temperatura
- tlak

**Fizikalne veličine** mogu biti *ekstenzivne* (ovise o broju jedinki u sustavu, npr. masa, volumen) i *intenzivne* (ne ovise o broju jedinki u sustavu, npr. temperatura, gustoća).

**Proces** predstavlja promjenu stanja sustava. Promjena neke fizikalne veličine,  $X$ , jednaka je:

$$\Delta X = X_{\text{konačno}} - X_{\text{početno}} = X_2 - X_1$$

## kemijska termodinamika

**Agregacijsko (agregatno) stanje tvari**

- g - plinovito stanje
- l - tekuće stanje
- s - čvrsto stanje
- cr - kristalno stanje
- sln - otopina
- aq - vodena otopina
- aq,∞ - vodena otopina pri beskonačnom razrijeđenju
- cd - kondenzirano stanje



Anders Celsius (1701 – 1744)

Celsius		
Originalna skala	$t_f(\text{H}_2\text{O}) = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$	$t_b(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ } ^\circ\text{C}$
Od 1948.	Apsolutna nula	Trojna točka vode $t_f(\text{H}_2\text{O}) = 0,01 \text{ } ^\circ\text{C}$ $T_f(\text{H}_2\text{O}) = 273,16 \text{ K}$

Definicija termodinamičke temperature

$$T = \lim_{p \rightarrow 0} (pV / nR)$$

Multi stavak termodinamike

$T_A$	$T_B$	$T_C$
-------	-------	-------

$$\begin{aligned} T_A &= T_B \\ T_B &= T_C \\ \hline T_A &= T_C \end{aligned}$$

**TOPLINA** je energija prenesena s jednog sustava na drugi kada promatrani sustavi nisu u toplinskoj ravnoteži.



Dogovor: sustav se zagrijava  $q > 0$   
sustav se hladi  $q < 0$

$$dq = C dT \quad C - \text{toplinski kapacitet}$$

Funkcija stanja – veličina koja je određena isključivo stanjem sustava, a ne i putem kojim se u to stanje došlo.

Toplina nije funkcija stanja.

$$C - \text{toplinski kapacitet} \quad C = \frac{dq}{dT}$$

u slučaju kada je toplinski kapacitet neovisan o temperaturi  $C = \frac{q}{\Delta T}$

$$C_m = \frac{C}{n}$$

molarni toplinski kapacitet

$$c = \frac{C}{m}$$

specifični toplinski kapacitet

## RAD

Dogovor: - sustav vrši rad  $w < 0$   
- nad sustavom se vrši rad  $w > 0$

Volumni rad

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -p \Delta V \quad p = \text{konst.}$$

$$\begin{aligned} w &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV \\ &= -p \int_{V_1}^{V_2} dV \\ &= -p(V_2 - V_1) \\ &= -p \Delta V. \end{aligned}$$

Rad nije funkcija stanja.

## RAD

izotermni reverzibilni proces

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

### Prvi glavni stavak termodinamike

#### UNUTARNJA ENERGIJA, $U$

-svojstvo (funkcija) stanja

-unutarnja energija izoliranog sustava je stalna

$$\Delta U = U_2 - U_1 = q + w$$

- u slučaju kada nema drugog rada osim volumnog, toplina prenesena pri stalnom volumenu ( $w = 0$ ) jednaka je promjeni unutarnje energije

$$\Delta U = q_V (V = \text{konst})$$

#### Entalpija, $H$

$$H = U + pV$$

- svojstvo (funkcija) stanja

$$dH = dq_p = C_p dT$$

$$dU = dq_V = C_V dT$$

## Kemijske reakcije



### Stehiometrijski koeficijent

$$v_i = \frac{\Delta N_i}{\Delta N_r} = \frac{\Delta n_i}{\Delta n_r}$$

### Doseg (napredak) reakcije

$$\xi = n_r = \frac{N_r}{L} \quad \begin{array}{l} \text{brojnost pretvorbi } r \\ \text{Avogadrova konstanta } (L \approx 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \end{array}$$

## Reakcijske veličine

Reakcijska veličina  $\Delta_r X$  je parcijalna derivacija veličine  $X$  po dosegu reakcije

$$\Delta_r X = \frac{\partial X}{\partial \xi}$$

$$\Delta_r H = \frac{\partial H}{\partial \xi} \quad \begin{array}{l} \text{Kako se reakcijska entalpija obično ne} \\ \text{mijenja tijekom reakcije vrijedi:} \end{array} \quad \Delta_r H = \frac{\Delta H}{\Delta \xi}$$

$$\Delta_r U = \frac{\partial U}{\partial \xi} \quad \Delta_r U = \frac{\Delta U}{\Delta \xi}$$

Naziv	engleski	Proces	Simboli za gradijent
fazni prijelaz iz faze $\alpha$ u $\beta$	<i>transition</i>	$X(\alpha) \rightarrow X(\beta)$	$\Delta_\alpha^\beta$ $\Delta_{\alpha\beta}$
isparavanje	<i>vaporization</i>	$X(l) \rightarrow X(g)$	$\Delta_l^g$ $\Delta_{\text{vap}}$
kondenzacija	<i>condensation</i>	$X(g) \rightarrow X(l)$	$\Delta_g^l$
sublimacija	<i>sublimation</i>	$X(s) \rightarrow X(g)$	$\Delta_s^g$ $\Delta_{\text{sub}}$
taljenje	<i>fusion</i>	$X(s) \rightarrow X(l)$	$\Delta_s^l$ $\Delta_{\text{fus}}$
očvršćivanje	<i>freezing</i>	$X(l) \rightarrow X(s)$	$\Delta_l^s$

## Kalorimetrija

- mjerenje topline izmijenjene u nekom fizikalnom ili kemijskom procesu

$$dH = q_p = -C_p dT$$

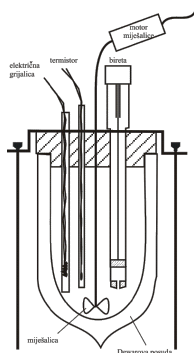
ako je promjena temperature mala, toplinski kapacitet se može smatrati stalnim, pa vrijedi:

$$\Delta H = q_p = -C_p \Delta T$$

$$dU = q_V = -C_V dT$$

$$\Delta U = q_V = -C_V \Delta T$$

## Reakcijski kalorimetar

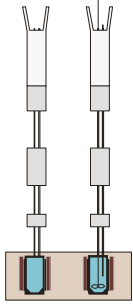


$$\Delta H = q_p = -C \Delta T$$

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



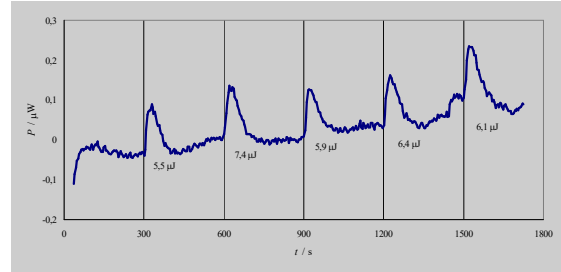
## Reakcijska ćelija



- Dvije ćelije: mjerna i referentna
- Ćelije između dva držača
- Umetnuto u zajednički izotermalni blok
- Poluvodički termočlanci nalaze se između držača i izotermalnog bloka
- Izotermalni blok obložen pasivnim slojem
- Stabilna vodena kupelj ( $\pm 0,0005\text{ }^\circ\text{C}$ )

Pokus: Re - voda u Re - vodu

Broj dodataka: 5  
 Volumen svakog dodatka: 10  $\mu\text{l}$   
 Razmak između dodataka: 300 s

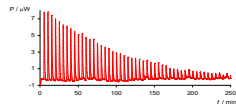


Uzorak:



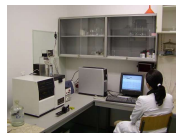
Na<sup>+</sup>PSS<sup>-</sup>

$M_w = 70\ 000\ \text{g mol}^{-1}$



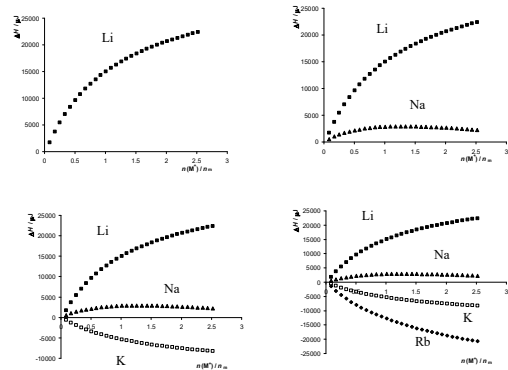
Mikrokolorimetrijska titracija vodene otopine Na<sup>+</sup>PSS<sup>-</sup> s vodenom otopinom CsNO<sub>3</sub>

Metoda:  
 Izotermalna titracijska mikrokolorimetrija

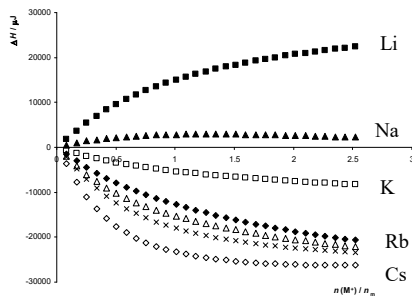


Isothermal titration calorimeter CSC 4200

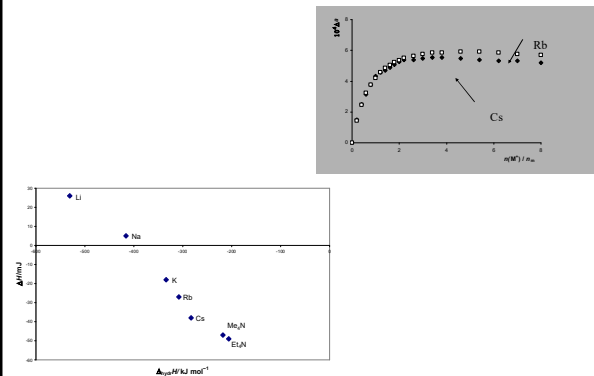
Mikrokolorimetrijske titracije vodene otopine Na<sup>+</sup>PSS<sup>-</sup> s vodenim otopinama različitih soli



Mikrokolorimetrijske titracije vodene otopine Na<sup>+</sup>PSS<sup>-</sup> s vodenim otopinama različitih soli



obrada



**Kombustijski kalorimetar**

$$\Delta U = q_V = -C\Delta T$$

$$V = \text{konst.}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + RT\Delta n_g$$

**Temperaturna ovisnost reakcijske entalpije i unutarnje energije**

$$\Delta_r H(T_2) - \Delta_r H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p \, dT \quad \Delta_r C_p = \sum_i \nu_i C_{p,i}$$

$$\Delta_r U(T_2) - \Delta_r U(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_V \, dT \quad \Delta_r C_V = \sum_i \nu_i C_{V,i}$$

**Standardna stanja**

$$\Delta_r H^\circ$$

$$\Delta_r U^\circ$$

- plinovi: idealni plin,  $p^\circ = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$
- krutine, tekućine: čista tvar,  $p^\circ = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$
- smjese i otopine: nema interakcija,  $p^\circ = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$

**Kemijski procesi**

$$2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}); \quad \Delta_r H^\circ = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta \xi_1} = -571,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}); \quad \Delta_r \xi_2 = 2\Delta_r \xi_1$$

$$\Delta_r H^\circ = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta \xi_2} = \frac{\Delta_r H^\circ}{2} = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta_r H^\circ = -\Delta_r H^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{2} = 285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

**Fizikalne promjene**

$$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$$

$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ = \Delta_1^\xi H^\circ = 40,66 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

$$\Delta_g^1 H^\circ = -\Delta_{\text{vap}} H^\circ = -40,66 \text{ kJ mol}^{-1}$$

**Odnos reakcijskih entalpija i unutrašnjih energija**

$$H = U + pV$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r(pV)$$

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r(nRT)$$

$$\Delta_r H = \Delta_r U + RT \sum \nu_i(\text{g})$$

## Temperatura

Iskustvo – toplo / hladno

Kako mjeriti temperaturu?

Iskustvena temperatura, temperaturne ljestvice:

Réne Antoine Ferchault de Réamur (1683-1757)

Ole Christensen Römer (1644-1710)

Daniel Gabriel Fahrenheit (1686-1736)

Anders Celsius (1701-1744)

William Thomson, Lord Kelvin (1824-1907)

William John Macquorn Rankine (1820-1872)