

Prvi stavak termodinamike

Unutrašnja energija, U

Unutrašnja energija izoliranog sustava (nema izmjene tvari i energije) je stalna.

Unutrašnja energija neizoliranog sustava može se promijeniti izmjenom rada ili izmjenom topline s okolinom.

$$\Delta U = q + w$$

$\Delta U = U_2 - U_1$ -promjena unutrašnje energije

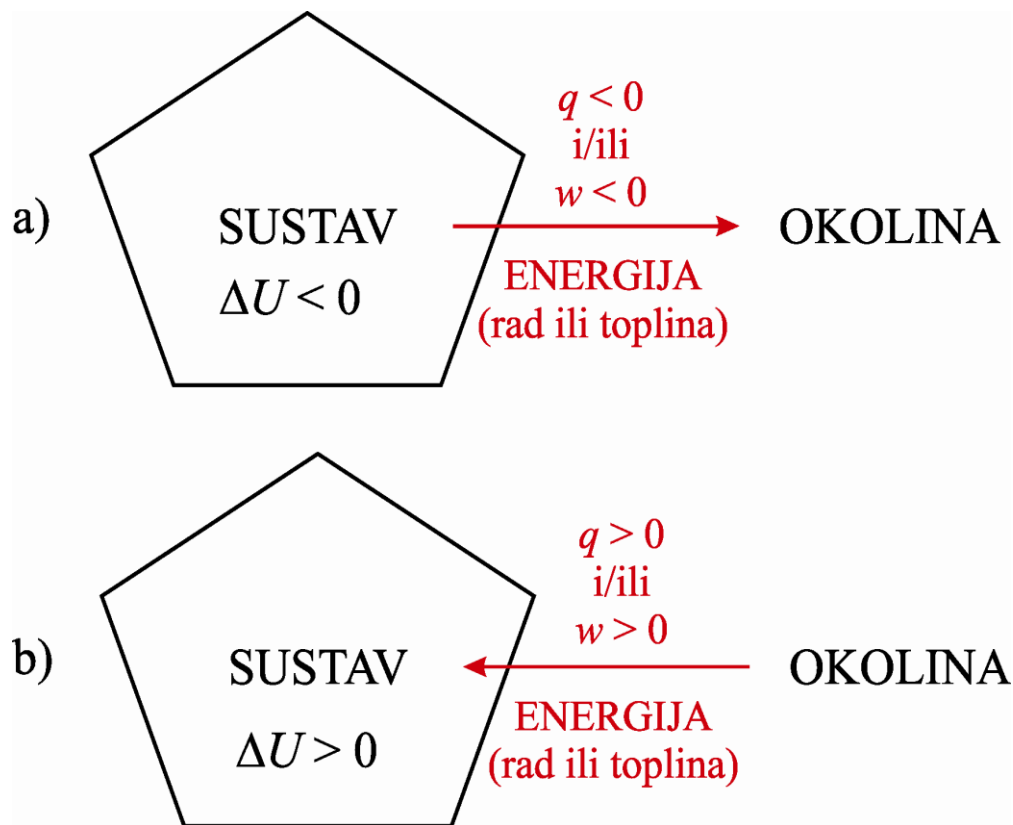
q –izmijenjena toplina

w –izmijenjeni rad

Predznak q i w

ΔU se smanjuje – predznak negativan (ekspanzija, ΔT sustava < 0)

ΔU se povećava – predznak pozitivan (kompresija, ΔT sustava > 0)



Fizikalne promjene

Kako odrediti promjenu unutrašnje energije?

$$V_{\text{sustav}} = \text{konst.}$$

U kakvoj su vezi ΔU i izmijenjena toplina?

1. stavak termodinamike

$$\Delta U = q + w$$

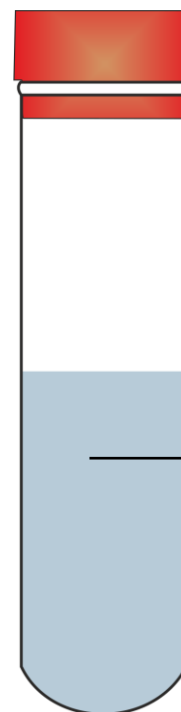
$$\Delta U = q_V, w = 0 \quad (\text{samo volumni rad ; } \Delta V=0)$$

$$dU = dq_V = C_V dT \quad (\text{diferencijalni oblik})$$

C_V -toplinski kapacitet sustava pri $V = \text{konst.}$

$$T_{\text{okoline}} = \text{konst.}$$

(okolina bitno veća od sustava ili termostat)



$$V_{\text{sustav}} = \text{konst.}$$

$\text{H}_2\text{O}(1)$

početak

$$T_{\text{sustava}} < T_{\text{okoline}}$$

kraj

$$T_{\text{sustava}} = T_{\text{okoline}}$$

Kako odrediti promjenu unutrašnje energije?

$$p_{\text{sustav}} = p_{\text{ex}} = \text{konst.}$$

U kakvoj su vezi ΔU i izmijenjena toplina?

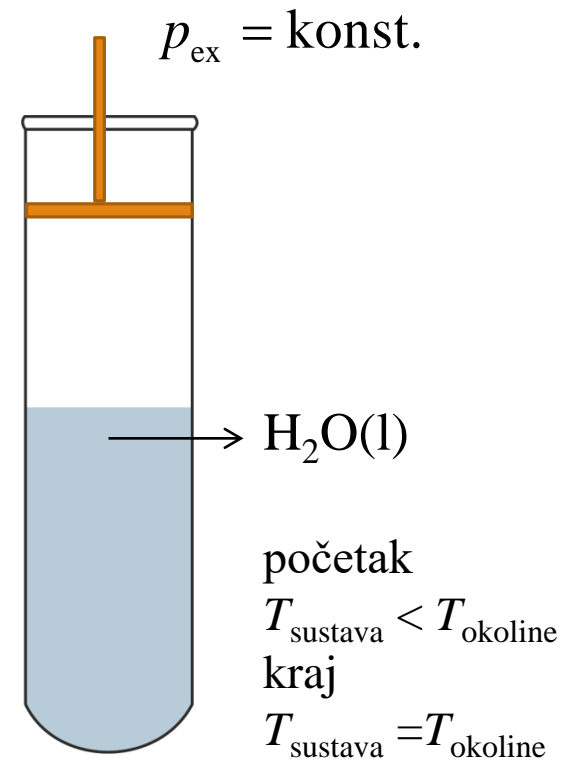
$$\Delta U = q + w$$

$$q_p = \Delta U - w$$

$$w = p_{\text{ex}} \cdot \Delta V; \Delta V \approx 0; \quad w \approx 0$$

Sustav čine tekućine (i/ili krutine)

$T_{\text{okoline}} = \text{konst.}$
(okolina bitno veća od sustava
ili termostat)



Kako odrediti promjenu unutrašnje energije?

$$p_{\text{ex}} = \text{konst.}$$

U kakvoj su vezi ΔU i izmijenjena toplina?

$$\Delta U = q + w$$

$$q_p = \Delta U - w$$

$$w = -p_{\text{ex}} \cdot \Delta V; \Delta V \neq 0; w \neq 0$$

U sustavu plin!!!

$$p_{\text{ex}} = p_g \quad (\text{na kraju i na početku})$$

$$p_g \Delta V_g = n_g R \Delta T_g$$

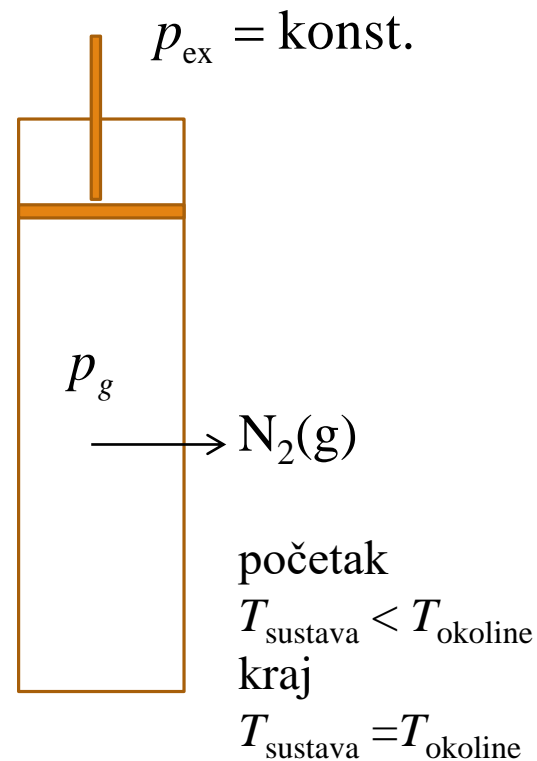
$$w = -n_g R \Delta T_g$$

$$q_p = \Delta U + n_g R \Delta T_g$$

$\Delta V_{\text{sustava}} \approx \Delta V_{\text{plin}} =$
(promjene volumena
spremnika zanemarive)

$$T_{\text{okoline}} = \text{konst.}$$

(okolina bitno veća od sustava
ili termostat)



Za idealni plin vrijedi:

$$dU = dq_V = C_V dT$$

$$(\Delta U = q_V = C_V \Delta T); \quad C_V = \textit{konst.}$$

$$q_p = C_V dT + nRdT$$

$$(q_p = C_V \Delta T + nR \Delta T); \quad C_V = \textit{konst.}$$

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

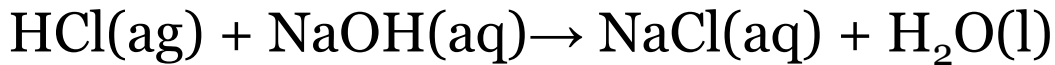
Kemijske promjene

*Kemijske reakcije u kojima
sudjeluju tekućine i krutine*

Kako odrediti promjenu unutrašnje energije?

$$V_{\text{sustav}} = \text{konst.}$$

U kakvoj su vezi ΔU i izmijenjena toplina?



$$T_{\text{okoline}} = \text{konst.}$$

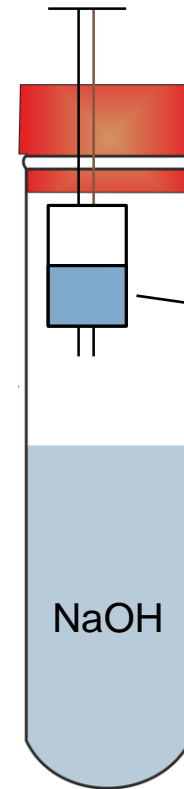
(okolina bitno veća od sustava ili termostat)

1. stavak termodinamike

$$\Delta U = q + w$$

$$\Delta U = q_V, w = 0$$

$$dU = dq_V$$



$V = \text{konst.}$

početak

$$T_{\text{sustava}} = T_{\text{okoline}}$$

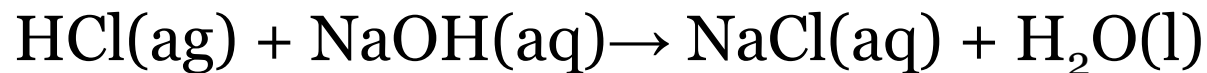
kraj

$$T_{\text{sustava}} = T_{\text{okoline}}$$

Napomena iako je početna temperatura sustava jednaka konačnoj, $\Delta U \neq 0$ i $q_V \neq 0$. Promijenile su se kem vrste u sustavu!

Kako odrediti promjenu unutrašnje energije?
U kakvoj su vezi ΔU i izmijenjena toplina?

$$p_{\text{sustav}} = p_{\text{ex}} = \text{konst.}$$



$$\Delta U = q + w$$

$$w = -p_{\text{ex}} \cdot \Delta V; \Delta V \approx 0 \text{ (samo volumni rad; } \Delta V \approx 0)$$

$$w \approx 0$$

Reaktanti tekućine i krutine

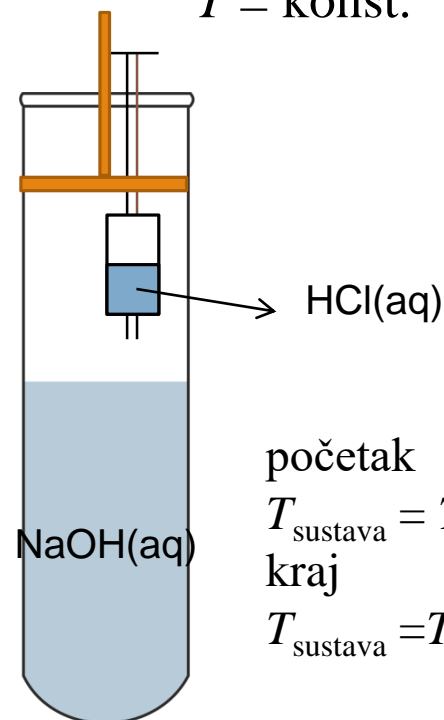
$$\Delta U \approx q_p;$$

$$q_p \approx q_V$$

Napomena: Iako je početna temperatura sustava jednaka konačnoj, $\Delta U \neq 0$ i $q_V \neq 0$. Promijenile su se kem. vrste u sustavu!

$$p_{\text{ex}} = \text{konst.}$$

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



*Kemijske reakcije u kojima
sudjeluju plinovi*

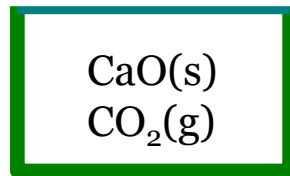
Kako odrediti promjenu unutrašnje energije?

$$V_{\text{sustav}} = \text{konst.}$$

U kakvoj su vezi ΔU i izmijenjena toplina?



$$T = \text{konst.} = 800 \text{ K}$$



početak

$$T_{\text{sustava}} = T_{\text{okoline}}$$

kraj

$$T_{\text{sustava}} = T_{\text{okoline}}$$

$$\Delta U = q + w$$

$$\Delta U = q_V, w = 0 \quad (\text{samo volumni rad, sustav zatvoren i stalnog volumena; } \Delta V=0)$$

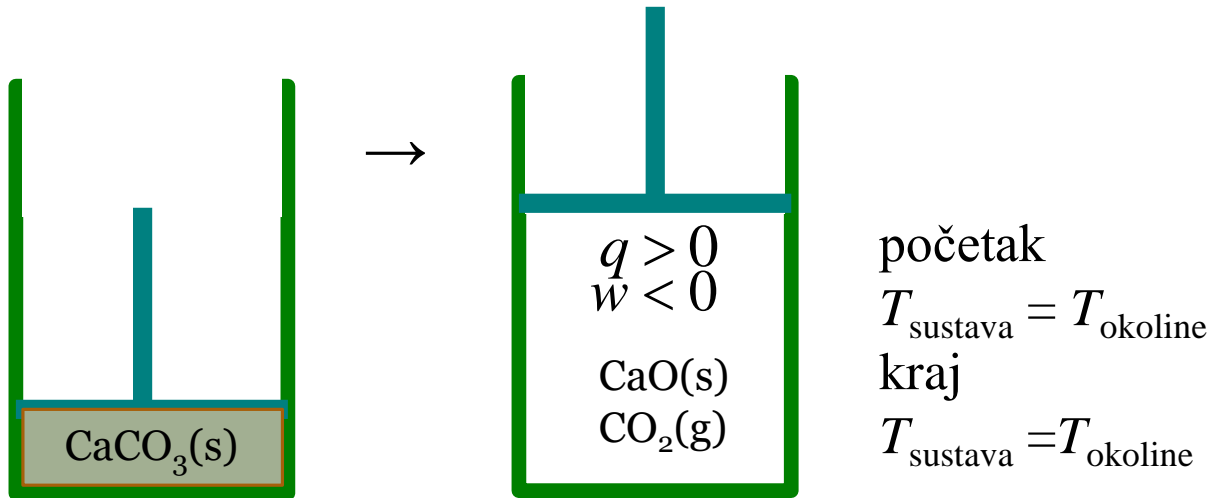
$$q_V > 0$$

Kako odrediti promjenu unutrašnje energije? $p_{\text{sustav}} = p_{\text{ex}} = \text{konst.}$

U kakvoj su vezi ΔU i izmijenjena toplina?



$$T = \text{konst.} = 800 \text{ K}$$

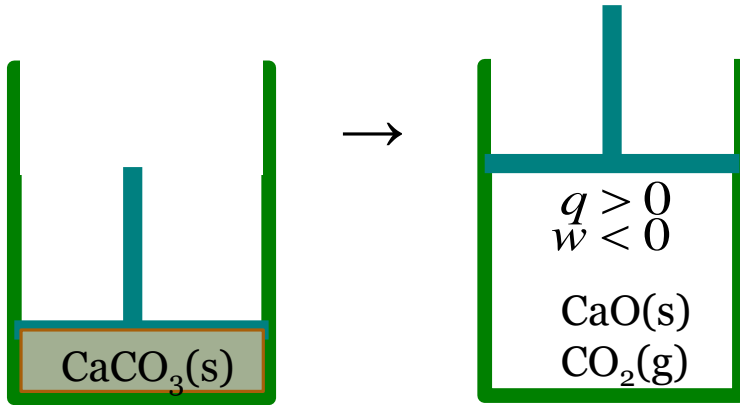


$$\Delta U = q + w$$

$$\Delta U \neq q, w \neq 0$$

$$p_{\text{sustav}} = p_{\text{ex}} = \text{konst.}$$

$T = \text{konst.} = 800 \text{ K}$



$$\begin{aligned} q &> 0 \\ w &< 0 \end{aligned}$$

početak

$$T_{\text{sustava}} = T_{\text{okoline}}$$

kraj

$$T_{\text{sustava}} = T_{\text{okoline}}$$

$$q_p = \Delta U_p - p_{\text{ex}} \Delta V; \Delta V \approx V_{\text{CO}_2}$$

(Promjena volumena uslijed raspada CaCO_3 je zanemariva u odnosu na volumen razvijenog CO_2)

$$p_{\text{ex}} \Delta V = p_{\text{CO}_2} V_{\text{CO}_2}; p_{\text{CO}_2} = p_{\text{ex}}$$

$$p_{\text{CO}_2} V_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2} RT$$

$$q_p = \Delta U_p - n_{\text{CO}_2} RT$$

Entalpija, H

$$H = U + pV$$

-svojstvo (funkcija) stanja

Promjena entalpije jednaka je toplini izmijenjenoj pri stalnom tlaku- većina kem reakcija i fizikalnih promjena zbiva se pri stalnom tlaku i praćena je izmjenom topline! (Entalpija je važna termodinamićka velićina)

$$H = U + pV$$

$$H_m = U_m + pV_m$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \quad \Rightarrow \quad \Delta H_p = \Delta U_p + p\Delta V (p = konst)$$

$$dH = dU + d(pV) \quad \Rightarrow \quad dH_p = dU_p + pdV (p = konst)$$

Krutine i tekućine

$$dH_p = dq_p \approx dq_v$$

$$dq_v = C_V dT = dU_v$$

$$dU_v \approx dU_p$$

$$dH \approx dU \rightarrow \Delta H \approx \Delta U$$

(indeksi koji označavaju konstantne varijable se obično ne pišu, promjene volumena krutina i tekućina su zanemarive, stoga su i razlike ΔU_v i ΔU_p malene).

Idelani plinovi

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

$$\Delta(pV) = nR\Delta T - \text{fizikalne promjene}$$

$$\Delta(pV) = \Delta nRT - \text{nastanak plina pri } T = \text{konst. (kem.promjene)}$$

$$dU = C_V dT \text{ (uvijek za idealni plin neovisno o činjenici je li volumen konstantan)}$$

$$\Delta U = C_V \Delta T; C_V = \textit{konst.}$$

Za idealni plin vrijedi:

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R \text{ (razlika toplinskih kapaciteta id. plina pri } p=\text{konst. i } V=\text{konst.}$$

$$dH = dq_p = C_V dT + nRdT \text{ (mijenja se temperatura plina)}$$

1. 1 mol argona početnog volumena 22,4 L ekspankira izotermno pri 0 °C do volumena 44,8 L: a) reverzibilno
b) pri konstantnom tlaku jednakom konačnom tlaku plina
c) u vakuum.

Izračunajte q , w , ΔU , ΔH za sva tri slučaja.

a) reverzibilno

$$dU = C_V dT; T = \text{konst.} \rightarrow \Delta U = 0$$

$$\Delta U = q + w = 0$$

$$q = -w$$

$$dw = -p_{\text{ex}} dV; p_{\text{ex}} = p \text{ (rev. ekspanzija)}$$

$$dw = -pdV$$

$$\int dw = \int_{V_1}^{V_2} -pdV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$w = -nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = -1 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 273,15 \text{ K} \cdot \ln \left(\frac{44,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} \right) = -1574 \text{ J}$$

$$q = -w = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = 1574 \text{ J}$$

Napomena: $\Delta U = 0$ za izotermni proces u kojem sudjeluje idealni plin. Ekspanzijom plin obavlja rad (smanjuje U). Da bi U ostala konstantna plin mora primiti energiju u obliku topline.

b) ireverzibilno

$$dU = C_V dT; T = \text{konst.} \rightarrow \Delta U = 0$$

$$\Delta U = q + w = 0$$

$$q = -w$$

$$dw = -p_{\text{ex}} dV; p_{\text{ex}} = \text{konst.}$$

$$\int dw = \int_{V_1}^{V_2} -p_{\text{ex}} dV = -p_{\text{ex}} \int_{V_1}^{V_2} dV = -p_{\text{ex}} (V_2 - V_1)$$

Konačan tlak plina jednak vanjskom tlaku (ekspanzija do postizanja mehaničke ravnoteže)

$$n = \frac{p_f V_f}{RT} = \frac{p_i V_i}{RT} \Rightarrow p_f = p_i \frac{V_i}{V_f} = p_i \frac{V_i}{2V_i} = \frac{p_i}{2} = \frac{nRT}{2V_i} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 273,15 \text{ K}}{2 \cdot 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 5,075 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$w = -5,075 \cdot 10^4 \text{ Pa} \cdot (44,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 - 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3) = -1136 \text{ J}$$

$$q = -w = 1136 \text{ J}$$

c) u vakuum

$$dU = C_V dT; T = \text{konst.} \rightarrow \Delta U = 0$$

$$\Delta U = q + w = 0$$

$$q = -w$$

$w = 0$; sustav ne savladava silu prilikom ekspanzije.

$$q = 0$$

2. Deset mola idealnog plina pri 0 °C izotermno i reverzibilno ekspanrira s 1 m³ na 2 m³. Izračunajte izvršeni rad, izmijenjenu toplinu i priraste termodinamičkih funkcija ΔU , ΔH .

$$dU = C_V dT; T = \text{konst.} \rightarrow \Delta U = 0$$

$$\Delta U = q + w = 0$$

$$q = -w$$

$$dw = -p_{\text{ex}} dV; p_{\text{ex}} = p \text{ (rev. ekspanzija)}$$

$$dw = -pdV$$

$$\int dw = \int_{V_1}^{V_2} -pdV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$w = -nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -10 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 273,15 \text{ K} \cdot \ln\left(\frac{2 \text{ m}^3}{1 \text{ m}^3}\right) = -15,74 \text{ kJ}$$

$$q = -w = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 15,74 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + \Delta(nRT) = \Delta U + nR\Delta T = 0$$

3. Temperatura kisika ($n = 3 \text{ mol}$), pri konstantnom tlaku od $3,25 \text{ atm}$, poraste grijanjem od 260 K na 285 K . Molarni toplinski kapacitet kisika pri konstantnom tlaku iznosi $C_{p,m} = 29,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Izračunajte q , w , ΔU i ΔH za taj proces uz pretpostavku da se kisik ponaša kao idealan plin.

$$\Delta H = q_p = nC_{p,m}\Delta T = 3 \text{ mol} \cdot 29,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (285 \text{ K} - 260 \text{ K})$$

$$\Delta H = 2205 \text{ J}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta(nRT) = \Delta U + nR\Delta T$$

$$\Delta U = \Delta H - nR\Delta T = 2205 \text{ J} - 3 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (285 \text{ K} - 260 \text{ K})$$

$$\Delta U = 1581 \text{ J}$$

$$\Delta U = q + w; \quad q = q_p = \Delta H$$

$$w = \Delta U - \Delta H = -624 \text{ J}$$

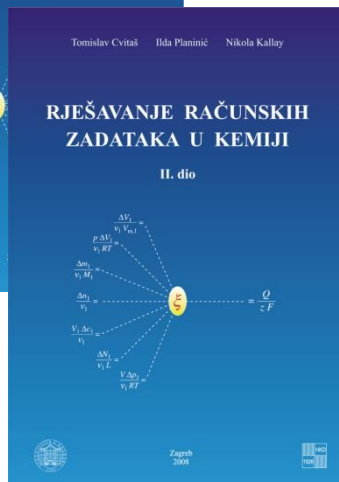
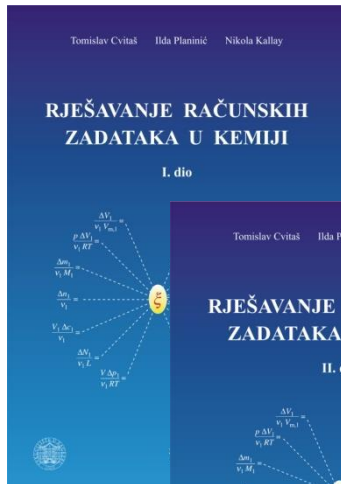
ΔH nije jednaka q , ako p nije konstantno.

Stehiometrija kemijskih reakcija

Reakcijske veličine

Hessov zakon

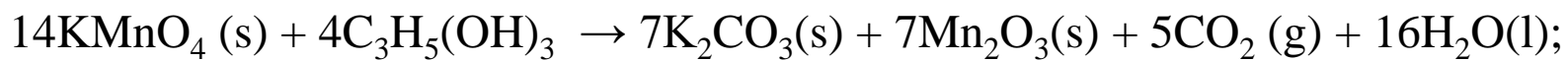
(nadopuna ovog dijela sljedeći tjedan)



Kemijske reakcije



Stehiometrijski koeficijent



$$\Delta_{\text{r}}H = -7188 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\frac{\Delta H}{n_i(\text{KMnO}_4)} \neq \frac{\Delta H}{n_i(\text{glycerol})} \neq \frac{\Delta H}{n_f(\text{K}_2\text{CO}_3)} \neq \frac{\Delta H}{n_f(\text{CO}_2)} \neq \frac{\Delta H}{n_f(\text{H}_2\text{O})}$$

$$\Delta_{\text{r}}H = \frac{\Delta H}{\Delta \xi} \quad \Delta \xi = \frac{\Delta n_{\text{B}}}{\nu_{\text{B}}} = \frac{n_f(\text{B}) - n_i(\text{B})}{\nu_{\text{B}}}$$

Doseg (napredak) reakcije

$$\xi = n_r = \frac{N_r}{L}$$

brojnost (množina) pretvodbi r

Avogadrova konstanta ($L \approx 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

$$\Delta \xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i}$$

Primjer:



Izračunajte doseg reakcije ako se prije početka reakcije u reakcijskoj posudi nalazilo 1,6 g metana i 9,6 g kisika.

Primjer:



Izračunajte doseg reakcije ako se prije početka reakcije u reakcijskoj posudi nalazilo 1,6 g metana i 9,6 g kisika.

Reakcijske veličine

$$\Delta_r \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\Delta}{\Delta \xi}$$

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

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

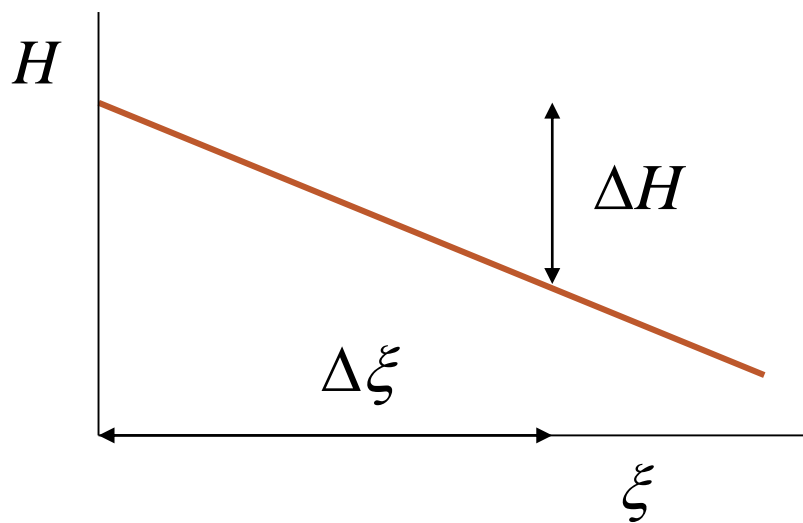
$$\Delta_r H = \frac{\partial H}{\partial \xi}$$

$$\Delta_r H = \frac{\Delta H}{\Delta \xi}$$

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

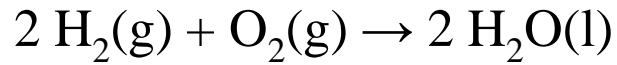
$$\Delta_r U = \frac{\Delta U}{\Delta \xi}$$

Reakcijska entalpija

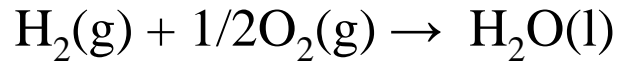


Reakcijska entalpija:

$$\Delta_{\text{r}}H = \frac{\Delta H}{\Delta\xi}$$

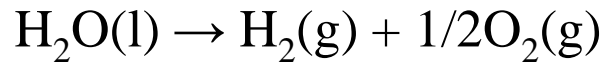


$$\Delta_1 H^\circ = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta \xi_1} = -571,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta \xi_2 = 2\Delta \xi_1$$

$$\Delta_2 H^\circ = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta \xi_2} = \frac{\Delta_1 H^\circ}{2} = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$



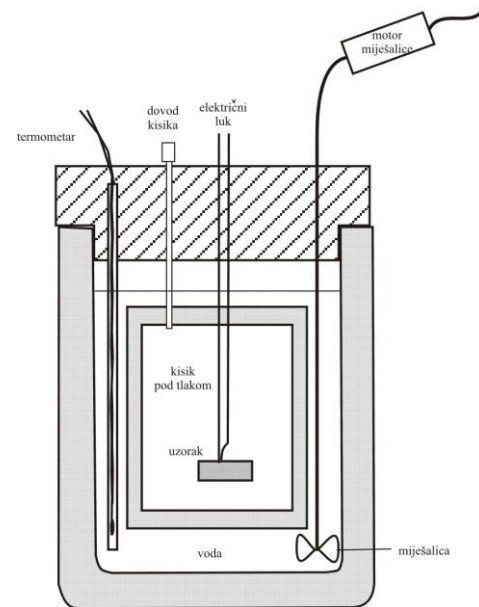
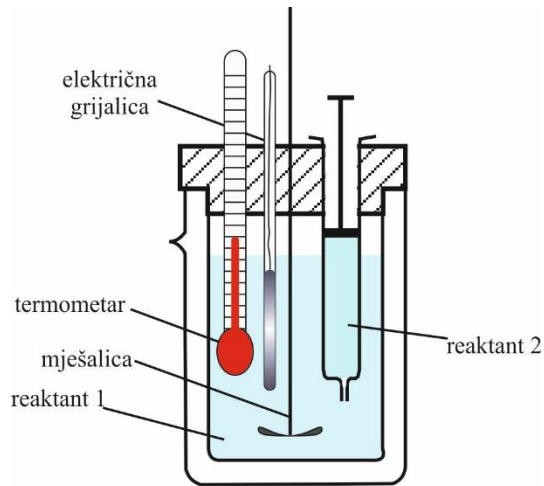
$$\Delta_3 H^\circ = -\Delta_2 H^\circ = -\frac{\Delta_1 H^\circ}{2} = 285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Kalorimetrija

- mjerenje toplote izmijenjene u nekom fizikalnom ili kemijskom procesu
- direktno određivanje promjene entalpije ili promjene unutrašnje energije

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

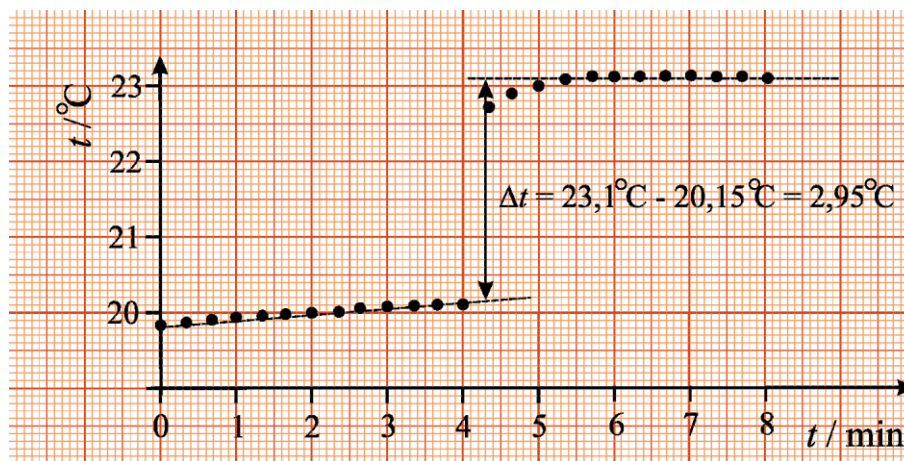
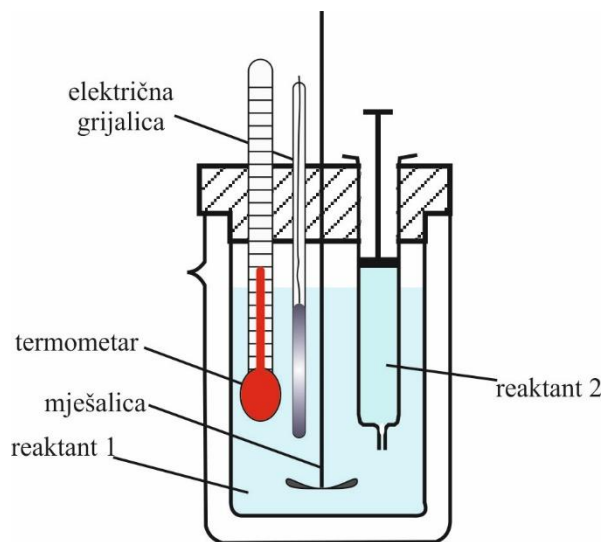
$$\Delta U = q_V = -C_V \Delta T$$



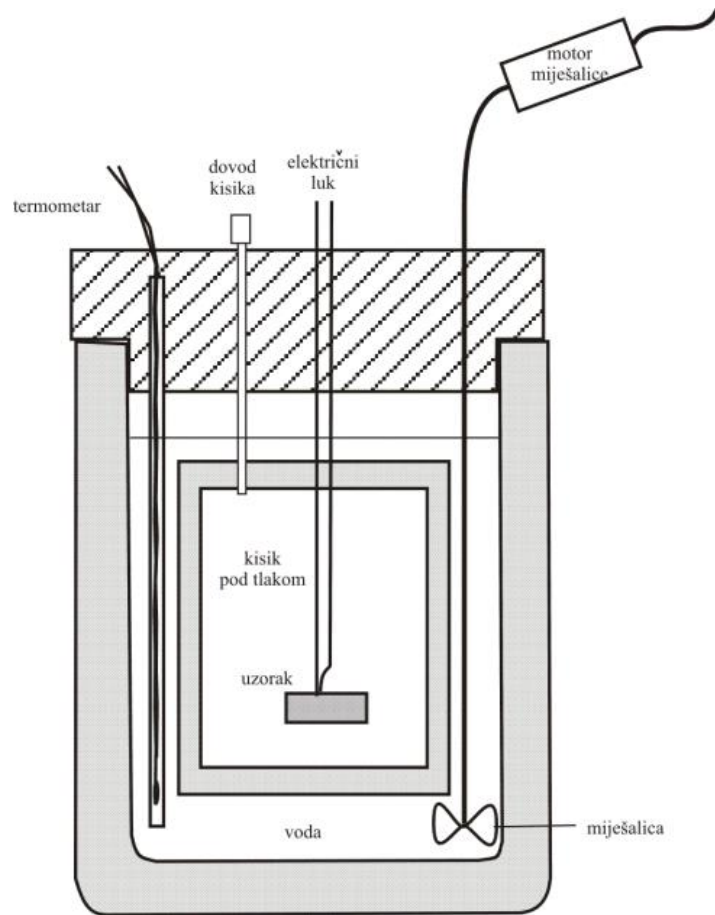
Reakcijski kalorimetar

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

$$p, T = konst.$$



Kombustijski kalorimetar - kalorimetrijska bomba



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

$$V, T = konst.$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + \Delta(pV) = \\ &= \Delta U + RT \sum_i n_i(g) \end{aligned}$$

1. U posudi s adijabatskim stjenkama nalazi se 2 kg leda temperature $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, zajedno s grijalicom snage 1 kW. Koliko vremena mora biti uključena grijalica da se rastali 75% leda? ($\Delta_{\text{fus}}H(\text{H}_2\text{O}) = 6,008\text{ kJ mol}^{-1}$, $C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 37,15\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$).

2. Entalpija reakcije $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$ određena je u reakcijskom kalorimetru. U kalorimetrijskoj posudi nalazilo se 20 ml otopine NH_3 koncentracije $0,1\text{ mol dm}^{-3}$. Dodatkom 5 ml otopine HCl koncentracije $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ temperatura u kalorimetru povisila se za $1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Prilikom baždarenja kalorimetra električnom grijalicom ($U = 2\text{ V}$; $i = 1,2\text{ A}$; $t = 1,5\text{ min}$) zabilježen je porast temperature u kalorimetru od $8,2\text{ }^{\circ}\text{C}$.
Izračunajte promjenu entalpije i reakcijsku entalpiju.

3. Kada se 120 mg krutog naftalena (C_{10}H_8) spali u kalorimetrijskoj bombi temperatura u kalorimetru poraste za $3,05\text{ K}$. Izračunajte toplinski kapacitet kalorimetra. Za koliko će se povisiti temperatura u kalorimetru ukoliko se pri istim uvjetima spali 10 mg krutog fenola ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)?

Reakcijska entalpija sagorijevanja naftalena: $\Delta_c H(\text{C}_{10}\text{H}_8) = -5150\text{ kJ mol}^{-1}$,

Reakcijska entalpija sagorijevanja fenola: $\Delta_c H(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = -165\text{ kJ mol}^{-1}$.

Pitanja 2.

Što je unutarnja energija sustava?

Kako glasi prvi zakon termodinamike?

Što je entalpija?

Što je stehiometrijski koeficijent?

Definirajte doseg reakcije.

Što su reakcijske veličine?

Što je kalorimetrija?

Kako se baždari kalorimetar?

Kako biste odredili reakcijsku entalpiju?