



OSNOVE FIZIKALNE KEMIJE

Kemijska termodinamika

19. ožujka 2026.

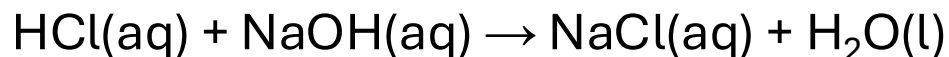
PROMJENA UNUTRAŠNJE ENERGIJE

Pri određenim uvjetima:

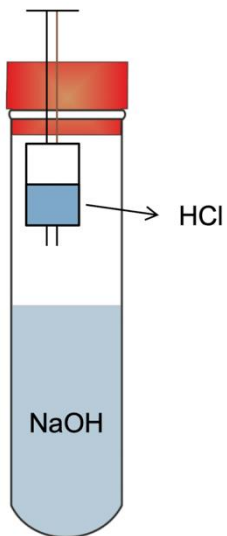
- $V, T = \text{konst.}$
- $p, T = \text{konst.}$

Kako odrediti promjenu unutrašnje energije (ΔU)?

Primjer 1. Reakcija neutralizacije klorovodične kiseline natrijevom lužinom:



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



$$w = -p_{\text{ex}} \Delta V \quad (\Delta V = 0)$$

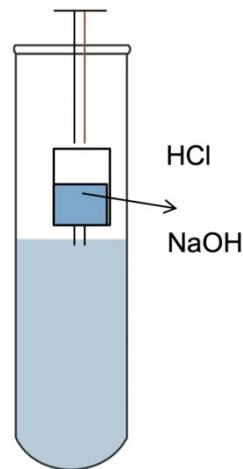
$$w = 0$$

$$\Delta U = q + w$$

$$\Delta U = q_V$$

$$dU = dq_V$$

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



$$w = -p_{\text{ex}} \Delta V \quad (\Delta V \approx 0)$$

$$w \approx 0$$

$$\Delta U = q + w$$

$$\Delta U \approx q_p$$

Kako odrediti promjenu unutrašnje energije (ΔU)?

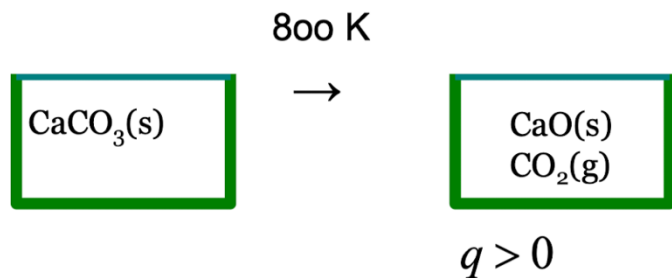
Primjer 2. Raspad kalcijevog karbonata uslijed zagrijavanja



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

$$\Delta U = q + w$$

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



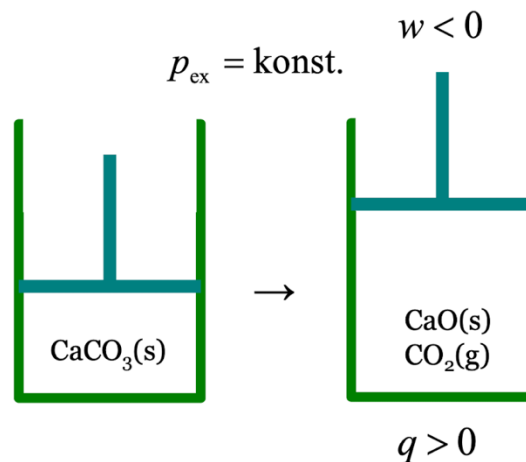
$$p, T = \text{konst.}$$

$$\Delta U = q + w$$

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

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

$$q_{p_{\text{ex}}} = \Delta U + p_{\text{ex}} \cdot \Delta V$$



Toplina izmijenjena pri stalnom tlaku ...

ENTALPIJA (H)

ENTALPIJA (H)

... je funkcija stanja.

$$H = U + pV \qquad H_{\text{m}} = U_{\text{m}} + pV_{\text{m}}$$

PROMJENA ENTALPIJE (ΔH)

= energija izmijenjena u obliku topline pri konstantnom tlaku (q_p).

Kako izračunati promjenu entalpije?

Kako izračunati promjenu entalpije (ΔH)?

$$\begin{aligned} H &= U + pV & \Delta H &= \Delta U + \Delta(pV) \\ & & &= U_2 - U_1 + p_2 V_2 - p_1 V_1 & (p_1 = p_2 = p_{\text{ex}}) \\ & & &= (U_2 + p_{\text{ex}} V_2) - (U_1 + p_{\text{ex}} V_1) \\ & & &= \Delta U + p_{\text{ex}} \Delta V \\ & & &= q_{p_{\text{ex}}} \end{aligned}$$

$$\Delta U = q_{p_{\text{ex}}} - p_{\text{ex}} \Delta V$$

Čemu je jednaka promjena entalpije?

Poznato:

1. Promjena entalpije (ΔH) jednaka je **toplini izmijenjenoj pri konstantnom tlaku** (q_p , kada vrijedi $p_1 = p_2 = p_{\text{ex}}$)
2. Entalpija (H) je **funkcija stanja** (ΔH ovisi samo o početnom i konačnom stanju)

Zaključak:

Mijenja li se tlak ili je konstantan tijekom procesa ne utječe na promjenu entalpije jer njena vrijednost ovisi samo o početnom i konačnom stanju.

Možemo pisati da se proces odvijao uz konstantan tlak ($p = p_1 = p_2 = p_{\text{ex}}$) **neovisno o tome je li se tlak mijenjao tijekom procesa.**

$$q_{p_{\text{ex}}} = \Delta H = q_p \rightarrow \text{tlak u sustavu tijekom promjene konstantan}$$

proces proveden pri
konstantnom (vanjskom) tlaku

ΔU i ΔH za idealan plin (IP)

Unutrašnja energija IP ovisi samo o temperaturi:

$$dU = dq_V = C_V dT \qquad \Delta U = q_V = C_V \Delta T; \quad C_V = \text{konst.}$$

Gornje jednačbe vrijede neovisno o tome je li volumen IP konstantan ili ne (U je funkcija stanja).

Entalpija IP ovisi samo o temperaturi:

$$dH = q_p = C_V dT + nR dT \qquad \Delta H = q_p = C_V \Delta T + nR \Delta T; \quad C_V = \text{konst.}$$

Gornje jednačbe vrijede općenito, pri čemu ΔH nije općenito jednaka q već samo q_p .

Za idealan plin vrijedi: $C_{p,m} - C_{V,m} = R$

KEMIJSKE REAKCIJE

Stehiometrija kemijskih reakcija

Reakcijske veličine

Hessov zakon

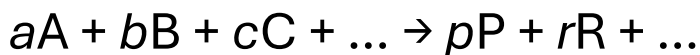
KEMIJSKE REAKCIJE

STEHIOMETRIJSKI KOEFICIJENT (definicija)

- pozitivan za produkte, negativan za reaktante

$$\nu_i \equiv \frac{dN_i}{dN_r}$$

Za reakciju ...



Stehiometrijski koef.:

$$\nu_A = -a \quad \nu_B = -b \quad \nu_C = -c \quad \nu_P = p \quad \nu_R = r$$

DOSEG REAKCIJE

= množina reakcijskih pretvorbi.

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

Promjena dosega ($\Delta\xi$) (ili doseg (ξ) reakcije ako je početni iznosio 0) definirana je pomoću promjene množina sudionika reakcije:

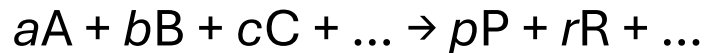
$$\Delta\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} \qquad d\xi \equiv \frac{dn_i}{\nu_i}$$

Doseg je isti neovisno o sudioniku reakcije koji se promatra!

(promjena množine sudionika i podijeljena s njegovim stehiometrijskim koeficijentom ν_i)

DOSEG REAKCIJE

Za reakciju ...



Stehiometrijski koef.:

$$\nu_A = -a \quad \nu_B = -b \quad \nu_C = -c \quad \nu_P = p \quad \nu_R = r$$

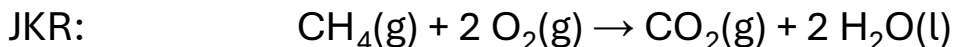
Doseg reakcije:

$$\begin{aligned} \Delta \xi &= \frac{\Delta n_A}{\nu_A} = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} = \frac{\Delta n_C}{\nu_C} = \frac{\Delta n_P}{\nu_P} = \frac{\Delta n_R}{\nu_R} \\ &= \frac{\Delta n_A}{-a} = \frac{\Delta n_B}{-b} = \frac{\Delta n_C}{-c} = \frac{\Delta n_P}{p} = \frac{\Delta n_R}{r} \end{aligned}$$

Zadatak

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

Izgaranje = reakcija s kisikom pri čemu nastaju $\text{CO}_2(\text{g})$ i $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (u slučaju spojeva koji sadrže samo C, H, O)



Doseg (prema definiciji):

$$\Delta\xi = \frac{\Delta n_{\text{CH}_4}}{-1} = \frac{\Delta n_{\text{O}_2}}{-2} = \frac{\Delta n_{\text{CO}_2}}{1} = \frac{\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}}{2}$$

... prema CH_4 :

$$\Delta\xi = \frac{\Delta n_{\text{CH}_4}}{-1} = \frac{0 \text{ mol} - 0,1 \text{ mol}}{-1} = 0,1 \text{ mol}$$

MJERODAVNI REAKTANT!

... prema O_2 :

$$\Delta\xi = \frac{\Delta n_{\text{O}_2}}{-1} = \frac{0 \text{ mol} - 0,3 \text{ mol}}{-2} = 0,15 \text{ mol}$$

Množine reaktanata:

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{m_{\text{CH}_4}}{M_{\text{CH}_4}} = \frac{1,6 \text{ g}}{16 \text{ g mol}^{-1}} = 0,1 \text{ mol}$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{m_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2}} = \frac{9,6 \text{ g}}{32 \text{ g mol}^{-1}} = 0,3 \text{ mol}$$

Reakcijske veličine

Koja je razlika između ΔX i $\Delta_r X$?

Δ = konačno – početno

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

Ako neka fizikalna veličina X ovisi o više varijabli, npr. o tlaku, temperaturi i doseg, onda možemo pisati $X = f(p, T, \xi)$. Reakcijska X je parcijalna derivacija X po doseg (pri $p, T = \text{konst.}$).

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

Ako se X **linearno mijenja s dosegom**, onda je parcijalna derivacija po doseg (nagib funkcije $X(\xi)$) pri bilo kojoj vrijednosti dosega jednaka i vrijedi:

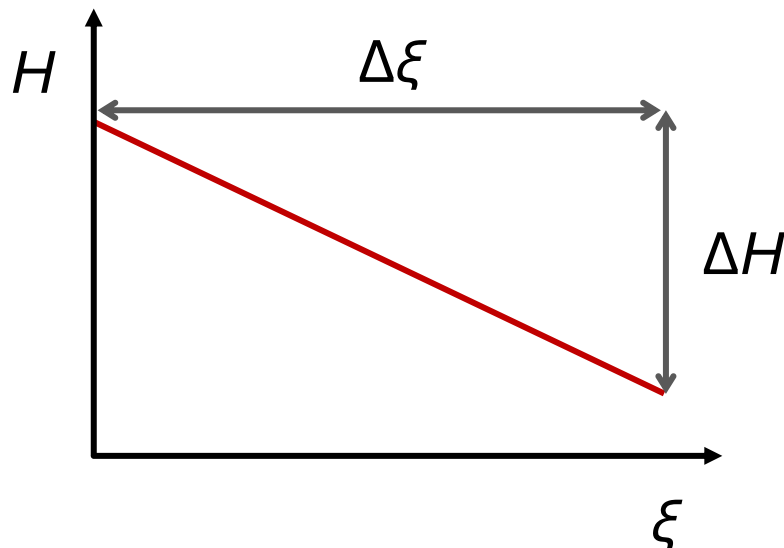
$$\Delta_r X = \frac{\Delta X}{\Delta \xi}$$

→ vrijedi za npr. $X = U, H$

(unutrašnja energija i entalpija se linearno mijenjaju s dosegom)

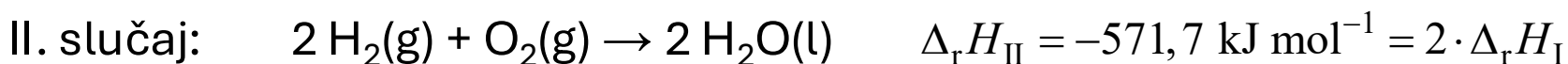
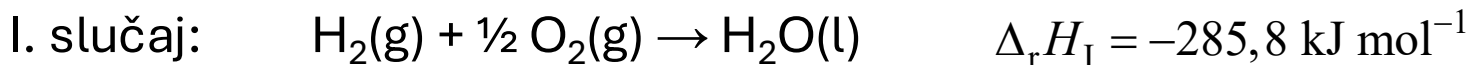
Reakcijska entalpija

= ovisnost (promjene) entalpije o dosegu:



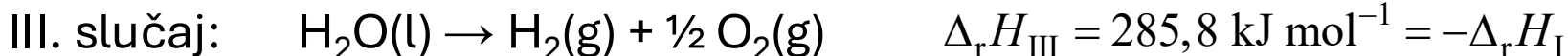
$$\Delta_{\text{r}}H = \frac{\Delta H}{\Delta \xi}$$

Reakcijske veličine ovise o načinu na koji je jednadžba kemijske reakcije napisana (jednadžba izjednačena):



Reakcijska entalpija za JKR s **dvostruko većim** steh. koef. = **dvostruko veća!**

$$\Delta \xi_{\text{II}} = \frac{1}{2} \Delta \xi_{\text{I}} \quad \Delta_{\text{r}}H_{\text{II}} = 2\Delta_{\text{r}}H_{\text{I}}$$



Reakcijska entalpija **suprotne reakcije**
= **iznosom jednaka, suprotnog predznaka**

$$\Delta \xi_{\text{III}} = -\Delta \xi_{\text{I}} \quad \Delta_{\text{r}}H_{\text{III}} = -\Delta_{\text{r}}H_{\text{I}}$$

Kod izjednačavanja jednadžbi nije nužno koristiti cjelobrojne stehiometrijske koeficijente – u nekim slučajevima oni su fiksnih vrijednosti i stehiometrijski koeficijenti drugih sudionika reakcije izražavaju se prema fiksnim koeficijentima.

KALORIMETRIJA

Određivanje reakcijske entalpije i unutrašnje energije

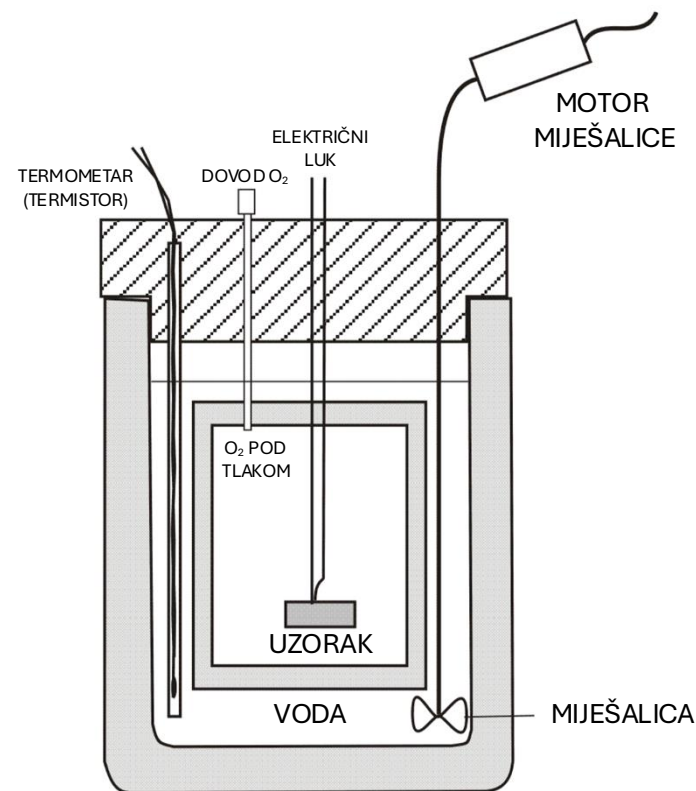
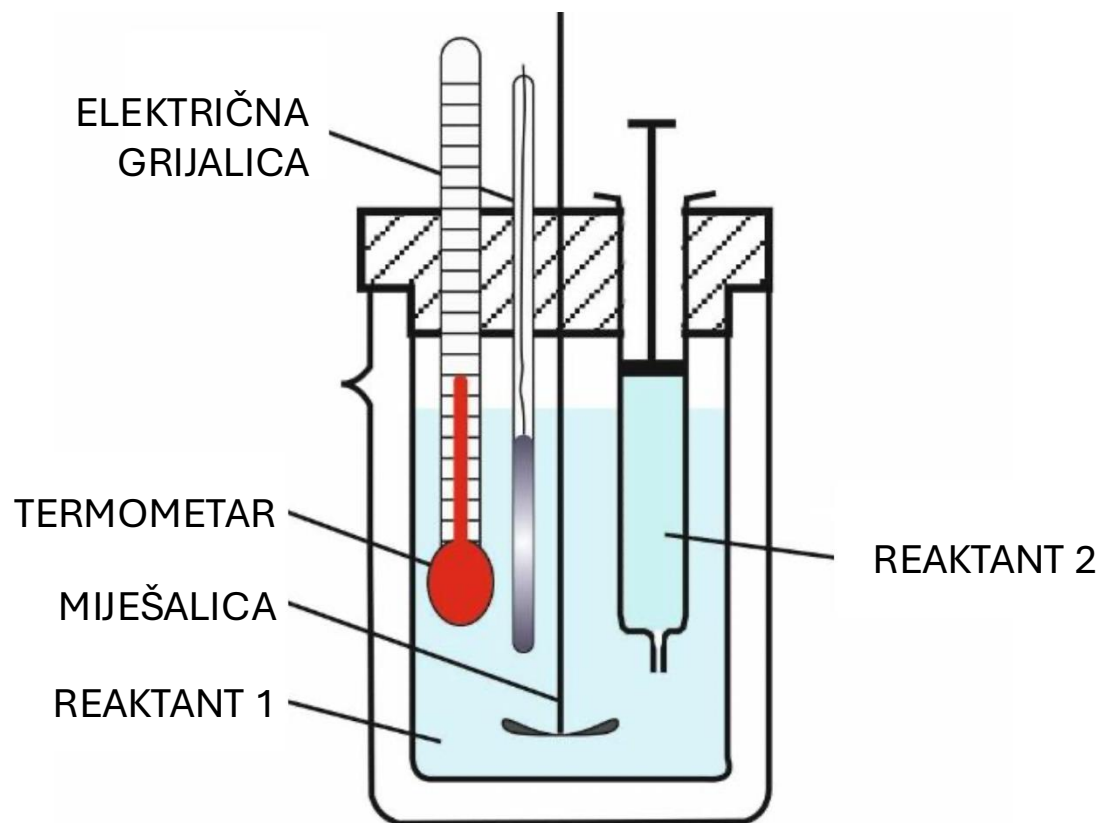
Reakcijski (adiabatski) kalorimetar

Reakcijski (kombustijski) kalorimetar

Kalorimetrija

Određivanje toplinskih efekata fizikalnih i kemijskih promjena.

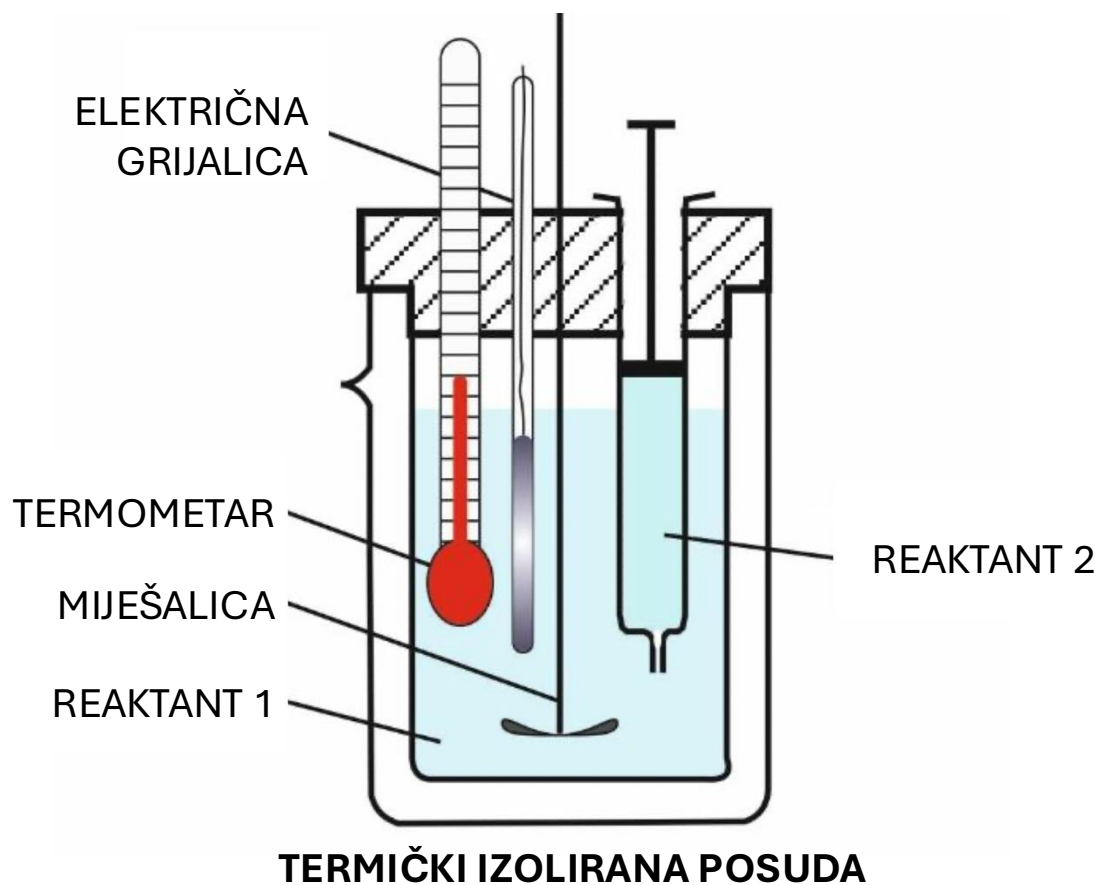
Direktno određivanje ΔU , a time i ΔH .



Sustav **izoliran** – nema izmjene rada ($w = 0$) ni topline ($q = 0$).

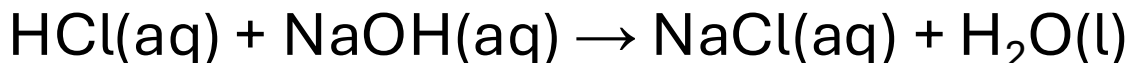
Reakcijski (adiabatski) kalorimetar

REAKCIJE TEKUĆINA (OTOPINA)



Otopine reaktanata su (prije početka reakcije) odvojene.

ADIABATSKI KALORIMETAR



Usljed reakcije temperatura u reakcijskoj ćeliji poraste:

$$T_2 - T_1 = \Delta T > 0$$

Ukupni proces: pretvorba **R** u **P** uz porast temperature s T_1 na T_2 .

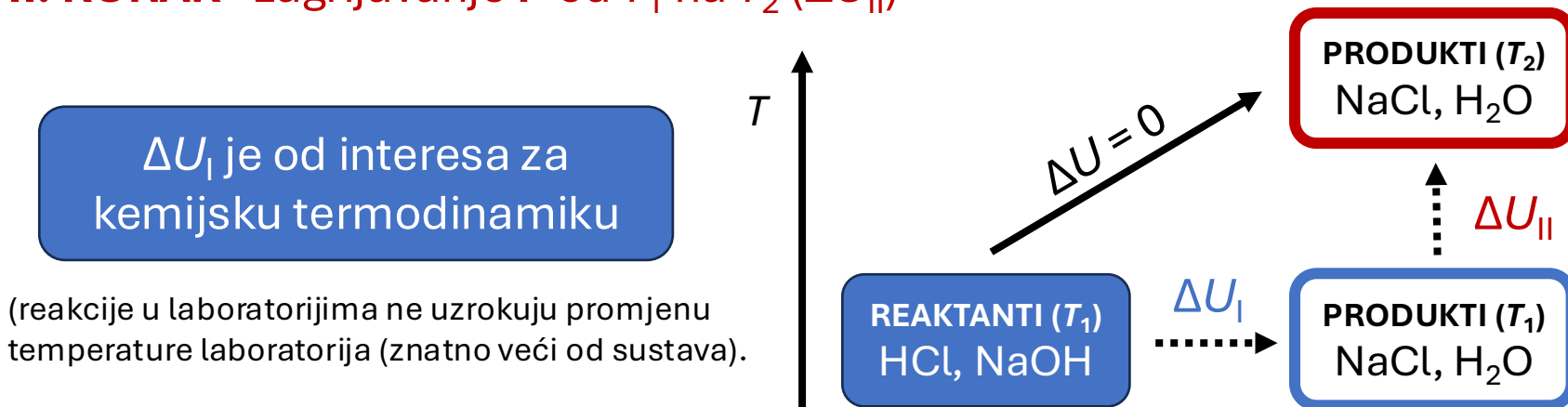
Kalorimetar je izoliran, nema izmjene energije s okolinom:

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

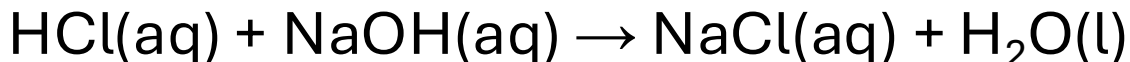
Proces je moguće rastaviti na 2 koraka budući da je U funkcija stanja:

I. KORAK izotermna ($T = T_1$) pretvorba **R** u **P** (ΔU_I)

II. KORAK zagrijavanje **P** od T_1 na T_2 (ΔU_{II})



ADIABATSKI KALORIMETAR



ΔU_I je moguće odrediti iz promjene temperature u kalorimetru uzrokovane reakcijom (ΔT) ako je poznat ukupni toplinski kapacitet sadržaja kalorimetra nakon reakcije (C_V).

- Ako je ΔT malen, pretpostavlja se da je C_V u tom intervalu konstantan
- Ukupni C_V odgovara toplinskom kapacitetu svih komponenti kalorimetra (otopina nakon reakcije, grijalica, termometar, miješalica, ćelija)

$$\Delta U = \Delta U_I + \Delta U_{II} = 0$$

$$\Delta U_I = -\Delta U_{II} = -C_V \Delta T = -C_V (T_2 - T_1)$$

Kako se određuje toplinski kapacitet kalorimetra?

BAŽDARENJE KALORIMETRA

Električko baždarenje pomoću el. grijalice

- Prolazak el. struje kroz otpornik (grijalica) u vremenu $\Delta t \rightarrow$ električki rad (w_{el})
- Električki rad povećava unutrašnju energiju otpornika, on se zagrijava i izmijenjuje energiju sa sadržajem kalorimetra u obliku topline:

$$w_{\text{el}} = P_{\text{el}} \Delta t = UI \Delta t = RI^2 \Delta t$$

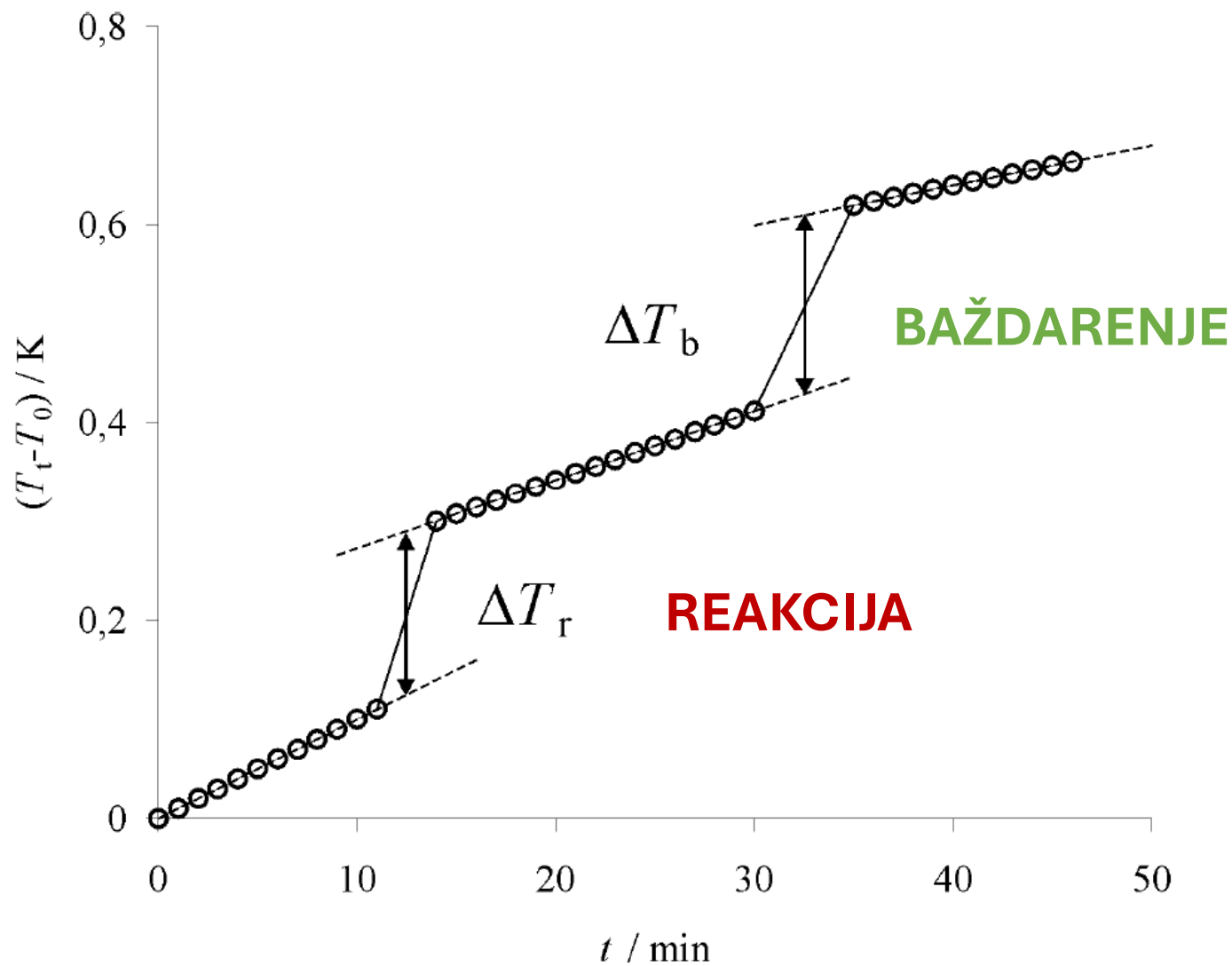
$$q_B = C_V \Delta T$$

$$U = I \cdot R \quad \text{Ohmov zakon}$$

(P_{el} = električna snaga; U = narinuti napon; I = jakost struje; R = otpor otpornika)

$$C_V = \frac{w_{\text{el}}}{\Delta T}$$

KALORIMETRIJSKI EKSPERIMENT



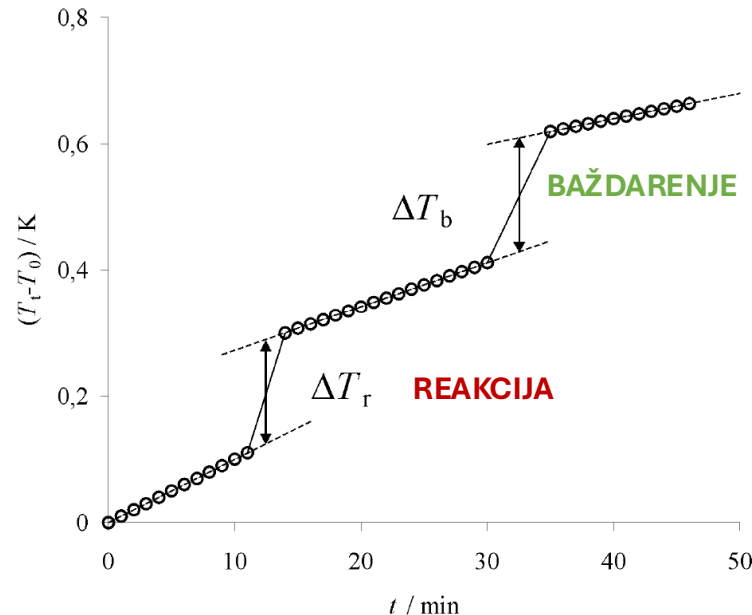
KALORIMETRIJSKI EKSPERIMENT

1. Kalorimetar se **termostatira pri T_1**
2. Nakon što se uključi miješalica temperatura uglavnom raste zbog trenja s donjom stijenkom kalorimetra (magnetska miješalica) ili pada ako je $T_1 > T_{\text{okolina}}$ (ili kalorimetar nije dobro izoliran)
3. **Reakcija se pokrene miješanjem reaktanata**, dolazi do promjene temperature (ΔT_r) u sustavu (kada bi stijenke bile diatermne sustav bi izmjenjivao energiju u obliku topline s okolinom)
 1. Egzoterman proces – temperatura se povećava ($\Delta T_r > 0$)
 2. Endoterman proces – temperatura se smanjuje ($\Delta T_r < 0$)
4. Provodi se **baždarenje** (v. prethodni slide):
 - Iz temperaturnog skoka tijekom baždarenja ($\Delta T_b > 0$) moguće je odrediti C_V

$$C_V = \frac{w_{\text{el}}}{\Delta T_b} \quad w_{\text{el}} = P_{\text{el}} \Delta t = UI \Delta t = RI^2 \Delta t$$

5. Na temelju C_V i ΔT_r moguće je odrediti ΔU_I :

$$\Delta U_I = -C_V \Delta T_r$$



PROMJENA ENTALPIJE I UNUTRAŠNJE ENERGIJE

Na temelju određene ΔU_I može se odrediti ΔH_I :

$$\Delta H_I = \Delta U_I + \Delta(pV)_I$$

Ako je tlak u sustavu nakon procesa jednak početnome



$$\Delta p = 0$$

$$\Delta H_I = \Delta U_I + p\Delta V_I$$

Miješanjem tekućina volumen se minimalno promijenio



$$\Delta V \approx 0$$

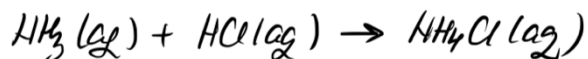
$$\Delta H_I \approx \Delta U_I$$

Izvedeno vrijedi za reakcije koje se odvijaju između tekućina/otopina.

Za točnije određivanje ΔH i ΔU uzima se u obzir i promjena volumena sustava (određuju se razlike u toplinskom kapacitetu kalorimetra pri konstantnom tlaku i konstantnom volumenu).

Zadatak

Entalpija reakcije neutralizacije amonijeve lužine klorovodičnom kiselinom određena je u reakcijskom kalorimetru. U kalorimetrijskoj posudi nalazilo se 20 mL otopine amonijaka 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°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 $8,2^\circ\text{C}$. Izračunajte promjenu entalpije i reakcijsku entalpiju. (R: $\Delta H = -26,34 \text{ J}$, $\Delta_r H = -52,7 \text{ kJ mol}^{-1}$)



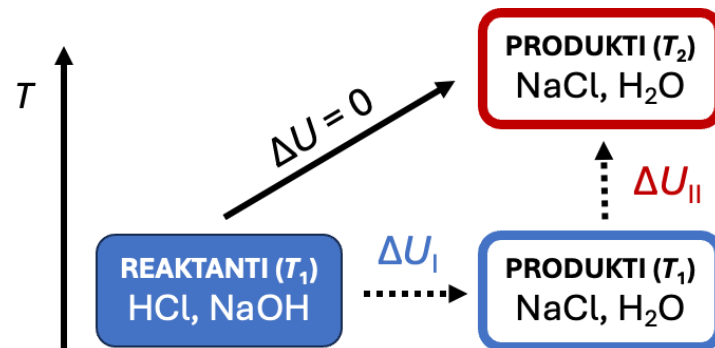
REAKCIJA:

$$\left. \begin{array}{l} V(\text{NH}_3(\text{aq})) = 20 \text{ mL} \\ C(\text{NH}_3(\text{aq})) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \end{array} \right\} \begin{array}{l} V(\text{HCl}) = 5 \text{ mL} \\ C(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \end{array} \} \Delta T_r = 1^\circ\text{C} \Rightarrow \underline{\underline{\Delta T_r = 1 \text{ K}}}$$

BAŽDARENJE:

$$U = 2 \text{ V}, I = 1,2 \text{ A}, \Delta t = 1,5 \text{ min} = 90 \text{ s}, \Delta T_b = 8,2^\circ\text{C} \Rightarrow \underline{\underline{\Delta T_b = 8,2 \text{ K}}}$$

$$W_{\text{el}} = U \cdot I \cdot \Delta t = 216 \text{ J} \Rightarrow C_V = 26,34 \text{ J K}^{-1}$$



Zadatak

Entalpija reakcije neutralizacije amonijeve lužine klorovodičnom kiselinom određena je u reakcijskom kalorimetru. U kalorimetrijskoj posudi nalazilo se 20 mL otopine amonijaka 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. (R: $\Delta H = -26,34 \text{ J}$, $\Delta_r H = -52,7 \text{ kJ mol}^{-1}$)

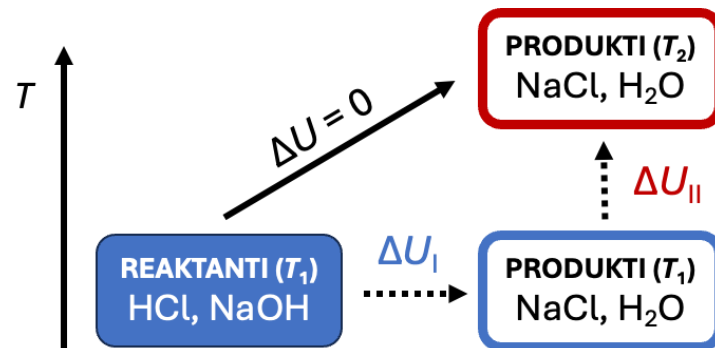
RACUN $\Delta_r H$:

$$\Delta_r H = \frac{\Delta H}{\xi} \quad \xi \rightarrow \text{dostig deprimant preko izjednačnog R (HCl)}$$

$$n_{\text{HCl}} = C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = \xi$$

$$n_{\text{NH}_3} = C_{\text{NH}_3} V_{\text{NH}_3} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Delta_r H = \frac{\Delta H}{\xi} = \frac{-26,34 \text{ J}}{5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}} = -52,68 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Zadatak

U posudi s adiabatiskim stijenkama 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? $\Delta_{\text{fus}}H = 6,008\text{ kJ mol}^{-1}$, $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 37,15\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$. (R: $t = 9,0\text{ min}$)

$$m(\text{led}) = 2\text{ kg} = 2000\text{ g}$$

$$T(\text{led}) = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$P = 1\text{ kW} = 1000\text{ W}$$

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 37,15\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{fus}}H(\text{H}_2\text{O}) = 6,008\text{ kJ mol}^{-1}$$

$\Delta t = ?$ da se rastali 75% leda

KOJI SE PROCES ODVIJAJU ?

① Zagrijavanje leda od $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (taljenje)

$$Q_1 = C_p \cdot \Delta T$$
$$= n \cdot C_{p,m} \cdot \Delta T$$

$$= \frac{m}{M} C_{p,m} \cdot \Delta T$$

$$= \frac{2000\text{ g}}{18,016\text{ g mol}^{-1}} \cdot 37,15\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} \cdot (-10\text{ K})$$

$$= 41241\text{ J} = 41,241\text{ kJ} \Rightarrow 100\% \text{ H}_2\text{O} \text{ zagrijano na } 0\text{ }^{\circ}\text{C}$$

Zadatak

U posudi s adiabatiskim stijenkama 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? $\Delta_{\text{fus}}H = 6,008\text{ kJ mol}^{-1}$, $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 37,15\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$. (R: $t = 9,0\text{ min}$)

$$\textcircled{2} \text{ topenje 75\% leda} \Rightarrow m_{\text{LED},2} = 0,75 \cdot 2000\text{ g} = \underline{\underline{1500\text{ g}}}$$

$$\begin{aligned} Q_2 &= n \cdot \Delta_{\text{fus}}H \\ &= \frac{m}{M} \Delta_{\text{fus}}H \\ &= \frac{1500\text{ g}}{18,016\text{ g mol}^{-1}} \cdot 6008\text{ J mol}^{-1} \\ &= 500222\text{ J} = \underline{\underline{500,22\text{ kJ}}} \end{aligned}$$

UKUPNO

$$Q_{\text{uk}} = Q_1 + Q_2 = 541,461\text{ kJ}$$

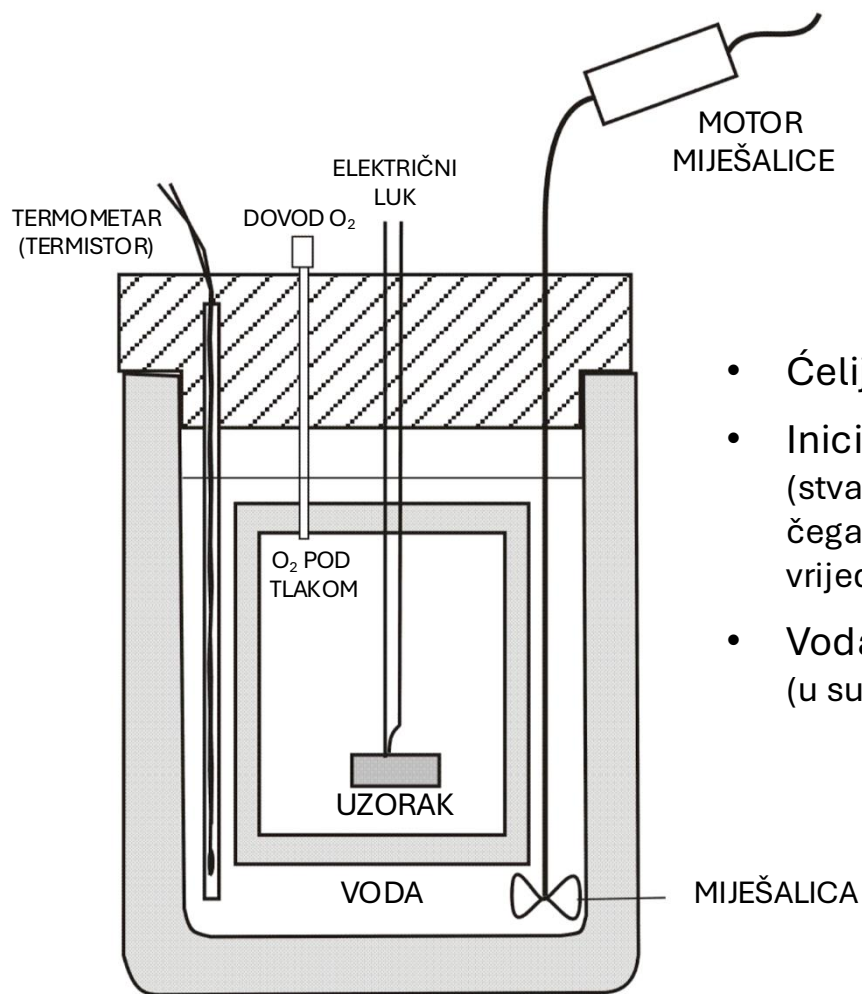
RAD GRIJALICE

$$W_{\text{el}} = P \cdot \Delta t = Q_{\text{uk}}$$

$$\Delta t = \frac{Q_{\text{uk}}}{P} = \frac{541,461\text{ kJ}}{1\text{ kW}} = \underline{\underline{541,461\text{ s}}} \approx \underline{\underline{9\text{ min}}}$$

Reakcijski (kombustijski) kalorimetar

REAKCIJE SAGORIJEVANJA TEKUĆINA I KRUTINA



- Čelija izrađena od metala – brza izmjena topline
- Iniciranje izgaranja – električni luk (iskra)
(stvaranje električnog luka također uzrokuje povišenje T zbog čega je ukupnu promjenu temperature potrebno korigirati za tu vrijednost – odrediti ju u nezavisnom pokusu bez izgaranja)
- Voda – održava toplinski kapacitet približno konstantnim (u suprotnom bi se temperatura znatno povišala uslijed izgaranja)

Reakcijski (kombustijski) kalorimetar

REAKCIJE SAGORIJEVANJA TEKUĆINA I KRUTINA

- Određivanje ΔT – analogno onome u slučaju reakcija tekućina
- **Baždarenje** moguće provesti **električki** (el. grijalica) ili **kemijski** (spaljivanjem spoja/elementarne tvari za koju je reakcijska unutrašnja energija sagorijevanja poznata).
- Općenito vrijedi:

$$\Delta H_I = \Delta U_I + \Delta(pV)_I$$

- Ako **nastaju plinovi** član $\Delta(pV)$ nije zanemariv već približno jednak umnošku promjene volumena plina koja bi se dogodila da je sustav izložen konstantnom tlaku p (promjene volumena tekućina i krutina su zanemarive) i tlaka p :

$$\Delta H_I = \Delta U_I + p\Delta V_I = \Delta U_I + RT\Delta n(g)$$

$$\Delta H_I = \Delta U_I + RT \sum_i \nu_i n_i(g)$$

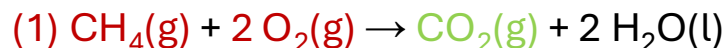
- gdje $\Delta n(g) = \sum \nu_i n_i(g)$ označava promjenu množine svih plinovitih tvari u nekom procesu (član je pozitivan ako plinovi nastaju, negativan ako nestaju (reagiraju), jednak nuli ako isti broj atoma/molekula plina reagira i nastaje, neovisno o vrsti plina – idealni plinovi!)

- Reakcijska entalpija = derivacija entalpije po dosegu, a budući da se linearno mijenja s dosegom vrijedi:

$$\Delta_r H = \frac{dH}{d\xi} = \frac{\Delta H}{\Delta \xi} = \frac{\Delta U_I + RT \sum_i \nu_i n_i(g)}{\Delta \xi} = \Delta_r U + RT \sum_i \nu_i(g)$$

gdje je $\sum \nu_i(g)$ zbroj (suma) stehiometrijskih koeficijenata svih plinovitih sudionika reakcije

Primjerice, za reakciju izgaranja metana:



$$\Delta_r H = \Delta_r U + RT \sum_i \nu_i(g) = \Delta_r U + RT(\nu_{\text{CH}_4} + \nu_{\text{O}_2} + \nu_{\text{CO}_2}) = \Delta_r U + RT(-1 - 2 + 1) = \Delta_r U - 2RT$$

Napomena: jednadžbe kemijskih reakcija za izgaranje tvari X se uvijek izjednačavaju na način da je stehiometrijski koeficijent ispred reaktanta X jednak 1 ($\nu_X = -1$).

Zadatak

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

$\Delta_c H(C_{10}H_8(s)) = -5150 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_c H(C_6H_5OH(s)) = -165 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$$m(C_{10}H_8) = 0,120 \text{ g} \quad m(PhOH) = 0,010 \text{ g}$$

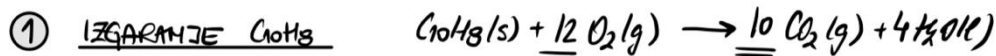
$$\Delta T = 3,05 \text{ K}$$

$$\Delta_c H(C_{10}H_8(s)) = -5150 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_c H(C_6H_5OH(s)) = -165 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$C_V, \Delta T(PhOH) = ?$$

$$\Delta_r H = \Delta_r U + RT \sum_i \nu_i(g)$$



$$\Delta_c U = \Delta_c H - RT \sum \nu_i(g)$$

$$= \Delta_c H - RT(-12 + 10)$$

$$= \Delta_c H + 2RT \quad T = 298,15 \text{ K}$$

$$= -5150 \text{ kJ mol}^{-1} + 2 \cdot 2,48 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_c U = -5145 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta U_T = n(C_{10}H_8) \cdot \Delta_c U$$

$$= \frac{m(C_{10}H_8)}{M(C_{10}H_8)} \cdot \Delta_c U$$

$$= \frac{0,120 \text{ g}}{128,063 \text{ g mol}^{-1}} \cdot (-5145 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$\Delta U_T = -4821 \text{ J}$$

$$\Delta U_T = -C \cdot \Delta T \Rightarrow C = \frac{-\Delta U_T}{\Delta T}$$

$$= \frac{4821 \text{ J}}{3,05 \text{ K}}$$

$$C = 1580 \text{ J K}^{-1}$$

Zadatak

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

$$\Delta_c H(C_{10}H_8(s)) = -5150 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta_c H(C_6H_5OH(s)) = -165 \text{ kJ mol}^{-1}.$$



$$\begin{aligned}\Delta_c U &= \Delta_c H - RT \sum \nu_i \\ &= \Delta_c H - RT(-7 + 6) \\ &= \Delta_c H + RT \\ &= -165 \text{ kJ mol}^{-1} + 248 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta_c U = -162,52 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta U &= n(P_{\text{fenol}}) \cdot \Delta_c U \\ &= \frac{m(P_{\text{fenol}})}{M(P_{\text{fenol}})} \cdot \Delta_c U \\ &= \frac{0,010 \text{ g}}{94,02 \text{ g mol}^{-1}} \cdot (-162,52 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= -17,29 \text{ J}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta U &= -C \Delta T \Rightarrow \Delta T = \frac{-\Delta U}{C} \\ &= \frac{17,29 \text{ J}}{1580 \text{ J K}^{-1}} \\ \Delta T &= 0,011 \text{ K}\end{aligned}$$

Zadatak

Izgaranjem 321,2 mg glukoze u adiabatnom kombustijskom kalorimetru toplinskog kapaciteta 641 J K^{-1} temperatura u kalorimetru poraste za 7,793 K. Izračunajte reakcijsku entalpiju i unutrašnju energiju za izgaranje glukoze. (R: $\Delta_r H = \Delta_r U = -2802 \text{ kJ mol}^{-1}$)

Pitanja za ponavljanje

1. Što je entalpija?
2. Što je stehiometrijski koeficijent?
3. Definirajte doseg reakcije.
4. Što su reakcijske veličine?
5. Što je kalorimetrija?
6. Kako se baždari kalorimetar?
7. Kako biste odredili reakcijsku entalpiju?