



OSNOVE FIZIKALNE KEMIJE

Kemijska termodinamika

2. travnja 2026.

REAKCIJSKE VELIČINE

Hessov zakon

HESSOV ZAKON

U nastavku će biti opisan za reakcijsku entalpiju, no vrijedi za bilo koju reakcijsku veličinu (npr. G , S , C_p , U , A – sve su funkcije stanja)

Reakcijska entalpija promatrane reakcije jednaka je **zbrotu reakcijskih entalpija reakcija na koju promatranu reakciju možemo rastaviti.**

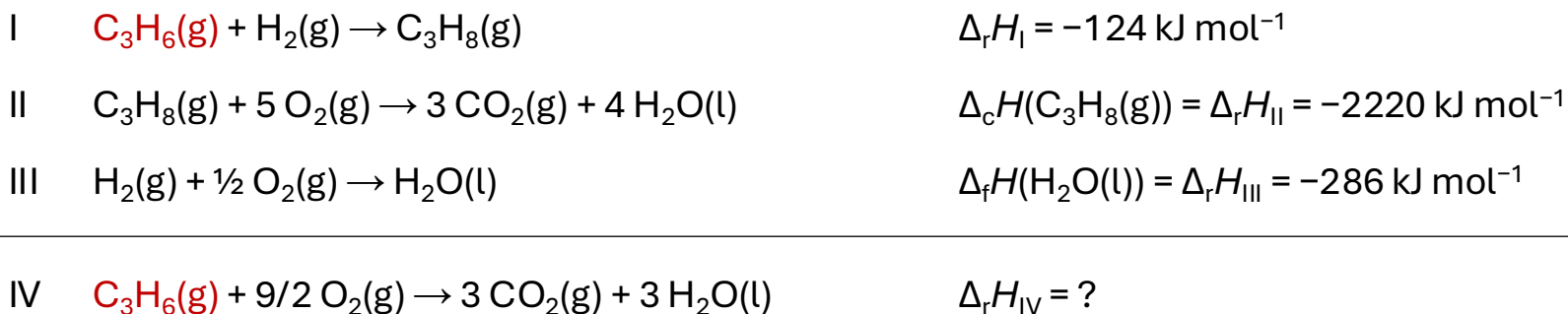
$$\Delta_r H = \sum_i \Delta_r H_i$$

Reakcijska entalpija promatrane reakcije jednaka je **zbrotu entalpija nastajanja pojedinih reaktanata/produkata pomnoženih s odgovarajućim stehiometrijskim koeficijentima (ν_i)**

$$\Delta_r H = \sum_i \nu_i \Delta_f H(i)$$

Zadatak

Izračunajte entalpiju sagorijevanja propena (C_3H_6) ako je entalpija hidrogenacije propena -124 kJ mol^{-1} , entalpija sagorijevanja propana $-2220 \text{ kJ mol}^{-1}$ i entalpija nastajanja vode u tekućem agregatnom stanju -286 kJ mol^{-1} .



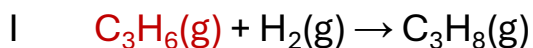
Jednadžbe I–III moramo pomnožiti određenim brojevima i zbrojiti ih kako bismo dobili jednadžbu IV.

- Jednadžbu I množimo s 1
- Jednadžbu II množimo s 1 (C_3H_8 iz jdbbe I i II će se pokratiti)
- Jednadžbu III množimo s -1 (H_2O i H_2 će se pokratiti)

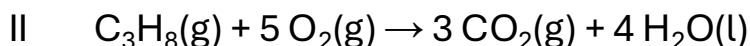
$$\Delta_r H_{\text{IV}} = 1 \cdot \Delta_r H_{\text{I}} + 1 \cdot \Delta_r H_{\text{II}} + (-1) \cdot \Delta_r H_{\text{III}} = (-124 - 2220 + 286) \text{ kJ mol}^{-1} = -2058 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Zadatak

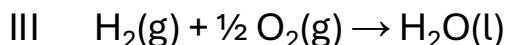
Izračunajte entalpiju sagorijevanja propena (C_3H_6) ako je entalpija hidrogenacije propena -124 kJ mol^{-1} , entalpija sagorijevanja propana $-2220 \text{ kJ mol}^{-1}$ i entalpija nastajanja vode u tekućem agregatnom stanju -286 kJ mol^{-1} .



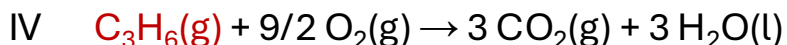
$$\Delta_r H_{\text{I}} = -124 \text{ kJ mol}^{-1}$$



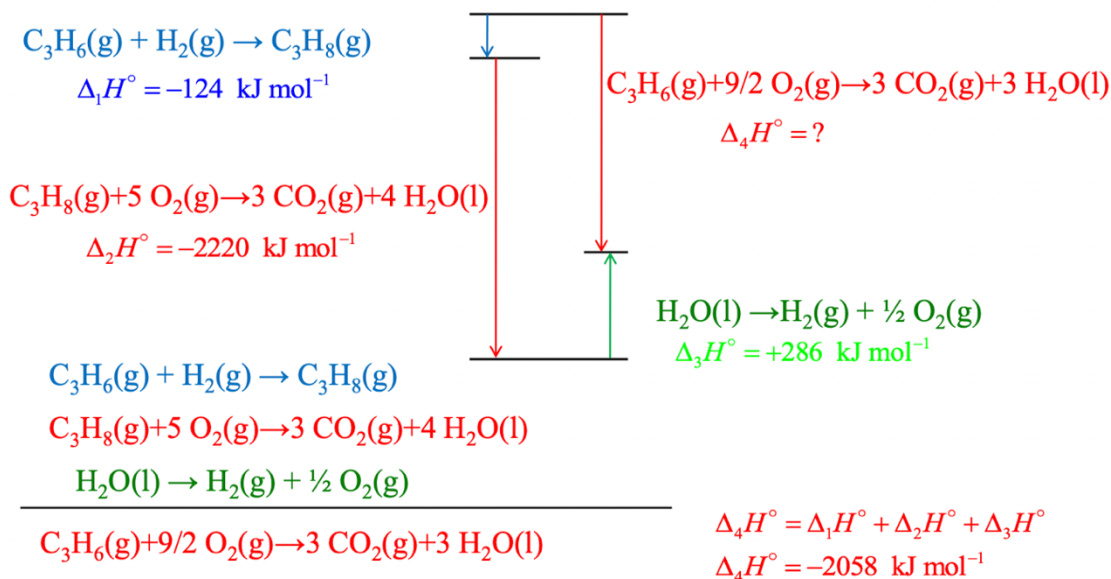
$$\Delta_c H(\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})) = \Delta_r H_{\text{II}} = -2220 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_f H(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = \Delta_r H_{\text{III}} = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_{\text{IV}} = ?$$

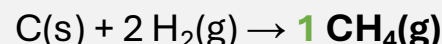


TERMOKEMIJSKE REAKCIJE

STVARANJE (nastajanje)

(1 mol tvari X iz elemenata u najstabilnijoj formi)

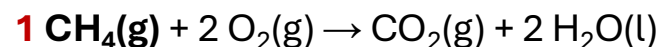
$\Delta_f H$



IZGARANJE (sagorijevanje)

(1 mola tvari X u potpunosti, oksidacija kisikom)

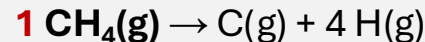
$\Delta_c H$



ATOMIZACIJA

(raspad 1 mola tvari X na atome u plinovitom stanju)

$\Delta_{\text{at}} H$



VAŽNO! Jednadžbe reakcija stvaranja, sagorijevanja i atomizacije na koje se odnose pripadne reakcijske entalpije uvijek se izjednačavaju t. d. je ...

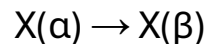
- Stehiometrijski koeficijent vrste koja nastaje **+1**
- Stehiometrijski koeficijent vrste koja izgara/atomizira **-1**

FAZNE TRANSFORMACIJE

**FAZNI PRIJELAZ
IZ FAZE α u β**
(engl. *transition*)

$$\Delta_{\text{trs}}H$$

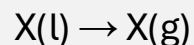
$$\Delta_{\alpha}^{\beta}H$$



ISPARAVANJE
(engl. *vaporization*)

$$\Delta_{\text{vap}}H$$

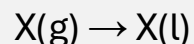
$$\Delta_l^gH$$



KONDENZACIJA
(engl. *condensation*)

$$\Delta_g^lH$$

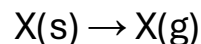
$$(= -\Delta_{\text{vap}}H)$$



SUBLIMACIJA
(engl. *sublimation*)

$$\Delta_{\text{sub}}H$$

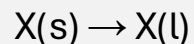
$$\Delta_s^gH$$



TALJENJE
(engl. *fusion*)

$$\Delta_{\text{fus}}H$$

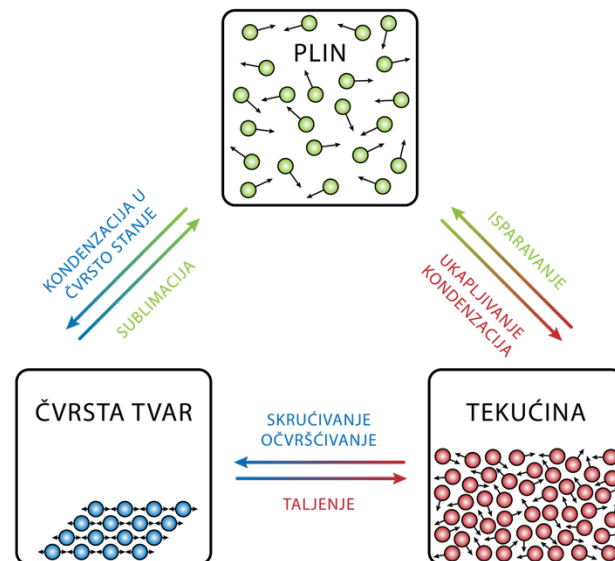
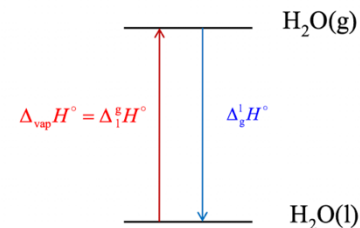
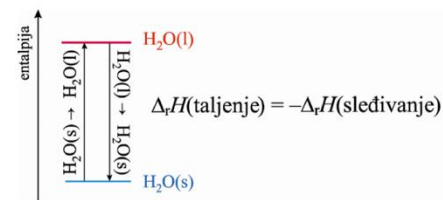
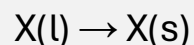
$$\Delta_s^lH$$



OČVRŠĆIVANJE
(engl. *freezing*)

$$\Delta_l^sH$$

$$(= -\Delta_{\text{fus}}H)$$

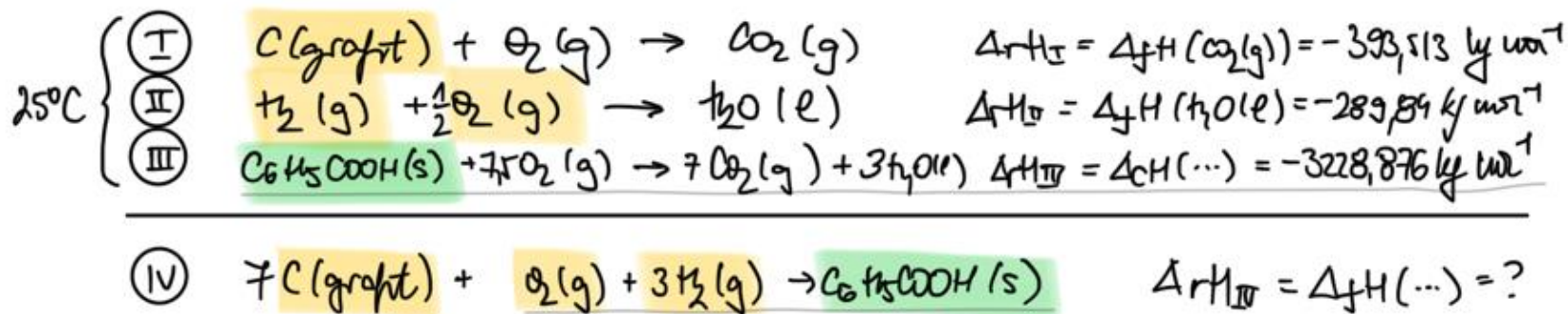


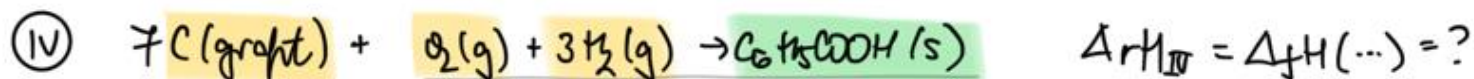
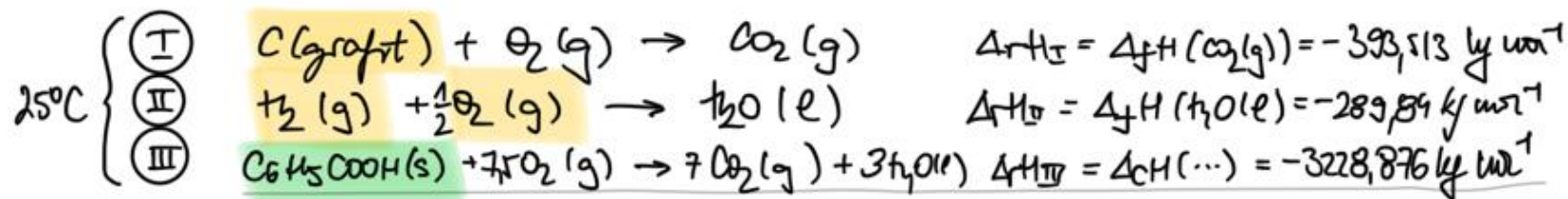
Zadatak

Izračunajte standardnu reakcijsku entalpiju i unutrašnju energiju stvaranja kristalne benzojeve kiseline pri 25 °C koristeći podatke iz sljedeće tablice.

Tablica 1. Entalpije nastajanja i izgaranja odabranih spojeva pri 298,15 K.

	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_c H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
I $\text{CO}_2(\text{g})$	-393,513	
II $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-289,84	
III $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{s})$		-3228,876





(25°C) HESSOV ZAKON $\Delta_r H_{\text{IV}} = 7 \Delta_r H_{\text{I}} + 3 \Delta_r H_{\text{II}} - \Delta_r H_{\text{III}}$
 $= -395,235 \text{ kJ mol}^{-1}$
 KAKO DO $\Delta_r U$?

$$\Delta_r U = \Delta_r H - R T \sum \nu_i$$

$$= -395,235 \text{ kJ mol}^{-1} - 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \cdot (-4)$$

$$\Delta_r U = -385,32 \text{ kJ mol}^{-1}$$

SPONTANI PROCESI

Zašto se sljedeći procesi odvijaju (spontano)?

- Ekspanzija plina u vakuum
- Rasprostiranje kapljice tinte u čaši vode
- Prijelaz topline s toplijeg na hladnije tijelo

Neki se procesi zbivaju spontano, za druge je potrebno „dovesti” energiju.

Koje je svojstvo sustava/okoline odgovorno za smjer promjena?

Koje je svojstvo sustava/okoline odgovorno za smjer promjena?

ENERGIJA?

- NE – u brojnim procesima nema ukupne promjene energije sustava i okoline ($\Delta U = 0$)
- Ako energija sustava teži minimumu, onda energija okoline teži maksimumu (odabir sustav/okolina je proizvoljan!).

Plin i kapljica tinte se šire – zauzimaju veći prostor.

Energija se ne „smanjuje” već se preraspoređuje na način da je rasprostrta u većem prostoru.

RASPRŠENOST ENERGIJE

O ČEMU OVISI RASPRŠENOST ENERGIJE?

RASPRŠENOST ENERGIJE

O ČEMU OVISI RASPRŠENOST ENERGIJE?

Pokus 1. Uteg je povezan s miješalicom koja je uronjena u spremnik s tekućinom pri temperaturi T_1 . Padanje utega uzrokuje miješanje, time i zagrijavanje tekućine. Proces je nepovratan.

- **Gibanje utega** – usmjereno gibanje (rad).
- **Zagrijavanje tekućine** – neusmjereno gibanje (toplina).
- **Nepovrativ proces** – molekule se neće odjednom krenuti gibati u istom smjeru na način da pokrenu miješalicu i podignu uteg.

Što je uteg na većoj visini (ili pređe veću udaljenost) to je rad veći, a to je i raspršenost energije uslijed zagrijavanja miješanjem veća.

$$\text{RASPRŠENOST ENERGIJE} \propto q$$

znak $\propto$ označava proporcionalnost

RASPRŠENOST ENERGIJE

O ČEMU OVISI RASPRŠENOST ENERGIJE?

Pokus 2. Uteg je povezan s miješalicom koja je uronjena u spremnik s tekućinom pri temperaturi T_2 . Padanje utega uzrokuje miješanje, time i zagrijavanje tekućine. Nakon toga spremnik je povezan sa spremnikom pri temperaturi T_1 ($< T_2$) i između spremnika prenesena je ista količina energije. Oba procesa su nepovratna.

- Prijenos određene količine energije na oba spremnika je nepovratan.
- Prijenos određene količine energije s toplijeg spremnika na hladniji spremnik odvija se spontano (nepovratan proces)

ZAKLJUČAK: Prijenos određene količine energije na hladniji spremnik **nepovratniji** je od prijenosa te iste količine energije na topliji spremnik.

RASPRŠENOST ENERGIJE $\propto q$

RASPRŠENOST ENERGIJE $\propto 1/T$

ENTROPIJA

Spontanost procesa

Drugi stavak termodinamike

ENTROPIJA (S)

- Mjera raspršenosti energije (nepovrativosti procesa)

DRUGI STAVAK TERMODINAMIKE

- Entropija svemira raste.
- Ukupna entropija (sustav + okolina) tijekom spontanog procesa raste.
(Entropija izoliranog sustava tijekom spontanog procesa raste.)

OPĆENITO:

$$dS \geq \frac{dq}{T}$$

REVERZIBILAN
PROCES:

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

$$\Delta S = \int \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

Kako izračunati ΔS za neki proces?

Moramo nekako doći do

reverzibilno izmijenjene topline (q_{rev}) – kako?

REVERZIBILNA IZMJENA TOPLINE

= izmjena topline između sustava i okoline čiji je smjer moguće promijeniti infinitezimalnim promjenama temperature (dT) u sustavu ili okolini.

(prilikom reverzibilne izmjene topline temperatura sustava se za dT razlikuje od temperature okoline)

$$\Delta S = \int \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

- Za račun ΔS potrebno je pronaći **reverzibilni put izmjene topline**, premda se toplina nije izmijenila reverzibilno (ΔS se računa na način na koji se izmjena topline nije dogodila)
- U tu svrhu promotrit ćemo kako se računa promjena entropije u tri različita slučaja:
 - uslijed promjene volumena,
 - uslijed promjene temperature,
 - uslijed fazne transformacije.

RAČUN PROMJENE ENTROPIJE

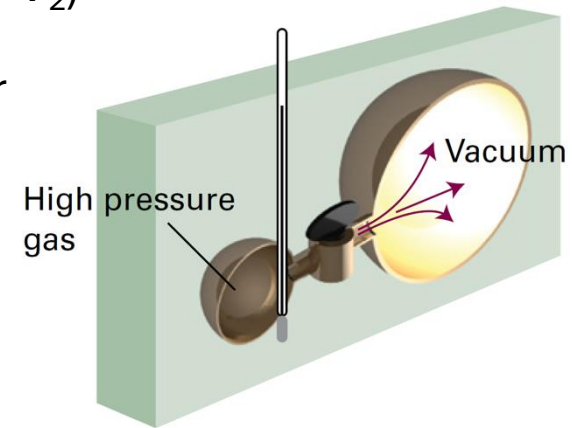
1. S promjenom volumena
2. S promjenom temperature
3. Uslijed fazne transformacije

1. Promjena entropije s promjenom volumena

Izotermna ekspanzija idealnog plina u vakuum ($V_1 \rightarrow V_2$)

Izolirani sustav: posude odvojene pipcem, termometar

- Posuda 1 – idealni plin pri nekom tlaku
- Posuda 2 – vakuum ($p = 0$)



Otvaranjem pipca dolazi do ekspanzije, temperatura plina se ne mijenja

($\rightarrow$ nema promjene unutrašnje energije, a budući da plin expandira prema $p = 0$ rad je jednak nuli, time i toplina!)

Proces se odvija spontano – mora biti popraćeno s $\Delta S_{uk} > 0$ (2. stavak).

Za izračun promjene entropije potrebno je **pronaći REVERZIBILAN put**

(npr. reverzibilna izmjena topline – sustav u termičkoj i mehaničkoj ravnoteži s okolinom, tlak za dp različit od onoga u okolini a temperatura za dT različita od one u okolini!)

1. Promjena entropije s promjenom volumena

Izotermna ekspanzija idealnog plina u vakuum ($V_1 \rightarrow V_2$)

Prvi stavak termodinamike: $dU = dq + dw$

(za izoterman proces $T_1 = T_2 = T$) $\rightarrow dU = 0 \rightarrow dq = -dw$

Infinitezimalna promjena entropije:

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \frac{-dw_{\text{rev}}}{T} = \frac{-(-pdV)}{T} = \frac{nRT}{VT} dV = nR \frac{dV}{V}$$

Konačna promjena entropije: (reverzibilna izotermna ekspanzija idealnog plina)

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} nR \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Ukupna promjena entropije (okoline + sustav) za reverzibilan proces jednaka je nuli, odnosno $\Delta S_{\text{sustav}} = -\Delta S_{\text{okolina}}$

Stvaran proces nije reverzibilan!

Za njega $\Delta S_{\text{okolina}} = 0$ jer proces ne utječe na okolinu (nema promjene p, V, T okoline)

Zadatak

Izračunajte rad i promjenu entropije prilikom ekspanzije 2 mol plinovitog amonijaka na dvostruko veći volumen pri 20 °C.

$$w = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -2 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J K mol}^{-1} \cdot 293,15 \text{ K} \cdot \ln 2 = -3,38 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 2 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J K mol}^{-1} \cdot \ln 2 = 11,53 \text{ J K}^{-1}$$

2. Promjena entropije s promjenom temperature

Često prati fizikalne, ponekad i kemijske promjene (promjena T uz p ili $V = \text{konst.}$)

Reverzibilni put izmjene topline?

$V = \text{konst.}$:

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \frac{C_V dT}{T}$$

$p = \text{konst.}$:

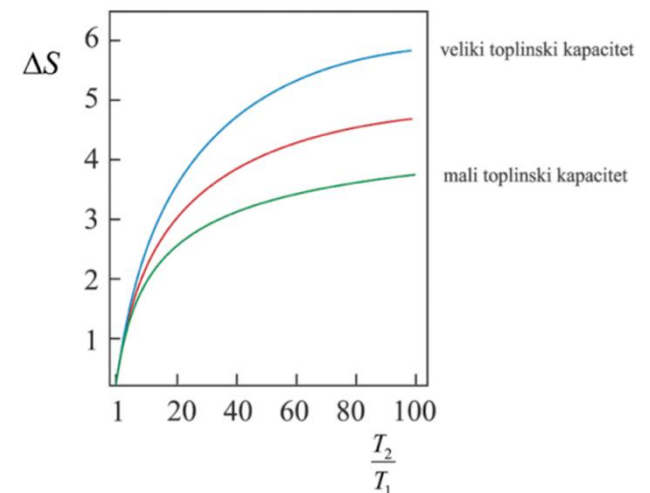
$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \frac{C_p dT}{T}$$

Pod pretpostavkom da C_V/C_p ne ovisi o temperaturi (u uskom temp. rasponu):

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

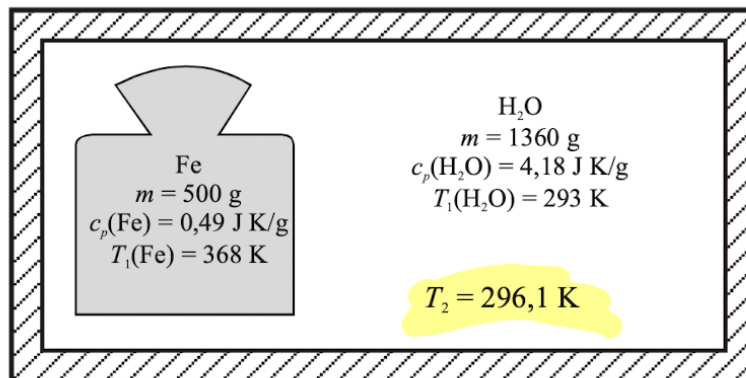
$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Promjena entropije u ovom slučaju ovisi o toplinskom kapacitetu, početnoj i konačnoj temperaturi (slika desno):



Zadatak

Izračunajte promjenu entropije u prikazanom izoliranom sustavu. (R: $\Delta S_{\text{uk}} = \Delta S_{\text{sustav}} = 6,57 \text{ J K}^{-1}$)



Hlađenje željeza od T_{Fe} do T_2 :

$$\Delta S_{\text{Fe}} = m_{\text{Fe}} c_{p,\text{Fe}} \ln \frac{T_2}{T_{\text{Fe}}} = 500 \text{ g} \cdot 0,49 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} \cdot \ln \frac{296,1 \text{ K}}{368 \text{ K}} = -53,26 \text{ J K}^{-1}$$

Zagrijavanje vode od $T_{\text{H}_2\text{O}}$ do T_2 :

$$\Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} c_{p,\text{H}_2\text{O}} \ln \frac{T_2}{T_{\text{H}_2\text{O}}} = 1360 \text{ g} \cdot 4,18 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} \cdot \ln \frac{296,1 \text{ K}}{293 \text{ K}} = 59,83 \text{ J K}^{-1}$$

Ukupno:

$$\Delta S_{\text{uk}} = \Delta S_{\text{sustav}} = \Delta S_{\text{Fe}} + \Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = 6,57 \text{ J K}^{-1}$$

U slučaju kada T_2 ne bi bila poznata, kako biste izračunali konačnu temperaturu sustava?

3. Promjena entropije prilikom fazne transformacije

Reverzibilna fazna transformacija $\rightarrow$ pri $p, T = \text{konst.}$

Fazne transformacije su reverzibilne ako infinitezimalno mala promjena temperature (dT) može okrenuti smjer procesa.

Primjer: reverzibilno taljenje leda u vodu (ili obrnuto) pri 0°C i $p = 1 \text{ bar}$.

Reverzibilni put izmjene topline pri konstantnom tlaku?

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \frac{dH}{T}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta_{\text{trs}} S = \frac{\Delta_{\text{trs}} H}{T_{\text{trs}}}$$

Gornji izraz za $\Delta_{\text{trs}} S$ samo pri temperaturi fazne transformacije (T_{trs})

Zadatak

Izračunajte entropiju kondenzacije vode ako entalpija isparavanja vode pri 100 °C iznosi 60,47 kJ mol⁻¹. (R: $\Delta_r S = -\Delta_{\text{vap}} S = -\Delta_{\text{vap}} H / T_{\text{vap}} = -162 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

RAČUN PROMJENE ENTROPIJE

1. S promjenom volumena: $\Delta S = RT \cdot \ln(V_2/V_1)$
2. S promjenom temperature: $\Delta S = C \cdot \ln(T_2/T_1)$
3. Uslijed fazne transformacije: $\Delta_{\text{trs}} S = \Delta_{\text{trs}} H / T_{\text{trs}}$

Pitanja za ponavljanje

1. Što je entalpija stvaranja?
2. Što je entalpija stvaranja?
3. Što je entalpija sagorijevanja?
4. Što je entalpija atomizacije?
5. Objasnite Hessov zakon.
6. Što je entropija?
7. Koji su procesi spontani?
8. Kako glasi drugi stavak termodinamike?
9. Napišite izraz za promjenu entropije prilikom izotermne ekspanzije idealnog plina.
10. Napišite izraz za promjenu entropije tijekom zagrijavanja sustava.
11. Napišite izraz za promjenu entropije tijekom fazne transformacije.