

Kemijska termodinamika (1. dio)

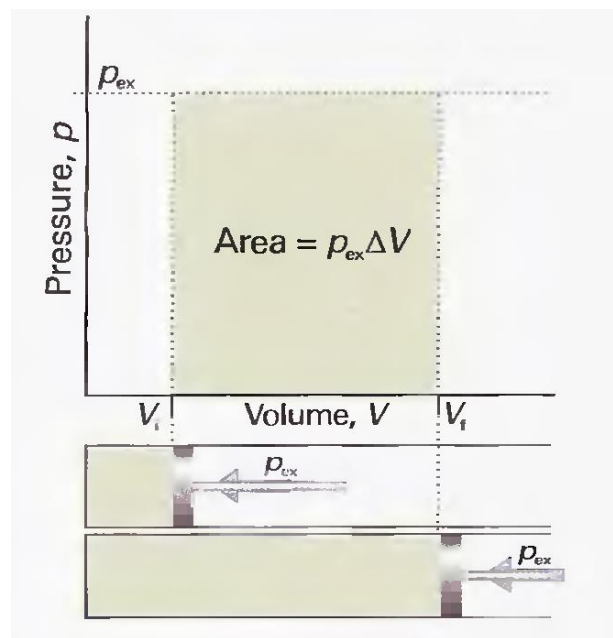
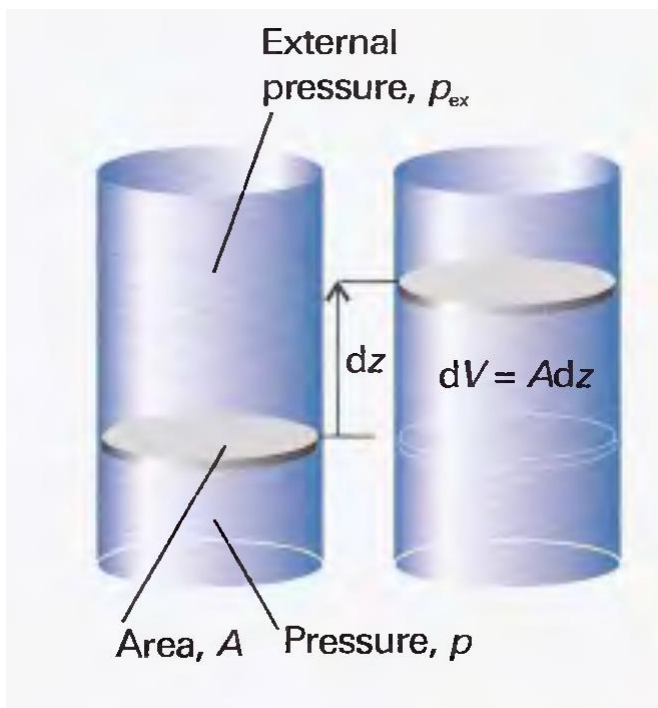
Seminar

17.3.2025.

Važni pojmovi:

- rad (W)
- toplina (Q)
- unutrašnja energija (U)
- entalpija (H)
- funkcija stanja ($\Delta U, \Delta H....$)
- reverzibilnost/ireverzibilnost

1. Kemijska reakcija odvija se u cilindričnoj posudi s lako pomičnim klipom. Poprečni presjek posude je 100 cm^2 . Tijekom reakcije razvija se plin te se klip pomakne za 10 cm nasuprot vanjskom tlaku od 1 atm . Izračunajte izvršeni rad.



ireverzibilni proces

$$A = 100 \text{ cm}^2$$

$$\Delta l = 10 \text{ cm}$$

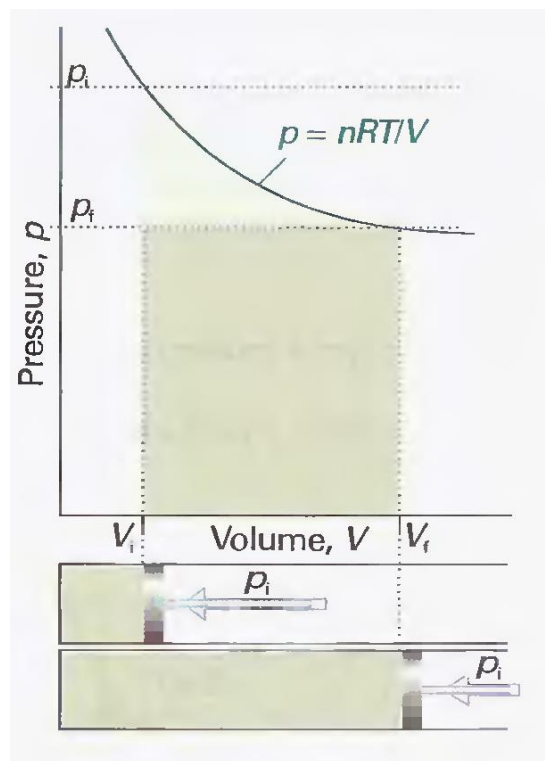
$$p_{ex} = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

$$W = ?$$

$$W = -p_{ex} \Delta V = -101325 \text{ J m}^{-3} \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$W = -101,325 \text{ J}$$

2. Pri izotermnoj reverzibilnoj kompresiji 52 mmol idealnog plina, pri temperaturi od 260 K, volumen plina smanji se na trećinu početnog. Izračunajte izmijenjenu toplinu i izvršeni rad za taj proces.



reverzibilni proces

$T = \text{konst.}$, reverzibilna kompresija

$n = 52 \text{ mmol}$

$T = 260 \text{ K}$

$V_2 = 1/3 V_1$

$Q, W = ?$

$$T = \text{konst.} \rightarrow \Delta U = 0 \rightarrow Q = -W$$

IDEALNI PLIN: $pV = nRT$

$$p \neq \text{konst.} \rightarrow W = - \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} \cdot dV$$

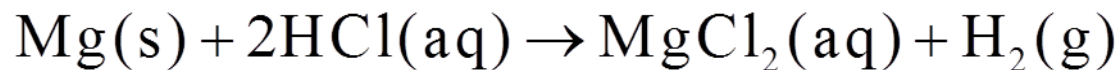
$$W = -nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} =$$

$$= -5,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 260 \text{ K} \cdot \ln \left(\frac{1}{3} \right)$$

$$= 123,5 \text{ J}$$

$$Q = -123,5 \text{ J}$$

3. Pločica magnezija mase 12,5 grama ubačena je u tikvicu s razrijeđenom klorovodičnom kiselinom. Ako je magnezij mjerodavni reaktant, izračunajte rad koji izvrši plin koji nastaje kemijskom reakcijom. Atmosferski tlak iznosi 1 atm, a temperatura 20,2 °C.



RAD PLINA U KEMIJSKOJ REAKCIJI → ekspanzija nasuprot konstantnom vanjskom tlaku

$$W = -p_{ex} \Delta V = -p_{ex} (V_2 - V_1); \quad V_2 \gg V_1$$

$$W = -p_{ex} \frac{n(\text{H}_2)RT}{p_2}; \quad p_2 = p_{ex}$$

$$W = -n(\text{Mg})RT = -\frac{m(\text{Mg})}{M(\text{Mg})}RT = -1254 \text{ J}$$

4. Temperatura kisika ($n = 3 \text{ mol}$), pri konstantnom tlaku od 3,25 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.

$$p = \text{konst.} = 3,25 \text{ atm} = 329\,306,25 \text{ Pa}$$

$$T_1 = 260 \text{ K}, T_2 = 285 \text{ K} \rightarrow \Delta T = 25 \text{ K}$$

$$\Delta U = Q + W \quad 1. \text{ ZT}$$

$$Q = c_{p,m} \cdot n \cdot \Delta T = 2205 \text{ J}$$

$$W = -p \cdot \Delta V = -p \left(\frac{nRT_2}{p} - \frac{nRT_1}{p} \right)$$

$$= -\cancel{p} \cdot \frac{nR}{\cancel{p}} \cdot \Delta T = -623,6 \text{ J}$$

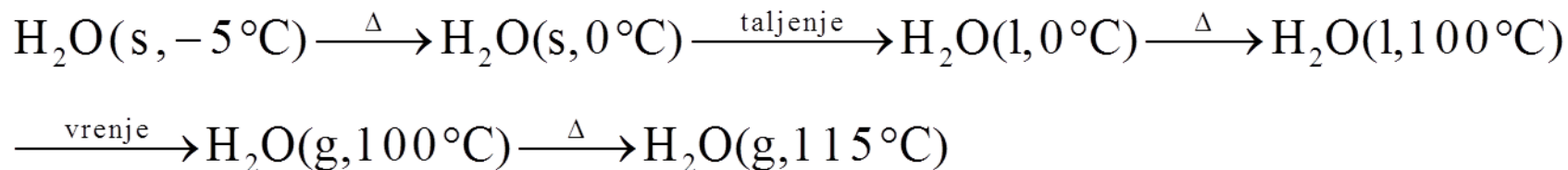
$$\Delta U = Q + W = 1581,4 \text{ J}$$

$$\Delta H = Q_{p=\text{konst.}} = 2205 \text{ J}$$

5. Koliku toplinu pri stalnom tlaku treba dovesti uzorku leda mase 250 g i temperature $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ da bismo ga preveli u vodenu paru temperature $115\text{ }^{\circ}\text{C}$? Specifični toplinski kapacitet leda pri konstantnom tlaku iznosi $2,02\text{ J K}^{-1}\text{ g}^{-1}$, tekuće vode $4,19\text{ J K}^{-1}\text{ g}^{-1}$, a vodene pare $2,00\text{ J K}^{-1}\text{ g}^{-1}$. Entalpija taljenja leda pri $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ iznosi $6,01\text{ kJ mol}^{-1}$, a entalpija isparavanja tekuće vode pri $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ iznosi $40,7\text{ kJ mol}^{-1}$.

$$T_2 - T_1 = 5\text{ K}$$

$$T_3 - T_2 = 100\text{ K}$$



$$T_4 - T_3 = 15\text{ K}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = m(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = m(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 250 \text{ g}$$

$$c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 2,02 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

$$c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 4,19 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

$$c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 2,00 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

$$\Delta_s^l H(\text{H}_2\text{O}, 0^\circ \text{C}) = 6,01 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_l^g H(\text{H}_2\text{O}, 100^\circ \text{C}) = 40,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

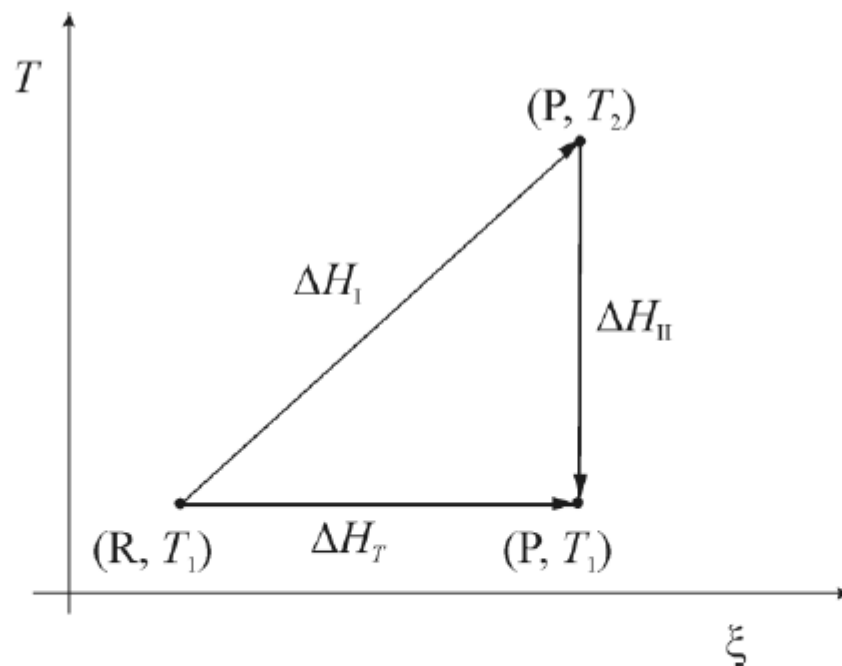
Ista faza: zagrijavanje/hlađenje – izmjenjena toplina se računa iz toplinskog kapaciteta i razlike u temperaturi

Promjena faze: nema razlike u temperaturi – izmjenjena toplina se računa iz entalpije faznog prijelaza

$$\begin{aligned}
 Q = & c_p(\text{H}_2\text{O}, s) \cdot m(\text{H}_2\text{O}, s) \cdot (T_2 - T_1) + \Delta_s^l H(\text{H}_2\text{O}, 0^\circ \text{C}) \cdot n(\text{H}_2\text{O}, s) + \\
 & c_p(\text{H}_2\text{O}, l) \cdot m(\text{H}_2\text{O}, l) \cdot (T_3 - T_2) + \Delta_l^g H(\text{H}_2\text{O}, 100^\circ \text{C}) \cdot n(\text{H}_2\text{O}, l) + \\
 & c_p(\text{H}_2\text{O}, g) \cdot m(\text{H}_2\text{O}, g) \cdot (T_4 - T_3)
 \end{aligned}$$

$$Q = 762\,923 \text{ J} = 762,9 \text{ kJ}$$

6. 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 $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Kada je dodano 5 mL otopine HCl koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, temperatura u kalorimetru povišala se za $1 \text{ }^\circ\text{C}$. Prilikom baždarenja kalorimetra električnom grijalicom ($U = 2 \text{ V}$, $I = 1,2 \text{ A}$, $t = 1,5 \text{ min}$) temperatura u kalorimetru povišala se za $8,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Izračunajte reakcijsku entalpiju.



Slika 1. Shematski prikaz kalorimetrijskog pokusa; R–reaktanti, P–produkti, ΔH_T je promjena entalpije pri T_1 koju želimo odrediti, ΔH_I je promjena entalpije za adijabatski proces koji se zbiva u kalorimetru ($\Delta H_I = 0$), ΔH_{II} je promjena entalpije sustava iz stanja (P, T_2) u (P, T_1) ($\Delta H_{II} = C(T_1 - T_2)$).

REAKCIJA

$$c(\text{NH}_3), V(\text{NH}_3) \rightarrow n(\text{NH}_3) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c(\text{HCl}), V(\text{HCl}) \rightarrow n(\text{HCl}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol (M.R.)}$$

$$\Delta T_r = 1 \text{ K}$$

BAŽDARENJE EL. GRIJALICOM

$$U = 2 \text{ V}; I = 1,2 \text{ A}; t = 1,5 \text{ min} = 90 \text{ s}$$

$$\Delta T_b = 8,2 \text{ K}$$

DOSEG REAKCIJE

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

REAKCIJSKA ENTALPIJA

$$\Delta_r H = \frac{\Delta H}{\Delta \xi_r} = \frac{Q_p}{\Delta \xi_{\text{M.R.}}} = \frac{-C_p \cdot \Delta T_r}{\Delta \xi_{\text{M.R.}}}$$

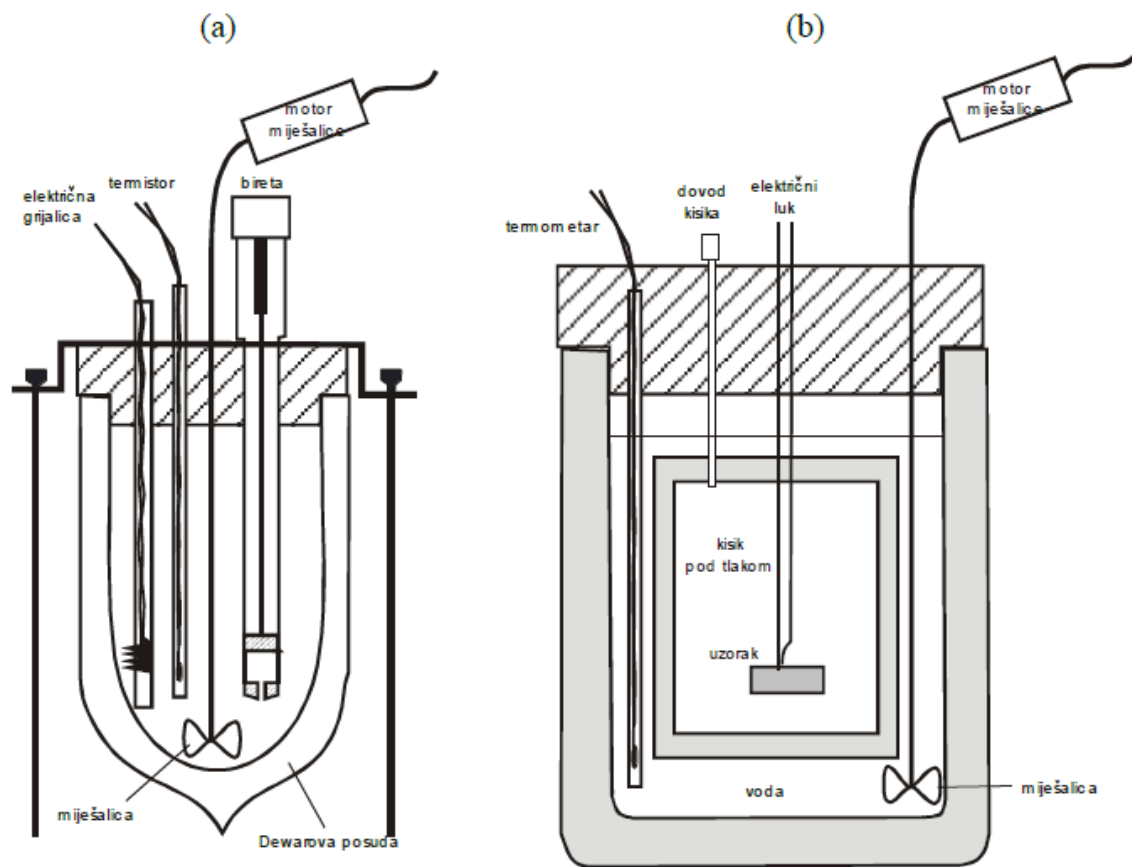
$$C_p = \frac{Q_b}{\Delta T_b} = \frac{U \cdot I \cdot t}{\Delta T_b}$$

$$= 26,34 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta_r H = -52\,680 \text{ J mol}^{-1}$$

$$= -52,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

7. Sagorijevanjem etanola u kalorimetrijskoj bombi (kombustijski kalorimetar) pri 298,15 K oslobodi se toplina od $29,66 \text{ kJ g}^{-1}$. Izračunajte entalpiju sagorijevanja etanola pri toj temperaturi.



a) Reakcijski kalorimetar, b) kalorimetrijska bomba

$V = \text{konst.}$

$$\Delta U = Q_V = -C_V \cdot \Delta T$$

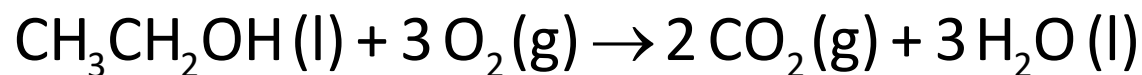
$$\frac{Q_V}{m} = \frac{\Delta U}{m} = -29,66 \text{ kJ g}^{-1} \longrightarrow$$

Predznak minus jer se
toplina oslobađa

$$\Delta_r U = \frac{\Delta U}{\Delta \xi_r} = \frac{-29,66 \text{ kJ g}^{-1} \cdot m(et.)}{n(et.)} = -29,66 \text{ kJ g}^{-1} \cdot M(et.)$$

$$= -1366,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H = \Delta_r U + RT \sum_i \nu_{i,g} \longrightarrow \text{g - samo plinovti sudionici reakcije}$$



$$\sum_i \nu_{i,g} = -3 + 2 = -1$$

Negativni predznak stehiom. koef.
za reaktante

$$\Delta_r H = -1\,368\,879 \text{ J mol}^{-1}$$

$$= -1368,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$