Kemijska termodinamika
2. dio

Seminar

24.3.2025.

1. Izračunajte standardnu reakcijsku **unutrašnju energiju stvaranja** benzojeve kiseline **pri 25 °C**, te standardnu **entalpiju stvaranja** benzojeve kiseline **pri 90 °C** ako standardna entalpija stvaranja benzojeve kiseline pri 25 °C iznosi – 395,235 kJ mol^{-1}.

Tablica 1. Izobarni molarni toplinski kapaciteti nekih spojeva

	$C_6H_5COOH(s)$	$C(s)$	$H_2(g)$	$O_2(g)$
$C_{p,\,m}$ / J K^{-1} mol^{-1}	146,858	8,368	20,502	20,920

Stvaranje (nastajanje) benzojeve kiseline

$$7\mathrm{C(s)} + 3\mathrm{H_2(g)} + \mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{C_6H_5COOH(s)} \qquad \Delta_\mathrm{f} H(25\,^\circ\mathrm{C}) = -395{,}235\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

Stehiometrijski koeficijent produkta koji nastaje u reakciji iz elementarnih tvari jednak 1!

$$\Delta_\mathrm{r} H = \Delta_\mathrm{r} U + RT\sum_\mathrm{i} \nu_\mathrm{i,g}$$

$$\Delta_\mathrm{f} U(25\ ^\circ\mathrm{C}) = \Delta_\mathrm{f} H(25\ ^\circ\mathrm{C}) - RT\sum_i \nu_{i,g}$$

Standardne veličine (simbol ° ili ⦵): pri standardnom tlaku, *p* = 1 bar

$$\sum_i \nu_{i,g} = -3 - 1 = -4$$

$$\Delta_\mathrm{f} U(25\ ^\circ\mathrm{C}) = \Delta_\mathrm{f} H(25\ ^\circ\mathrm{C}) - RT\sum_i \nu_{i,g}$$

$$= -385{,}325\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

Temperaturna ovisnost reakcijske entalpije: Kirchoffov zakon

$$\Delta_r H(T_2) - \Delta_r H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r c_p dT$$

$$\Delta_r c_p = \sum_i \nu_i \cdot c_{p,i}$$

Iz tablice

Iz jednadžbe
kemijske reakcije

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \Delta_r c_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta_\mathrm{f} H(90\ ^\circ\mathrm{C}) = \Delta_\mathrm{f} H(25\ ^\circ\mathrm{C}) +$$
$$\left[(-7 \cdot 8{,}368 - 1 \cdot 20{,}920 - 3 \cdot 20{,}502 + 1 \cdot 146{,}858)\ \mathrm{J\ K^{-1} mol^{-1}} \cdot 65\ \mathrm{K}\right]$$
$$= -394{,}8\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

2. Standardna entalpija sagorijevanja naftalena iznosi $\Delta_c H\,(C_{10}H_8, s) = -5157\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$ pri 298,15 K. Standardna entalpija stvaranja plinovitog CO_2 iznosi −393,513 kJ $\mathrm{mol^{-1}}$, a standardna entalpija stvaranja tekuće vode −289,84 kJ $\mathrm{mol^{-1}}$. Izračunajte standardnu entalpiju stvaranja krutog naftalena na toj temperaturi.

$$\Delta_r H^{\ominus} = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H_i^{\ominus}$$

Sagorijevanje naftalena

$$C_{10}H_8\,(s) + 12\,O_2\,(g) \rightarrow 10\,CO_2\,(g) + 4\,H_2O\,(l) \quad \Delta_c H = -5157\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

Stehiometrijski koeficijent!

$$\Delta_c H(C_{10}H_8,s) = 10 \cdot \Delta_f H(CO_2,g) + 4 \cdot \Delta_f H(H_2O,l) - \Delta_f H(C_{10}H_8,s) - 12 \cdot \Delta_f H(O_2,g)$$

Nula za elementarne tvari u najstabilnijoj formi

$$\Delta_f H(CO_2,g) = -393{,}513\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H(H_2O,l) = -289{,}84\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H(C_{10}H_8,s) = 10 \cdot \Delta_f H(CO_2,g) + 4 \cdot \Delta_f H(H_2O,l) - \Delta_c H(C_{10}H_8,s)$$

$$= 62{,}51\ \text{kJ mol}^{-1}$$

3. Standardna reakcijska entalpija hidrogenacije propena iznosi -124 kJ mol^{-1}, a standardna entalpija sagorijevanja propana -2200 kJ mol^{-1}. Standardna entalpija nastajanja tekuće vode iznosi -289,84 kJ mol^{-1}. Svi su podaci dani za temperaturu od 298 K. Izračunajte standardnu reakcijsku entalpiju sagorijevanja propena pri toj temperaturi.

$$1)\ \mathrm{C_3H_6(g) + H_2(g) \rightarrow C_3H_8(g)} \quad \Delta_\mathrm{r} H_1 = -124\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

$$2)\ \mathrm{C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \rightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l)} \quad \Delta_\mathrm{r} H_2 = -2200\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

$$3)\ \mathrm{H_2(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g) \rightarrow H_2O(l)} \quad \Delta_\mathrm{r} H_3 = -289{,}84\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

$$4)\ \mathrm{C_3H_6(g) + \frac{9}{2}\,O_2(g) \rightarrow 3\,CO_2(g) + 3\,H_2O(l)} \quad \Delta_\mathrm{r} H_4 = ?$$

$$1)\ \mathrm{C_3H_6(g)} + \cancel{\mathrm{H_2}}\mathrm{(g)} \rightarrow \cancel{\mathrm{C_3H_8}}\mathrm{(g)}$$

$$2)\ \cancel{\mathrm{C_3H_8}}\mathrm{(g)} + 5\,\mathrm{O_2(g)} \rightarrow 3\,\mathrm{CO_2(g)} + 4\,\mathrm{H_2O(l)}$$

$$-\,3)\ \mathrm{H_2O(l)} \rightarrow \cancel{\mathrm{H_2}}\mathrm{(g)} + \frac{1}{2}\,\mathrm{O_2(g)}$$

$$4)\ \mathrm{C_3H_6(g)} + \frac{9}{2}\,\mathrm{O_2(g)} \rightarrow 3\,\mathrm{CO_2(g)} + 3\,\mathrm{H_2O(l)}$$

$$\Delta_\mathrm{r} H_4 = \Delta_\mathrm{r} H_1 + \Delta_\mathrm{r} H_2 - \Delta_\mathrm{r} H_3 = -2034{,}16\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

4. Izračunajte standardnu entalpiju atomizacije propena pri 298 K iz standardnih entalpija stvaranja priloženih u sljedećoj tablici:

Tablica 1. Entalpije stvaranja nekih kemijskih vrsta pri 298 K

tvar	**H(g)**	**C(g)**	**C_3H_6(g)**
$\Delta_f H^\ominus$ / kJ mol^{-1}	**217,97**	**716,68**	**20,42**

Atomizacija – raspad na atome u plinovitoj fazi

$$\mathrm{C_3H_6(g)} \rightarrow 3\,\mathrm{C(g)} + 6\,\mathrm{H(g)} \qquad \Delta_\mathrm{a} H = ?$$

$$\Delta_\mathrm{a} H(\mathrm{C_3H_6,g}) = 3 \cdot \Delta_\mathrm{f} H(\mathrm{C,g}) + 6 \cdot \Delta_\mathrm{f} H(\mathrm{H,g}) - \Delta_\mathrm{f} H(\mathrm{C_3H_6,g})$$

$$= 3437,44\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

5. Izračunajte entalpiju reakcije

$$C_2H_2(g) + H_2O(l) \rightarrow CH_3CHO(l)$$

na temelju sljedećih podataka:

1) $2C(s) + H_2(g) \rightarrow C_2H_2(g)$ $\Delta_r H = 226,8\ \text{kJ mol}^{-1}$

2) $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ $\Delta_r H = \text{-}286,0\ \text{kJ mol}^{-1}$

3) $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta_r H = \text{-}393,5\ \text{kJ mol}^{-1}$

4) $CH_3CHO(l) + \frac{5}{2}O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(l)$ $\Delta_r H = \text{-}1167\ \text{kJ mol}^{-1}$

$$-1)\ C_2H_2(g) \rightarrow 2\,C\,(s) + H_2(g)$$

$$2)\ H_2(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$$

$$2\cdot 3)\ 2\,C\,(s) + 2\,O_2(g) \rightarrow 2\,CO_2(g)$$

$$-\,4)\ 2\,CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \rightarrow CH_3CHO\,(l) + \frac{5}{2}\,O_2(g)$$

$$C_2H_2\left(g\right) + H_2O\left(l\right) \rightarrow CH_3CHO\left(l\right)$$

$$\Delta_r H = -\Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 + 2\cdot\Delta_r H_3 - \Delta_r H_4 = -132{,}8\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

6. Izračunajte promjenu entropije sustava za proces u kojem argon pri početnoj temperaturi od 25 °C i tlaku p = 101 325 Pa ekspandira **reverzibilno** s volumena $V_1 = 0{,}5\ \mathrm{dm}^3$ na $V_2 = 1\ \mathrm{dm}^3$ i istovremeno se zagrije na 100 °C. Izohorni molarni toplinski kapacitet argona iznosi $C_{V,\mathrm{m}}(\mathrm{Ar}) = 12{,}48\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$.

Entropija - funkcija stanja – ne ovisi o redoslijedu koraka

$$\begin{tikzcd}
p_1, V_1, T_1 \arrow[rr, "\Delta S"] \arrow[dr, "{\Delta S_1 \quad T = \text{konst.}}"'] & & p_2, V_2, T_2 \\
& p^*, V_2, T_1 \arrow[ur, "{\Delta S_2 \quad V = \text{konst.}}"'] &
\end{tikzcd}$$

ΔS (sustav) = $\Delta S_1 + \Delta S_2$

1) T = konst. $\rightarrow \Delta U = 0 \rightarrow Q = -W$

$$Q = nRT_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Iz definicije reverzibilnog rada

$$\Delta S_1 = \frac{Q_{rev}}{T_1} = nR \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = 0{,}118\ \mathrm{J\,K^{-1}}$$

Promjena entropije u izotermnom reverzibilnom procesu

2) V = konst. $\rightarrow$ $W = 0$ $\rightarrow$ $\Delta U = Q$

Temperatura se mijenja → toplina izražava preko toplinskog kapaciteta i promjene temperature; entropiju više ne možemo dobiti dijeljenjem s konstantnom temperaturom, nego moramo integrirati funkciju po temperaturi

$$\Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_{v,m} \cdot n \cdot dT}{T} = c_{v,m} \cdot n \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = 0{,}0571\ \mathrm{J\,K^{-1}}$$

ΔS (sustav) = $\Delta S_1 + \Delta S_2 = 0{,}175\ \mathrm{J\ K^{-1}}$

7. Izračunajte promjenu entropije sustava, okoline, te ukupnu promjenu entropije za slučaj kad 0,5 mol N_2, pri 298 K i 1 bar, ekpandira na dvostruki volumen

a) **reverzibilno i izotermno**,

b) **adijabatski** nasuprot **konstantnom vanjskom tlaku od 0 Pa.**

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

$$\Delta S_{sus} = \frac{Q_{rev}}{T_{\text{sus}}} = nR \cdot \ln\frac{V_2}{V_1} = 2{,}881\,\text{J}\,\text{K}^{-1}$$

$Q_{oko} = -Q_{\text{sus}}$; u rev. procesu sustav i okolina su u ravnoteži – jednake temperature

$$\Delta S_{\text{oko}} = -\,\Delta S_{\text{sus}} = -\,2{,}881\ \text{J K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{oko}} = \frac{Q_{\text{oko}}}{T_{\text{oko}}}$$

$$\Delta S_{\text{uk}} = \Delta S_{\text{sus}} + \Delta S_{\text{oko}} = 0\ \text{J K}^{-1}$$

b) adijabatski → nema izmjene topline s okolinom
→ $Q_{sus} = 0$ (ireverzibilno)
→ $Q_{oko} = 0 \rightarrow \Delta S_{\text{oko}} = 0$

nasuprot konstantnom vanjskom tlaku → ireverzibilan proces
tlak od 0 Pa → slobodna ekspanzija (u vakuum) → $W_{sus,ir} = 0$

ALI: $\Delta S_{\text{sus}} \neq 0$ jer je entropija definirana, odnosno može se računati za sustav samo u rev. procesu!

Funkcije stanja sustava su jednake u rev. i irever. procesu ako je proces s istim početnim i konačnim stanjem

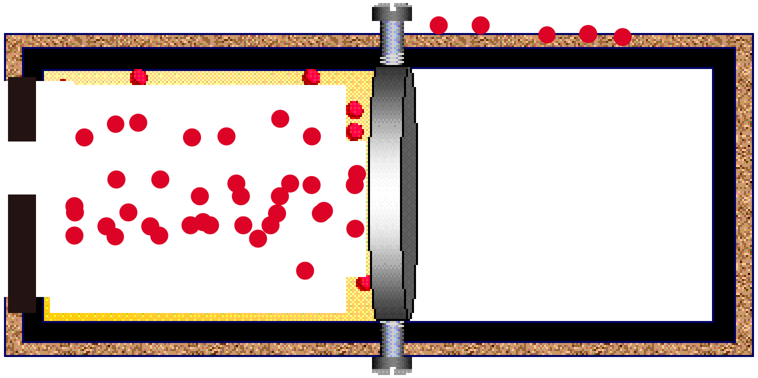
$\rightarrow$ moramo pronaći reverzibilni proces s istim početnim i konačnim stanjem

$\Delta U_{\mathrm{ir}} = Q_{\mathrm{ir}} + W_{\mathrm{ir}} = 0 = \Delta U_{\mathrm{rev}} \rightarrow$ process u kojem je $\Delta U = 0$ je izoterman proces

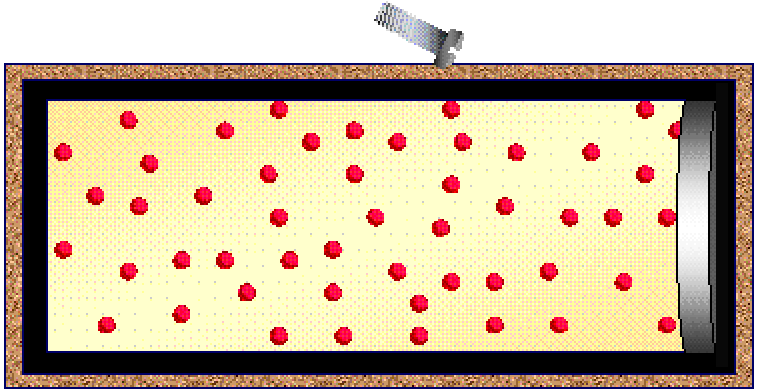
$$\Delta S_{sus} = \frac{Q_{rev}}{T} = nR \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = 2{,}881\ \mathrm{J\,K^{-1}}$$

$$\Delta S_{\mathrm{uk}} = \Delta S_{\mathrm{sus}} + \Delta S_{\mathrm{oko}} = 2{,}881\ \mathrm{J\ K^{-1}}$$

Energy is constant, Entropy is maximized



The gas occupies
left volume,
right volume:
vacuum



Gas expands
adiabatically
and irreversibly

8. Izračunajte promjenu entropije za proces u kojem se u 1 kg vode u izoliranoj posudi pri 90 °C doda 100 g leda temperature 0 °C. Pretpostavite da je toplinski kapacitet vode neovisan o temperaturi i iznosi c_p = 4,18 J K^{-1} g^{-1}. Entalpija taljenja leda iznosi $\Delta_{\mathrm{fus}}H(\mathrm{H_2O})$ = 6,008 kJ mol^{-1}.

$$\Delta S = \Delta S_{\mathrm{led}} + \Delta S_{\mathrm{voda}} = \Delta S_{\mathrm{taljenje}} + \Delta S_{\mathrm{grijanje}} + \Delta S_{\mathrm{voda}}$$

$$\Delta S_{led} = \frac{\Delta H}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_x} \frac{c_p \cdot m_{led} \cdot dT}{T} = \frac{\Delta_{fus} H \cdot n_{led}}{T_{fus}} + c_p \cdot m_{led} \cdot \ln \frac{T_x}{T_{fus}}$$

$$\Delta S_{voda} = \int_{T_{voda}}^{T_x} \frac{c_p \cdot m_{voda} \cdot dT}{T} = c_p \cdot m_{voda} \cdot \ln \frac{T_x}{T_{voda}}$$

Očuvanje energije - topline

$Q(\mathrm{led}) + Q(\mathrm{voda}) = 0$

$Q(\mathrm{taljenje}) + Q(\mathrm{grijanje\ leda}) + Q(\mathrm{hlađenje\ vode}) = 0$

$$\Delta_{\mathrm{fus}}H \cdot n(\mathrm{led}) + c_p \cdot m(\mathrm{led}) \cdot (T_\mathrm{x} - T_\mathrm{fus}) + c_\mathrm{p} \cdot m(\mathrm{voda}) \cdot (T_\mathrm{x} - T_\mathrm{voda}) = 0$$

Izraziti T_x – sve temperature pretvoriti u Kelvine!

$$T_\mathrm{x} = 347{,}7\ \mathrm{K} \rightarrow 74{,}6\ ^\circ\mathrm{C}$$

$$\Delta S = \Delta S_\mathrm{led} + \Delta S_\mathrm{voda} = 222{,}9\ \mathrm{J\ K^{-1}} - 181{,}7\ \mathrm{J\ K^{-1}} = 41{,}2\ \mathrm{J\ K^{-1}}$$