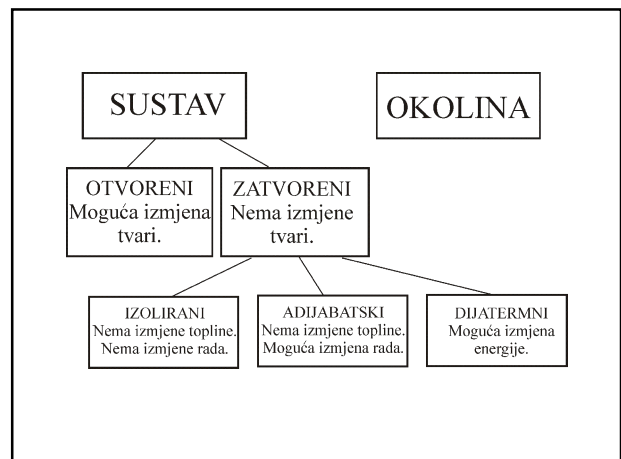


kemijska termodinamika

termodinamika –
proučavanje izmjena energije kao što su rad
i toplota

kemijska termodinamika –
proučavanje izmjene energije koje se
zbivaju pri kemijskim reakcijama,
spontanost kemijskih reakcija i kemijske
ravnoteže



kemijska termodinamika

Stanje sustava opisuju fizikalne veličine:

- množina molekula, masa sustava
- volumen
- temperatura
- tlak

Fizikalne veličine mogu biti *ekstenzivne* (ovise o broju jedinki u sustavu, npr. masa, volumen) i *intenzivne* (ne ovise o broju jedinki u sustavu, npr. temperatura, gustoća).

Proces predstavlja promjenu stanja sustava.
Promjena neke fizikalne veličine, X , jednaka je:

$$\Delta X = X_{\text{konačno}} - X_{\text{početno}} = X_2 - X_1$$

kemijska termodinamika

Agregacijsko (agregatno) stanje tvari

- g - plinovito stanje
- l - tekuće stanje
- s - čvrsto stanje
- cr - kristalno stanje
- sln - otopina
- aq - vodena otopina
- aq,∞ - vodena otopina pri beskonačnom razrijeđenju
- cd - kondenzirano stanje



[Anders Celsius](#) (1701 – 1744)

Celsius		
Originalna skala	$t_f(\text{H}_2\text{O}) = 0\text{ }^\circ\text{C}$	$t_b(\text{H}_2\text{O}) = 100\text{ }^\circ\text{C}$
Od 1948.	Apsolutna nula	Trojna točka vode $t_f(\text{H}_2\text{O}) = 0,01\text{ }^\circ\text{C}$ $T_f(\text{H}_2\text{O}) = 273,16\text{ K}$

Definicija termodinamičke temperature

$$T = \lim_{p \rightarrow 0} (pV / nR)$$

Multi stavak termodinamike

T_A	T_B	T_C
-------	-------	-------

$$\begin{aligned} T_A &= T_B \\ T_B &= T_C \\ \hline T_A &= T_C \end{aligned}$$

TOPLINA je energija prenesena s jednog sustava na drugi kada promatrani sustavi nisu u toplinskoj ravnoteži.



Dogovor: sustav se zagrijava $q > 0$
sustav se hladi $q < 0$

$$dq = C dT \quad C - \text{toplinski kapacitet}$$

Funkcija stanja – veličina koja je određena isključivo stanjem sustava, a ne i putem kojim se u to stanje došlo.

Toplina nije funkcija stanja.

$$C - \text{toplinski kapacitet} \quad C = \frac{dq}{dT}$$

u slučaju kada je toplinski kapacitet neovisan o temperaturi $C = \frac{q}{\Delta T}$

$$C_m = \frac{C}{n} \quad c = \frac{C}{m}$$

molarni toplinski kapacitet specifični toplinski kapacitet

RAD

Dogovor: - sustav vrši rad $w < 0$
- nad sustavom se vrši rad $w > 0$

Volumni rad

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -p \Delta V \quad p = \text{konst.}$$

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

$$= -p \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$= -p(V_2 - V_1)$$

$$= -p \Delta V.$$

Rad nije funkcija stanja.

RAD

izotermni reverzibilni proces

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Prvi glavni stavak termodinamike

UNUTARNJA ENERGIJA, U

-svojstvo (funkcija) stanja

-unutarnja energija izoliranog sustava je stalna

$$\Delta U = U_2 - U_1 = q + w$$

- u slučaju kada nema drugog rada osim volumnog, toplina prenesena pri stalnom volumenu ($w = 0$) jednaka je promjeni unutarnje energije

$$\Delta U = q_V (V = \text{konst})$$

Entalpija, H

$$H = U + pV$$

- svojstvo (funkcija) stanja

$$dH = dq_p = C_p dT$$

$$dU = dq_V = C_V dT$$

Kemijske reakcije



Stehiometrijski koeficijent

$$\nu_i = \frac{\Delta N_i}{\Delta N_r} = \frac{\Delta n_i}{\Delta n_r}$$

Doseg (napredak) reakcije

$$\xi = n_r = \frac{N_r}{L} \quad \begin{array}{l} \text{brojnost pretvorbi } r \\ \text{Avogadrova konstanta } (L \approx 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \end{array}$$

Reakcijske veličine

Reakcijska veličina $\Delta_r X$ je parcijalna derivacija veličine X po dosegu reakcije

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

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

Kako se reakcijska entalpija obično ne mijenja tijekom reakcije vrijedi:

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

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

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

Naziv	engleski	Proces	Simboli za gradijent	
fazni prijelaz iz faze α u β	<i>transition</i>	$X(\alpha) \rightarrow X(\beta)$	Δ_α^β	$\Delta_{\alpha\beta}$
isparavanje	<i>vaporization</i>	$X(l) \rightarrow X(g)$	Δ_l^g	Δ_{vap}
kondenzacija	<i>condensation</i>	$X(g) \rightarrow X(l)$	Δ_g^l	
sublimacija	<i>sublimation</i>	$X(s) \rightarrow X(g)$	Δ_s^g	Δ_{sub}
taljenje	<i>fusion</i>	$X(s) \rightarrow X(l)$	Δ_s^l	Δ_{fus}
očvršćivanje	<i>freezing</i>	$X(l) \rightarrow X(s)$	Δ_l^s	

Kalorimetrija

- mjerenje topline izmijenjene u nekom fizikalnom ili kemijskom procesu

$$dH = q_p = -C_p dT$$

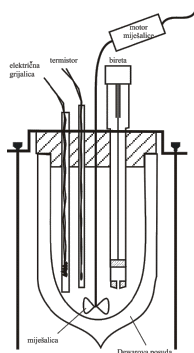
ako je promjena temperature mala, toplinski kapacitet se može smatrati stalnim, pa vrijedi:

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

$$dU = q_V = -C_V dT$$

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

Reakcijski kalorimetar

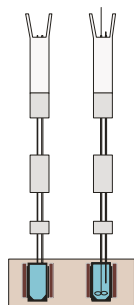


$$\Delta H = q_p = -C \Delta T$$

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



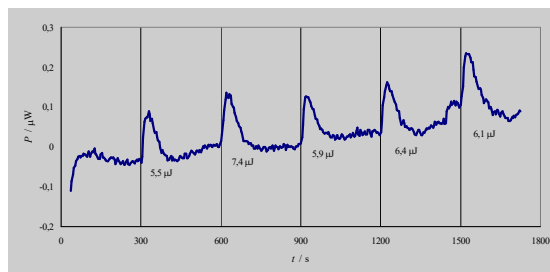
Reakcijska ćelija



- Dvije ćelije: mjerna i referentna
- Ćelije između dva držača
- Umetnuto u zajednički izotermalni blok
- Poluvodički termočlanci nalaze se između držača i izotermalnog bloka
- Izotermalni blok obložen pasivnim slojem
- Stabilna vodena kupelj ($\pm 0,0005^\circ\text{C}$)

Pokus: **Re - voda u Re - vodu**

Broj dodataka: 5
Volumen svakog dodatka: $10\ \mu\text{l}$
Razmak između dodataka: 300 s



Uzorak:



Na⁺PSS⁻

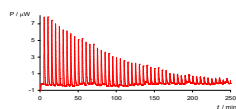
$M_w = 70\ 000\ \text{g mol}^{-1}$

Metoda:

Izotermalna titracijska
mikalorimetrija

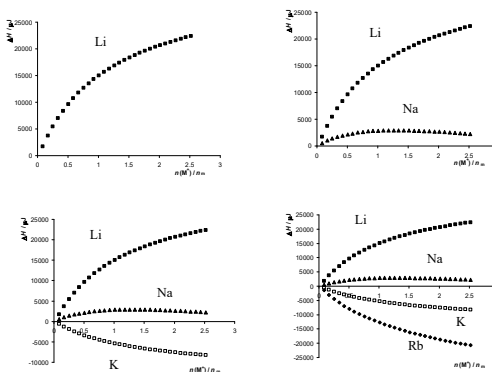


Isothermal titration calorimeter
CSC 4200

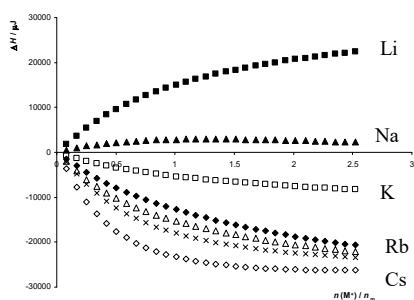


Mikalorimetrijska titracija vodene
otopine Na⁺PSS⁻ s vodenom otopinom
CsNO₃

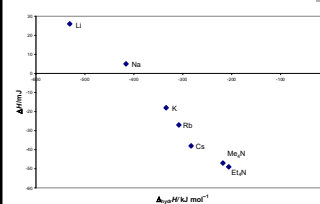
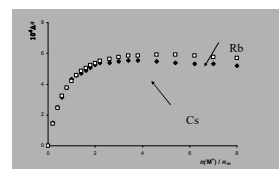
Mikalorimetrijske titracije vodene otopine
Na⁺PSS⁻ s vodenim otopinama različitih soli



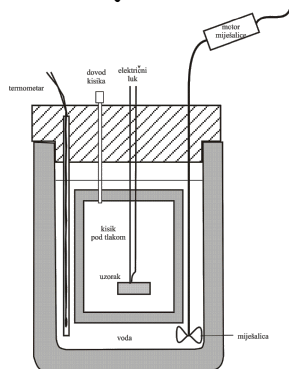
Mikalorimetrijske titracije vodene otopine
Na⁺PSS⁻ s vodenim otopinama različitih soli



obrada



Kombustijski kalorimetar



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

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

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + RT\Delta n_g$$

Temperaturna ovisnost reakcijske entalpije i unutarnje energije

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

$$\Delta_r C_p = \sum_i \nu_i C_{p,i}$$

$$\Delta_r U(T_2) - \Delta_r U(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_V \, dT$$

$$\Delta_r C_V = \sum_i \nu_i C_{V,i}$$

Standardna stanja

$$\Delta_r H^\circ$$

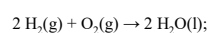
$$\Delta_r U^\circ$$

- plinovi: idealni plin, $p^\circ = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$

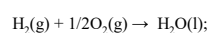
- krutine, tekućine: čista tvar, $p^\circ = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$

- smjese i otopine: nema interakcija, $p^\circ = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$

Kemijski procesi

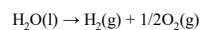


$$\Delta_f H^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta \xi_1} = -571,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$



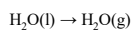
$$\Delta_f H^\circ = 2\Delta \xi_1$$

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

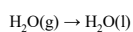


$$\Delta_3 H^\circ = -\Delta_2 H^\circ = -\frac{\Delta_f H^\circ}{2} = 285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Fizikalne promjene



$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ = \Delta_1^g H^\circ = 40,66 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_g^1 H^\circ = -\Delta_{\text{vap}} H^\circ = -40,66 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Odnos reakcijskih entalpija i unutrašnjih energija

$$H = U + pV$$

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

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r(pV)$$

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r(nRT)$$

$$\Delta_r H = \Delta_r U + RT \sum \nu_i(\text{g})$$

Temperatura

Iskustvo – toplo / hladno

Kako mjeriti temperaturu?

Iskustvena temperatura, temperaturne ljestvice:

Réne Antoine Ferchault de Réamur (1683-1757)

Ole Christensen Römer (1644-1710)

Daniel Gabriel Fahrenheit (1686-1736)

Anders Celsius (1701-1744)

William Thomson, Lord Kelvin (1824-1907)

William John Macquorn Rankine (1820-1872)