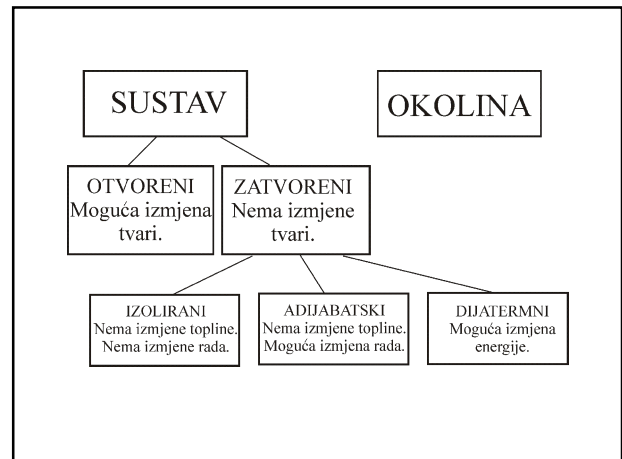


kemijska termodinamika

termodinamika –
proučavanje izmjena energije kao što su rad i toplina

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 $C = \frac{q}{\Delta T}$

$$C_m = \frac{C}{n}$$

molarni toplinski kapacitet

$$c = \frac{C}{m}$$

specifični toplinski kapacitet

RAD

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

Volumni rad

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

$$\begin{aligned} w &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV \\ &= -p \int_{V_1}^{V_2} dV \\ &= -p(V_2 - V_1) \\ &= -p \Delta V. \end{aligned}$$

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

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

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

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

$$\Delta_r H = \frac{\partial H}{\partial \xi} \quad \begin{array}{l} \text{Kako se reakcijska entalpija obično ne} \\ \text{mijenja tijekom reakcije vrijedi:} \end{array} \quad \Delta_r H = \frac{\Delta H}{\Delta \xi}$$

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

Naziv	engleski	Proces	Simboli za gradijent	
fazni prijelaz iz faze α u β	<i>transition</i>	$X(\alpha) \rightarrow X(\beta)$	Δ_α^β	Δ_{tr}
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

$$dH = q_p = -C_p dT$$

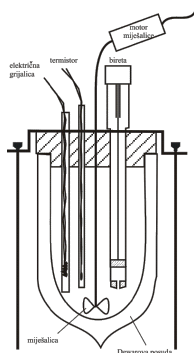
ako je promjena temperature mala, toplinski kapacitet se može smatrati stalnim, pa vrijedi:

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

$$dU = q_V = -C_V dT$$

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

Reakcijski kalorimetar

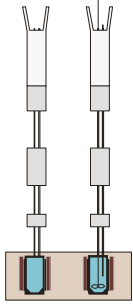


$$\Delta H = q_p = -C \Delta T$$

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



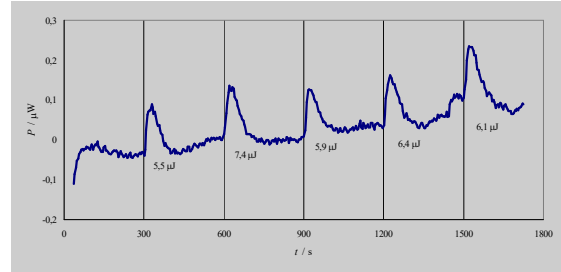
Reakcijska ćelija



- 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 ($\pm 0,0005\text{ }^\circ\text{C}$)

Pokus: Re - voda u Re - vodu

Broj dodataka: 5
 Volumen svakog dodatka: 10 μl
 Razmak između dodataka: 300 s

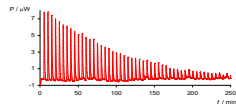


Uzorak:



Na⁺PSS⁻

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



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

ISO 9001:2015

ISO 14001:2015

ISO 45001:2018

ISO 50001:2018

ISO 27001:2017

ISO 27002:2017

ISO 27005:2018

ISO 27031:2017

ISO 27032:2017

ISO 27033:2017

ISO 27034:2017

ISO 27035:2017

ISO 27036:2017

ISO 27037:2017

ISO 27038:2017

ISO 27039:2017

ISO 27040:2017

ISO 27041:2017

ISO 27042:2017

ISO 27043:2017

ISO 27044:2017

ISO 27045:2017

ISO 27046:2017

ISO 27047:2017

ISO 27048:2017

ISO 27049:2017

ISO 27050:2017

ISO 27051:2017

ISO 27052:2017

ISO 27053:2017

ISO 27054:2017

ISO 27055:2017

ISO 27056:2017

ISO 27057:2017

ISO 27058:2017

ISO 27059:2017

ISO 27060:2017

ISO 27061:2017

ISO 27062:2017

ISO 27063:2017

ISO 27064:2017

ISO 27065:2017

ISO 27066:2017

ISO 27067:2017

ISO 27068:2017

ISO 27069:2017

ISO 27070:2017

ISO 27071:2017

ISO 27072:2017

ISO 27073:2017

ISO 27074:2017

ISO 27075:2017

ISO 27076:2017

ISO 27077:2017

ISO 27078:2017

ISO 27079:2017

ISO 27080:2017

ISO 27081:2017

ISO 27082:2017

ISO 27083:2017

ISO 27084:2017

ISO 27085:2017

ISO 27086:2017

ISO 27087:2017

ISO 27088:2017

ISO 27089:2017

ISO 27090:2017

ISO 27091:2017

ISO 27092:2017

ISO 27093:2017

ISO 27094:2017

ISO 27095:2017

ISO 27096:2017

ISO 27097:2017

ISO 27098:2017

ISO 27099:2017

ISO 27100:2017

ISO 27101:2017

ISO 27102:2017

ISO 27103:2017

ISO 27104:2017

ISO 27105:2017

ISO 27106:2017

ISO 27107:2017

ISO 27108:2017

ISO 27109:2017

ISO 27110:2017

ISO 27111:2017

ISO 27112:2017

ISO 27113:2017

ISO 27114:2017

ISO 27115:2017

ISO 27116:2017

ISO 27117:2017

ISO 27118:2017

ISO 27119:2017

ISO 27120:2017

ISO 27121:2017

ISO 27122:2017

ISO 27123:2017

ISO 27124:2017

ISO 27125:2017

ISO 27126:2017

ISO 27127:2017

ISO 27128:2017

ISO 27129:2017

ISO 27130:2017

ISO 27131:2017

ISO 27132:2017

ISO 27133:2017

ISO 27134:2017

ISO 27135:2017

ISO 27136:2017

ISO 27137:2017

ISO 27138:2017

ISO 27139:2017

ISO 27140:2017

ISO 27141:2017

ISO 27142:2017

ISO 27143:2017

ISO 27144:2017

ISO 27145:2017

ISO 27146:2017

ISO 27147:2017

ISO 27148:2017

ISO 27149:2017

ISO 27150:2017

ISO 27151:2017

ISO 27152:2017

ISO 27153:2017

ISO 27154:2017

ISO 27155:2017

ISO 27156:2017

ISO 27157:2017

ISO 27158:2017

ISO 27159:2017

ISO 27160:2017

ISO 27161:2017

ISO 27162:2017

ISO 27163:2017

ISO 27164:2017

ISO 27165:2017

ISO 27166:2017

ISO 27167:2017

ISO 27168:2017

ISO 27169:2017

ISO 27170:2017

ISO 27171:2017

ISO 27172:2017

ISO 27173:2017

ISO 27174:2017

ISO 27175:2017

ISO 27176:2017

ISO 27177:2017

ISO 27178:2017

ISO 27179:2017

ISO 27180:2017

ISO 27181:2017

ISO 27182:2017

ISO 27183:2017

ISO 27184:2017

ISO 27185:2017

ISO 27186:2017

ISO 27187:2017

ISO 27188:2017

ISO 27189:2017

ISO 27190:2017

ISO 27191:2017

ISO 27192:2017

ISO 27193:2017

ISO 27194:2017

ISO 27195:2017

ISO 27196:2017

ISO 27197:2017

ISO 27198:2017

ISO 27199:2017

ISO 27200:2017

ISO 27201:2017

ISO 27202:2017

ISO 27203:2017

ISO 27204:2017

ISO 27205:2017

ISO 27206:2017

ISO 27207:2017

ISO 27208:2017

ISO 27209:2017

ISO 27210:2017

ISO 27211:2017

ISO 27212:2017

ISO 27213:2017

ISO 27214:2017

ISO 27215:2017

ISO 27216:2017

ISO 27217:2017

ISO 27218:2017

ISO 27219:2017

ISO 27220:2017

ISO 27221:2017

ISO 27222:2017

ISO 27223:2017

ISO 27224:2017

ISO 27225:2017

ISO 27226:2017

ISO 27227:2017

ISO 27228:2017

ISO 27229:2017

ISO 27230:2017

ISO 27231:2017

ISO 27232:2017

ISO 27233:2017

ISO 27234:2017

ISO 27235:2017

ISO 27236:2017

ISO 27237:2017

ISO 27238:2017

ISO 27239:2017

ISO 27240:2017

ISO 27241:2017

ISO 27242:2017

ISO 27243:2017

ISO 27244:2017

ISO 27245:2017

ISO 27246:2017

ISO 27247:2017

ISO 27248:2017

ISO 27249:2017

ISO 27250:2017

Kombustijski kalorimetar

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

$$V = konst.$$

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

Temperaturna ovisnost reakcijske entalpije i unutarnje energije

$$\Delta_r H(T_2) - \Delta_r H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p \, dT \qquad \Delta_r C_p = \sum_i \nu_i C_{p,i}$$

$$\Delta_r U(T_2) - \Delta_r U(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_V \, dT \qquad \Delta_r C_V = \sum_i \nu_i C_{V,i}$$

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

$$2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}); \qquad \Delta_r H^\circ = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta \xi_1} = -571,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}); \qquad \Delta_r \xi_2 = 2\Delta_r \xi_1$$

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

$$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \qquad \Delta_r H^\circ = -\Delta_r H^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{2} = 285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Fizikalne promjene

$$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$$

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

$$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

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

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)