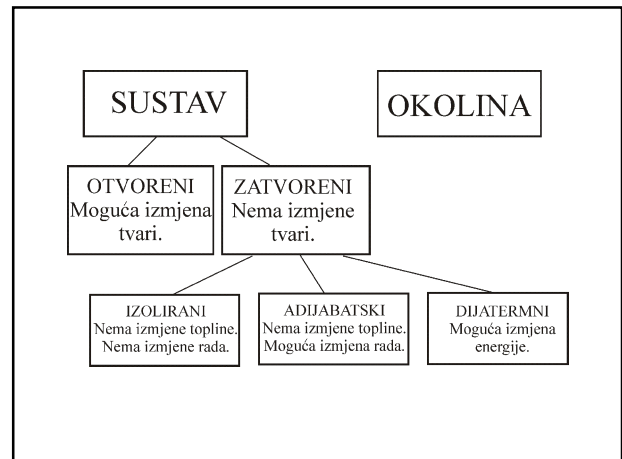


kemijska termodinamika

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

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

molarni toplinski kapacitet specifični toplinski kapacitet

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

Volumni rad

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

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

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

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

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

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	transition	$X(\alpha) \rightarrow X(\beta)$	Δ_α^β Δ_{tr}
isparavanje	vaporization	$X(l) \rightarrow X(g)$	Δ_l^g Δ_{vap}
kondenzacija	condensation	$X(g) \rightarrow X(l)$	Δ_g^l
sublimacija	sublimation	$X(s) \rightarrow X(g)$	Δ_s^g Δ_{sub}
taljenje	fusion	$X(s) \rightarrow X(l)$	Δ_s^l Δ_{fus}
očvršćivanje	freezing	$X(l) \rightarrow X(s)$	Δ_l^s

Kalorimetrija

- mjerenje topline izmijenjene u nekom fizikalnom ili kemijskom procesu

$$dH = q_p = -C_p dT$$

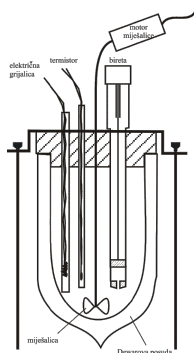
ako je promjena temperature mala, toplinski kapacitet se može smatrati stalnim, pa vrijedi:

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

$$dU = q_V = -C_V dT$$

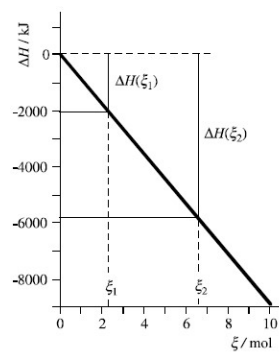
$$\Delta U = q_V = -C_V \Delta T$$

Reakcijski kalorimetar



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

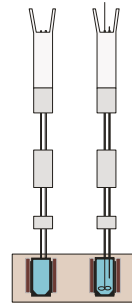
$$p = \text{konst.}$$



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

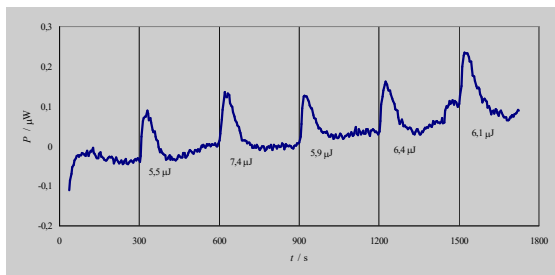


Reakcijska ćelija

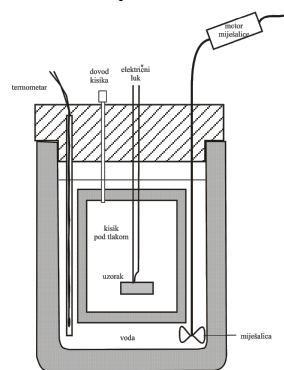


- Dvije ćelije: mjerna i referentna
- Ćelije između dva držača
- Umetnuto u zajednički izotermalni blok
- Poluvodički termočlanci nalaze se između držača i izotermalnog bloka
- Izotermalni blok obložen pasivnim slojem
- Stabilna vodena kupelj ($\pm 0,0005\text{ }^\circ\text{C}$)

Pokus: Re - voda u Re - vodu
 Broj dodataka: 5
 Volumen svakog dodatka: 10 μl
 Razmak između dodataka: 300 s



Kombustijski kalorimetar



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

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

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

$$= \Delta U + RT\Delta n_g$$