

OSNOVI HEMIJSKE TERMODINAMIKE I TERMOHEMIJA



OSNOVI HEMIJSKE TERMODINAMIKE

Hemijska termodinamika proučava promene energije (toplotni efekat) pri odigravanju hemijskih reakcija.

MATERIJA	✓
ENERGIJA	?

Energija je diskontinualna (kvantovana)!

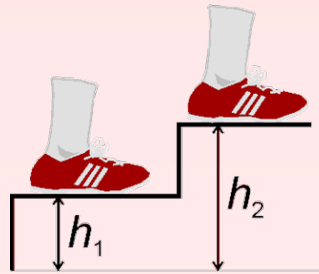
Plankov zakon:

$$E = h \nu; \quad \nu = c / \lambda; \quad E = h c / \lambda$$

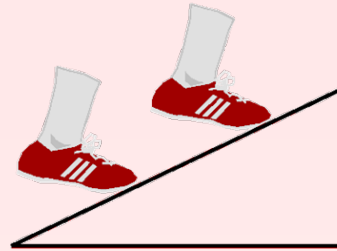
h – Plankova konstanta ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J s)

„paket” ili kvant energije naziva se foton

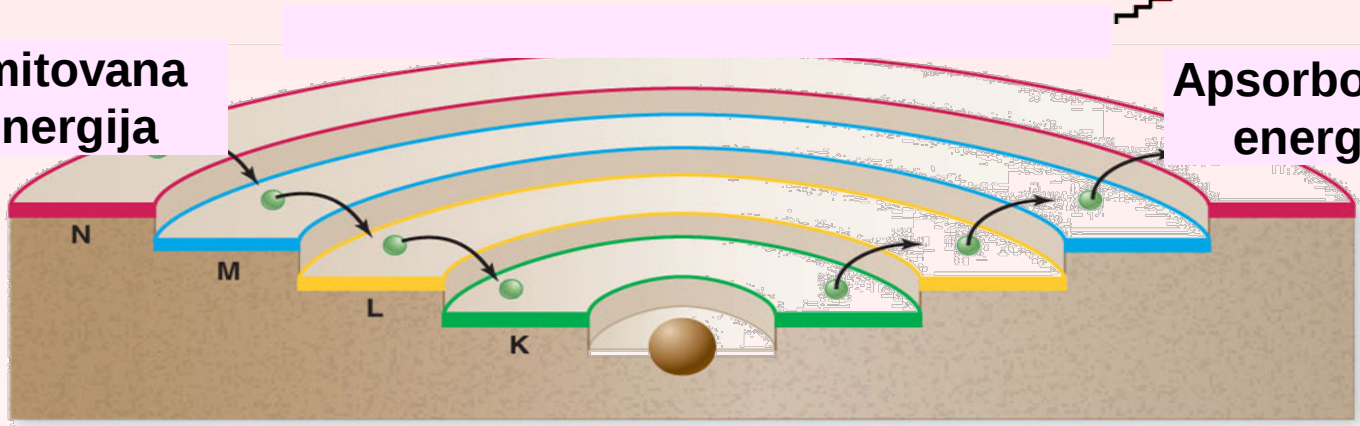
Energija je diskontinualna (kvantovana)!



$$E_p = mgh$$

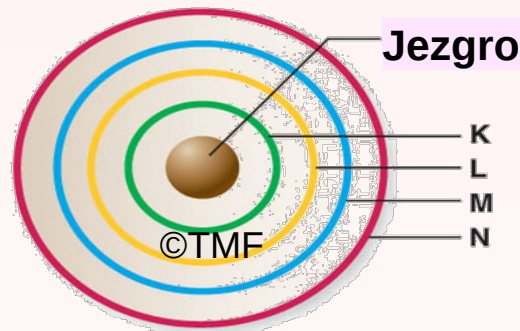


Emitovana energija



Apsorbovana energija

Jezgro



Jezgro

K
L
M
N

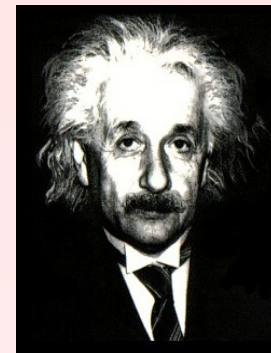
©TMF

Postoji prelaz mase (materije) u energiju i obrnuto!

Ajnštajnova jednačina:

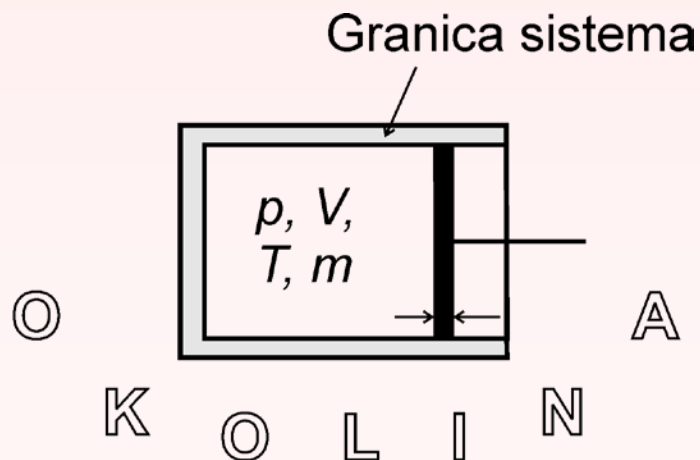
$$E = m c^2$$

$$c = 299\,792\text{ km s}^{-1} \approx 300\,000\text{ km s}^{-1} \approx 3 \cdot 10^8\text{ m s}^{-1}$$



I zakon termodinamike (Zakon o održanju energije) -

energija se ne može uništiti, niti stvoriti, već se razmenjuje sa okolinom: $\Delta E(\text{sistema}) = -\Delta E(\text{okoline})$



E	$=$	q	$-$	w
energija		toplota		rad
sistema		koju sistem		koji sistem
		primi		izvrši

$$\Delta U = \Delta H - p \Delta V$$

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V$$

važi za $p = \text{const.}$

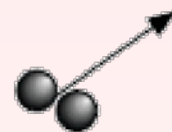
promena entalpije	promena unutrašnje energije	rad koji sistem izvrši nad okolinom
----------------------	-----------------------------------	--

$$\Delta H = \Delta U \text{ važi za } V = \text{const.}$$

ΔH – ukupna (toplotna) energija

ΔU – energija atoma, molekula ...

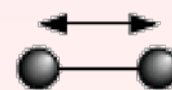
translacija



rotacija



vibracija



$$\Delta H = C_p \Delta T ; C_p - \text{toplotni kapacitet pri } p = \text{const.}$$

$$\Delta U = C_v \Delta T ; C_v - \text{toplotni kapacitet pri } V = \text{const.}$$

Na primer, za gasove:

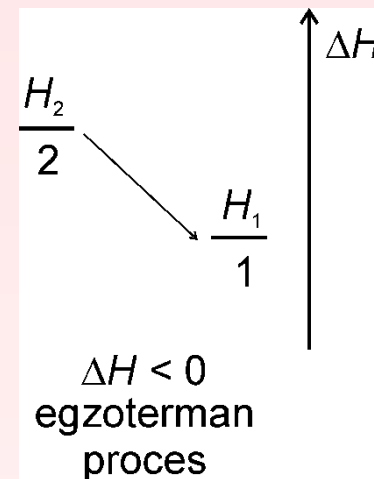
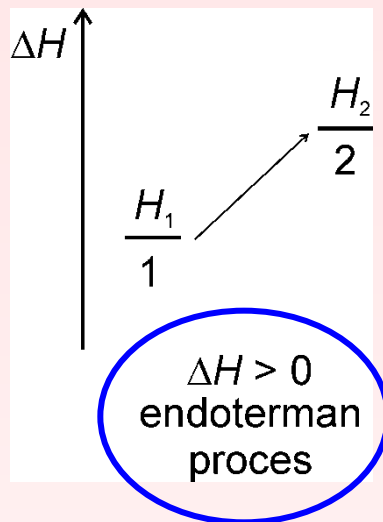
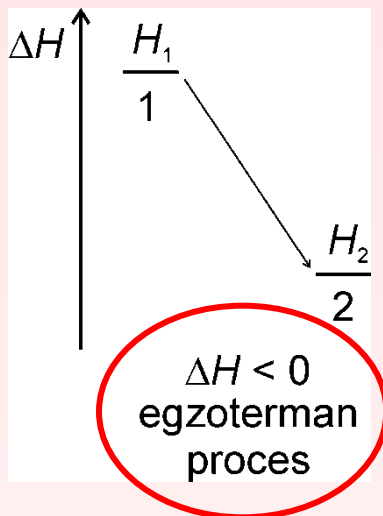
Temperatura je merilo
unutrašnje energije sistema

$$U_m = \frac{3}{2} RT \quad \text{ili} \quad U = \frac{3}{2} kT$$

T – termodinamička temperatura [K], $T = t + 273$

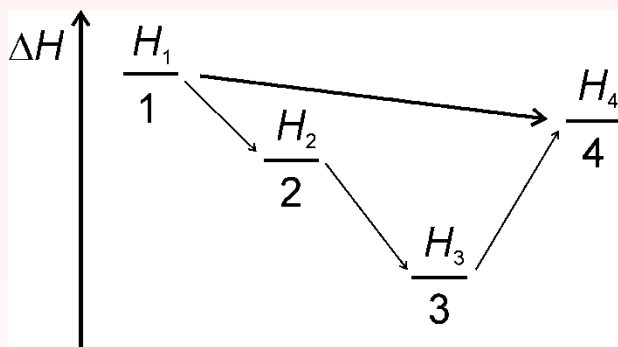
POČETNO STANJE $\longrightarrow$ KRAJNJE STANJE

1 $\Delta H = H_2 - H_1$ 2



$$\Delta \vec{H}_{1 \rightarrow 2} = -\Delta \vec{H}_{2 \rightarrow 1}$$

Primećujemo **zagrevanje** ili
hlađenje sistema!



Hesov zakon:

$$\Delta H = (H_4 - H_3) + (H_3 - H_2) + (H_2 - H_1)$$

$$\Delta H = H_4 - H_1 = \sum_i \Delta H_i$$

Očekivano i moguće?

Promena entalpije, ΔH , nije kriterijum spontanosti procesa!!!

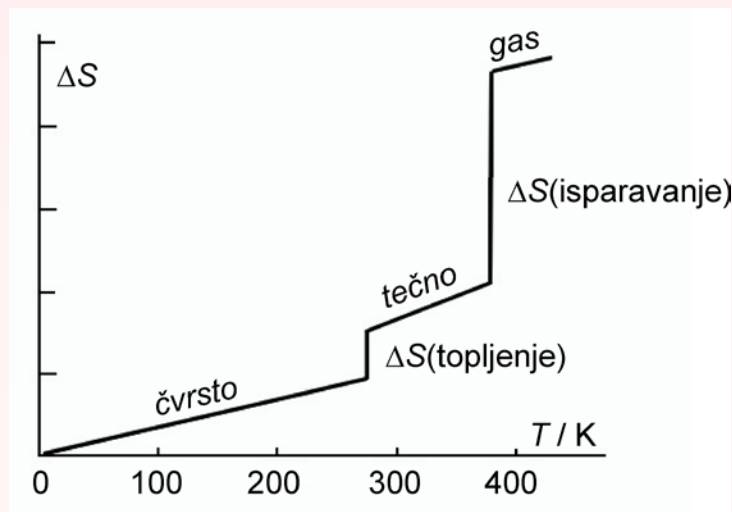
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Gibsova entalpija entropija
(slobodna)
energija

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

$$\Delta S = k \ln w \quad (\text{Bolcman})$$

ΔS – merilo neuređenosti sistema



$$\Delta G < 0$$

proces je spontan

$$\Delta G = 0$$

ravnotežno stanje

$$\Delta G > 0$$

proces je nemoguć
bez dovođenja
(utroška) energije

Termodinamika i kinetika su često u koliziji!

Uslovi da neka reakcija bude (postane) spontana

ΔG , ΔH , $\Delta S = f(T)$, ali ne zavise mnogo

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

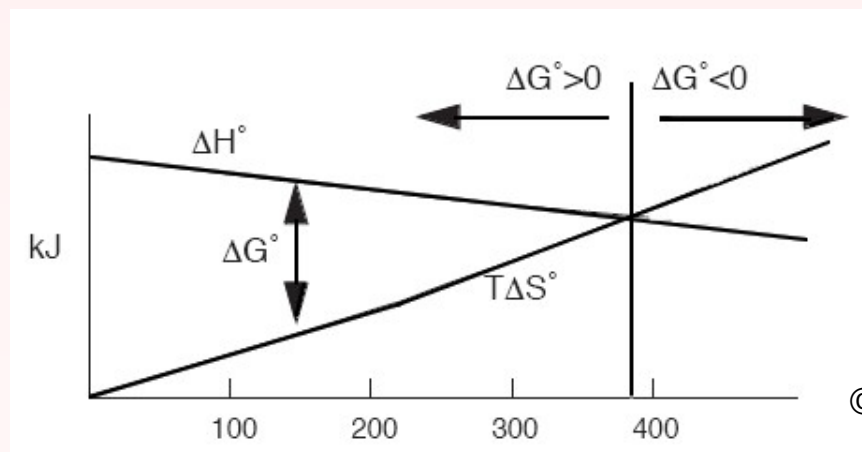
Ako su različiti predznaci ΔH i ΔS , spontanost ne zavisi od T

$\Delta H < 0$, $\Delta S > 0 \Rightarrow \Delta G < 0$ – REAKCIJA UVEK SPONTANA!

$\Delta H > 0$, $\Delta S < 0 \Rightarrow \Delta G > 0$ – REAKCIJA NIKAD NIJE SPONTANA!

Ako su isti predznaci ΔH i ΔS , spontanost zavisi od T

$\Delta H < 0$ i $\Delta S < 0$, kao i $\Delta H > 0$ i $\Delta S > 0$????????



primer:

$\Delta H > 0$ i $\Delta S > 0$

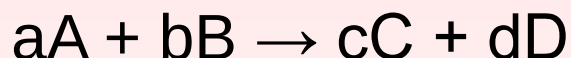
reakcija postaje moguća na
višoj temperaturi kada se
zadovolji uslov

©TMF $|T\Delta S| > |\Delta H|$

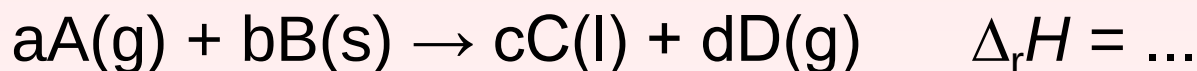
TERMOHEMIJA

Odigravanje hemijske reakcije uvek je praćeno energetske promjenama (toplotni efekat reakcije)!!!

Hemijska reakcija:



Termohemijska reakcija:

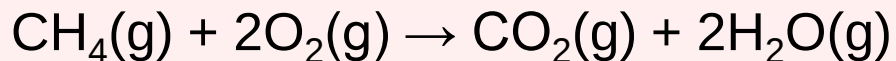
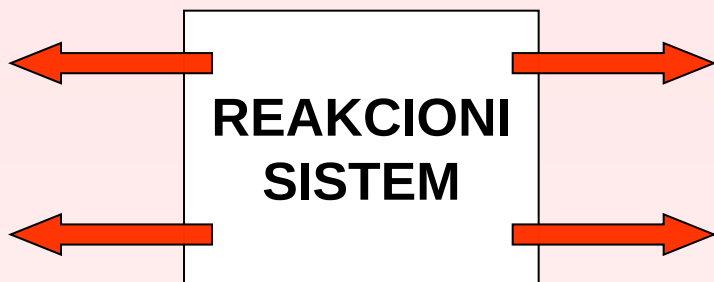


$\Delta_r H$ - **(PROMENA) ENTALPIJE REAKCIJE**
(toplotni efekat reakcije)

stanje 1 – reaktanti, stanje 2 – proizvodi

$$\Delta_r H = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i(\text{proizvodi}) - \sum_i \nu_i \Delta_f H_i(\text{reaktanti})$$

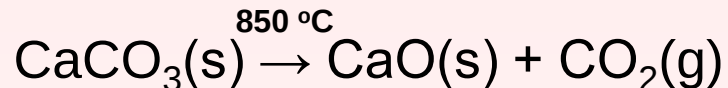
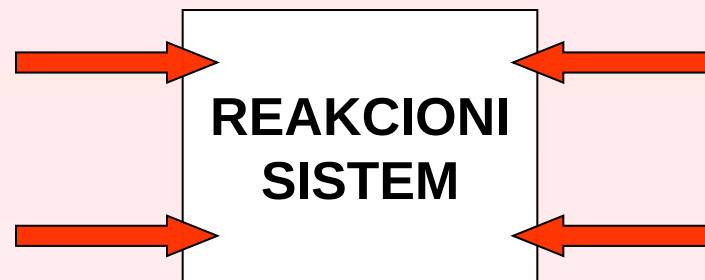
TOPLITNI EFEKAT HEMIJSKE REAKCIJE (PROMENA ENTALPIJE REAKCIJE)



$$q_{\text{reakcije}} < 0$$

(toplota se oslobađa-
prelazi iz reakcionog
sistema u okolinu)

Egzoterman proces



$$q_{\text{reakcije}} > 0$$

(toplota se apsorbuje-
prelazi iz okoline
u reakcioni sistem)

Endoterman proces

$\Delta_f H$ - (PROMENA) ENTALPIJE **STVARANJA** JEDINJENJA:



$\Delta_f H$ - promena entalpije pri stvaranju jednog mola jedinjenja iz elemenata u najstabilnijem obliku na standardnom pritisku i definisanoj temperaturi.

Standardni uslovi:

$p = 101\,325 \text{ Pa} = 101,325 \text{ kPa} \Longrightarrow$ oznaka: $\ominus, 0$
i bilo koja temperatura, ali se najčešće nalaze podaci za $T = 298 \text{ K}$ ($t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

$$\Delta_r H^\ominus, \Delta_f H^\ominus$$

$$\Delta_f H^\ominus[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\ominus[\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})] = -188 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\ominus[\text{NO}_2(\text{g})] = 33,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

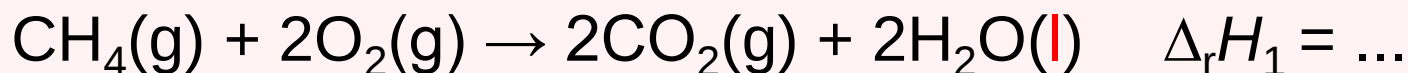
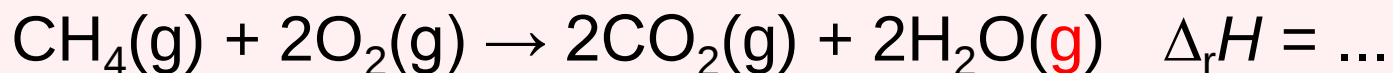
$$\Delta_f H^\ominus[\text{H}_2(\text{g})] = 0; \Delta_f H^\ominus[\text{O}_2(\text{g})] = 0; \Delta_f H^\ominus[\text{C}(\text{s, grafit})] = 0$$

(Standardne entalpije stvaranja elemenata u njihovom najstabilnijem stanju jednake su nuli.)

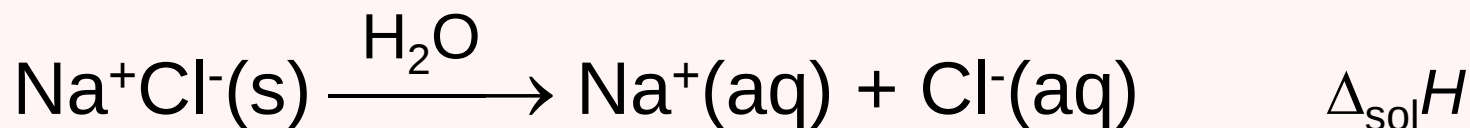
(PROMENA) ENTALPIJE RAZLAGANJA JEDINJENJA



(PROMENA) ENTALPIJE SAGOREVANJA JEDINJENJA



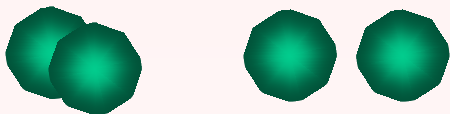
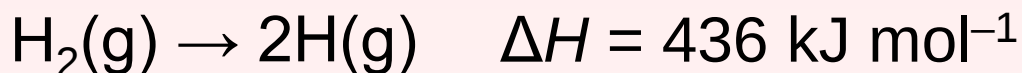
(PROMENA) ENTALPIJE RASTVARANJA JEDINJENJA



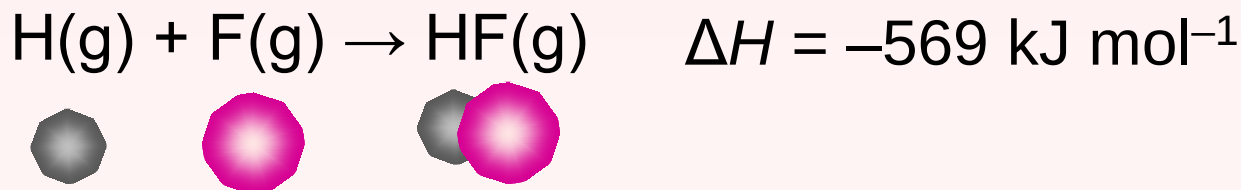
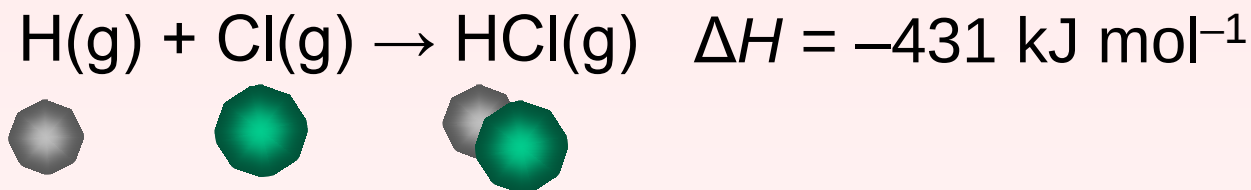
(PROMENA) ENTALPIJE HEMIJSKE VEZE

- raskidanje hemijske veze uvek je **endoterman** proces (potrebno je uložiti energiju)

Promena entalpije pri raskidanju jednog mola hemijskih veza u gasovitoj supstanci (energija veze).



- nastanak hemijske veze uvek je **egzoterman** proces (energija se oslobađa)
- što je entalpija hemijske veze veća, veza je jača



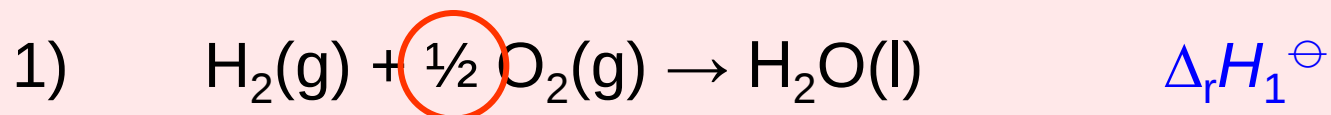
**UOČITI RAZLIKU IZMEĐU PROCESA STVARANJA
JEDINJENJA I NASTANKA HEMIJSKE VEZE!**

PRAVILA TERMOHEMIJE

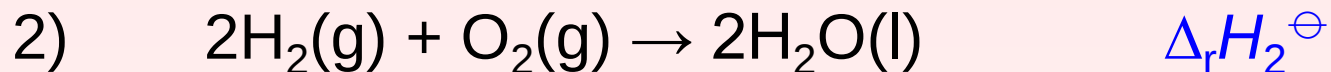
1. $\Delta_r H$ je proporcionalna količini reaktanata ili proizvoda
2. $\Delta_r H$ ima istu apsolutnu vrednost, ali suprotan predznak za suprotnu reakciju
3. Vrednost $\Delta_r H$ reakcije je ista bez obzira da li se reakcija odigrava u jednom stupnju ili u više stupnjeva – **HESOV ZAKON**

$$\Delta_r H \text{ (složene reakcije)} = \Sigma \Delta_r H \text{ (pojedinačnih stupnjeva)}$$

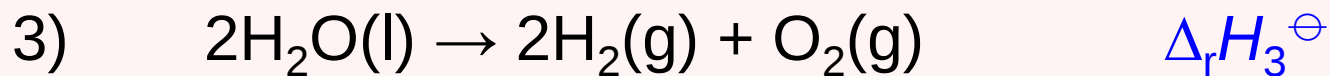
Primeri:



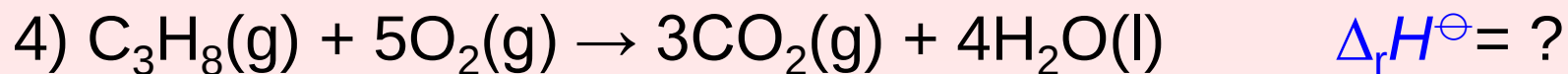
$$\begin{aligned}\Delta_r H_1^\ominus &= \Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_f H^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) - \frac{1}{2} \Delta_f H^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) = \\ &= \Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -286 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}\Delta_r H_2^\ominus &= 2\Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - 2\Delta_f H^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) - \Delta_f H^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) = \\ &= 2\Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 2\Delta_r H_1^\ominus = -572 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$



$$\Delta_r H_3^\ominus = -\Delta_r H_2^\ominus = 572 \text{ kJ mol}^{-1}$$



proizvodi

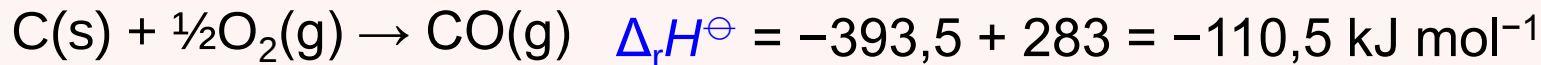
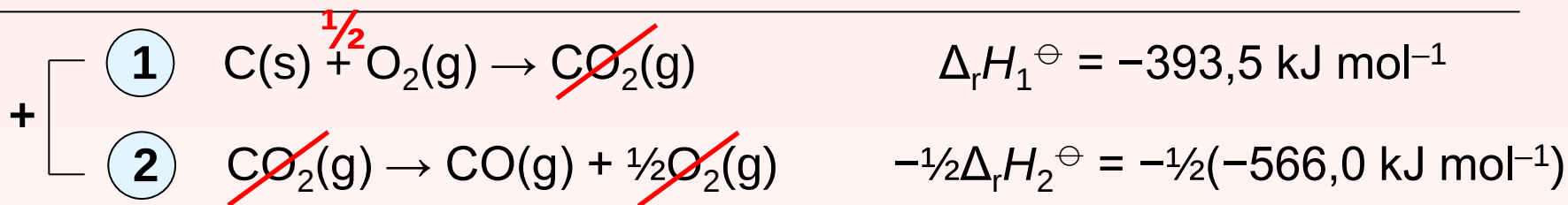
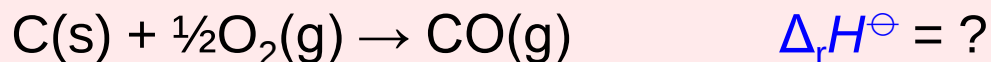
reaktanti



$$\Delta_r H^\ominus = 3\Delta_f H^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + 4\Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - [\Delta_f H^\ominus(\text{C}_3\text{H}_8, \text{g}) + 5\cancel{\Delta_f H^\ominus(\text{O}_2, \text{g})}]$$

$$\Delta_r H^\ominus = 3 \cdot (-393,5) + 4 \cdot (-285,8) - (-103,8) = -2219,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Hesov zakon se koristi za izračunavanje $\Delta_r H$ koje se teško eksperimentalno određuju:



Ostale termodinamičke veličine – **važi isto što i za ΔH !**

$$\Delta G^{\ominus} = \Delta H^{\ominus} - T\Delta S^{\ominus}$$

$$\Delta_r G^{\ominus}, \Delta_f G^{\ominus}, \Delta_r S^{\ominus}$$

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i(\text{proizvodi}) - \sum_i \nu_i \Delta_f G_i(\text{reaktanti})$$

$$\Delta_r S = \sum_i \nu_i S_i(\text{proizvodi}) - \sum_i \nu_i S_i(\text{reaktanti})$$

Treći zakon termodinamike:

$$T = 0 \text{ K } (-273 \text{ }^{\circ}\text{C}) \Rightarrow S = 0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$