Termokemija

-grana termodinamike

-proučava toplinu nastalu tijekom kemijske reakcije ili potrebnu za odvijanje kemijskih reakcija

(npr. reakcijska tikvica i njezin sadržaj=sustav,

Posljedica kemijske reakcije je izmjena energije između sustava i okoline)

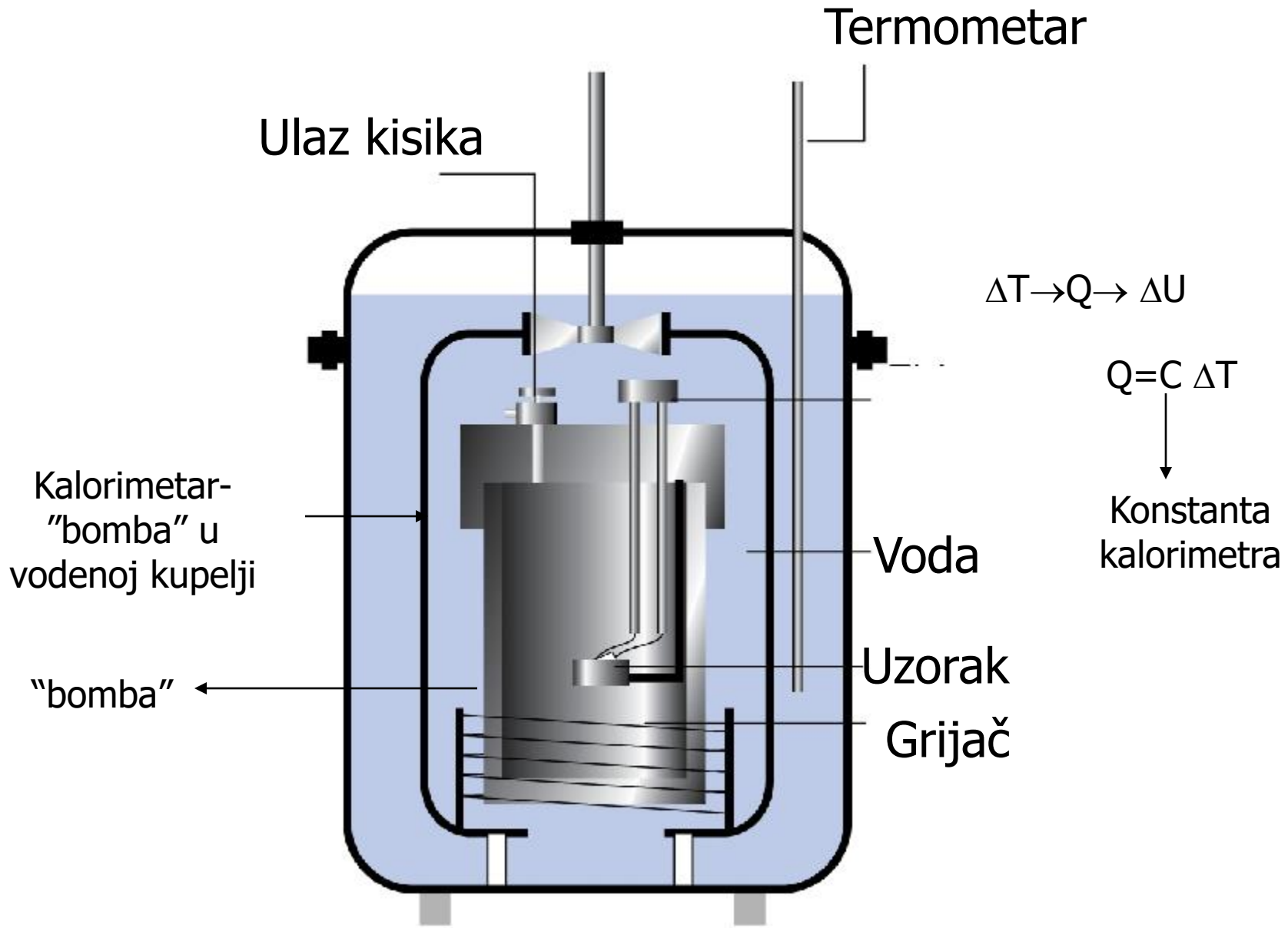
Kalorimetri-uređaji za mjerenje izmijenjene topline tijekom fizikalnih i kemijskih procesa

$Q = \Delta U$ (ako se proces odvija pri konstantnom volumenu)

$Q = \Delta H$ (ako se proces odvija pri konstantnom tlaku)

Vrijedi i obrnuto: Ako znamo ΔU ili ΔH za reakciju možemo predvidjeti toplinu koja reakcijom može nastati ili se absorbirati

Najzastupljeniji uređaj za mjerenje ΔU je IZOHORNI ADIJABATSKI KALORIMETAR-BOMBA

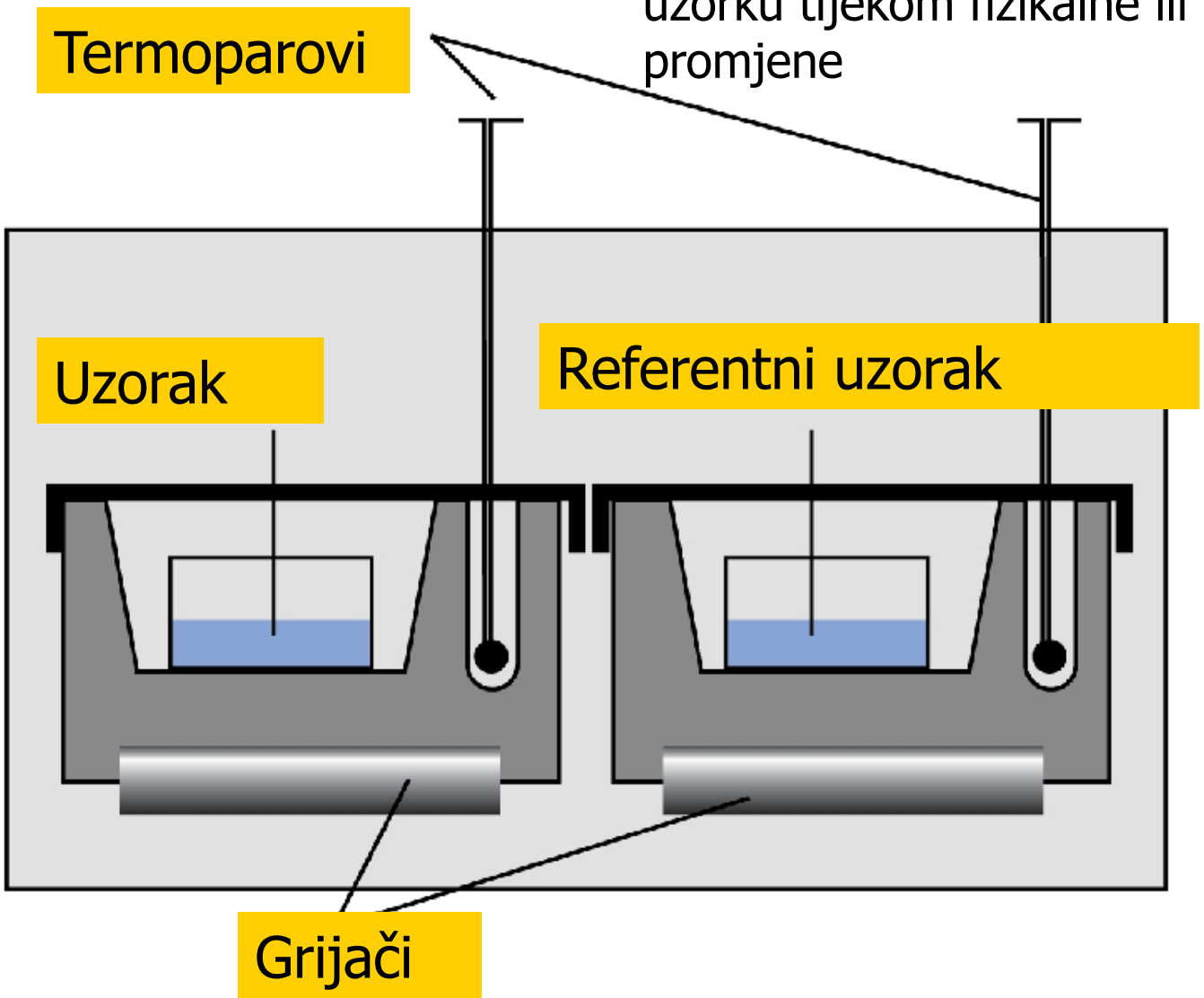


Kalorimetar je uronjen u vanjsku vodenu kupelj (temperatura vode u kalorimetru i u vanjskoj kupelji se neprestano izjednačava kako ne bi došlo do odlaska topline u okoliš-**adijabatski uvjeti**

Diferencijalni pretražni kalorimetar

"Differential Scanning Calorimeter", DSC

Mjerenje topline dovedene/odvedene uzorku tijekom fizikalne ili kemijske promjene



Mjerenje ΔH i ΔU može se provesti kad je reakcija brza, jednoznačna i potpuna

Kod mnogih reakcija ovi uvjeti nisu zadovoljeni pa se promjene ΔH i ΔU izračunavaju koristeći se 1. Zakonom termodinamike

EGZOTERMNI PROCES

-oslobađanje topline znači smanjenje entalpije (pri p=konst.) i unutarnje energije (pri V=konst.)

$\Delta H = H_2 - H_1 = \Sigma H_{prod} - \Sigma H_{reakt} < 0$

$\Delta U = U_2 - U_1 = \Sigma U_{prod} - \Sigma U_{reakt} < 0$

ENDOTERMNI PROCES

-apsorbiranje topline rezultira porastom entalpije (pri p=konst.) i i unutarnje energije (pri V=konst.)

$\Delta H = H_2 - H_1 = \Sigma H_{prod} - \Sigma H_{reakt} > 0$

$\Delta U = U_2 - U_1 = \Sigma U_{prod} - \Sigma U_{reakt} > 0$

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

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

Volumni rad

Kod kapljevina i čvrstih tvari

$\Delta V \cong 0 \rightarrow \Delta H \cong \Delta U$

Literaturni podaci za ΔH -za procese koji se odvijaju pod standardnim uvjetima

Promjena standardne entalpije , $\Delta H^{\ominus}$

-promjena entalpije za procese u kojima su početne i konačne tvari u njihovom standardnom stanju

STANDARDNO STANJE TVARI NA ODREĐENOJ

(SPECIFICIRANOJ) TEMPERATURI JE

ČISTA TVAR PRI 10^5 Pa (1bar)

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), 1982.

Npr. standardno stanje kapljevitog etanola pri 298 K

je čisti kapljeviti etanol pri 298 K i 10^5 Pa.

Standardno stanje željeza pri 500 K

je čisto željezo pri 500 K i 10^5 Pa.

STANDARDNE ENTALPIJE MOGU SE ODNOSITI NA RAZLIČITE TEMPERATURE.

MEĐUTIM, UOBIČAJENA TEMPERATURA NA KOJU SE ODNOSE TERMODINAMIČKI PODACI JE 298,15 K (25^O C)

ENTALPIJE FIZIKALNIH PRIJELAZA

Promjena standardne entalpije koja prati promjenu fizikalnog stanja naziva se STANDARDNA ENTALPIJA PRIJELAZA

Npr. standardna entalpija isparavanja, $\Delta_{isp}H^{\ominus}$

Promjena standardne entalpije isparavanja, $\Delta_{isp}H^{\ominus}$

-promjena entalpije (po molu) kad čista kapljevina pri 10^5 Pa isparava do plina pri 10^5 Pa

$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$ $\Delta_{isp}H^{\ominus}(373\ K) = +40{,}66\ kJ\ mol^{-1}$

$\Delta_{isp}H^{\ominus}(298\ K) = +44{,}016\ kJ\ mol^{-1}$

standardna entalpija taljenja, $\Delta_t H^{\ominus}$

$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$ $\Delta_t H^{\ominus}(273\ K) = +6{,}01\ kJ\ mol^{-1}$

Budući da je entalpija funkcija stanja, promjena entalpije ne ovisi o putu između dva stanja.

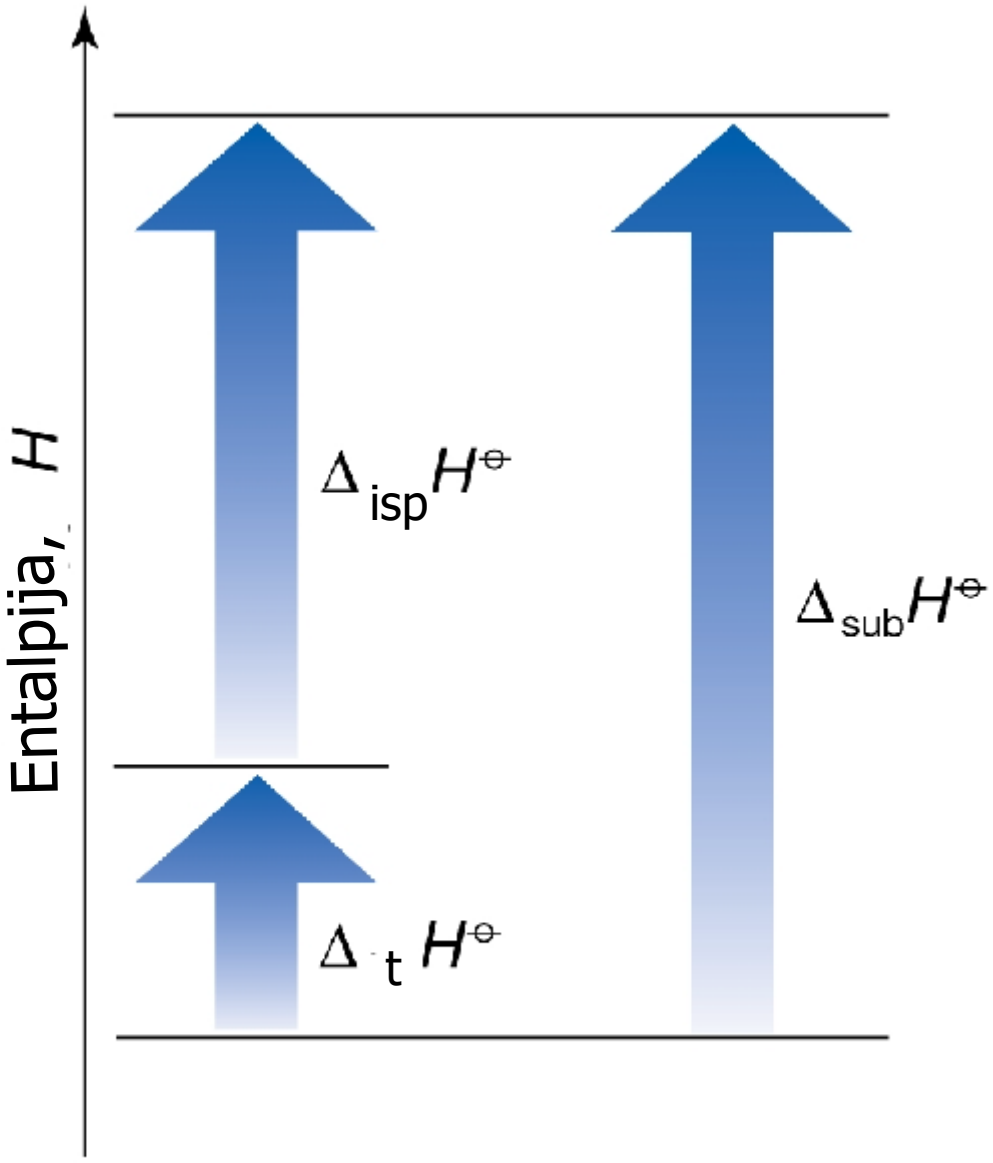
(Ista vrijednost za $\Delta H^{\ominus}$ se dobiva bez obzira kako je promjena provedena (sve dok su početna i konačna stanja ista)

Npr. direktan prijelaz iz čvrstog stanja u plinovito stanje-

SUBLIMACIJOM

Ili u dva stupnja:

1. Taljenje
2. Isparavanje


Entalpija, H
$\Delta_{isp}H^{\ominus}$
$\Delta_{sub}H^{\ominus}$
$\Delta_{t}H^{\ominus}$

$H_2O(s) \rightarrow H_2O\ (g)$ $\quad\quad \Delta_{sub}H^{\ominus}$

$H_2O(s) \rightarrow H_2O\ (l)$ $\quad\quad \Delta_{t}H^{\ominus}$

$H_2O(l) \rightarrow H_2O\ (g)$ $\quad\quad \Delta_{isp}H^{\ominus}$

$H_2O(s) \rightarrow H_2O\ (g)$ $\quad\quad \Delta_{t}H^{\ominus} + \Delta_{isp}H^{\ominus} = \Delta_{sub}H^{\ominus}$

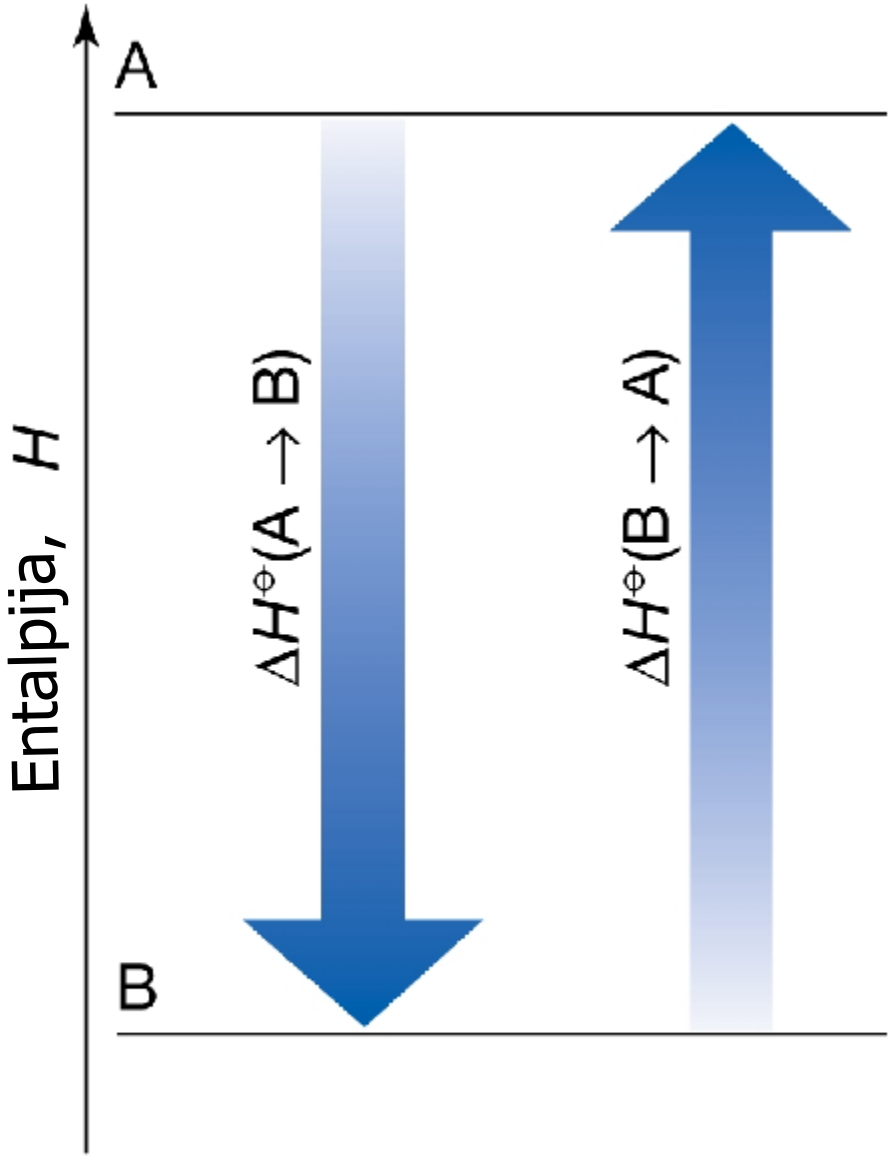
$\Delta H^{e}(A \rightarrow B) = - \Delta H^{e}(B \rightarrow A)$

Npr. isparavanje-kondenzacija

Entalpija isparavanja vode je **+44** kJmol^{-1} pri 298 K

Entalpija kondenzacije vode je

-44 kJmol^{-1} pri 298 K



ENTALPIJE KEMIJSKIH REAKCIJA

Termokemijska jednadžba

- kemijska jednadžba i odgovarajuća promjena standardne entalpije

Pišu se i agregatna stanja materije!!

$$CH_4\,(g) + 2O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H^{\ominus}(298K) = -890\ kJ$$

Reaktanti $\rightarrow$ Produkti
(u standardnom stanju) (u standardnom stanju)

$CH_4\,(g) + 2O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g) + 2H_2O(l)$ $\quad \Delta_r H^{\ominus}(298K) = -890\ kJmol^{-1}$

Općenito za reakciju:

$2A + B \rightarrow 3C + D$

Standardna reakcijska entalpija je:

$\Delta_r H^{\ominus} = [3H_m^{\ominus}(C) + H_m^{\ominus}(D)] - [2H_m^{\ominus}(A) + H_m^{\ominus}(B)]$

Sandardna molarna entalpija

$$\Delta_r H^{\theta} = \sum_{produkti} \nu H_m^{\theta} - \sum_{reaktanti} \nu H_m^{\theta}$$

Stehiometrijski koeficijenti

Standardne entalpije individualnih reakcija mogu se kombinirati radi dobivanja entalpije druge reakcije.

Ta primjena 1. Zakona termodinamike naziva se HESS-ov stavak/zakon

STANDARDNA ENTALPIJA UKUPNE REAKCIJE JE SUMA STANDARDNIH ENTALPIJA INDIVIDUALNIH REAKCIJA U KOJE SE REAKCIJA MOŽE PODIJELITI

Individualne reakcije ne moraju biti izvedive u praksi-to mogu biti hipotetske reakcije. Jedini zahtjev je bilanca kemijskih jednadžbi.

Neke standardne reakcijske entalpije imaju posebna imena i značenje

STANDARDNA ENTALPIJA IZGARANJA, $\Delta_c H^\ominus$

-standardna reakcijska entalpija za kompletnu oksidaciju organskog spoja (s,l,g) do CO_2 (g) i H_2O (l,g) (ako spoj sadrži ugljik , vodik i kisik)

ili do N_2 (ako je prisutan i dušik)

$CH_4(g)+2O_2(g) \rightarrow CO_2(g)+2H_2O(l)$ $\Delta_c H^\ominus=-890\ kJmol^{-1}$

$C_8H_{18}(l)+25/2O_2(g) \rightarrow 8CO_2(g)+9H_2O(l)$ $\Delta_c H^\ominus=-5471\ kJmol^{-1}$

oktan

$C_6H_{12}O_6(s)+6O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g)+6H_2O(l)$ $\Delta_c H^\ominus=-2808 kJmol^{-1}$

glukoza

$H_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ $\Delta_c H^\ominus=-285,83\ kJmol^{-1}$

$H_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$ $\Delta_c H^\ominus=-241,82\ kJmol^{-1}$

$C(s,grafit)+1/2\ O_2(g) \rightarrow CO\ (g)$ $\quad \Delta H^{\ominus}=?$

$\rightarrow CO_2(g)$

Reakcija nije jednoznačna!!!

$C(s,grafit)+O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\quad \Delta_c H^{\ominus}=-393,51\ kJmol^{-1}$

$CO(g)+1/2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\quad \Delta_c H^{\ominus}=-283,42\ kJmol^{-1}$

- - - +

$C(s,grafit)+1/2\ O_2(g) \rightarrow CO\ (g)$ $\quad \Delta_c H^{\ominus}=-110,09\ kJmol^{-1}$

Kolika je standardna entalpija izgaranja propena?

$C_3H_6\,(g) + 9/2\ O_2\,(g) \rightarrow 3\ CO_2\,(g) + 3\ H_2O(l) \quad \Delta_c H^{\ominus} = ?$

---

a:Hidrogenacija propena

$CH_2{=}CH\ CH_3\,(g) + H_2\,(g) \rightarrow CH_3CH_2CH_3\,(g) \quad \Delta_r H^{\ominus} = -124\,kJmol^{-1}$

b:Izgaranje propana

$CH_3CH_2CH_3(g) + 5\ O_2\,(g) \rightarrow 3\ CO_2\,(g) + 4\ H_2O(l) \quad \Delta_c H^{\ominus} = -2220\,kJmol^{-1}$

c: $H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + ½\ O_2(g) \quad \Delta_r H^{\ominus} = +286\ kJmol^{-1}$

$\Sigma a+b+c$

$C_3H_6\,(g) + 9/2\ O_2(g) \rightarrow 3\ CO_2\,(g) + 3\ H_2O(l) \quad \Delta_c H^{\ominus} = -2058\,kJmol^{-1}$

STANDARDNA ENTALPIJA STVARANJA (FORMIRANJA) SPOJA, $\Delta_f H^\ominus$

-standardna reakcijska entalpija za nastajanje spoja iz elemenata koji su u referentnom stanju

Referentno stanje elementa je njegovo najstabilnije stanje pri danoj temperaturi i tlaku od 10^5 Pa.

Npr. pri 298 K, referentno stanje ugljika je grafit

Iznimka od gornjeg pravila:

Referentno stanje fosfora je "bijeli" fosfor iako ta alotropska modifikacija nije najstabilnija

Prema konvenciji:

-entalpije elemenata u referentnom stanju jednake su nuli

-isto vrijedi i za H_3O^+

C(s,grafit)	$\Delta_f H^\ominus = 0$
C(s,dijamant)	$\Delta_f H^\ominus = 1{,}895\ kJmol^{-1}$

Metan, CH_4, ne nastaje direktno iz ugljika i vodika ali možemo napisati hipotetsku reakciju:

$$C(s, grafit) + 2\,H_2(g) \rightarrow CH_4(g) \qquad \Delta_f H^{\ominus} = ?$$

---

a: $C(s, grafit) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta_f H^{\ominus} = -393{,}51\ kJmol^{-1}$

b: $2\,H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$ $\Delta_f H^{\ominus} = -571{,}68\ kJmol^{-1}$

c: $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$ $\Delta_c H^{\ominus} = -890{,}35\ kJmol^{-1}$

---

a+b-c

$$C(s, grafit) + 2\,H_2(g) \rightarrow CH_4(g) \qquad \Delta_f H^{\ominus} = -74{,}84\ kJmol^{-1}$$

Kolika je standardna entalpija nastajanja benzena pri 298 K?

$6\ C\ (s,grafit)+3H_2\ (g)\rightarrow C_6H_6\ (l)$ $\Delta_f H^{\ominus}=?$

---

a: $C\ (s,grafit)+O_2\ (g)\rightarrow CO_2\ (g)$ $\Delta_f H^{\ominus}=-393{,}51 kJmol^{-1}$

b: $H_2\ (g)+1/2O_2\ (g)\rightarrow H_2O(l)$ $\Delta_f H^{\ominus}=-285{,}83 kJmol^{-1}$

c: $C_6H_6\ (l)+15/2\ O_2\ (g)\rightarrow 6\ CO_2\ (g)+3\ H_2O(l)$ $\Delta_c H^{\ominus}=-3268 kJmol^{-1}$

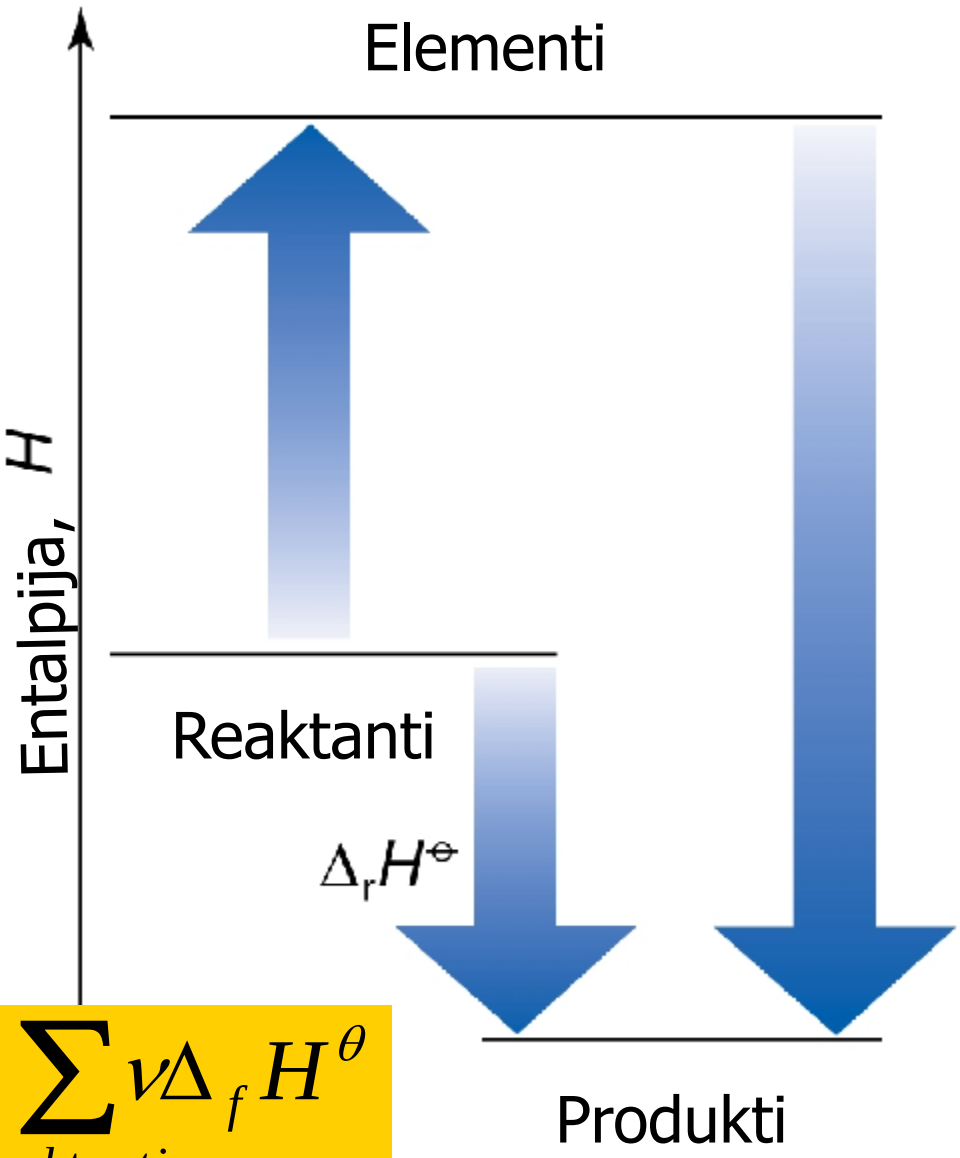
6a+3b-c

$6\ C\ (s,grafit)+3H_2\ (g)\rightarrow C_6H_6\ (l)$ $\Delta_f H^{\ominus}=+49\ kJmol^{-1}$

Reakcijska entalpija

izražena preko

entalpije formiranja



$$\Delta_r H^{\theta} = \sum_{produkti} \nu \Delta_f H^{\theta} - \sum_{reaktanti} \nu \Delta_f H^{\theta}$$

Npr. hidriranje etena

$C_2H_4\,(g) + H_2\,(g) \rightarrow C_2H_6\,(g)$ $\quad \Delta_r H^{\ominus} = ?$

	$\Delta_f H^{\theta}$/kJmol^{-1}
$C_2H_4(g)$, eten	+52,26
$C_2H_6(g)$, etan	-84,68
$H_2\,(g)$	0

$$\Delta_r H^{\theta} = \sum_{produkti} \nu \Delta_f H^{\theta} - \sum_{reaktanti} \nu \Delta_f H^{\theta} =$$

$$= -84,68\,kJmol^{-1} - 52,30\,kJmol^{-1} - 0 =$$

$$-136,98\,kJmol^{-1}$$

ENTALPIJE RAZRIJEĐIVANJA

$H_2SO_4\,(l) + n\,H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4\,(aq)$ $\qquad \Delta_{razrj} H^{\ominus} = ?$

n H_2O/ mol H_2SO_4	$\Delta_{razrj} H^{\ominus}$/kJmol^{-1}
0,5	-15,73
1	-28,07
2	-47,92
5	-58,03
∞	-96,19

H_2SO_4 (1mol H_2O/mol H_2SO_4) +4 $H_2O(l) \rightarrow$

$\rightarrow H_2SO_4$ (5mol H_2O/mol H_2SO_4)

$$\Delta_{razrj.}H^{\theta} = \sum H_{kon.st.} - \sum H_{poč.st.} =$$

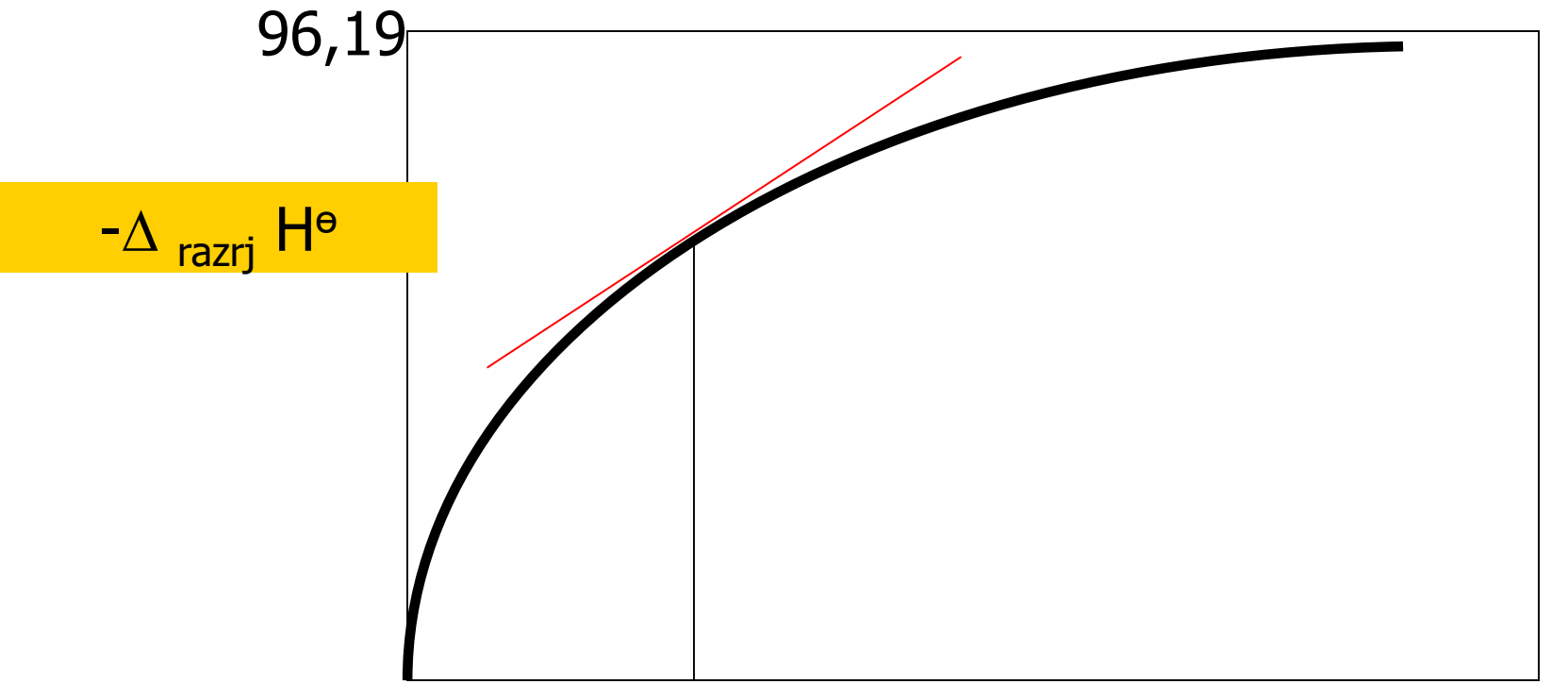
$$= -58,03 kJmol^{-1} - (-28,07) kJmol^{-1} =$$

$$-29,96 kJmol^{-1}$$

INTEGRALNA ENTALPIJA RAZRIJEĐIVANJA

DIFERENCIJALNA ENTALPIJA RAZRIJEĐIVANJA

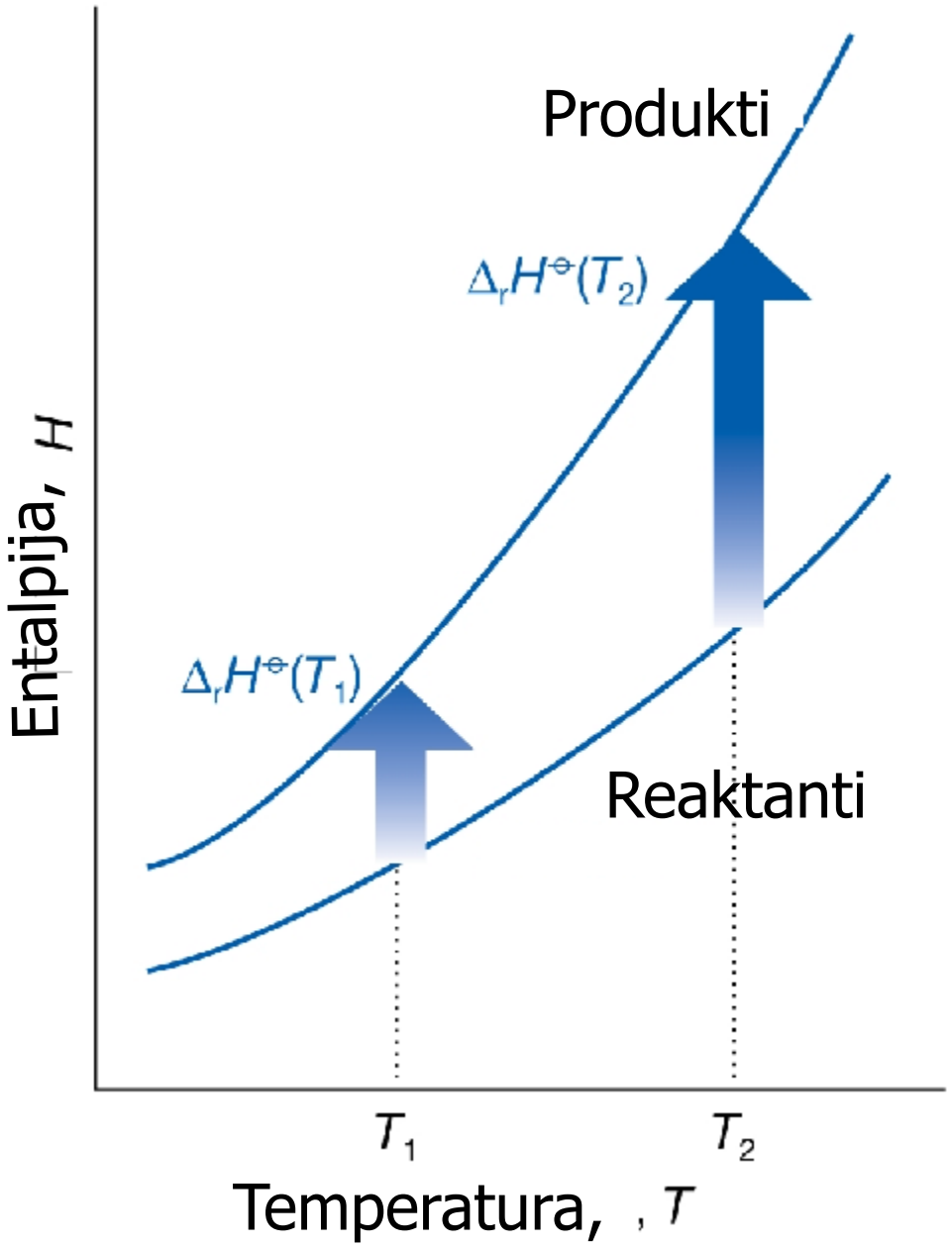
$$\Delta H_{dif} = \left(\frac{\partial \Delta_{razrj} H}{\partial n_2} \right)_{n_1}$$



TEMPERATURNA OVISNOST REAKCIJSKE ENTALPIJE

U literaturi postoje podaci za standardne entalpije velikog broja reakcija pri različitim temperaturama.

Ako ovi podaci ne postoje standardne entalpije reakcije pri različitim temperaturama mogu se procijeniti (iz toplinskih kapaciteta i reakcijske entalpije pri nekoj drugoj temperaturi).


Produkti
$\Delta_r H^{\ominus}(T_2)$
$\Delta_r H^{\ominus}(T_1)$
Reaktanti
Entalpija, H
T_1
T_2
Temperatura, , T

$$\left(\frac{dH}{dT}\right)_p = C_p$$

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

Pretpostavka:

nema faznog prijelaza u danom temp.intervalu

Jednadžba vrijedi za svaku tvar koja sudjeluje u reakciji pa se standardna reakcijska entalpija mijenja od $\Delta_r H^\theta(T_1)$ do:

$$\Delta_r H^\theta(T_2) = \Delta_r H^\theta(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\theta dT$$

Kirchhoff-ov zakon (2. termokemijski zakon)

$$\Delta_r C_p^\theta = \sum_{produkti} \nu C_{p,m}^\theta - \sum_{reaktanti} \nu C_{p,m}^\theta$$

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_V = C_V$$

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

$$\Delta_r U^\theta(T_2) = \Delta_r U^\theta(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_V^\theta dT$$

Kirchhoff-ov zakon

$$\Delta_r C_V^\theta = \sum_{produkti} \nu C_{V,m}^\theta - \sum_{reaktanti} \nu C_{V,m}^\theta$$

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

$$\Delta_r C_p^\theta \approx konst.$$

Vrijedi za jednoatomne plinove i za relativno uske temperaturne intervale : T_2-$T_1 \leq 50$ K

$$\Delta_r H^\theta(T_2) = \Delta_r H^\theta(T_1) + \Delta_r C_p^\theta (T_2 - T_1)$$

$$T_2 - T_1 > 50K \rightarrow \Delta_r C_p^{\theta} \neq konst.$$

$$C_p = f(T)$$

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}$$

$$\Delta a = \sum_{produkti} va - \sum_{reaktanti} va$$

$$\Delta b = \sum_{produkti} vb - \sum_{reaktanti} vb$$

$$\Delta c = \sum_{produkti} vc - \sum_{reaktanti} vc$$

$$\Delta_r H^{\theta}(T_2) - \Delta_r H^{\theta}(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} (\Delta a + \Delta b T + \Delta c T^{-2}) dT =$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} \Delta a \cdot dT + \int_{T_1}^{T_2} \Delta b \cdot T \cdot dT + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c \cdot T^{-2} \cdot dT =$$

$$= \Delta a (T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2} (T_2^2 - T_1^2) - \Delta c \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Ako neodređeno integriramo

$$\Delta_r H^\theta(T) = \int (\Delta a + \Delta b T + \Delta c T^{-2}) dT + I =$$

$$= \int \Delta a \cdot dT + \int \Delta b \cdot T \cdot dT + \int \Delta c \cdot T^{-2} \cdot dT + I$$

$$\Delta_r H^\theta(T) = \Delta a \cdot T + \frac{\Delta b}{2} \cdot T^2 - \Delta c \cdot T^{-1} + I$$

Vrijedi za temperaturno područje unutar kojeg imamo podatke za a, b i c

Određivanje integracijske konstante-uvrštavanjem vrijednosti za 298 K

$$\Delta_r H^{\theta}(298) = \Delta a \cdot 298 + \frac{\Delta b}{2} \cdot 298^2 - \Delta c \cdot 298^{-1} + I$$

C(s, grafit) + 2 H_2 (g)$\rightarrow$ CH_4 (g)

$$CH_4(g) :\rightarrow C_{p,m} = 23{,}64 + 47{,}86 \cdot 10^{-3} T - 1{,}92 \cdot 10^{5} T^{-2}$$

$$C(s, grafit) :\rightarrow C_{p,m} = 16{,}86 + 4{,}77 \cdot 10^{-3} T - 8{,}54 \cdot 10^{5} T^{-2}$$

$$H_2(g) :\rightarrow C_{p,m} = 27{,}28 + 3{,}26 \cdot 10^{-3} T - 0{,}5 \cdot 10^{5} T^{-2}$$

$$\Delta a = a(CH_4) - [\ a(C) + 2a(H_2)\ ] = -47{,}48$$

$$\Delta b = b(CH_4) - [\ b(C) + 2b(H_2)\ ] = 36{,}57 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta c = c(CH_4) - [\ c(C) + 2c(H_2)\ ] = 7{,}62 \cdot 10^{5}$$

$$\Delta_r H^{\theta}(T) = -47{,}48 \cdot T + 18{,}28 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 7{,}62 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + I$$

Kirchhoff-ov zakon za reakciju stvaranja metana

$\Delta_f H^{\ominus}(298) = -74{,}84$ kJmol^{-1}

$$-74{,}84 = -47{,}48 \cdot 298 + 18{,}28 \cdot 10^{-3} \cdot 298^2 - 7{,}62 \cdot 10^5 \cdot 298^{-1} + I$$

I=-59,76 kJmol^{-1}