

# TERMODINAMIKA



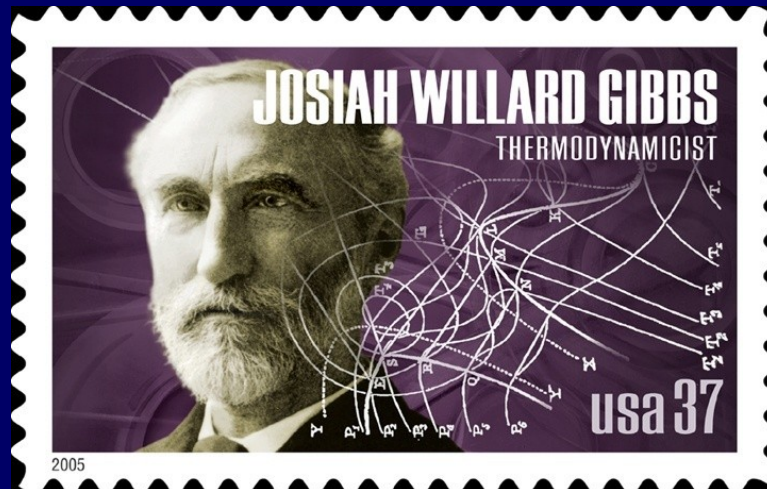
**Termodinamika** – naučna disciplina koja proučava energetske promene koje prate univerzalne procese u prirodi kao i vezu tih promena sa osobinama materije koja učestvuje u njima.

Termodinamika je naučna disciplina koja se bavi:

- proučavanjem pretvaranja energije iz jednog oblika u drugi
- proučavanjem energetskih efekata u fizičkim i hemijskim procesima i njihovom zavisnošću od uslova pod kojima se odvijaju
- mogućnošću, smerom i ograničenjima spontanih procesa pod datim uslovima

## *Istorijski razvoj termodinamike*

- Termin “termodinamika” – Tomson (W. Thomson, 1824 – 1907)
- Ispitivanje rada toplotnih mašina – Karno (S. Carnot, 1796 – 1832)
- Energetska priroda toplote – Mejer i Džul (R. Mayer, 1814 – 1878, i J. Joule, 1818 – 1899)
- Primena termodinamike na hemijske procese – Gibs (J. W. Gibbs, 1876)
- Primena termodinamike na fizičke procese – krajem XIX veka



# OSNOVNI TERMODINAMIČKI POJMOVI

## Osnovni termodinamički pojmovi:

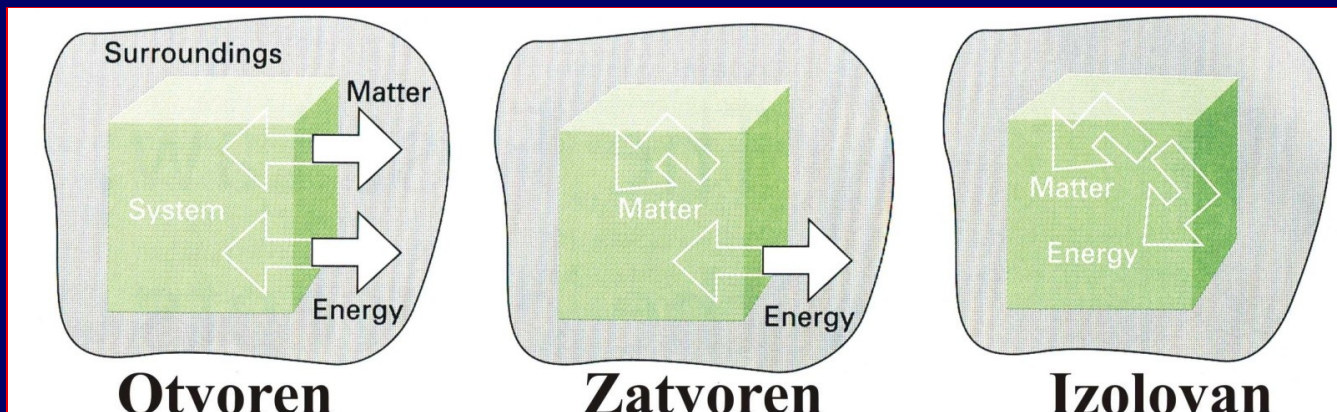
- termodinamički sistem
- termodinamičke osobine
- termodinamičko stanje sistema
- termodinamički parametri stanja
- termodinamičke funkcije stanje sistema
- termodinamička ravnoteža i nulti zakon termodinamike
- termodinamički proces

# TERMODINAMIČKI SISTEM

*Termodinamički sistem* je deo univerzuma uzet za posmatranje i od ostalog dela univerzuma razdvojen graničnom površinom.

Sistem sa okolinom može kroz graničnu površinu da razmenjuje energiju (u vidu toplote i rada) i materiju.

- *Izolovan* sistem ne razmenjuje ni energiju ni materiju sa okolinom.
- *Zatvoren* sistem razmenjuje samo energiju sa okolinom.
- *Otvoren* sistem razmenjuje i energiju i materiju sa okolinom.



- **Homogen** je sistem koji je uniforman po svim svojim osobinama po bilo kom izabranom pravcu.
- **Heterogen sistem** je sistem unutar koga postoje tačke u kojima se neka osobina naglo menja.
  
- **Jednofazni sistem** (gas ili smeša gasova, potpuno mešljive tečnosti, npr. voda i alkohol, čvrste supstance)
- **Višefazni sistem** (delimično mešljive ili potpuno nemešljive tečnosti, npr. voda i ulje ili voda i živa)
  
- **Jednokomponentan** sistem čini jedna hemijska vrsta.
- **Višekomponentan** sistem čini više hemijskih vrsta.
  
- **Neravnotežan** termodinamički sistem je sistem čije su termodinamičke osobine promenljive u vremenu.
- **Ravnotežni** termodinamički sistem je sistem čije su termodinamičke osobine nepromenljive u vremenu.

# TERMODINAMIČKE OSOBINE

Termodinamički sistem se opisuje *termodinamičkim osobinama ili promenljivim*:

- **Ekstenzivne** osobine sistema zavise od količine materije i aditivne su (masa, zapremina, unutrašnja energija, entalpija...)

$$m = m_1 + m_2$$

- **Intenzivne osobine** sistema ne zavise od količine materije i nisu aditivne (temperatura, pritisak, gustina...)

$$\rho \neq \rho_1 + \rho_2$$

# PARAMETRI STANJA SISTEMA

Stanje termodinamičkog sistema se opisuje *parametrima stanja*:

- Količina supstancije,  $n$
- Pritisak,  $P$
- Zapremina,  $V$
- Temperatura,  $T$

*Jednačine stanja*

$$f(p, V, T) = 0$$



# TERMODINAMIČKE FUNKCIJE STANJA

- Promena termodinamičke funkcije stanja određena je samo početnim i krajnim stanja sistema i nezavisna je od puta uspostavljanja tog stanja.

$$\Delta X = X_2 - X_1 \quad X_1 \text{ i } X_2 - \text{termodinamička funkcija stanja u početnom i krajnjem stanju}$$

- Promena termodinamičke funkcije stanja se može prikazati kao *potpuni diferencijal*.

$$\int_{X_1}^{X_2} dX = X_2 - X_1$$

- Ukupna promena termodinamičke funkcije stanja pri reverzibilnom kružnom procesu jednaka je nuli.

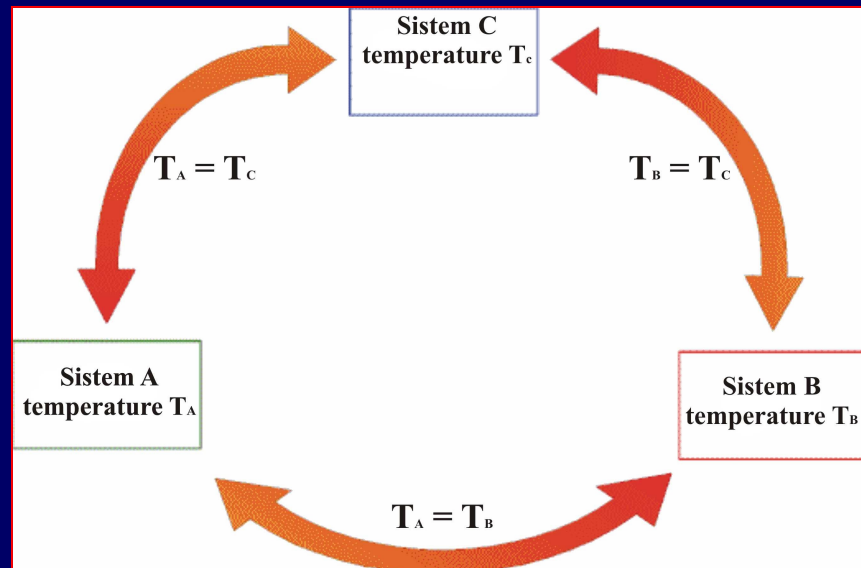
$$\oint X = \int_1^2 dX + \int_2^1 dX = X_2 - X_1 + X_1 - X_2 = 0$$

# TERMODINAMIČKA RAVNOTEŽA

*Termodinamička ravnoteža* podrazumeva postojanje:

- *termičke ravnoteže* - temperatura je ista u svim delovima termodinamičkog sistema.
- *hemijske ravnoteže* - hemijski sastav je isti u svim tačkama sistema i ne menja se.
- *mehaničke ravnoteže* – nema makroskopskih kretanja u sistemu ili sistema u odnosu na okolinu.

**Nulti zakon termodinamike – Ako se posmatraju tri sistema A, B i C, i ako su sistemi A i C kao i B i C u termičkoj ravnoteži, tada moraju biti i A i B u termičkoj ravnoteži.**



# TERMODINAMIČKI PROCES

**Termodinamički proces** - promena stanja termodinamičkog sistema.

- **Izobarni** proces – proces koji se odvija u uslovima konstantnog pritiska ( $P = \text{const.}$ )
- **Izohorni** proces – proces koji se odvija u uslovima konstantne zapremine ( $V = \text{const.}$ )
- **Izotermiski** proces – proces koji se odvija u uslovima konstantne temperature ( $T = \text{const.}$ )
- **Adijabatski** proces – proces koji se dešava bez razmene energije u vidu toplote između sistema i okoline.
  
- **Reverzibilan** (povratni) proces - beskonačno spor proces tako da sistem neprekidno prolazi kroz niz uzastopnih ravnotežnih stanja. To je proces koji se u svakom trenutku može dešavati u suprotnom smeru dejstvom infinitezimalne promene spoljašnjih uslova.
- **Ireverzibilan** (nepovratni) proces – proces koji se izvodi brzo, u jednom koraku, i sistem nema priliku da postigne ravnotežu.

# OSNOVNI TERMODINAMIČKI POJMOVI - pregled

## Osnovni termodinamički pojmovi:

- termodinamički sistem
- termodinamičke osobine
- termodinamičko stanje sistema
- termodinamički parametri stanja
- termodinamičke funkcije stanje sistema
- termodinamička ravnoteža i nulti zakon termodinamike
- termodinamički proces

# I ZAKON TERMODINAMIKE

# PRVI ZAKON TERMODINAMIKE

- Rad, energija i toplota
- I zakon termodinamike - formulacija i matematički izraz
- Unutrašnja energija
- Rad izotermnog sabijanja i širenja gasa
- Entalpija
- Toplotni kapacitet

# RAD, ENERGIJA I TOPLOTA

*Energija* postoji u različitim oblicima: kinetička, potencijalna, termička, hemijska, površinska.

Energija se definiše i kao sposobnost sistema da vrši rad.

*Rad*  $w$  predstavlja oblik prenosa energije zbog dejstva sile duž puta.

*Toplota*  $q$  predstavlja oblik prenosa energije zbog postojanja temperaturske razlike između sistema i okoline.

## *Predznak unutrašnje energije, toplote i rada*

pozitivan	kao rezultat promene povećava se unutrašnja energija sistema (sistem prima energiju, rad, toplotu)
negativan	kao rezultat promene smanjuje se unutrašnja energija sistema (sistem odaje energiju, rad, toplotu)

## *Jedinice za rad, energiju i toplotu*

SI sistem	džul ( <i>Joul</i> ); $1 \text{ J} = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$
Stara jedinica	kalorija, cal; $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$



# PRVI ZAKON TERMODINAMIKE

*Ukupna energija sistema i njegove okoline je konstantna; energija se ne može uništiti ili stvoriti; ona se može samo transformisati iz jednog oblika u drugi oblik.*

$$\sum dU_i = dU_{sistem} + dU_{okolina} = 0$$

*U - unutrašnja energija*

Promena unutrašnje energije **zatvorenog** sistema jednaka je energiji koju sistem razmeni sa okolinom u vidu toplote i rada:

za konačnu promenu stanja

$$\Delta U = q + w$$

za beskonačno malu promenu stanja:

$$dU = dq + dw$$

Unutrašnja energija **izolovanog** sistema je konstantna:

$$q = 0 \text{ i } w = 0 \rightarrow \Delta U = q + w = 0, U = const.$$

# UNUTRAŠNJA ENERGIJA $U$

**Spoljašnja energija sistema** obuhvata

- potencijalnu energiju termodinamičkog sistema koja potiče od položaja sistema kao celine u odnosu na druge sisteme
- kinetičku energiju termodinamičkog sistema koja potiče od kretanja sistema kao celine

**Unutrašnja energija sistema  $U$**  – ukupna energija koju poseduje termodinamički sistem. Određena je strukturom molekula od kojih se sistem sastoji.

$$U = U_{tr} + U_{rot} + U_{vib} + U_{el} + U_{int} + U_{mir}$$

$U_{tr}$  - translaciona energija molekula

$U_{rot}$  – rotaciona energija molekula

$U_{vib}$  – vibraciona energija molekula

$U_{el}$  - elektrostatička energija između naelektrisanih čestica u atomima

$U_{int}$  - energija hemijskih veza među atomima koji čine molekul

$U_{mir}$  - energija među nukleonima u atomskim jezgrima

- **Apsolutnu vrednost unutrašnje energije nemoguće je odrediti. Moguće je odrediti samo njenu promenu ( $\Delta U$ ).**
- Unutrašnja energija sistema je **ekstenzivna veličina**.
- Unutrašnja energija sistema je **termodinamička funkcija stanja**.

# RAD SABIJANJA I ŠIRENJA GASA PRI KONSTANTNOJ TEMPERATURI

Rad se definiše kao delovanje sile duž datog puta i predstavlja skalarnu veličinu određenu skalarnim proizvodom dva vektora, sile  $F$  i puta  $dz$ .

$$dw = \vec{F} \cdot d\vec{z} = F \cdot dz \cdot \cos\theta = -F \cdot dz$$

Negativni predznak ukazuje da se rad vrši nasuprot sile i da se energija sistema smanjuje.

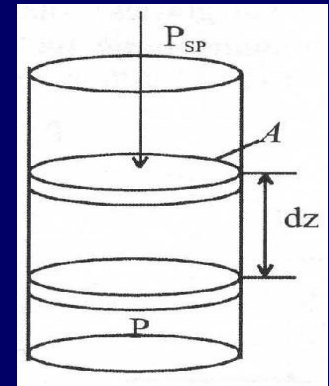
Pritisak gasa  $P$  je po definiciji sila koja deluje na jedinicu površine:

$$P = F / A \Rightarrow F = P \cdot A$$

$$dw = -F \cdot dz = -P \cdot A \cdot dz$$

$$dw = -P \cdot dV$$

$$A \cdot dz = dV \text{ promena zapremine sistema}$$

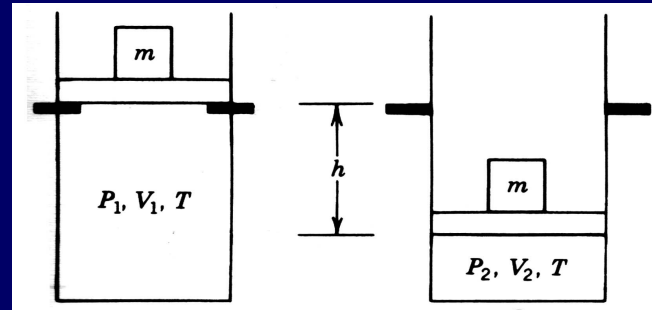


➤ Širenje gasa:  $dV > 0$ ,  $dw < 0$  i unutrašnja energija gasa se smanjuje za iznos jednak izvršenom radu  $dw$ .

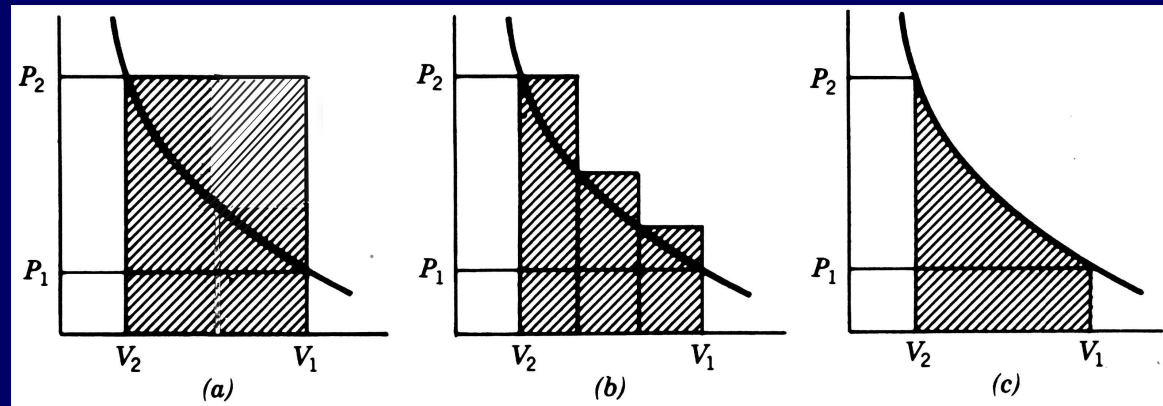
➤ Sabijanje gasa:  $dV < 0$ ,  $dw > 0$  i unutrašnje energije gasa se povećava za iznos jednak izvršenom radu  $dw$ .

Količina rada, koja je potrebna da se neki gas sabije, zavisi od toga da li se sabijanje izvodi naglo u jednom koraku (ili konačnom broju koraka) ili postepeno kroz beskonačni broj koraka.

### Izotermno sabijanje gasa

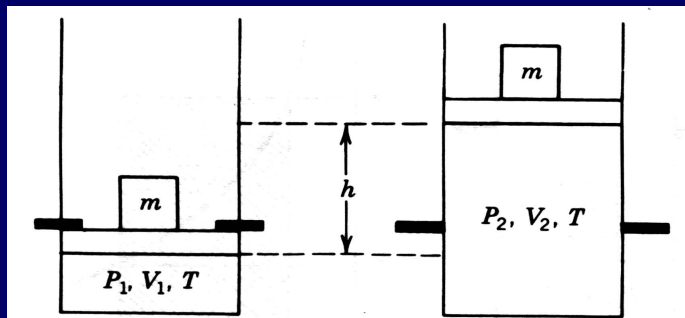


$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P_2 dV = - P_2 (V_2 - V_1)$$

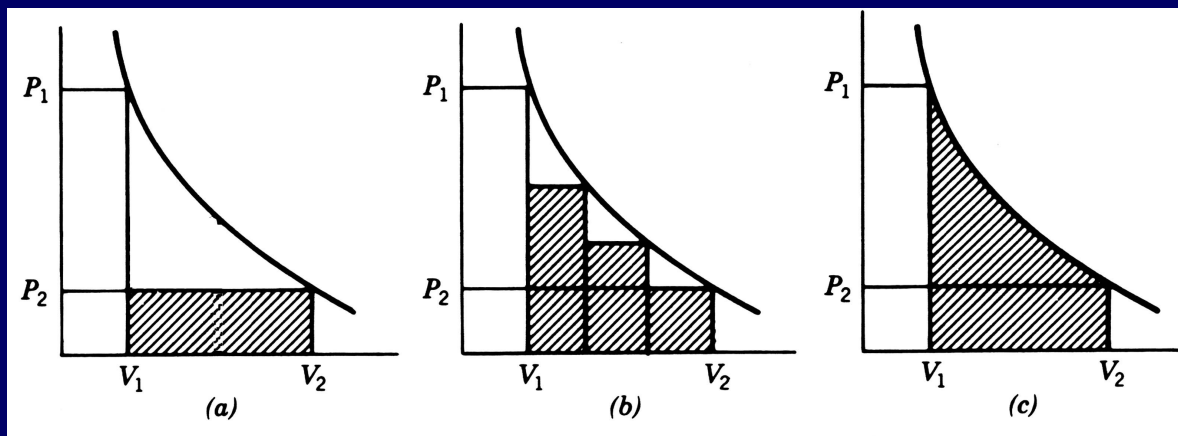


PV-dijagram izotermnog sabijanja gasa (kriva) i rad sabijanja gasa (osenčena polja) u cilindru sa klipom bez trenja koji je ostvaren kroz naglo (neravnotežno) sabijanje, jedan korak (a) i kroz tri koraka (b), i kroz ravnotežno sabijanje kroz beskonačan broj koraka (c).

## Izotermsko širenje gasa



$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P_2 dV = - P_2 (V_2 - V_1)$$



*PV-dijagram izotermiskog širenja gasa (kriva) i rada izazvanog širenjem gasa (osenčena polja) ostvarenog ireverzibilno (naglo), kroz jedan (a) i kroz tri koraka (b) i reverzibilno kroz beskonačan broj koraka  $n$  (c).*

Reverzibilno ostvaren rad sistema (c) je maksimalan rad koji se može dobiti izotermским širenjem gasa.

# ENTALPIJA $H$

Izobarni procesi, tj. procesi koji se odigravaju pri konstantnom pritisku ( $P = \text{const.}$ ), npr. procesi koji se ostvaruju u otvorenim sudovima na atmosferskom pritisku.

Rad zapreminskog širenja gasa:  $w = -P\Delta V$

Toplota razmenjena pri konstantnom pritisku:  $q_P$

Promena unutrašnje energije sistema:  $\Delta U = q + w = q_P - P\Delta V$

$$U_2 - U_1 = q_P - P(V_2 - V_1) \quad \Rightarrow$$

$$q_P = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1$$

$$H = U + PV, \quad \Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

## Entalpija $H$

- Entalpija ima *dimenzije energije*.
- Entalpija je *termodinamička funkcija stanja*.
- Entalpija je *ekstenzivna veličina*.

$$q_P = \Delta H$$

Razmenjena toplota pri konstantnom pritisku jednaka promeni entalpije ako je jedini prisutni rad mehaničkog širenja ili sabijanja gasa.

Pri tome i razmenjena toplota  $q_P$  i rad postaju termodinamičke funkcije stanja.

**Izohorni procesi**, tj. procesi koji se odigravaju pri konstantnoj zapremini ( $V = \text{const.}$ )

Rad zapreminskog širenja gasa:  $w = -P\Delta V$

Toplota razmenjena pri konstantnoj zapremini:  $q_V$

Promena unutrašnje energije sistema:  $\Delta U = q + w = q_V - P\Delta V$

$$V = \text{const.} \implies \Delta V = 0$$

$$q_V = \Delta U$$

Razmenjena toplota pri konstantnoj zapremini jednaka je promeni unutrašnje energije.

Pri tome i razmenjena toplota  $q_V$  i rad postaju termodinamičke funkcije stanja.

# TOPLOTNI KAPACITET $C$

**Toplotni kapacitet sistema  $c$**  - količina toplote koja je potrebna da se temperatura sistema podigne za jedan stepen.

$$C = \frac{dq}{dT}$$

- Toplotni kapacitet *nije termodinamička funkcija stanja*.
- Toplotni kapacitet je *ekstenzivna veličina*.
- Jedinica za toplotni kapacitet: J/K

**Specifični toplotni kapacitet,  $c$**  - količina toplote koja je potrebna da se temperatura sistema koji sadrži 1 g supstance podigne za jedan stepen.

Jedinica za specifični toplotni kapacitet: J/(g·K)

**Molarni toplotni kapacitet,  $C_m$**  - količina toplote koja je potrebna da se temperatura sistema koji sadrži 1 mol supstance podigne za jedan stepen.

Jedinica za molarni toplotni kapacitet: J/(mol·K)

$$c = C_m/M,$$

$M$  – molarna masa u kg/mol



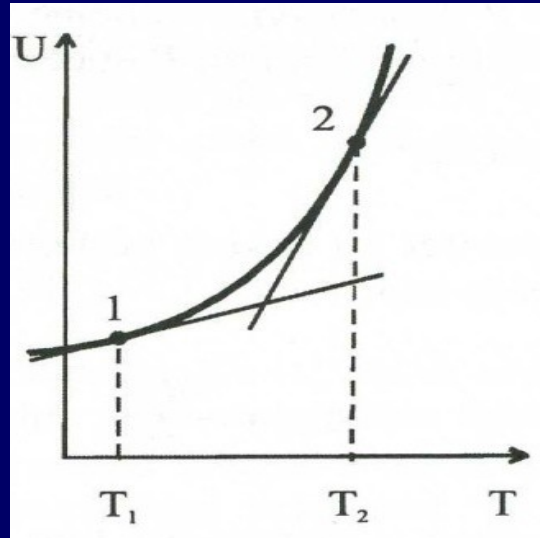
Toplotni kapacitet pri konstantnoj zapremini:

$$c_V = \frac{dq_V}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$q_V$  – toplota razmenjena pri konstantnoj zapremini

$U$  – unutrašnja energija

$T$  – temperatura



*Zavisnost unutrašnje energije od temperature*

Toplotni kapacitet pri konstantnom pritisku:

$$c_P = \frac{dq_P}{dT} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

$q_P$  – toplota razmenjena pri konstantnom pritisku

$H$  – entalpija

# PRVI ZAKON TERMODINAMIKE - pregled

- Rad, energija i toplota
- I zakon termodinamike - formulacija i matematički izraz
- Unutrašnja energija
- Rad izoternskog sabijanja i širenja gasa
- Entalpija
- Toplotni kapacitet

# TERMOHEMIJA

# TERMOHEMIJA

- Egzotermne i endotermne reakcije
- Termohemijske jednačine
- Entalpija reakcije
- Termohemijski zakoni:
  - Lavoisier – Laplace-ov zakon
  - Hess-ov zakon
- I i II Kirchoff-ov zakon
- Kalorimetrija

# TERMOHEMIJA

**Termohemija** izučava toplotne efekte nastale tokom nekog procesa.

Promena energije koja prati hemijsku reakciju potiče od razlike u energijama veza reaktanata i produkata.

➤ **Egzotermne reakcije** - toplota se u toku reakcije oslobađa i predaje okolini (energetska promena ima predznak minus)

*Primer: sagorevanje*

➤ **Endotermne reakcije** - toplota se prima od okoline da bi se odigrala reakcija (energetska promena ima predznak plus)

➤ Za reakcije koje se odvijaju pri konstantnoj zapremini razmenjena toplota jednaka je promeni unutrašnje energije  $\Delta U$ .

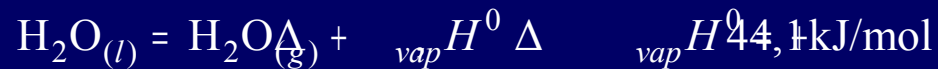
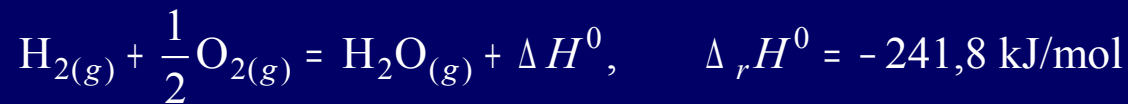
$$q_V = \Delta U$$

➤ Za reakcije koje se odvijaju pri konstantom pritisku razmenjena toplota jednaka je promeni entalpije  $\Delta H$ .

$$q_p \Rightarrow \Delta H$$

**Termohemijske jednačine** - stehiometrijska jednačina reakcije koja sadrži i informacije o:

- agregatnom stanju reaktanata i proizvoda
- temperaturi na kojoj se odvija reakcija
- energetske promeni koja prati reakciju



# ENTALPIJA REAKCIJE

**Entalpija reakcije  $\Delta_r H$**  jednaka je razlici ukupnog toplotnog sadržaja produkata, tj. krajnjeg stanja i reaktanata, tj. početnog stanja, u uslovima konstantnog pritiska i temperature.

$$\Delta_r H = \sum m \Delta H_{\text{proizvoda}} - \sum n \Delta H_{\text{reaktanata}}$$

*m, n – stehiometrijski koeficijenti  
učesnika u reakciji*

**Promena standardne entalpije  $\Delta_r H^0$**  jednaka je promeni energije za proces u kome su supstancije u krajnjem i početnom stanju u svojim standardnim stanjima, a to su stabilna stanja supstancije na pritisku od 101 325 Pa i određenoj temperaturi.

$$\Delta_r H^0 = \sum m \Delta H^0_{\text{proizvoda}} - \sum n \Delta H^0_{\text{reaktanata}}$$

**Entalpije formiranja elemenata u njihovim referentnim stanjima su nula!**

*Primer*



$$\begin{aligned} \Delta_r H^0 &= 2\Delta_f H^0(\text{CO}) - \Delta_f H^0(\text{CO}_2) - \Delta_f H^0(\text{C}_{\text{grafit}}) = \\ &= 2(-110,529 \text{ kJ mol}^{-1}) - (-393,522 \text{ kJ mol}^{-1}) - (0 \text{ kJ mol}^{-1}) = \\ &= 172,464 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

## *Promena toplote u uslovima konstantne zapremine*

Za reakcije koje se odvijaju pri konstantnoj zapremini razmenjena toplota jednaka je promeni unutrašnje energije  $\Delta U$ .

Za idealan gas

$$\Delta H = \Delta U + \Delta (P \cdot V)$$

$$\Delta (P \cdot V) = P \Delta V = RT \Delta n$$

$$\Delta H = \Delta U + RT \Delta n$$

$\Delta H$  – promena entalpije

$\Delta U$  – promena unutrašnje energije

$P$  – pritisak gasa

$V$  – zapremina gasa

$\Delta V$  – promena zapremine gasa

$R$  – univerzalna gasna konstanta

$T$  – temperatura

$\Delta n$  – promena broja molova gasa

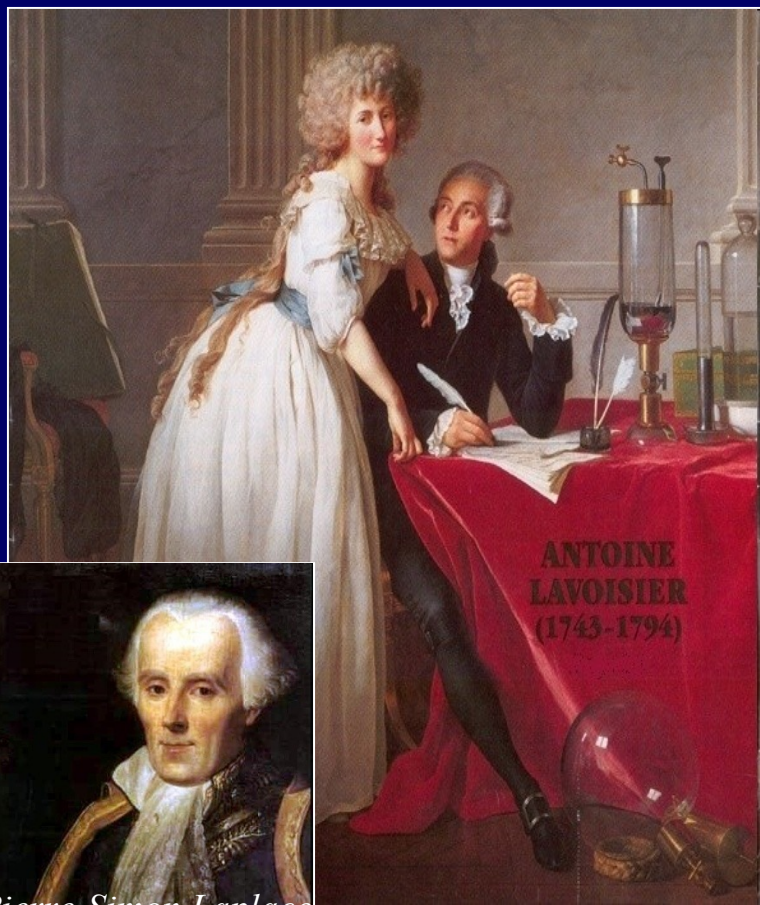


# TERMOHEMIJSKI ZAKONI

➤ Lavoazje – Laplasov zakon

➤ Hesov zakon

# TERMOHEMIJSKI ZAKONI



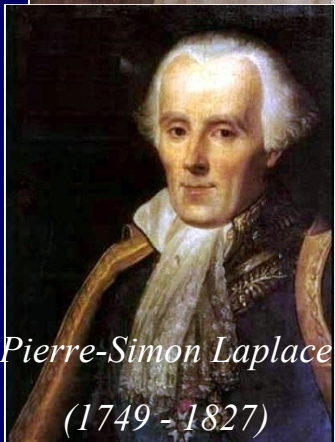
*Lavoazje-Laplasov (Lavoisier – Laplace) zakon: Količina toplote koja je potrebna da se jedinjenje razloži na svoje sastavne elemente jednaka je toploti koja se oslobodi kad se to jedinjenje gradi od elemenata.*

ili

*Promena entalpije koja prati reakciju u jednom smeru potpuno je ista, ali suprotnog znaka u odnosu na promenu entalpije koja prati reakciju u suprotnom smeru.*



Posledica Lavoazje-Laplasovog zakona je da su termohemijske jednačine povratne.



Pierre-Simon Laplace  
(1749 - 1827)



*Germain Henri Hess(1802 - 1850)*

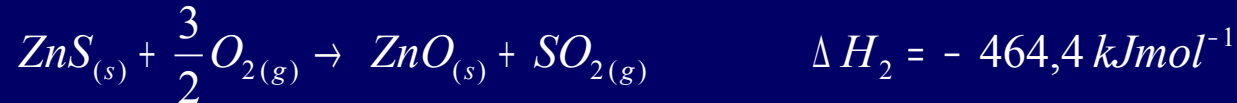
*Hesov (Hess) zakon ili zakon toplotnih suma: standardna toplota neke reakcije pri konstantnom pritisku je suma standardnih toplota svih reakcija preko kojih se posmatrana reakcija odvija.*

ili

*Toplota neke reakcije pri konstantnom pritisku je nezavisna od međustupnjeva preko kojih se reakcija ostvaruje.*

Posledica Hesovog zakona je da se termohemijske jednačine mogu sabirati i oduzimati kao algebarske jednačine.

Primer: Na osnovu sledećih podataka izračunati toplotu stvaranja cink sulfata:



$$\Delta H_1 = -\Delta H(\text{ZnS})$$

$$\Delta H_2 = \Delta H(\text{ZnO}) + \Delta H(\text{SO}_2) - \Delta H(\text{ZnS}) = \Delta H(\text{ZnO}) + \Delta H(\text{SO}_2) + \Delta H_1$$

$$\Delta H_3 = \Delta H(\text{SO}_3) - \Delta H(\text{SO}_2)$$

$$\Delta H_4 = \Delta H(\text{ZnO}) + \Delta H(\text{SO}_3) - \Delta H(\text{ZnSO}_4)$$

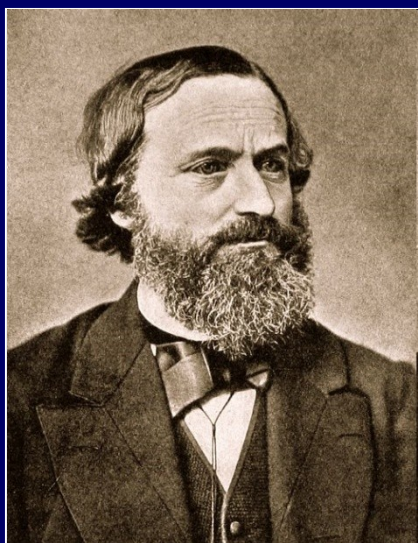
$$\Delta H(\text{ZnSO}_4) = \Delta H(\text{ZnO}) + \Delta H(\text{SO}_3) - \Delta H_4 = \Delta H_2 + \Delta H_3 - \Delta H_1 - \Delta H_4$$

$$\Delta H(\text{ZnSO}_4) = (-184.2 - 464.4 - 98.2 - 230.6) \text{ kJmol}^{-1} = -977.4 \text{ kJmol}^{-1}$$

# TEMPERATURSKA ZAVISNOST TOPLOTE REAKCIJE

Promena entalpije reakcije  $\Delta_r H$  zavisi od temperature  $T$  i pritiska  $P$  pri kojima se reakcija izvodi.

*G. R. Kirchoff, 1858*



*Gustav Robert Kirchhoff  
(1824 - 1887)*

**Prvi Kirchofov zakon:** Promena entalpije reakcije sa temperaturom na stalnom pritisku jednaka je promeni toplotnih kapaciteta na stalnom pritisku proizvoda i reaktanata.

$$\left( \frac{d(\Delta_r H^0)}{dT} \right)_P = \Delta_r C_p \Rightarrow$$

$$\Delta_r H_{T_2}^0 = \Delta_r H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT$$

$\Delta_r H_{T_2}^0$  - promena entalpija reakcije na temperaturi  $T_2$

$\Delta_r H_{T_1}^0$  - promena entalpija reakcije na temperaturi  $T_1$

$\Delta_r C_p$  - razlika toplotnih kapaciteta produkata i reaktanata

**Drugi Kirchofov zakon:** Promena unutrašnje energije reakcije sa temperaturom na stalnoj zapremini jednaka je promeni toplotnih kapaciteta pri stalnoj zapremini proizvoda i reaktanata.

$$\left( \frac{d(\Delta U^0)}{dT} \right)_V = \Delta_r C_V \Rightarrow$$

$$\Delta_r U_{T_2}^0 = \Delta_r U_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_V dT$$

$\Delta_r U_{T_2}^0$  - promena unutrašnje energije reakcije na temperaturi  $T_2$

$\Delta_r U_{T_1}^0$  - promena unutrašnje energije reakcije na temperaturi  $T_1$

$\Delta_r C_V$  - razlika toplotnih kapaciteta produkata i reaktanata

Grafičko ili analitičko rešavanje integrala korišćenjem termohemijskih tablica.

Značak Kirchofovih zakona - omogućavaju da se iz poznavanja promene entalpije reakcije na jednoj temperaturi odredi promena entalpije reakcije na nekoj drugoj temperaturi iz zavisnosti promene toplotnih kapaciteta od temperature.

**Kalorimetrija** - merenje toplotnih promena, apsorbovane ili oslobođene količine toplote, pri odvijanju nekog procesa.

**Kalorimetar** – uređaj pomoću kojeg se može odrediti energija koju sistem oslobađa ili apsorbuje pri nekoj hemijskoj reakciji ili fizičkoj promeni.

U osnovi metode je merenje temperaturske promene određenog sistema poznatog toplotnog kapaciteta ( $q = C\Delta T$ ).

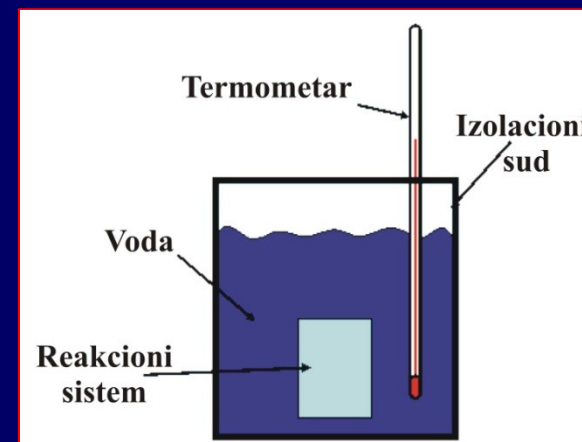
Za određivanje toplotne promene pri odvijanju nekog procesa kalorimetrom potrebno je da:

- reakcija se odigrava brzo tako da je razmena energije između kalorimetra i okoline zanemarljivo mala
- reakcija se odigrava do kraja
- odigrava se samo ona hemijska reakcija čiju toplotu određujemo
- Određivanje toplotnog kapaciteta kalorimetra

➤ *Direktna kalorimetrija*

➤ *Indirektna kalorimetrija* (Toplotna promena se određuje primenom Hesovog zakona)

Određivanje toplote sagorevanja (kalorimetarska bomba), toplote neutralizacije, toplote rastvaranja.



Šematski prikaz kalorimetra

# TERMOHEMIJA - pregled

- Egzotermne i endotermne reakcije
- Termohemijske jednačine
- Entalpija reakcije
- Termohemijski zakoni:
  - Lavoisier – Laplace-ov zakon
  - Hess-ov zakon
- I i II Kirchoff-ov zakon
- Kalorimetrija



# II ZAKON TERMODINAMIKE

# DRUGI ZAKON TERMODINAMIKE

- Spontani procesi
- Drugi zakon termodinamike
- Termodinamička definicija entropije
- Promena entropije u reverzibilnim i ireverzibilnim procesima
- Promena entropije faznih prelaza
- Određivanje entropije

# SPONTANI PROCESI

*Spontani procesi* su oni koji se dešavaju sami od sebe, bez intervencije spolja bilo koje vrste.

*Primer:*

- širenje gasa u evakuisani prostor ili iz oblasti višeg u oblast nižeg pritiska
- difuzija rastvorene supstance iz koncentrovanijeg u razblaženiji rastvor

Spontanost procesa predstavlja tendenciju sistema da se približava stanju termodinamičke ravnoteže.

Uzrok spontanih procesa nepostojanje stanja termodinamičke ravnoteže.

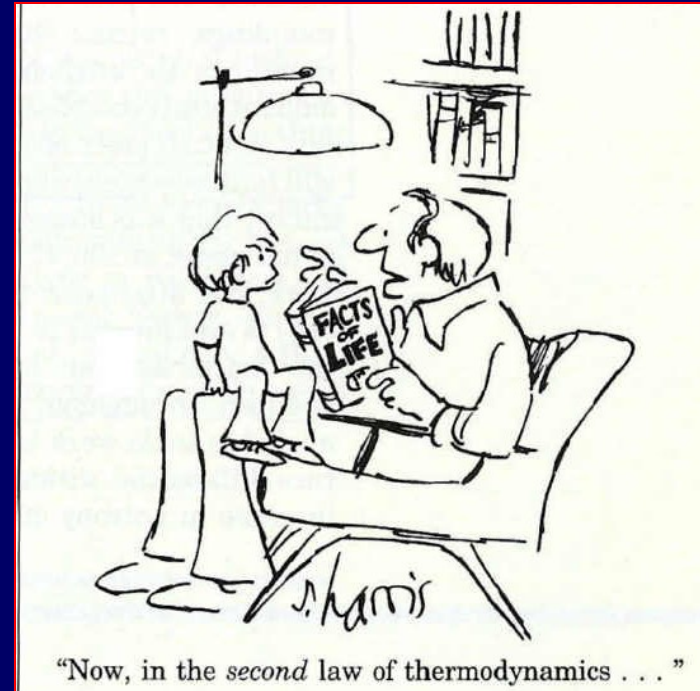
Spontani procesi su ireverzibilni, tj. nepovratni procesi.

# DRUGI ZAKON TERMODINAMIKE

*Lord Kelvin (W. Thomson): Nemoguće je napraviti mašinu koja bi radeći u ciklusu uzimala toplotu iz rezervoara konstantne temperature i pretvarala je u ekvivalentnu količinu rada bez ikakvih promena u sistemu i okolini.*

*Klauzijus (R. Clausius): Nemoguće je preneti toplotu sa hladnijeg na topliji rezervoar a da se pri tome određena količina rada ne pretvori u toplotu.*

*Nemoguće je u cikličnom procesu potpuno prevođenje toplote u rad.*



# ENTROPIJA $S$

**Termodinamička definicija entropije:** Promena entropije predstavlja reverzibilno izotermiski apsorbovanu toplotu podeljenu sa temperaturom na kojoj je toplota apsorbovana.

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

$dq_{rev}$  - toplota koju je sistem apsorbovao u reverzibilnom procesu na temperaturi  $T$

Entropija je:

- *ekstenzivna veličina*
- *termodinamička funkcija stanja*
- *jedinica za entropiju: 1 J/K*

# PROMENA ENTROPIJE U REVERZIBILNIM I IREVERZIBILNIM PROCESIMA

Ukupna promena entropije zatvorenom sistema  $\Delta S_{ukupna}$  uključuje promene entropije koje se dešavaju u sistemu u užem smislu  $\Delta S_{sistem}$  i promene entropije u njegovoj termodinamičkoj okolini  $\Delta S_{okolina}$  :

$$\Delta S_{ukupna} = \Delta S_{sistem} + \Delta S_{okolina}$$

Za beskonačno malu promenu

$$dS_{ukupna} = dS_{sistem} + dS_{okolina}$$
$$dS_{ukupna} = -\frac{dq_{rev}}{T_{sistem}} + \frac{dq_{rev}}{T_{okolina}}$$

➤ sistem u termičkoj ravnoteži,  $T_{sistem} = T_{okolina}$   $dS_{ukupna} = 0$

➤  $T_{sistem} > T_{okolina}$ , sistem spontano predaje toplotu okolini

$$dS_{ukupna} = -\frac{dq_{irev}}{T_{sistem}} + \frac{dq_{irev}}{T_{okolina}} > 0$$

➤  $T_{sistem} < T_{okolina}$ , sistem neće spontano predavati toplotu okolini

$$dS_{ukupna} = -\frac{dq_{rev}}{T_{sistem}} + \frac{dq_{rev}}{T_{okolina}} < 0$$

**Ukupna entropija raste u spontanim procesima!**

*Kriterijum za utvrđivanje spontanosti nekog procesa u zatvorenom sistemu:*

$$\Delta S \geq 0$$

- Znak jednakosti važi za reverzibilne promene  $\Delta S_{rev} = 0$
- Znak nejednakosti važi za ireverzibilne promene (prirodni, spontani procesi)  $\Delta S_{irev} > 0$



# ODREĐIVANJE PROMENE ENTROPIJE

Promena entropije usled:

- Promene parametara stanja, temperature, pritiska ili zapremine
- Promene agregatnog stanja pri ravnotežnoj temperaturi, tj. promene faze
- Promene stanja sistema usled mešanja različitih supstanci

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$



# PROMENA ENTROPIJE FAZNIH PRELAZA

Fazni prelazi – promene stanja agregacije pri ravnotežnoj temperaturi faznog prelaza, npr. topljenje (mržnjenje), isparavanje (kondenzacija), sublimacija ili prelazak iz jednog kristalnog oblika u drugi.

Reverzibilne izotermalne promene

Promena entropije  $\Delta S$ : 
$$S_2 - S_1 = \Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

Za  $P = const.$ ,  $q_P = \Delta H$ : 
$$S_2 - S_1 = \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

*Primer: topljenje, tj. prelaz iz čvrste u tečnu fazu* - entropija tečne faze (2) mora biti veća od entropije čvrste faze (1) sa kojom je u ravnoteži jer je entalpija topljenja  $\Delta H > 0$ .

Gas  $\rightarrow$  tečnost  $\rightarrow$  čvrsto: 
$$dS_{gas} > dS_{tečnost} > dS_{čvrsto}$$

Veća entropija odražava slobodnije kretanje čestica faze, a samim tim i viši stepen neuređenosti date faze u odnosu na kondenzovaniju fazu.

*Primer: topljenje, tj. prelaz iz čvrste u tečnu fazu* – raste neuređenost sistema:  $\Delta S > 0$   
*kondenzacija, tj. prelaz iz gasovite u tečnu fazu* - raste uređenost sistema:  $\Delta S < 0$

## *Entropija isparavanja*

**Trutonov (Trouton) zakon:** mnoge tečnosti čije su relativne molekulske mase oko 100, na normalnoj tački ključanja pokazuju približno istu vrednost entropije od oko 88 J/molK.

Odstupanja od Trutonovog zakona se javljaju kod:

- tečnosti asosovanih pri atmosferskom pritisku kao što su voda, alkoholi i amini
- tečnosti koje imaju ili suviše visoke tačke ključanja ili suviše niske relativne molekulske mase i tačke ključanja

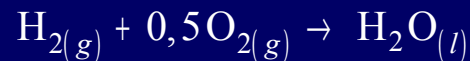
## *Entropija topljenja*

- Kod supstanci koje se sastoje iz atoma kao npr metali, entropija topljenja je obično u opsegu između 8 i 38 J/molK
- Kod supstancu čiji su molekuli npr. dugi lanci ugljovodonika, entropija topljenja iznosi i do 120 J/molK<sup>1</sup>

## *Promena entropije u hemijskim reakcijama*

$$\Delta_r S^0_{\text{reakcije}} = \sum m S^0_{\text{produkata}} - \sum n S^0_{\text{reaktanata}} \quad m, n - \text{steheometrijski koeficijenti u reakciji}$$

Primer: Odrediti standardnu entropiju reakcije stvaranja vode (na 298 K)



$$\begin{aligned} \Delta_r S^0 &= S^0(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) - [S^0(\text{H}_{2(g)}) + 0,5 S^0(\text{O}_{2(g)})] = \\ &= 69,91 - (130,68 + 0,5 \cdot 205,14) = -163,3 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Negativna vrednost entropije reakcije ukazuje da je produkt uredeniji sistem u odnosu na reaktante.

# ODREĐIVANJE ENTROPIJE

Standardna entropija nekog sistema na bilo kojoj temperaturi  $T$  i konstantnom pritisku se određuje u odnosu na entropiju na apsolutnoj nuli .

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT - R \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p}$$

Za  $p = \text{const.}$ :

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

Na  $T$  bliskim  $T_0$ :  $C_p \sim T^3$  (Debaj)

Entropija faznog prelaza:  $S_2 - S_1 = \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$

Kod složenijih sistema, u kojima se javlja više čvrstih faza, mora da sadrži i odgovarajuće članove koji vode računa o faznim prelazima jedne čvrste faze u drugu

Primer: Određivanje standardne entropije kada od apsolutne nule do temperature  $T$  postoje samo dva fazna prelaza čvrsto  $\rightarrow$  tečno i tečno  $\rightarrow$  gas.

$$S_T^0 - S_0^0 = \int_0^{T_{fus}} \frac{C_{P(s)}}{T} dT + \frac{\Delta_{fus} H^0}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{bul}} \frac{C_{P(l)}}{T} dT + \frac{\Delta_{vap} H^0}{T_{bul}} + \int_{T_{bul}}^T \frac{C_{P(g)}}{T} dT$$

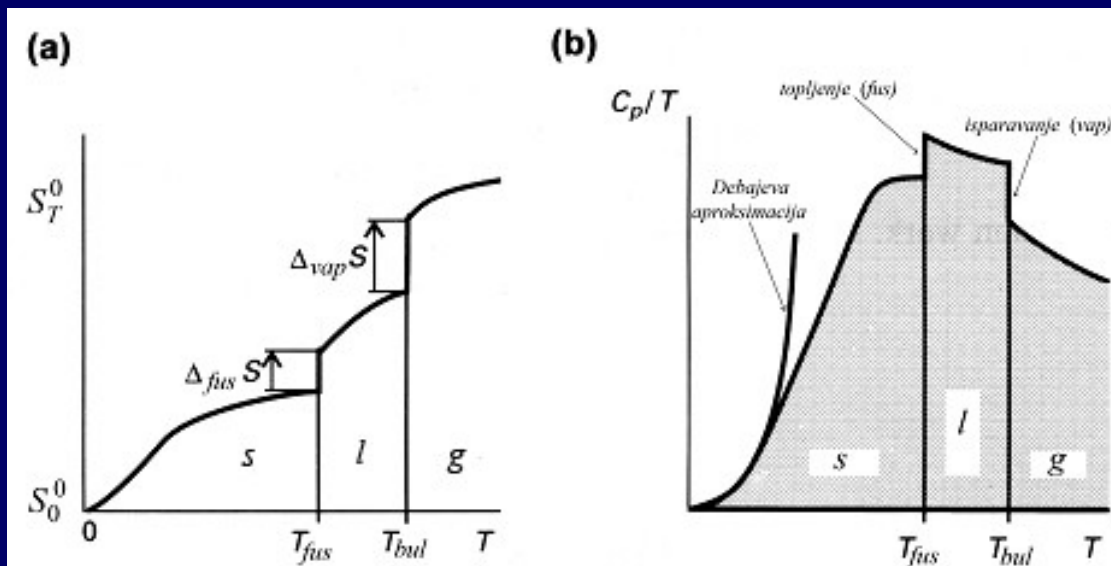
$C_{P(s)}$  - toplotni molarni kapacitet čvrste supstance

$\Delta_{fus} H^0$  - toplota topljenja na temperaturi topljenja  $T_{fus}$

$C_{P(l)}$  - molarni toplotni kapacitet supstance u tečnom stanju

$\Delta_{vap} H^0$  - toplota isparavanja na temperaturi ključanja  $T_{bul}$

$C_{P(g)}$  - molarni toplotni kapacitet supstance u gasovitom stanju



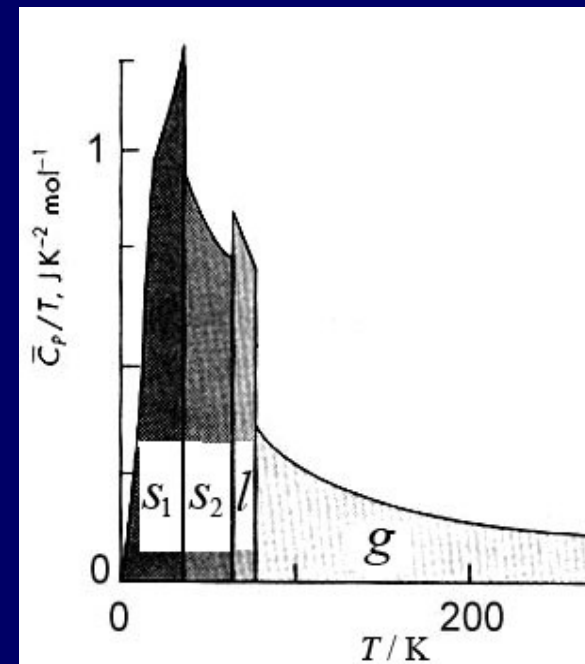
Grafički prikaz temperaturske zavisnosti standardne entropije (a) i (b) temperaturske zavisnosti  $C_p/T$ .  $T_{fus}$  – temperatura topljenja;  $T_{bul}$  – temperatura ključanja.  $s$  je oznaka za oblast čvrste,  $l$  tečne i  $g$  gasne faze.

*Primer: Određivanje standardne entropije azota, kod koga se javlja više čvrstih faza, na 298 K*

*Podaci neophodni za izračunavanje standardne entropije gasnog azota na 298 K,  $S_{298}^0$*

Interval T/K	Metoda	$S_{298}^0 / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
0-10	ekstrapolacija Debaja	1,92
10-35,61	integracije	25,25
35,61	toplota faznog prelaza <i>čvrsto</i> → <i>čvrsto</i>	6,43
35,61-63,14	integracije	23,38
63,14	toplota faznog prelaza <i>čvrsto</i> → <i>tečno</i>	11,42
63,14-77,32	integracije	11,41
77,32	toplota faznog prelaza <i>tečno</i> → <i>gasno</i>	72,13
77,32-298,15	na osnovu $C_p$ korekcija za realni gas	39,20 0,92

$$S_{328}^0 - S_0^0 = \sum \Delta S_{i,T}^0 = 192,06$$



*Temperaturska zavisnost  $C_p/T$  azota.  $s_1$  i  $s_2$  su oznake čvrstih faza 1 i 2, l je oznaka tečne, a g gasne faza.*

# DRUGI ZAKON TERMODINAMIKE - pregled

- Spontani procesi
- Drugi zakon termodinamike
- Termodinamička definicija entropije
- Promena entropije u reverzibilnim i ireverzibilnim procesima
- Promena entropije faznih prelaza
- Određivanje entropije

# III ZAKON TERMODINAMIKE



# TREĆI ZAKON TERMODINAMIKE

- Treći zakon termodinamike
- Gibsova funkcija
- Helmholtcova funkcija
- Kriterijumi spontanosti procesa za zatvoren sistem
- Hemijski potencijal
- Aktivnost i koeficijent aktivnosti

# TREĆI ZAKON TERMODINAMIKE

*Ričards i Nernst (T.W. Richards i W. Nernst), Nernstova toplotna teorema: Promena entropije bilo kog procesa teži nuli ako temperatura teži nuli.*

$$\Delta S \rightarrow 0 \quad \text{kad} \quad T \rightarrow 0$$

*Plank (Max Planck), 1913: Na apsolutnoj nuli prestaje svako termalno kretanje gradivnih čestica kristala i entropija svakog čistog elementa ili supstancije u obliku idealnog kristala jednaka je nuli. ( $S = k \cdot \ln W = k \cdot \ln 1 = 0$ )*

*Ne postoji postupak koji omogućuje da bilo koja supstancija dosegne temperaturu apsolutne nule. ili Entropija supstancije je na svim temperaturama pozitivna osim na apsolutnoj nuli kada je jednaka nuli.*

$$S_T^0 \geq 0$$

Entropije elemenata u referentnim stanjima nisu nule.



Primer: Prelaz sumpora iz ortorombičnog u monoklinski oblik. Odrediti entropiju oba oblika sumpora na niskoj temperaturi.

*ortorombični sumpor  $S_\alpha \rightarrow$  monoklinski sumpor  $S_\beta$*

(a) Na  $T = T_{\text{prelaza}} = 369 \text{ K}$ ,  $\Delta H = -402 \text{ Jmol}^{-1}$

$$\Delta S = S_\alpha - S_\beta = \Delta H/T = -402 \text{ Jmol}^{-1} / 369 \text{ K} = -1,09 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

(b) Merenjem  $c_p$  od 0 do 369 K:

$$S_\alpha = S_{\alpha,0} + 37 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$S_\beta = S_{\beta,0} + 38 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = S_{\alpha,0} - S_{\beta,0} + (37 - 38) \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} = S_{\alpha,0} - S_{\beta,0} - 1 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Upoređivanjem (a) i (b)

$$\Delta S = S_{\alpha,0} - S_{\beta,0} \approx 0$$

$$\Delta S \rightarrow 0 \text{ kada } T \rightarrow 0$$

# STATISTIČKO OBJAŠNENJE ENTROPIJE

**Statistička definicija entropije:** Entropija  $S$  predstavlja meru ili stepen uređenosti, odnosno neuređenosti, sistema.

Bolcman (L. Boltzman), 1896

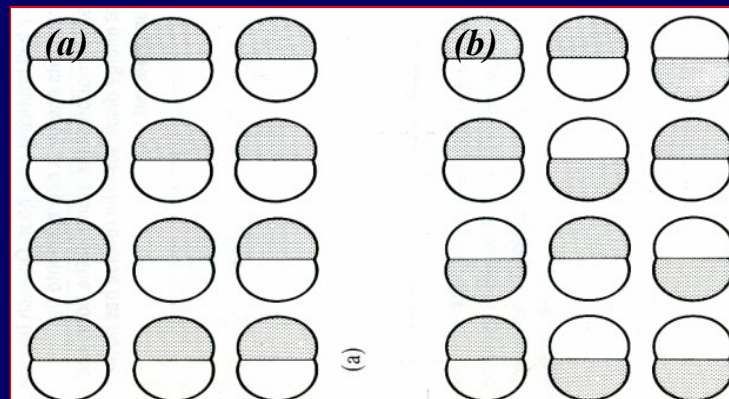
$$S = k \ln W$$

$S$  - entropija sistema

$k$  - Bolcmanova konstanta,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K

$\ln$  - prirodni logaritam, logaritom sa osnovom  $e$ ,  $\log_e$ ,  $e = 2.718$

$W$  - broj stanja na koje se sistem može urediti, ali tako da mu ukupna energija ostane nepromenjena



(a) Idealna uređenost sistema,  $S = k \cdot \ln 1 = 0$  i

(b) neidealna uređenost,  $S = k \cdot \ln 2^N$

# KRITERIJUM SPONTANOSTI PROCESA ZA ZATVOREN SISTEM

Promene entropije  $dS$  kao kriterijum spontanosti procesa

$$dS \geq 0$$

$$TdS \geq dq$$

$T$  – temperatura

$dS$  – promena entropije sistema

$dq$  – toplota koju je sistem razmenio sa okolinom

*Jednakost se odnosi na povratne promene, a nejednakost na nepovratne (spontane) promene.*

Prema I zakonu termodinamike  $dU = dq + dw = dq - PdV$ , ukoliko je u sistemu jedino moguć rad širenja gasa:

$$dU + PdV - TdS \leq 0$$

$dU$  – promena unutrašnje energije sistema

$P$  – pritisak

$dV$  – promena zapremine

Pri konstantnim vrednostima zapremine i entropije ( $V, S = const.$ ):

$$(dU)_{V,S} \leq 0$$

Pri konstantnim vrednostima pritiska i entropije ( $P, S = const.$ ):

$$(dH)_{P,S} \leq 0$$

**Težnja sistema prema stanju ravnoteže može se izraziti tendencijom prema minimumu energije ili entalpije, ili tendencijom prema maksimumu entropije.**

# HELMHOLTZ-ova FUNKCIJA

*Helmholtz-ova funkcija ili funkcija rada  $A$*

$A$  – Helmholtz-ova funkcija

$$A = U - TS$$

$U$  – unutrašnja energija sistema

$S$  – entropija

$T$  – temperatura

➤ *Termodinamička funkcija stanja*

➤ *Ekstenzivna veličina*

Konačna promena Helmholtz-ove funkcije pri konstantnoj temperaturi i zapremini ( $T, V = \text{const.}$ ):

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$$

$$\Delta U = q + w \quad (\text{I zakon termodinamike})$$

$$q_{\text{rev}} = T\Delta S \quad (\text{II zakon termodinamike})$$

$$\Delta U = T\Delta S + w_{\text{rev}}$$

$$\Delta A = w_{\text{rev}}$$

Promena Helmholtz-ove funkcije u zatvorenom sistemu ekvivalentna je reverzibilno izvršenom radu, odnosno **maksimalno mogućem radu** koji sistem može da izvrši. Zbog toga se veličina  $A$  još naziva i *funkcija rada*.

# GIBBS-ova FUNKCIJA

## *Gibbs-ova funkcija ili slobodna energija G*

$$G = H - TS$$

$$G = U + PV - TS$$

*G – Gibbs-ova funkcija*

*H – entalpija sistema,  $H = U + PV$*

*U – unutrašnja energija sistema*

*S – entropija sistema*

*T – temperatura*

*P – pritisak*

*V – zapremina*

➤ *Termodinamička funkcija stanja*

➤ *Ekstenzivna veličina*

Konačna promena Gibbs-ove funkcije pri konstantnoj temperaturi i pritisku ( $T, p = \text{const.}$ ):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$$

Na osnovu I i II zakona termodinamike za reverzibilnu promenu u zatvorenom sitemu:

$$\Delta U = T\Delta S - w_{rev} \Rightarrow \Delta G = w_{rev} - (-P\Delta V)$$

Promena Gibbs-ove funkcije ekvivalentna je razlici reverzibilno izvršenog, tj. maksimalnog rada i rada širenja i predstavlja **koristan rad**.

# KRITERIJUM SPONTANOSTI PROCESA ZA ZATVOREN SISTEM, nastavak

$$A = U - TS$$

$$dA = dU - d(TS) = dU - TdS - SdT$$

Prema I zakonu termodinamike  $dU = dq + dw = dq - PdV$ , ukoliko je u sistemu jedino moguć rad širenja gasa:

$$dA = dq - pdV - TdS - SdT$$

Na konstantnoj temperaturi i zapremini ( $T, V = \text{const.}$ ),  $dT = 0$  i  $dV = 0$ :

$$dA = dq - TdS$$

Prema II zakonu termodinamike:

$$TdS \geq dq$$

$$(dA)_{V,T} \leq 0$$

**U spontanom procesu u zatvorenom termodinamičkom sistemu, gde se vrši samo zapreminski rad pri uslovima konstantne temperature i konstantne zapremine, Helmholtz-ova funkcija neprekidno opada težeći minimalnoj vrednosti koja odgovara ravnoteži.**

Na konstantnoj temperaturi i pritisku ( $T, P = \text{const.}$ ):

$$(dG)_{p,T} \leq 0$$

**U spontanom procesu u zatvorenom termodinamičkom sistemu, gde se vrši samo zapreminski rad pri uslovima konstantne temperature i konstantnog pritiska, Gibbs-ova funkcija neprekidno opada težeći minimalnoj vrednosti koja odgovara ravnoteži.**



***Kriterijum spontanosti procesa u zatvorenom sistemu koji uključuju samo  $P\Delta V$  rad, odnosno rad nastao širenjem gasa:***

*za spontane (nepovratne) procese*

$$(dS)_{V,U} > 0$$

$$(dU)_{V,S} < 0$$

$$(dH)_{P,S} < 0$$

$$(dA)_{T,V} < 0$$

$$(dG)_{T,P} < 0$$

*u ravnoteži*

$$(dS)_{V,U} = 0$$

$$(dU)_{V,S} = 0$$

$$(dH)_{P,S} = 0$$

$$(dA)_{T,V} = 0$$

$$(dG)_{T,P} = 0$$

**Kinetički uslov reakcije!**

# HEMIJSKI POTENCIJAL

Za otvoren sistem ( $p, T, V, n$ )

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

**Hemijski potencijal** neke vrste predstavlja promenu Gibsove funkcije po broju molova (parcijalna molarna Gibsova funkcija) pri konstantnoj temperaturi, pritisku i količini svih ostalih vrsta u sistemu.

# AKTIVNOST I KOEFICIJENAT AKTIVNOSTI

Hemijski potencijal se često izražava korišćenjem bezdimenzione veličine *aktivnosti*  $a$ .

Hemijski potencijal  $i$ -te vrste ili komponente u smeši:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Za idealan gas:

$$a_i = \frac{P_i}{P^0}$$

$P_i$  - pritisak (parcijalni pritisak) gasa u smeši  
 $P_0$  - pritisak čistog gasa u standardnom stanju

Za realan gas:

$$a_i = \frac{f_i}{f^0}$$

$f_i$  - fugasnosti gasa u smeši  
 $f_0$  - fugasnosti čistog gasa u standardnom stanju

***Aktivnost čistih supstanci u njihovom standardnom stanju je 1!***

U rastvorima aktivnost date komponente  $i$ :

$$a_i = \gamma_i x_i$$

$\gamma_i$  – koeficijent aktivnosti vrste  $i$   
 $x_i$  – molski udeo vrste  $i$

- Koeficijent aktivnosti predstavlja korekciju za neidealnost realnih rastvora.
- Koeficijent aktivnosti je pozitivan broj i može imati vrednosti manje ili veće od jedinice.
- Koeficijent aktivnosti je bezdimenzion pošto su i aktivnost  $i$  molski udeo bezdimenzione veličine.

Aktivnost  $a_i$  se može definisati i preko molarne (molalne) koncentracije vrste  $i$ ,  $c_i$

$$a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c_i^0}$$

$c_i^0$  – standardna koncentracija  
(obično  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  ili  $1 \text{ mol kg}^{-1}$ )

Koeficijent aktivnosti za razblažene vodene rastvore elektrolita (koncentracije u molalitetu  $c_i$ ):

$$\lg \gamma_i = - z_i^2 A \sqrt{I}$$

$z_i$  – naelektrisanje  $i$ -tog jona  
 $A$  – konstanta ( $A = 0,509 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$  na 298 K)  
 $I$  – jonska jačina

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

# TREĆI ZAKON TERMODINAMIKE - pregled

- Treći zakon termodinamike
- Gibsova funkcija
- Helmholtcova funkcija
- Kriterijumi spontanosti procesa za zatvoren sistem
- Hemijski potencijal
- Aktivnost i koeficijent aktivnosti