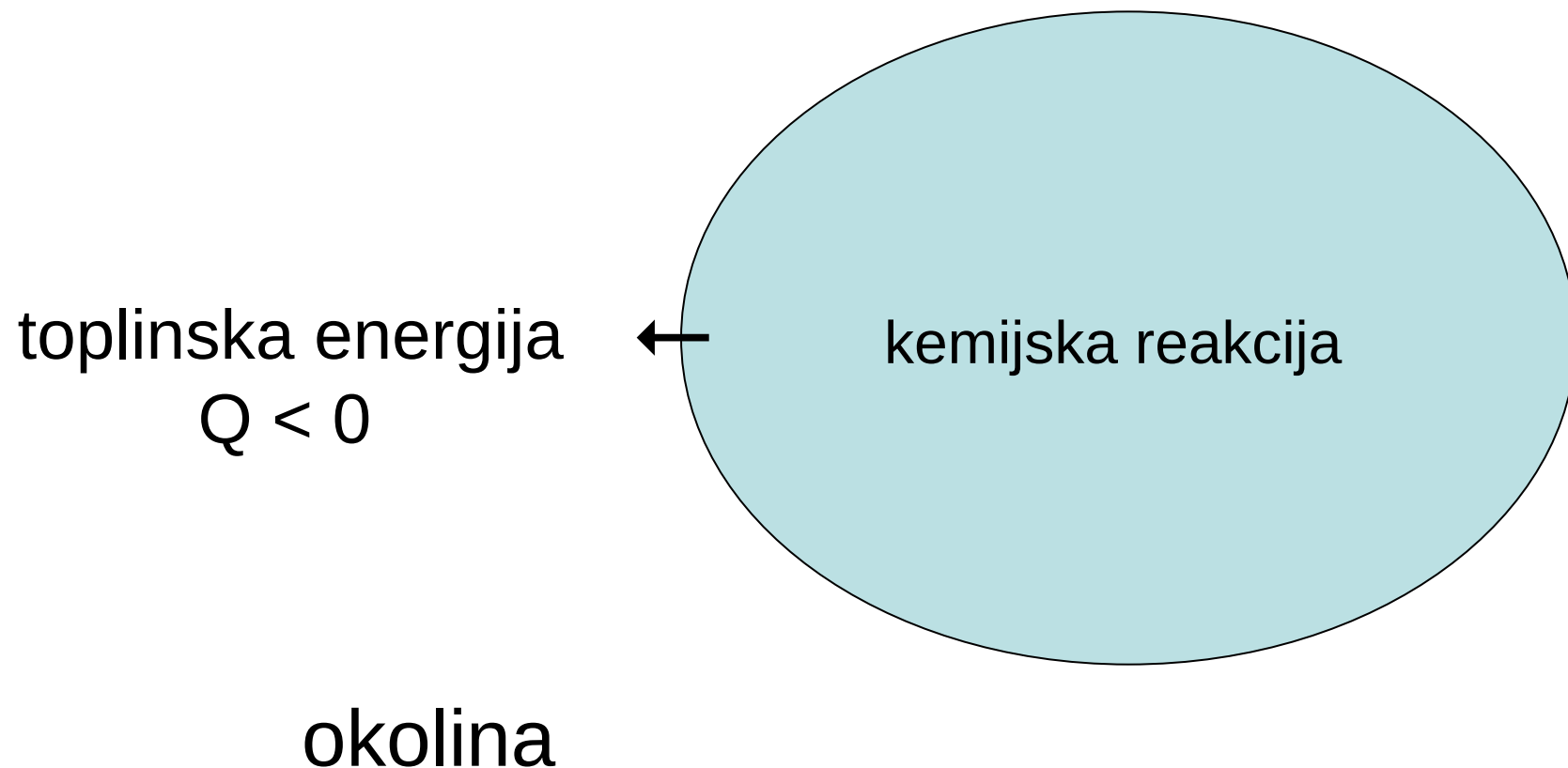


Promjena energije i kemijska reakcija

Svaka kemijska tvar, a time i svaki kemijski sustav, sadrži u danim uvjetima određenu količinu energije tzv. unutarnju energiju, U , koja je funkcija stanja tog sustava

- toplinska (termalna) energija je energija pridružena slučajnom kretanju atoma i molekula.
- kemijske reakcije troše (endotermne) ili proizvode (egzotermne) energiju, najčešće toplinsku!

egzotermna reakcija



endotermna reakcija

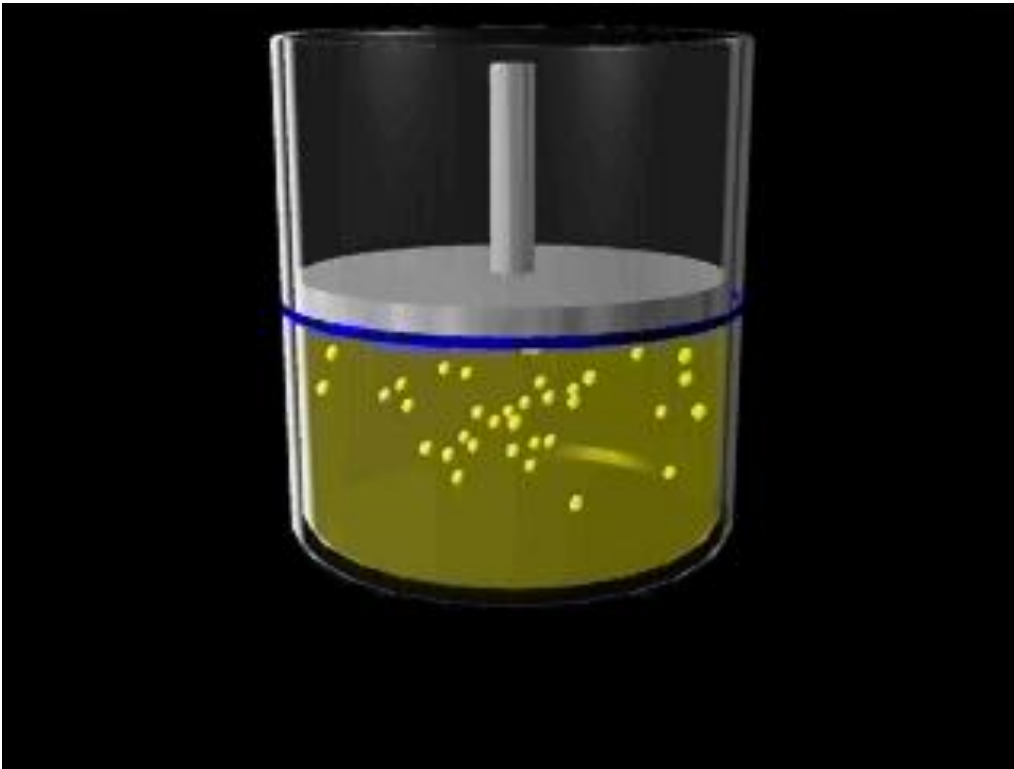
toplinska energija
 $Q > 0$



kemijska reakcija

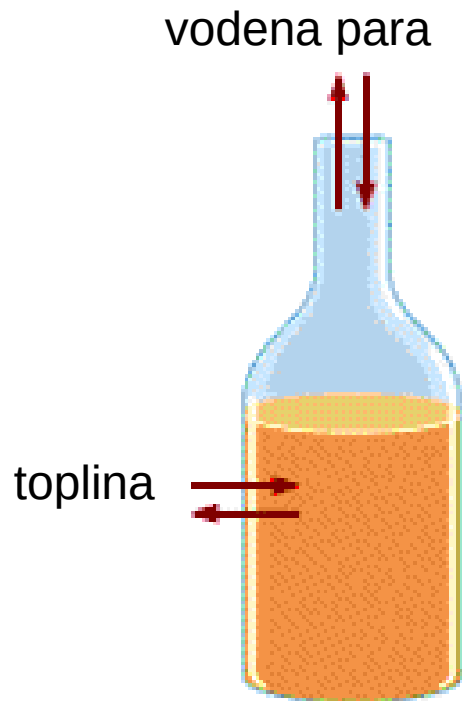
okolina

Ako se reakcija odvija u otvorenom prostoru, tj. pri konstantnom tlaku, onda zbog promjene volumena sustav vrši rad (W) protiv tlaka okoline



$$W = -p\Delta V$$

Ako se reakcija odvija u otvorenom prostoru, tj. pri konstantnom tlaku, onda zbog promjene volumena sustav vrši rad ($W = -p \Delta V$) protiv tlaka okoline



otvoreni sustav

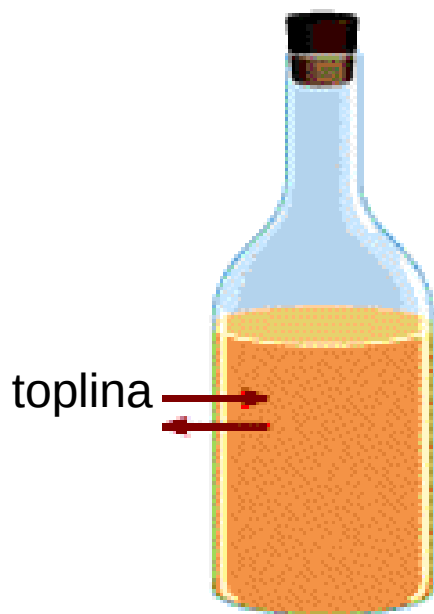
$$\Delta U = Q_{(p=\text{konst.})} + W$$

$$\Delta U = Q_{(p=\text{konst.})} - p\Delta V$$

$$Q_{(p=\text{konst.})} = \Delta U + p\Delta V$$

Toplina koja se oslobađa ili apsorbira prilikom kemijske reakcije jest *toplina reakcije*.

Ako se reakcija odvija u zatvorenom prostoru, tj. pri konstantnom volumenu promjena unutarnje energije jednaka je toplini reakcije



zatvoreni sustav

$V = \text{konst.}$

$$\Delta U = Q_{(V=\text{konst.})}.$$



izolirani sustav

$$\Delta U = 0$$

sustav koji s okolinom ne izmjenjuje niti tvari niti energiju

$$Q_{(p = \text{konst.})} = \Delta U + W$$

prvi zakon termodinamike ili zakon očuvanja energije:

energija se može pretvarati iz jednog oblika u drugi, ali ne može se iz ničega stvoriti niti se može uništiti.

- mnoge kemijske i fizičke promjene se dešavaju pri atmosferskom tlaku, otvoreni sustav

okolina

toplina

$$\Delta H = \pm Q_{p=\text{konst}}$$



kemijska reakcija – otvoreni sustav

- za kvantificiranje toka topline “u” (trošenje) ili “iz” sustava (stvaranje) pri konstantnom tlaku koristimo veličinu koja se zove ***ENTALPIJA ili sadržaj topline, H***

$$\Delta H = Q_{p=\text{konst}}$$

*toplina reakcije pri konstantnom tlaku predstavlja promjenu **entalpije, odnosno sadržaj topline sustava***

$$Q_{(p = \text{konst.})} = \Delta H$$

tj. promjena entalpije (sadržaja topline) sustava jednaka je toplini reakcije pri konstantnom tlaku, pa vrijedi

ΔH	=	ΔU	+	$p\Delta V$
<i>promjena entalpije</i>		<i>promjena unutarnje energije</i>		<i>izvršeni rad širenjem</i>

- apsolutnu vrijednost entalpije sustava, odnosno tvari, nije moguće odrediti pa određujemo (mjerimo) promjenu entalpije
- entalpija kemijske reakcije jednaka je razlici u entalpijama produkata i reaktanata

$$\Delta_r H = H_{\text{produkata}} - H_{\text{reaktanata}}$$

- **egzotermna reakcija** $\Delta_r H < 0$,
 - *entalpija produkata je niža od entalpije reaktanata*
- **endotermna reakcija** $\Delta_r H > 0$
 - *entalpija produkata je viša od entalpije reaktanata*

- entalpija ovisi o temperaturi i tlaku pa se vrijednosti za $\Delta_r H$ daju pri standardnim uvjetima:
 $\Delta_r H^\ominus$ - standardna reakcijska entalpija
pri 298 K, 101325 Pa i jediničnom aktivitetu
- $\Delta_f H^\ominus$ standardna entalpija stvaranja je promjena topline pri stvaranju 1 mola kemijskog spoja iz njegovih elemenata pri standardnim uvjetima
- po dogovoru **entalpija nastajanja** bilo kojeg elementa u njegovoj najstabilnijoj formi je **0**

$$\Delta_r H^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f H^\ominus_i$$

standardna reakcijska entalpija jednaka je razlici entalpija stvaranja produkata i reaktanata reakcije uzimavši u obzir stehiometrijske koeficijente

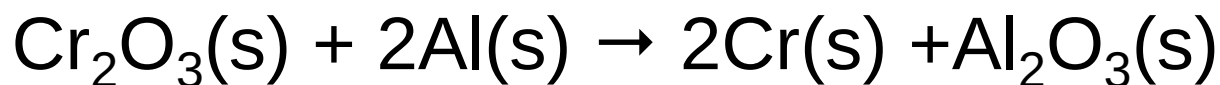
ν_i stehiometrijski koeficijenti

za produkte $\nu_i > 0$

za reaktante $\nu_i < 0$

primjer:

izračunajmo $\Delta_r H^\ominus$ aluminotermijskog postupka dobivanja kroma ako se reakcija zbiva prema jednadžbi



entalpija stvaranja Cr_2O_3 je $\Delta_f H^\ominus = -1128.4 \text{ kJ mol}^{-1}$,
a Al_2O_3 je $\Delta_f H^\ominus = -1669.8 \text{ kJ mol}^{-1}$

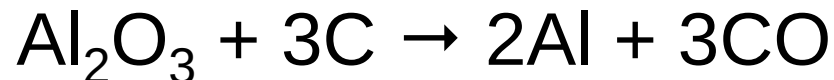
dakle,

$$\Delta_r H^\ominus = -1669.8 \text{ kJ mol}^{-1} - (-1128.4 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$\Delta_r H^\ominus = -541.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

primjer

prilikom elektrolitskog dobivanja aluminija iz oksida događa se na elektrodama slijedeća sumarna reakcija



entalpija stvaranja Al_2O_3 je $\Delta_f H^\ominus = -1669.8 \text{ kJ mol}^{-1}$
a CO $\Delta_f H^\ominus = -110.9 \text{ kJ mol}^{-1}$

dakle

$$\Delta_r H^\ominus = 3(-110.9 \text{ kJ mol}^{-1}) - (-1669.8 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$\Delta_r H^\ominus = 1337.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- dio energije kemijske reakcije koja se oslobađa kao toplina reakcije ($\Delta_r H$) može se pretvoriti u koristan rad
- maksimalni dio koji se može pretvoriti u koristan rad pri konstantnom tlaku naziva se ***slobodnom energijom kemijske reakcije i predstavlja promjenu funkcije stanja zvanu Gibbsova slobodna energija, ΔG , odnosno slobodna entalpija.***

dio ukupne energije koji je vezan u sustavu kao toplinski sadržaj (gibanje atoma i molekula) smatra se ***vezanom energijom***

što je temperatura sustava viša to je i toplinski sadržaj veći

što je veće gibanje veći je i nered, a mjera za nered molekula jest funkcija stanja sustava i zove se entropija, S

promjena ***vezane energije*** izražava se kao

$$T\Delta S$$

$$\Delta_r H = \Delta_r G + T \Delta_r S$$

promjena entalpije	promjena slobodne energije	+	T $\Delta_r S$ promjena vezane energije
-----------------------	----------------------------------	---	--

sve spontane reakcije (pražnjenje baterije) imaju $\Delta_r G < 0$
sve prisilne reakcije (punjenje baterije) imaju $\Delta_r G > 0$

Kemijska reakcija je jedan od načina uravnoteživanja termodinamičkog sustava, tj., minimiziranja Gibbsove energije (G) pri stalnim vrijednostima temperature i tlaka).