

Fizikalna kemija 1 - Termodinamika

P. W. Atkins i J. de Paula, *Physical Chemistry*, 9. izdanje, 2010, Oxford University Press, Oxford.

P. W. Atkins, C. A. Trapp, M. P. Cady i C. Giunta, *Solutions Manual for Physical Chemistry*, 9. izdanje, 2010, Oxford University Press, Oxford.

P. W. Atkins i J. de Paula, *Physical Chemistry for the life sciences*, 2. izdanje, 2011, Oxford University Press, Oxford.

P. W. Atkins, *The Elements of Physical Chemistry*, 3. izdanje, 2001, Oxford University Press, Oxford.

Fizikalna kemija 1 - Termodinamika

V. Tomić, T. Preočanin, N. Kallay, *Osnove fizikalne kemije-predavanja*, Zagreb, 2009., dostupno na adresi:

ftp:\\ftp.chem.pmf.hr\\pub\\TPreočanin\\BiologijaKemija\\Fizikalna kemija 2\\skripta_2009.pdf

T. Cvitaš: *Fizikalna kemija*, rukopis knjige u pripremi, dostupna poglavlja u Centralnoj kemijskoj knjižnici PMF-a ili na adresi:
ftp:\\ftp.chem.pmf.hr\\pub\\cvitas\\Fiz_Kem\\II_Termodinamika

M. Paić: *Toplina i termodinamika*, Školska knjiga, Zagreb 1994.

V. Simeon: *Termodinamika*, Školska knjiga, Zagreb 1980. Rukopis novog izdanja je u pripremi i dijelom dostupan u Centralnoj kemijskoj biblioteci.

Termodinamika

Termodinamika je empirijska znanost o prijenosu topline.

Opisuje makroskopska svojstva ravnotežnih sustava.

Temelji se na 4 zakona termodinamike i matematičkim relacijama.

0 zakon - definira temperaturu (T)

I zakon - definira unutrašnju energiju (U)

II zakon - definira entropiju (S)

III zakon - daje brojčanu vrijednost entropiji

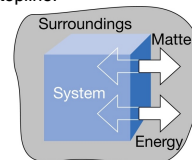
Termodinamički zakoni su univerzalni i ne mogu se zaobići.

Termodinamika

SUSTAV : dio svemira (univerzuma) koji posebno promatramo.

OKOLIŠ : sve ostalo što je izvan sustava ("ostatak" univerzuma).

Međupovršina je realna ili zamišljena granična ploha koja dijeli sustav od okoliša. **DIATERMNA** omogućuje prijenos topline. **ADIABATSKA** ne dozvoljava prijenos topline.



(a) Open

Termodinamički sustavi

Otvoreni sustav

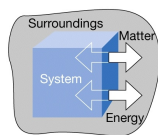
s okolinom može izmjenjivati tvar(masu) i toplinu(energiju).

Zatvoreni sustav

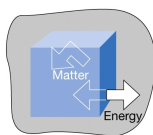
s okolinom može izmjenjivati toplinu(energiju) ali ne i tvar(masu).

Izolirani sustav

s okolinom ne može izmjenjivati ni toplinu(energiju) niti tvar(masu).



(a) Open



(b) Closed



(c) Isolated

Termodinamički sustavi

Sustave opisujemo:

- makroskopskim fizičkim veličinama: p, V, T, n, m, \dots
- sastavom (homogeni, heterogeni), brojem komponenti.
- Stanjem (ravnoteža)

Ekstenzivna svojstva - ovise o veličini sustava (V, n, m, \dots).

Intenzivna svojstva - ne ovise o veličini sustava ($p, T, V/n, \dots$).

Uporabne definicije

ENERGIJA: sposobnost sustava da obavlja rad.

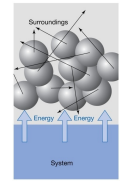
TOPLINA: energija koja prelazi s jednog sustava (tijela) na drugo.

RAD: djelovanje sile na određenom putu (rad je obavljen ako je učinjen pomak nasuprot sili).

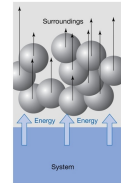
Toplina i rad su ekvivalentni oblik izmjene energije između sustava i okoline.

Toplina i Rad

Kada se energija prenosi sa sustava na okoliš kao toplina, prijenos energije uzrokuje kaotično gibanje molekula u okolišu (termalno gibanje).



Rad je obavljen ako se postigne pomak tijela. Kada sustav vrši rad, energija se prijenosi na okoliš kao uređeno gibanje molekula (npr. gibanje tijela).

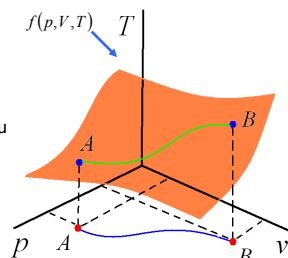


Termodinamički procesi

U **ravnotežnom stanju** sustava u nema promjena (p , V , T , n , m , ...).

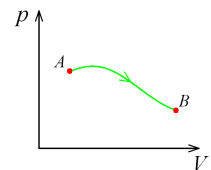
Termodinamički proces je promjena sustava iz jednog ravnotežnog stanja u drugo ravnotežno stanje.

Funkcije stanja jednoznačno opisuju određeno stanje sustava neovisno o tome kako se do tog stanja došlo.



Termodinamički procesi

Reverzibilni proces odvija se tako da je sustav stalno u stanju ravnoteže, smjer promjene može se u svakom trenutku obrnuti i sustav se istim putem vraća u početno stanje pri čemu nema promjene ni u sustavu niti u okolišu.

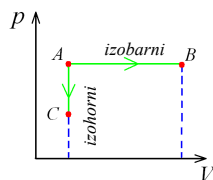


Ireverzibilni proces odvija se jednosmjerno pri čemu dolazi do promjena i u sustavu i u okolišu.

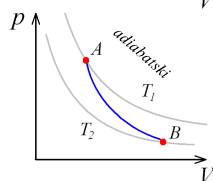
Termodinamički procesi

Procesi kod kojih dolazi do promjene stanja sustava mogu biti:

- Izobarni (pri konstantnom tlaku).
- Izohorni (pri konstantnom volumenu).

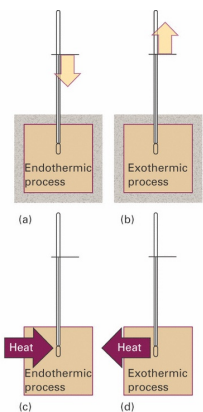


- Izotermni (pri konstantnoj temperaturi).
- Adiabatni (proces se odvija tako da nema izmjene topline između sustava i okoline).



Endotermni i egzotermni procesi

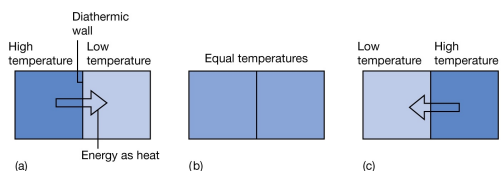
U **adijabatskom sustavu** (sustav ne može izmjenjivati toplinu s okolišem) temperatura sustava se smanjuje ako je proces koji se odvija endoterman i povećava ako je proces egzoterman.



U **diatermnom sustavu** (sustav izmjenjuje toplinu s okolišem) temperatura sustava se ne mijenja pri endotermnom ili egzotermnom procesu.

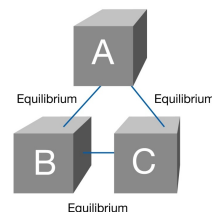
Promjena stanja sustava

Tijela koja su u međusobnom kontaktu preko diatermne međupovršine izmjenjuju energiju u obliku topline.



Nulti zakon termodinamike

Ako su A i B u termičkoj ravnoteži i B i C u termičkoj ravnoteži, onda su i A i C u termičkoj ravnoteži.



Nema izmjene topline između A, B i C. A, B i C su iste temperature. Definira termalnu ravnotežu.

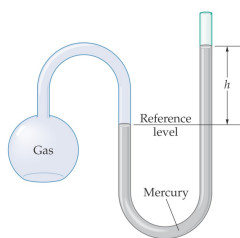
Plinski termometar

B služi kao termometar. Termometar se sastoji od tvari čije mjerljivo makroskopsko svojstvo ovisi o temperaturi.

Charlesov zakon ($p \rightarrow 0$):

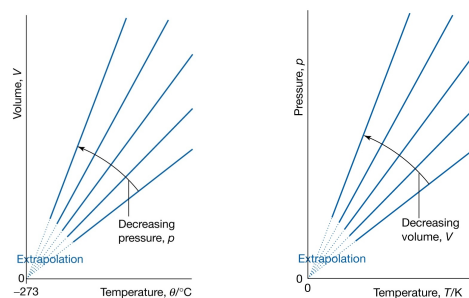
$$V = \text{konst.} \cdot T \quad \text{pri konstantnom } n \text{ i } p$$

$$p = \text{konst.} \cdot T \quad \text{pri konstantnom } n \text{ i } V$$



Temperaturne ljestvice

Temperaturnu ljestvicu (skalau) određuju referentne točke i način interpolacije između tih točaka.



Idealni plin

Molekule idealnog plina nemaju volumena.

U stalnom su nasumičnom gibanju.

Prosječna brzina molekula se povećava s temperaturom.

Molekule ne dolaze u međusobnu interakciju (osim pri sudaru).

Stanje plina određeno je s T, V, p, n .

Opća jednačba stanja idealnog plina:

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

Jednačba stanja idealnog plina

Boyleov zakon: $pV = \text{konst.}$ pri konstantnom n i T

Charlesov zakon: $V = \text{konst.} \cdot T$ pri konstantnom n i p

$p = \text{konst.} \cdot T$ pri konstantnom n i V

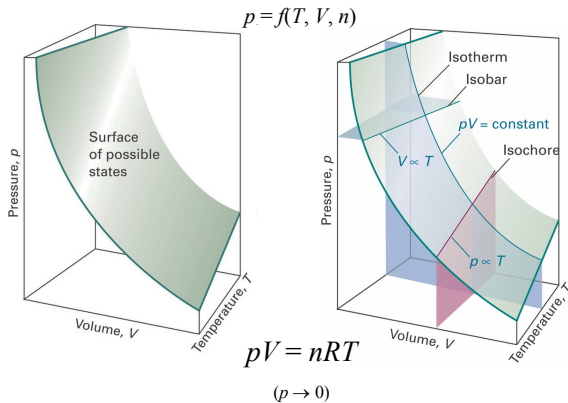
su granični zakoni i vrijede kada $p \rightarrow 0$

Avogadrov princip: $V = \text{konst.} \cdot n$ pri konstantnom p i T

Mogu se iskazati zajedno kao **jednačba stanja idealnog plina**:

$$pV = nRT \quad (p \rightarrow 0)$$

Jednadžba stanja idealnog plina



Kinetički model plina

Plin se sastoji od molekula mase m koje se nasumično gibaju.

Veličina molekula plina je zanemariva u odnosu na udaljenost koju molekule u prosjeku prijeđu između dva međusobna sudara.

Molekule plina dolaze u međusobnu interakciju jedino tijekom nasumičnih, kratkih i elastičnih sudara.

Srednja brzina molekula plina ovisi o temperaturi i molarnoj masi.

$$v = \sqrt{\frac{3RT}{M_r}}$$

Smjese plinova

Daltonov zakon: tlak smjese plinova jednak je zbroju parcijalnih tlakova plinova koji čine smjesu.

Parcijalni tlak određenog plina u smjesi jednak je tlaku koji bi taj plin imao kada bi sam zauzimao volumen koji ima smjesa.

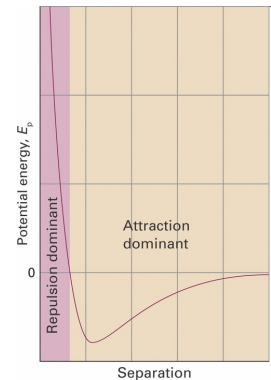
$$p = p_A + p_B + p_C + \dots = p \cdot (x_A + x_B + x_C + \dots)$$

Realni plinovi

Svojstva realnih plinova pri visokom tlaku i niskoj temperaturi razlikuju se od idealnog plina.

Molekule realnog plina u međusobnoj su interakciji.

Između molekula postoje privlačne i odbojne sile.

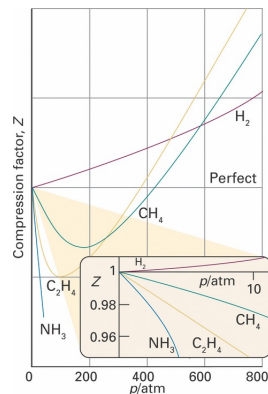


Kompresijski faktor

Omjer molarnog volumena plina $V_m = V/n$ i molarnog volumena idealnog plina V_m° pri istom tlaku i temperaturi.

$$Z = \frac{V_m}{V_m^\circ}$$

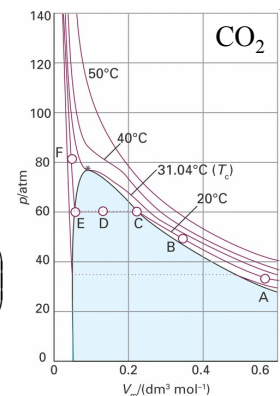
$$pV_m = RTZ$$



Virialni koeficijenti

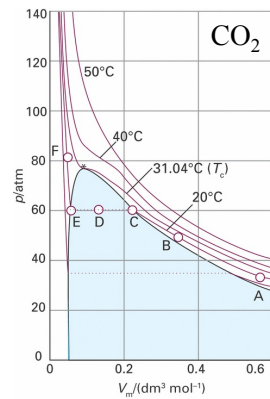
$$pV_m = RTZ$$

$$pV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right)$$



Kondenzacija

Izoterma na 31.04°C prolazi kroz kritičnu točku (T_c, p_c, V_c)



Van der Waalsova jednadžba

Jednadžba stanja realnog plina

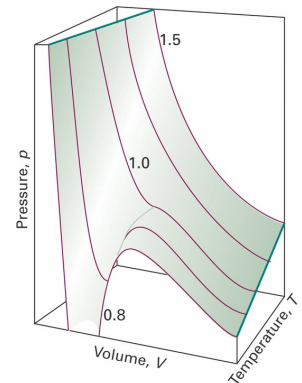
$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2}$$

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

van der Waalsovi koeficijenti:

a - jakost privlačnih sila

b - jakost odbojnih sila

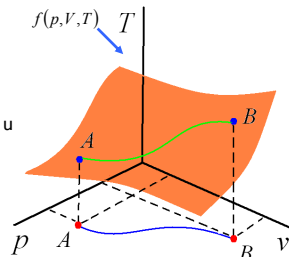


Termodinamički procesi

U **ravnotežnom stanju** sustava u nema promjena (p, V, T, n, m, \dots).

Termodinamički proces je promjena sustava iz jednog ravnotežnog stanja u drugo ravnotežno stanje.

Funkcije stanja jednoznačno opisuju određeno stanje sustava neovisno o tome kako se do tog stanja došlo.

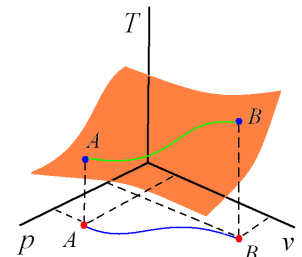


Unutarnja energija

$$\oint dw \neq 0$$

$$\oint dq \neq 0$$

$$\oint (dw + dq) = 0$$

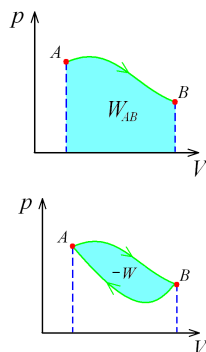


Unutarnja energija

$$\oint dw \neq 0$$

$$\oint dq \neq 0$$

$$\oint (dw + dq) = 0$$



Unutarnja energija

Unutarnja energija U je sveukupna energija sustava.

Sveukupna kinetička i potencijalna energija molekula unutar sustava.

U je funkcija stanja.

U ne ovisi o gibanju sustava kao cjeline.

Ako sustav prijeđe iz stanja A s unutarnjom energijom U_A u stanje B s unutarnjom energijom U_B , promjena unutarnje energije sustava iznosi:

$$\Delta U = U_B - U_A$$

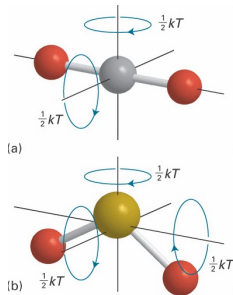
Molekulska interpretacija U plina

Molekule plina imaju mogućnost slobodnog translacijskog, rotacijskog i vibracijskog gibanja.

Unutarnja energija pohranjuje se kao translacijsko i rotacijsko gibanje molekula plina. Na sobnoj temperaturi i tlaku može se uzeti da je doprinos vibracija molekula zanemariv.

$$U_m(T) = U_m(0) + N \cdot RT$$

$$U_m(T) = U_m(0) + 3RT$$



Prvi zakon termodinamike

Unutarnja energija izoliranog sustava je stalna.

Sustav može promijeniti svoju unutarnju energiju tako da s okolinom izmjeni toplinu q i rad w .

$$\Delta U = q + w$$

Toplina i rad su ekvivalentni za promjenu unutarnje energije sustava. Energija može prelaziti iz jednog oblika u drugi, ali se ne može stvoriti ili uništiti.

Vrste rada

$$dU = dq + dw$$

Type of work	dw	Comments	Units†
Expansion	$-p_{\text{ex}} dV$	p_{ex} is the external pressure dV is the change in volume	Pa m^3
Surface expansion	$\gamma d\sigma$	γ is the surface tension $d\sigma$ is the change in area	N m^{-1} m^2
Extension	$f dl$	f is the tension dl is the change in length	N m
Electrical	ϕdQ	ϕ is the electric potential dQ is the change in charge	V C

† In general, the work done on a system can be expressed in the form $dw = -Fdz$, where F is a 'generalized force' and dz is a 'generalized displacement'.

† For work in joules (J). Note that 1 N m = 1 J and 1 V C = 1 J.

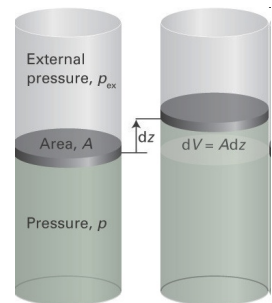
Ekspanzija idealnog plina

$$F = pA$$

$$dw = -Fdz = -pdV$$

$$dw = -p_{\text{ex}} dV$$

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ex}} dV$$

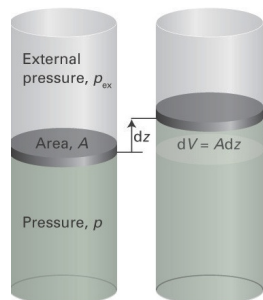


Ekspanzija idealnog plina

Ako je $p_{\text{ex}} = 0$

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ex}} dV = 0$$

$$w = 0$$

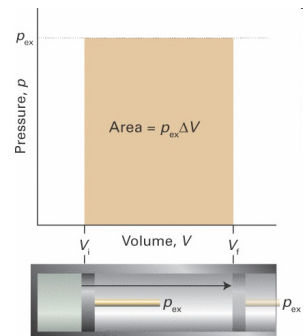


Ekspanzija prema konst. tlaku

$$w = -p_{\text{ex}} \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$w = -p_{\text{ex}} (V_2 - V_1)$$

$$w = -p_{\text{ex}} \Delta V$$

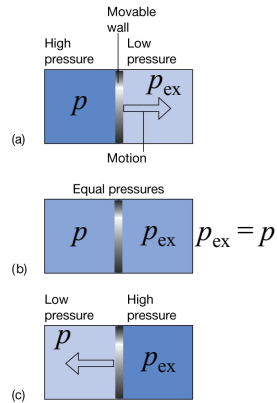


Reverzibilna ekspanzija

$$p_{\text{ex}} = p$$

$$dw = -p_{\text{ex}}dV = -pdV$$

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} pdV$$



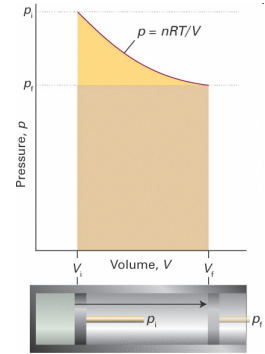
Izotermna reverzibilna ekspanzija

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

$$p = nRT/V$$

$$w = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$w = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$



Kalorimetrija

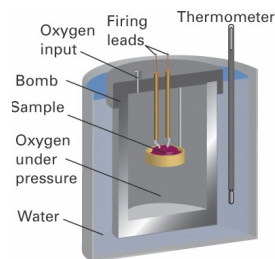
Mjerenje topline tijekom kemijskih reakcija i procesa.

Adiabatski kalorimetar:

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

$$\Delta U = q_V$$

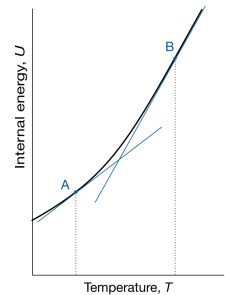
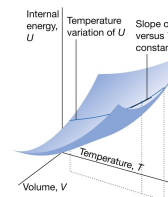
$$q_V = C_V \Delta T$$



Toplinski kapacitet

Unutarnja energija sustava raste s povećanjem temperature.

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$



Toplinski kapacitet

Toplinski kapacitet je ekstenzivna veličina.

Molarni toplinski kapacitet :

$$C_{V,n} = \frac{C_V}{n}$$

Specifični toplinski kapacitet :

$$C_{V,m} = \frac{C_V}{m}$$

Pri konstantnom volumenu :

$$dU = C_V dT$$

$$\Delta U = C_V \Delta T$$