

# Prvi zakon termodinamke

---

**Gal, Darija**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2018**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:182:833955>

*Rights / Prava:* [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-09-19**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Darija Gal

## **Prvi zakon termodinamike**

Završni rad

Mentorica: doc. dr. sc. Martina Medvidović-Kosanović

Osijek, 2017.

## SAŽETAK

1.zakon termodinamike jedan je od ključnih elemenata jedne od temeljnih teorija fizike-klasične termodinamike. Termodinamika je fenomenološka teorija, a njeni koncepti i zakoni odnose se na makroskopska svojstva termodinamičkih sustava. Tri su koncepta važna za formulaciju 1.zakona termodinamike: unutrašnja energija ( $U$ ), toplina ( $Q$ ) i rad ( $W$ ). Izražen pomoću infinitezimalnih veličina 1.zakon termodinamike glasi:  $dU = đQ - đW$  ( $đW$  je bilo koji rad koji uzrokuje promjenu unutrašnje energije). Prema kinetičkoj teoriji i statističkoj fizici, makroskopska svojstva i zakonitosti termodinamičkih sustava su posljedica gibanja čestica i njihovog međudjelovanja. 1.zakon termodinamike je također neposredna posljedica zakona očuvanja energije. Značaj 1. zakona termodinamike za kemiju očituje se u tome što on, uz ostale zakone termodinamike, ima ključni značaj za analizu kemijskih procesa i reakcija pomoću konceptata kao što su termodinamički potencijali (npr. entalpija i Gibbs-ova slobodna energija). Na kraju smo značaj 1.zakona termodinamike za razmatranje i utvrđivanje različitih svojstava termodinamičkih sustava, kao što su uvjeti; ravnoteže, toplina kemijske reakcije, spontanost kemijske reakcije, promjena unutrašnje energije sustava, ilustrirali s nekoliko primjera.

**KLJUČNE RIJEČI:** termodinamički sustav, unutrašnja energija, toplina, rad, kinetička teorija, kemijska reakcija, termodinamički potencijal, uvjeti ravnoteže

## ABSTRACT

The first law of thermodynamics is one of the key concepts in fundamental physical science. Thermodynamics is the branch of physics that deals with macroscopic properties of thermodynamic systems. Three concepts are important for formulation of the first law: internal energy ( $U$ ), heat ( $Q$ ) and system work ( $W$ ). When expressed in infinitesimal quantities the first law of thermodynamics states:  $dU = \delta Q - \delta W$  ( $\delta W$  is any work that causes change of internal energy). According to kinetic theory and statistical physics, macroscopic properties and rules of thermodynamic systems are consequence of motion and interaction of individual particles. The first law of thermodynamics is immediate consequence of the law of conservation of energy. The first law, along with other laws of thermodynamics, is of great significance in chemistry, since it has key role in analysis of chemical processes and reactions using concepts such as thermodynamic potentials (e.g. enthalpy and Gibbs free energy). Finally, the importance of the first law in analysing and determining various properties of thermodynamic systems, such as conditions of thermodynamic equilibrium, heat and spontaneity of a chemical reaction and change in internal energy of a system, was illustrated with several examples.

**KEY WORDS:** thermodynamic system, internal energy, heat, work, kinetic theory, chemical reaction, thermodynamic potential, conditions of thermodynamic equilibrium

## Sadržaj

1. TEMELJNE FIZIKALNE TEORIJE .....	1
2. TERMODINAMIKA (TD) .....	2
2.1 Važniji termodinamički koncepti .....	2
2.2 Zakoni termodinamike .....	5
2.3 Temeljna termodinamička relacija .....	7
2.4 Definicija termodinamičkih potencijala .....	9
2.5 Konjugirane termodinamičke veličine (varijable) .....	10
2.6 Kinetička teorija i statistička fizika .....	10
3. PRVI ZAKON TERMODINAMIKE .....	12
3.1 Koncept energije .....	12
3.2 Toplina .....	13
3.3 Prvi zakon termodinamike .....	13
3.4 Diferencijal termodinamičkih potencijala .....	15
4. KEMIJA .....	18
4.1 Kemija .....	18
4.2 Fizikalna kemija .....	18
4.3 Kemijska termodinamika .....	19
5. RAZMATRANJE I RJEŠAVANJE PROBLEMA NA OSNOVI 1. ZAKONA TERMODINAMIKE .....	20
5.1 Ravnoteža faza .....	20
5.2 Tlak u kapljici tekućine .....	21
5.3 Standardna molarna reakcijska entalpija .....	22
5.4 Gibbs-ova slobodna energija .....	24
5.5 Adijabatska ekspanzija fluida .....	27
5.6 Kvizistatička ekspanzija plina .....	30
6. ZAKLJUČAK .....	32
7. LITERATURA .....	33

## 1. TEMELJNE FIZIKALNE TEORIJE

Matematika i fizika se bave najosnovnijim i najelementarnijim svojstvima i zakonitostima prirode i svijeta. Matematika je također sredstvo kojim fizika i druge znanosti izražavaju i razmatraju svoje koncepte i zakonitosti. Matematika se koristi u gotovo svim ljudskim djelatnostima.

Tamo negdje od vremena Galilea pa do našeg doba razlikujemo dva razdoblja fizike; razdoblje klasične fizike (od Galilea do 1900. god.) i razdoblje moderne fizike (od 1900. god. na dalje). Temeljne teorije klasične fizike su: klasična mehanika, klasična elektrodinamika i klasična termodinamika. Manje-više čitav sadržaj klasične mehanike obuhvaćen je Galileovom teorijom o odnosu referentnih sustava (koja implicira da je brzina svjetlosti beskonačna) te s tri Newtonova aksioma i Newtonovim izrazom za gravitacijsku silu. Sva dostignuća klasične elektrodinamike su obuhvaćena sa četiri Maxwelllove jednadžbe i Lorentzovim izrazom za utjecaj sile na naboj, koji se giba u električnom i magnetskom polju. Ključni elementi klasične termodinamike (uz koncepte kojima se ona služi kao što su: unutrašnja energija, toplina, rad, temperatura, tlak, volumen, entropija itd.) su četiri zakona termodinamike: nulti, prvi, drugi i treći.<sup>(1)</sup> Temeljne teorije moderne fizike su specijalna teorija relativnosti (STR) i kvantna mehanika.<sup>(2)</sup> STR je Einsteinova teorija o odnosu inercijalnih referentnih sustava i ona se temelji na dva postulata. 1. postulat: svi inercijalni sustavi su ravnopravni; 2. postulat: brzina svjetlosti (elektromagnetskog zračenja) je konačna i iznosi  $c = 300 \cdot 10^6$  m/s, a jednaka je u svim sustavima i u svim smjerovima.<sup>(3)</sup> Kvantna mehanika je teorija koja uvažava činjenicu da materija ima valno-čestičnu prirodu. Posljedica valno-čestične prirode materije je činjenica da u prirodi ne postoji proces u kojem bi energija kontinuirano prelazila s jednog sustava na drugi. Dva sustava mogu izmijeniti samo određenu količinu energije-kvant energije (od tuda i naziv kvantna mehanika). Postoji više formulacija kvantne mehanike koje su matematički ekvivalentne. Mi ćemo spomenuti samo Schroedingerovu formulaciju pomoću diferencijalne jednadžbe koja se po njemu zove Schroedingerova jednadžba. Ta je formulacija u mnogim situacijama najpraktičnija. Posljedica valno-čestične prirode materije je jedan od temeljnih principa kvantne mehanike koji se zove Heisenbergov princip neodređenosti. Jedna od činjenica koja proizlazi iz tog principa je da je nemoguće po volji precizno, istovremeno izmjeriti koordinatu i odgovarajući

konjugirani impuls čestice.<sup>(4)</sup> Sve ostale teorije i grane fizike, uz neke svoje specifičnosti, temelje se na navedenim temeljnim teorijama.

## 2. TERMODINAMIKA (TD)

### 2.1 Važniji termodinamički koncepti

Temeljni koncepti u termodinamici su: termodinamički sustav, termodinamičko stanje i termodinamički proces. Također važni koncepti kojima se opisuju i izražavaju svojstva i zakonitosti TD sustava, TD stanja i TD procesa su fizikalne veličine kao što su: masa ( $m$ ), energija ( $E$ ), unutrašnja energija ( $U$ ), toplina ( $Q$ ), rad ( $W$ ), temperatura ( $T$ ), tlak ( $p$ ), volumen ( $V$ ), entropija ( $S$ ), količina tvari ( $n$ ) i mnoge druge. Termodinamika je u najširem smislu te riječi, grana fizike koja se bavi termodinamičkim sustavima, njihovim makroskopskim svojstvima i zakonitostima. TD sustav je svaki prirodni sustav (fizikalni, kemijski, biološki, itd.) koji se sastoji od mnoštva čestica (elementarnih čestica, atoma, molekula, iona). Što je broj čestica u sustavu veći to su opažanja, mjerenja i proračuni usklađeniji s konceptima i zakonitostima termodinamike. TD sustav je dobro definiran kada se točno zna što je u sustavu, a što nije. Sve ono što se nalazi izvan sustava naziva se okolina. S obzirom na odnos prema okolini TD sustavi se dijele na: otvorene sustave - izmjenjuju i rad i toplinu i čestice s okolinom; zatvorene sustave - izmjenjuju rad i toplinu s okolinom ali ne i čestice, te izolirane sustave - kada ne izmjenjuju niti toplinu niti rad niti čestice s okolinom pa im je unutrašnja energija stalna ( $dU = 0$ ).<sup>(5)</sup> Osim prema odnosu s okolinom, TD sustavi se razlikuju prema kemijskom sastavu (npr. čista tvar ili element, ili smjesa-spoj), agregatnom stanju (čvrsto tijelo, tekućina, plin, plazma) te prema strukturi (homogeni ili heterogeni). Termodinamički sustavi se razlikuju i prema svojstvima (izotropni i anizotropni) te prema modelu razmatranja sustava (realni i idealni). Način kako sustav „izgleda“ u određenom trenutku zove se stanje sustava. Termodinamički sustav se u svakom trenutku nalazi u određenom stanju. Stanje sustava se određuje vrijednostima odgovarajućih veličina (varijabli). Varijable kojima se opisuju stanja sustava zovu se varijable stanja. Te varijable ovise samo o stanju sustava a ne i o načinu kako je sustav došao u to stanje. Promjena varijable stanja ovisi samo o početnoj i konačnoj vrijednosti veličine. Infinitesimalna promjena veličina stanja je totalni diferencijal i za veličinu  $X$  označava se  $dX$ . Ako je neka veličina  $X$ , veličina stanja onda je

$$\oint dX = 0 \quad (1)$$

i obrnuto. Neke varijable stanja su unutrašnja energija, temperatura, tlak, volumen, entropija, termodinamički potencijali ( $H, F, G$ ). Postoji više varijabli stanja kojima se može odrediti stanje sustava, međutim sve varijable kojima se može odrediti stanje sustava nisu međusobno nezavisne. Postoji najmanji broj nezavisnih varijabli kojima se može odrediti stanje sustava. Izbor nezavisnih varijabli kojima se može odrediti stanje sustava nije jednoznačan, ali kada se odrede određene varijable za opis stanja sustava onda su sve ostale veličine zavisne od tih određenih. Za te izabrane varijable kaže se da potpuno opisuju stanje sustava, jer se pomoću njih mogu dobiti sve relevantne činjenice o stanju sustava. Zavisnost jedne varijable o nezavisnim veličinama može se izraziti jednadžbama stanja:

$$f(Z, X, Y) = 0 \quad (2)$$

$$Z = g(X, Y) \quad (3)$$

Na primjer, za opis stanja plina koriste se tri veličine;  $p, V$  i  $T$ , koje nisu međusobno nezavisne. Za stanja plina vrijedi zakonitost koja se može izraziti jednadžbom stanja  $f(p, V, T) = 0$ . Ta jednadžba stanja za idealni plin glasi:

$$f(p, V, T) = 0 \quad (4)$$

iz čega slijedi

$$pV - nRT = 0 \quad (5)$$

Varijable stanja kojima se opisuje sustav zovu se i termodinamički parametri/koordinate. Jednadžba  $f(p, V, T) = 0$  može se interpretirati kao definicija plohe u trodimenzionalnom prostoru (razapetom trima osima; tlaka, volumena i temperature). Najčešće se stanja sustava analiziraju tako da se promatraju linije na plohi koje odgovaraju odnosu dvije veličine kada treća ima određenu, stalnu vrijednost. Takve se linije zovu izohipse plohe  $f$ , odnosno fazni dijagram. Tamo gdje mala promjena jedne veličine dovodi do male promjene ostalih veličina ploha je glatka i ta točka predstavlja fazu sustava. Tamo gdje mala promjene jedne veličine znači skok u vrijednosti druge dvije veličine radi se o točki faznog prijelaza: tu se ploha prekida ili lomi. Faza može biti homogena i nehomogena. Ako neka veličina može imati više vrijednosti uz fiksne vrijednosti druge dvije, onda funkcija  $f$  nije jednoznačna i ta se pojava zove histereza. U području histereze sustav nije u termodinamičkoj ravnoteži, odnosno nalazi se u stanju pomicanja prema ravnotežnom položaju i taj proces može trajati jako dugo, puno dulje od raspoloživog vremena za proučavanje sustava.<sup>(6)</sup> Sustav je u stanju termodinamičke



ravnoteže kada se vrijednosti parametara koji opisuju stanje ne mijenjaju s vremenom. Neki tipovi ravnotežnih stanja su: termička ravnoteža (temperatura je stalna u cijelom sustavu), mehanička ravnoteža (tlak je konstantan u svakoj točki sustava, ali ne mora bit jednak u cijelom sustavu), fazna ravnoteža (masa pojedinih faza u sustavu se ne mijenja) te kemijska ravnoteža. Jednadžbe stanja vrijede samo za ravnotežna stanja. Jednadžbe stanja postoje i za sustave koji su fluidi ali i za čvrsta tijela. Stanje čvrstog tijela, između ostaloga, određuje se i veličinom koja opisuje elastičnu deformaciju tijela. Termodinamički proces je promjena stanja, odnosno prelazak iz jednog stanja u neko drugo stanje. Jedna bitna razlika između stanja i procesa je ta da se stanje odnosi na vremenski trenutak a proces na vremenski interval. Veličine koje opisuju termodinamičke procese se zovu veličine/varijable procesa. Vrijednost varijable procesa ovisi o načinu na koji se proces odvija, odnosno o načinu na koji sustav prelazi iz jednog u drugo stanje. Rad,  $W$ , toplina,  $Q$  su varijable procesa. Te veličine ovise o načinu na koji se odvija proces i ne mogu se izraziti kao razlika neke početne i konačne vrijednosti. Ne postoji nikakav diferencijal pa ni potpuni diferencijal rada ni topline. Infinitesimalni rad i toplina su naprosto mali iznosi tih veličina i oni se označavaju s  $\delta W$  i  $\delta Q$ . Ukupni rad ili toplina primljena ili predana počevši od jednog stanja pa kroz niz stanja natrag u početno stanje općenito nije jednak nuli: <sup>(6)</sup>

$$\oint \delta W \neq 0 \quad (6)$$

$$\oint \delta Q \neq 0 \quad (7)$$

Termodinamički proces može biti reverzibilan i ireverzibilan. Ireverzibilan (nepovratan) je proces kada sustav iz nekog neravnotežnog stanja krene prema ravnotežnom stanju. Iz bilo kojeg stanja na tom putu nije moguć spontani povratak u početno stanje (bez utroška energije). Reverzibilan (povratan) proces je onaj kada sustav prelazi iz nekog početnog, ravnotežnog stanja kroz niz ravnotežnih stanja (ili približno ravnotežnih) do konačnog opet ravnotežnog stanja. Reverzibilan proces je moguć i u obrnutom smjeru kroz ista ravnotežna stanja. To znači da sustav u reverzibilnom procesu u prostoru varijabli stanja ide po jednoj putanji (liniji) do konačnog stanja a potom je moguć i povratak u početno stanje po istoj putanji. <sup>(6)</sup> Razmatranje termodinamičkih proces nije jednostavno. Svi prirodni procesi su ireverzibilni. U klasičnoj termodinamici razmatraju se uglavnom ravnotežna stanja ili stanja infinitezimalno blizu ravnotežnim te reverzibilni procesi. U klasičnoj TD procesi se razmatraju uz jedno pojednostavljenje, odnosno pretpostavku da je svako međustanje u toku procesa ravnotežno stanje ili približno ravnotežno stanje. Da bi se proces mogao razmatrati uz

navedenu pretpostavku on mora biti dovoljno spor tako da u svakom trenutku ima vremena doći u približno ravnotežno stanje. Neki tipovi procesa koji se najčešće razmatraju su:

- a) Adijabatski - proces u kojem nema izmjene topline s okolinom,
- b) Izobarni - proces koji se odvija uz konstantan tlak,
- c) Izotermni - proces koji se odvija pri konstantnoj temperaturi,
- d) Izohorni - proces koji se odvija pri konstantnom volumenu,
- e) Izoentropijski – odvijaju se pri konstantnoj entropiji,
- f) Izoentalpijski - tijekom navedenog procesa se ne mijenja entalpija,
- g) Procesi kod kojih se nemijenja unutrašnja energija itd.<sup>(3)</sup>

Fizikalne veličine, pa tako i veličine koje se koriste u TD mogu biti intenzivne ili ekstenzivne. Intenzivne veličine su one koje nisu povezane s veličinom TD sustava (s masom i volumenom). Takve veličine su: temperatura, tlak, gustoća, kemijski potencijal, specifični volumen( $v$ ), koncentracija( $c$ ) itd. Ekstenzivne veličine su one koje su povezane (razmjerne) veličini TD sustava, odnosno ovise o množini tvari u sustavu. Takve veličine su energija ( $E$ ), unutrašnja energija ( $U$ ), masa ( $m$ ), količina tvari ( $n$ ), volumen ( $V$ ), entropija ( $S$ ), entalpija( $H$ ), slobodna Gibbsova energija ( $G$ ), toplinski kapacitet ( $C$ ) itd.<sup>(3)</sup>

## 2.2 Zakoni termodinamike

Posebnu važnost u termodinamici imaju četiri zakona termodinamike. Zakoni TD utvrđeni su promatranjem, mjerenjem i razmatranjem makroskopskih svojstava termodinamičkih sustava. Oni su prihvaćeni kao aksiomi. Nulti zakon termodinamike glasi: Ako su dva sustava u termodinamičkoj ravnoteži s trećim sustavom onda su i međusobno u termičkoj ravnoteži ( $T_A = T_C$  i  $T_B = T_C$ )  $\Rightarrow T_A = T_B$ . Nulti zakon termodinamike je posljednji formuliran, ali po svom karakteru prethodi ostalima. Taj zakon ima ključno značenje za konstrukciju termometara i mjerenja temperature.

1. zakon termodinamike za zatvoreni sustav, kada postoji rad samo zbog ekspanzije sustava glasi:

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (8)$$

ili u diferencijalnom obliku

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (9)$$

Diferencijalni oblik 1.zakona termodinamike u nešto općenitijem obliku kada se u sustavu mijenja broj čestica komponenti ili faza glasi:

$$dU = \delta Q - \delta W + \sum_i \mu_i dn_i \quad (10)$$

gdje su  $\mu_i$  i  $n_i$  kemijski potencijal i količina tvari i-te komponente ili faze. Prvi zakon TD ima centralno mjesto u termodinamici i njega ćemo još posebno razmotriti.

2. zakon termodinamike jednako je važan kao i 1.zakon TD. 2.zakon TD se može formulirati na više načina. Jedna formulacija 2.zakona TD glasi: toplina nikada ne može spontano prijeći s hladnijeg sustava (mjesto) na topliji sustav (mjesto) bez ulaganja rada. Perpetuum mobile druge vrste bio bi stroj koji bi radio crpeći toplinu samo iz jednog spremnika (okoline), bez da dio topline preda spremniku niže temperature. Dakle radio bi bez da postoji razlika temperatura.

Druga formulacija 2.zakona TD glasi: perpetuum mobile druge vrste nije moguć. Općenitija i matematički stroža formulacija 2.zakona TD koristi koncept entropije. Entropija ( $S$ ) je veličina stanja čiji je diferencijal za slučaj zatvorenog ustava i reverzibilnog procesa definiran

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (10)$$

U slučaju ireverzibilnog procesa bit će  $dS > \frac{\delta Q}{T}$ .

Treća formulacija 2.zakona TD je vrlo općenita. Matematički izražena pomoću koncepta entropije glasi:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (11)$$

gdje jednakost vrijedi za reverzibilne procese. Objašnjenje entropije dala je statistička fizika, prema kojoj je entropija mjera neuređenosti sustava.

Četvrta formulacija 2.zakona TD glasi: izolirani sustav nikada neće spontano prijeći iz stanja manje uređenosti u stanje veće uređenosti  $dS \geq 0$ . Entropija je ekstenzivna veličina.

3.zakon termodinamike glasi: kada se temperatura sustava približava temperaturi apsolutne nule, entropija se približava minimalnoj konstantnoj vrijednosti. Matematički formulacija ovog zakona glasi:

$$\lim_{T \rightarrow 0} dS = 0 \quad (12)$$

U slučaju kristala čiste tvari kada temperatura teži prema nuli entropija je nula. Malo drugačija formulacija 3.zakona TD matematički glasi:

$$\lim_{T \rightarrow 0} dS = 0 \quad (13)$$

$$C_T = \frac{dQ}{dT} \quad (14)$$

Treći zakon termodinamike omogućava definiciju apsolutne vrijednosti entropije.<sup>(3)</sup>

### 2.3 Temeljna termodinamička relacija

Kombinacijom prvog zakona termodinamike i drugog zakona termodinamike formuliranog pomoću koncepta entropije za sustav u kojem je moguća promjena broja čestica pojedine komponente ili faze dobije se temeljna jednadžba termodinamike:

$$dU = \delta Q - \delta W + \sum_i \mu_i dn_i \quad (15)$$

gdje je  $\delta W = pdV$ , a  $\delta Q = TdS$ , iz čega slijedi:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (16)$$

U slučaju otvorenog TD sustava član  $TdS$  nije jednostavan za interpretaciju jer se ne mora raditi o reverzibilno prenesenoj toplini kao u slučaju zatvorenog sustava. Jednako tako u slučaju otvorenog sustava ne mora biti jednostavna ni definicija unutrašnje energije. Još općenitija formulacija temeljne termodinamičke relacije glasi:

$$dU = TdS - \sum_j X_j dx_j + \sum_i \mu_i dn_i$$

gdje su  $X_j$  generalizirane sile koje odgovaraju vanjskim parametrima  $x_j$  (radi se o raznim oblicima rada,  $W$ ).<sup>(5)</sup>

## 2.4 Definicija termodinamičkih potencijala

U znanosti o elektricitetu vrlo važan koncept, tj. fizikalna veličina, je električni potencijal  $\varphi$ . Ta je veličina važna jer se pomoću nje može odrediti električna sila. Smjer i jakost električne sile ( $\vec{F}_c$ ) na naboj u nekoj točki ovise o promjeni električnog potencijala ( $\vec{\nabla}\varphi$ ) u toj točki,  $\vec{F}_c \sim -\vec{\nabla}\varphi$ . Odnosno ako sve pojednostavimo možemo razmatrati samo iznos sile, pa je  $F_c \sim d\varphi$ . U analogiji s električnim potencijalom u termodinamici postoje veličine čiji diferencijali također određuju neke „sile“ u najširem smislu te riječi, koje pokreću TD proces i to u određenom smjeru, a te se veličine zovu termodinamički potencijali. Osim toga, kao i u slučaju električnog potencijala, tamo gdje diferencijal potencijala iščezava (gdje ima minimalnu vrijednost) tu „sila“ iščezava i tu je ravnotežno stanje. Malim pomakom iz ravnotežnog stanja odmah se javlja „sila“ koja vraća sustav u ravnotežno stanje. Postoje mnoge veličine koje se mogu smatrati TD potencijalima, ali četiri su posebno važne pogotovo za kemijsku termodinamiku. Ta četiri TD potencijala su: unutrašnja energija ( $U$ ), entalpija ( $H$ ), Gibbsova slobodna energija ( $G$ ) i Henholtzova slobodna energija ( $F$ ). Uz ova četiri potencijala, veliki značaj u kemijskoj termodinamici ima i entropija ( $S$ ). Ti termodinamički potencijali su definirani:

1. Unutrašnja energija  $U$ , je energija potrebna da se izgradi termodinamički sustav:

$$U = \int dQ - dW + \sum_i \mu_i dn_i \text{ provjerite ovu formulu.} \quad (17)$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (18)$$

2. Entalpija  $H$ , jednaka ukupnoj energiji potrebnoj da se izgradi sustav uvećanoj za rad koji treba obaviti da se sustav „smjesti“ u tlak  $p$ :

$$H = U + pV \quad (19)$$

3. Gibbsova slobodna energija  $G$ , jednaka je unutrašnjoj energiji sustava uvećanoj za rad potreban da se sustav „smjesti“ u tlak  $p$  i umanjenoj za energiju (toplinu) koja se može dobiti od okoline:

$$G = U + pV - TS \quad (20)$$

4. Henholtz-ova slobodna energija  $F$ , jednaka je unutrašnjoj energiji sustava umanjenoj za toplinu koju sustav može dobiti od okoline

$$F = U - TS \quad (21)$$

Vidimo da svi ovi termodinamički potencijali imaju dimenziju energije (izraženi su u Joulima). Termodinamički potencijali se koriste za razmatranje procesa koji nisu kružni

procesu.<sup>(5,6)</sup> U razmatranju TD potencijala ključnu ulogu ima 1. zakon TD, pa ćemo o njima još govoriti kasnije u poglavlju o 1. zakonu TD.

## 2.5 Konjugirane termodinamičke veličine (varijable)

Promotrimo još jednom izraz za diferencijal unutrašnje energije (temeljnu termodinamičku relaciju):

$$dU = TdS - pdV - \sum_i \mu_i dn_i. \quad (22)$$

S lijeve strane jednadžbe je promjena energije a s desne strane su članovi koji uzrokuju promjenu energije. U mehanici je promjena energije ( $dE$ ) jednaka radu ( $W$ ), koji je umnožak sile ( $F$ ) i pomaka čestice ( $s$ ):  $dE = dW = Fds$ . Sila i put, su povezane-konjugirane veličine u smislu da zajedno daju promjenu energije. Analogno s tim i članovi s desne strane temeljne TD relacije sastoje se od dva faktora koji su konjugirani u smislu da njihov umnožak daje doprinos promjeni energije. Jedan od ta dva faktora se može smatrati „silom“ a drugi „pomakom“. Tako su npr. konjugirane veličine tlak ( $p$ ) i volumen ( $V$ ) mehaničke veličine, temperatura ( $T$ ) i entropija ( $S$ ) toplinske veličine, a kemijski potencijal ( $\mu$ ) i količina tvari ( $n$ ) materijalne veličine.<sup>(3)</sup>

## 2.6 Kinetička teorija i statistička fizika

Klasična termodinamika je fenomenološka teorija jer je izgrađena na temelju promatranja, mjerenja i razmatranja makroskopskih termodinamičkih fenomena (pojava i zakonitosti). Klasičnu TD nije zanimala struktura termodinamičkih sustava ni povezanost makroskopskih svojstava i zakonitosti sa strukturom termodinamičkih sustava. Štoviše klasična termodinamika je smatrala termodinamičke sustave kontinuumima a svoje zakone je smatrala aksiomima. Fizikalno objašnjenje termodinamičkih pojava i zakonitosti temelji se na dvije teorije, jedna je kinetička teorija za čiju izgradnju je zaslužan prije svega Boltzmann. Prema toj teoriji termodinamički sustav (plin) je građen od čestica koje se gibaju. Druga teorija je statistička fizika čiji je osnivač Gibbs. Statistička fizika na temelju teorije vjerojatnosti i statistike objašnjava termodinamičke fenomene. Još dublji uvid u termodinamičke fenomene omogućila je kvantna statistička fizika. Na temelju spomenutih teorija možemo reći da su makroskopska svojstva i zakoni uvjetovani mikroskopskom strukturom tvari, gibanjem i međudjelovanjem čestica tvari i njihovim ponašanjem kao mnoštvo. Na primjer, prema tim

teorijama temperatura je povezana s prosječnom kinetičkom energijom čestica tvari, a toplina je povezana s promjenom prosječne kinetičke energije čestica. Navedene teorije objašnjavaju i ograničenja klasične termodinamike.<sup>(3)</sup> Klasična termodinamika nije se bavila pojavama i zakonitostima povezanim sa kemijskim i elektromagnetskim svojstvima tvari, niti sa nuklearnim reakcijama. Klasična termodinamika nije mogla objasniti pojave povezane s prebrzim procesima i one pojave koje su povezane s gibanjem čestica velikom brzinom  $v \sim c$ . Klasična termodinamika bavila se uglavnom ravnotežnim stanjima i reverzibilnim procesima. Još jedna značajna preokupacija klasične termodinamike bila je kako iz podataka o neravnotežnom stanju sustava utvrditi kako će sustav izgledati kada postigne ravnotežno stanje. Prirodni sustavi su mahom otvoreni a procesi ireverzibilni, pa su vrlo zahtjevni za proučavanje i razmatranje i zahtijevaju posebni pristup i koncepte. Ipak mnogi se sustavi u prirodi mogu smatrati približno zatvorenima, a procesi približno reverzibilnima pa se mogu uspješno razmatrati na temelju koncepta i principa klasične TD a pogotovo termodinamike u širem smislu te riječi. Na temeljima klasične termodinamike, potaknute klasičnom termodinamikom nastale su:<sup>(3)</sup>

1. Statistička termodinamika,
2. Neravnotežna termodinamika,
3. Kemijska termodinamika,
4. Biološka termodinamika,
5. Kvantna termodinamika,
6. Termodinamika crnih rupa itd.



### 3. PRVI ZAKON TERMODINAMIKE

#### 3.1 Koncept energije

Galilei (1564.-1642.) je prvi naslutio koncept energije kakvog ga danas poznajemo i zakonitost energije. Huygens (1629.-1695.) je proučavajući njihalo razmatrao veličine koje će kasnije dobiti ime kinetička i potencijalna energija i utvrdio zakonitost prema kojoj je njihov zbroj konstantan. Tek nakon Newtona (1643.-1727.) je bilo moguće općenitije formulirati zakon očuvanja energije i količine gibanja. 1748. Bernoulli (1748.-1782.) je u svojoj raspravi o očuvanju mehaničke energije ( $E_k, E_p$ ) izoštrio pojam rada kao umnoška sile i pomaka ( $W = F\Delta x$ ).

Baveći se kemijskim reakcijama i ponašanjem mase u tim reakcijama Lomonosov (1711.-1765.) je došao do pretpostavke da u prirodi postoje takozvani zakoni očuvanja i to je iznio u pismu iz 1748. Leonhardu Euleru. Put k formulaciji zakona očuvanja energije je otvorio grof Rumford (Benjamin Thompson, 1753.-1814.) koji je bušeći topovsku cijev sa svrdlom opazio da je voda koja je bila stavljena u cijev proključala. Rumford je naslutio da se mehanička energija može pretvoriti u toplinu te posumnjao u teoriju o toplini kao fluidu budući da je toplinu dobio trenjem. Njemački liječnik Robert Mayer (1814.-1878.) je proučavao pretvorbe raznih oblika energije jedne u druge i pretpostavio da vrijedi zakon očuvanja energije. Kako je bio liječnik, a ne znanstvenik, nije znao na adekvatan način izložiti svoja razmatranja pa nije uspio značajnije za njih zainteresirati znanstvenu zajednicu. Mayer je uspio približno odrediti matematički ekvivalent topline. Pretvorbama električne energije i mehaničke energije u toplinu bavio se i Joule (1818.-1889.) i došao je do zaključka da je toplina oblik energije i time omogućio formulaciju zakona očuvanja energije. Kao i Mayer i Joule je doživio neprihvatanje svojih razmatranja i zaključaka. Zakon očuvanja energije formulirao je Hermann von Helmholtz (1821.-1894.): ukupna energija u izoliranom sustavu ostaje očuvana (bez obzira na pretvorbe jednih oblika energije u druge). Helmholtz je odao priznanje i Mayeru i Jouleu. 1708. godine Thomas Joung (1773.-1829.) prvi je upotrijebio izraz energija i tim pojmom nazvao sposobnost tijela da obavlja rad. Lord Kelvin (William Thomson, 1824.-1907.) je 1856. godine izraz  $\frac{1}{2}mv^2$ , nazvao kinetičkom energijom. William M. Rankine (1820.-1873.), škotski inženjer, je 1852. godine sposobnost tijela da može vršiti rad zbog svog položaja nazvao potencijalnom energijom.<sup>(7)</sup>

### 3.2 Toplina

Da je toplina povezana s mogućom čestičnom strukturom tvari i gibanjem čestica smatrali su već Galilei, Hooke, Boyle, Newton i drugi. 1738. Bernoulli (1700.-1782.) je u svojoj knjizi iznio pretpostavku da je bit topline u gibanju čestica (plina) i da je  $T \sim \overline{E_k}$ . Lomonosov je bio prvi koji je kemijske reakcije tumačio međudjelovanjem čestica i tim putem je došao do pretpostavke, koju je objavio 1750., da je toplina gibanje čestica. Da je toplina mehaničko gibanje čestica pretpostavljali su i Lavoisier, Laplace i Euler koji je zagovarao mehaničku teoriju topline.<sup>(3)</sup> Pored mehaničke teorije o toplini postojale su i teorije o toplini kao o kontinuiranom fluidu. Te su teorije imale svoj značaj i dosta dugo su bile prihvaćene jer su se na temelju njih mogla vršiti kvantitativna razmatranja, a na temelju mehaničke teorije topline samo kvalitativna. Fenomen topline pokušao se objasniti i teorijom o posebnoj supstanci-flogistonu. Zbog mnogih proturječnosti s kojima se suočila teorija o flogistonu, Lavoisier je 1770. tu teoriju potpuno odbacio.

### 3.3 Prvi zakon termodinamike

1. zakon termodinamike za zatvoreni sustav u kojem se broj čestica pojedinih komponenti sustava ne mijenja formulirao je 1865. Rudolf Clausius (1822.-1888.), manje-više u obliku kakvom se i danas formulira ( $dU = \delta Q + \delta W$ ). Još 1850. Clausius je objavio jednadžbu koja je posljedica 1.zakona TD. Nastanak i razvoj TD bitno je potaknut razmatranjem strojeva (pogotovo pumpi za vađenje vode iz rudnika) i nastojanjem da se oni poboljšaju. U početku termodinamika kao teorija o toplinskim fenomenima više je bila usmjerena na praktičnu stranu, usavršavanja strojeva, nego na fizikalne i matematičke aspekte termodinamičkih fenomena. Za formulaciju 1.zakona TD velike zasluge imaju i Mayer i Joule. 1. Zakon TD kako ga je formulirao Clausius vrijedi za zatvoreni sustav. Općenitija formulacija 1. zakona TD koja uključuje moguću promjenu broja čestica komponenti sustava glasi:

$$dU = \delta Q - \delta W + \sum_i \mu_i dn_i \quad (23)$$

gdje član  $\mu_i dn_i$  predstavlja doprinos unutrašnjoj energiji sustava zbog promjene broja čestica pojedine komponente ili faze.

Unutrašnja energija sustava jednaka je ukupnoj kinetičkoj energiji čestica sustava, ukupnoj potencijalnoj energiji koja daje stabilnost česticama, ukupnoj potencijalnoj energiji

međudjelovanja čestica, ukupnoj energiji mase čestica ( $STR \sim E = mc^2$ ) i ukupnoj potencijalnoj energiji čestica koje imaju zbog električnog ili magnetskog polja u kojem se sustav nalazi (ukoliko sustav nije elektriziran ili u njemu postoji električna struja). U unutrašnju energiju sustava ne spada kinetička energija zbog gibanja centra mase sustava niti potencijalna energija zbog položaja centra mase sustava (kao što je gravitacijska potencijalna energija). Treba napomenuti da gravitacija može imati bitni utjecaj na TD sustav (atmosfera). Općenito, preciznije odrediti iznos unutrašnje energije nije moguće, ni iz praktičnog razloga jer se radi o ogromnom mnoštvu čestica koje međudjeluju, ni iz principijelnog razloga jer to onemogućuje Heisenberg-ov princip neodređenosti. Niti na osnovi STR ( $E = mc^2$ ) nije moguće preciznije utvrditi unutrašnju energiju sustava. Razlog je taj što i kod najpreciznijeg mjerenja mase postoji neka nepouzdanost rezultata mjerenja  $\Delta m$ , koja iako možda vrlo mala, daje ogromnu nepouzdanost vrijednosti energije  $\Delta E$  ( $\Delta E = \Delta mc^2$ ). To što nije moguće preciznije utvrditi iznos unutrašnje energije nije problem jer nas taj iznos i ne zanima (on nema fizikalnog značenja), zanima nas samo promjena unutrašnje energije. Unutrašnja energija je varijabla stanja i postoji njen totalni diferencijal  $dU$ .

Toplina  $Q$ , je energija koju sustav primi ili otpusti a da se pritom promjeni njegova temperatura ili stanje sustava (latentna toplina) a da pri tom neka vanjska sila ne vrši rad nad sustavom niti sustav nad okolinom niti postoji doprinos unutrašnjoj energiji zbog promjene broja čestica komponenti ili faza sustava.

Rad koji sustav obavlja ili se obavlja nad sustavom može biti:

Rad elastične sile:  $dW = \vec{F}d\vec{u}$

Rad površinske napetosti:  $dW = \sigma dA$

Rad tlaka:  $dW = pgV$

Rad kemijskog potencijala:  $dW = \mu dn$

Rad elektromotorne sile:  $dW = \varepsilon dq$

Rad električnog polja:  $dW = \vec{E}d\vec{p}$

Rad magnetskog polja:  $dW = \vec{B}d\vec{m}$

Rad gravitacijskog potencijala:  $dW = \Psi dm$ .<sup>(5)</sup>

Toplina i rad su veličine procesa i bitno ovise o načinu na koji se proces odvija i nisu veličine stanja pa ne postoje njihovi diferencijali. Infinitezimalnu količinu topline ili rada označavamo sa  $\delta Q$  i  $\delta W$ .  $n_i$  je količina tvari  $i$ -te komponente sustava, a  $dn_i$  je diferencijal količine tvari  $i$ -te komponente.  $\mu_i$  je kemijski potencijal  $i$ -te komponente sustava (jedinica za kemijski potencijal je J/mol).

1.zakon termodinamike neposredna je posljedica temeljnog prirodnog zakona, zakona očuvanja energije, koji ćemo još jednom izreći: energija izoliranog sustava je stalna i dok je sustav izoliran ne može se ni uvećati ni umanjiti, moguće su jedino pretvorbe jednih oblika u druge. Promjena unutrašnje energije je moguća ili zbog dovedene ili odvedene topline zbog rada koji je sustav obavio ili je na sustavu obavljen ili zbog promjene količine tvari komponenti ili faza komponenti sustava. Već smo spomenuli da se kombinacijom 1. i 2. Zakona termodinamike za zatvoreni sustav dobije se takozvana temeljna termodinamička relacija

$$dU = \delta Q - \delta W + \sum_i \mu_i dn_i \quad (24)$$

$\delta W = pdV$ , a  $\delta Q = TdS$  iz čega slijedi

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (25)$$

1. Zakon TD nije lako tek tako poopćiti na homogene i nehomogene sustave. Kod nehomogenih sustava, na primjer, problem je definicija entropije, a kod otvorenih sustava problem je definicija unutrašnje energije, kao i definiciji izmjene topline i rada između sustava i okoline. U slučaju otvorenih sustava potrebni su dodatni koncepti, odnosno veličine kao što su: snaga  $P = \frac{dW}{dt}$  i toplinski tok  $\Phi = \frac{dQ}{dt}$ . Međutim, česta je situacija da se otvoreni sustav može razmatrati kao da je zatvoreni sustav.<sup>(5)</sup>

### 3.4 Diferencijal termodinamičkih potencijala

Spomenuli smo i naveli definicije četiri važna TD potencijala. Od samih TD potencijala puno veći značaj imaju njihovi diferencijali jer oni imaju praktični značaj. Razmatranjem diferencijala TD potencijala dolazi se do vrlo značajnih i korisnih zaključaka. U nalaženju diferencijala TD potencijala ključnu ulogu ima 1.zakon TD budući je jedan od TD potencijala upravo unutrašnja energija a u definiciji ostala tri uključen je unutrašnja energija. 1.zakon TD

upravo se odnosi na unutrašnju energiju odnosno na njen diferencijal. Već smo spomenuli da se kombinacijom 1. i 2. zakona TD dobije tzv. temeljna termodinamička relacija koja vrijedi i za otvorene sustave i prema kojoj je diferencijal unutrašnje energije  $dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$ . Ova se relacija može napisati i u općenitijem obliku

$$dU = TdS - pdV + \sum_i dW_i \quad (26)$$

gdje je  $W_i$  je bilo koji rad koji nije nastao zbog promjene volumena sustava (npr.  $W_i = \mu_i dn_i$ , ali i drugi). Još ćemo jednom napomenuti da u slučaju otvorenog sustava član  $TdS$  nije toplina iz reverzibilnog procesa iz zatvorenog sustava. U otvorenom sustavu dio entropije je posljedica izmjene tvari između sustava i okoline. Upravo zbog toga se ni član  $\sum_i \mu_i dn_i$  ne može samo tako interpretirati kao energija dodana sustavu. Svi TD potencijali su funkcije stanja pa imaju totalne diferencijale. Lako je utvrditi diferencijale ostala tri TD potencijala a koji vrijede i za sustave koji izmjenjuju tvar s okolinom:

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (27)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (28)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (29)$$

Svaki od ovih TD potencijala, odnosno njegov diferencijal, koristan je za razmatranje određenog svojstva ispitivanog TD sustava, odnosno određenog TD procesa. Veličine čiji se diferencijali nalaze s desne strane izraza za diferencijal TD potencijala zovu se prirodne varijable za taj TD potencijal. Svaki od TD potencijala može se izraziti kao funkcija točno određenog broja varijabli, ali koje nisu jednoznačno zadane. Koji će izbor varijabli biti najprikladniji ovisi o problemu koji se želi razmatrati. Često se izabiru one varijable koje u razmatranoj situaciji imaju stalnu vrijednost ( $dX = 0$ ). Termodinamički potencijali su funkcije stanja. Pomoću Legendre-ove transformacije moguće je od bilo koje funkcije stanja dobiti druge funkcije stanja koje će imati svoje prirodne varijable, odnosno varijable koje će biti pogodne za razmatranje određenog sustava, stanja ili procesa. Legendre-ovom transformacijom ostaju sačuvane sve informacije koje su bile sadržane i u funkciji koja je transformirana. Gornje izraze za diferencijale TD potencijala Gibbs je nazvao temeljnim jednadžbama termodinamike budući da se iz svake od njih mogu izvesti sva termička, mehanička i kemijska svojstva TD sustava. Među ostalim:

a) diferencijal unutrašnje energije  $dU$  je pogodan za razmatranje ravnotežnog stanja sustava,

b) diferencijal entalpije je pogodan za razmatranje topline oslobođene ili apsorbirane u kemijskoj reakciji ili procesu,

c) diferencijal Gibbsove slobodne energije,  $dG$ , je pogodan za razmatranje spontanosti kemijske reakcije, dok je

d) diferencijal Helmholtzove slobodne energije  $dF$ , je pogodan za razmatranje TD procesa kod kojih se ne mijenja volumen TD sustava.

Gibbsova i Helmholtzova energija nose naziv slobodna energija. Izraz slobodna energija označava energiju koja se troši ili oslobađa tijekom TD procesa kao što je npr. kemijska reakcija ili promjena faze, i čini onaj dio ukupne energije sustava koji je raspoloživ za obavljanje korisnog rada, za razliku od tzv. vezane energije koja je nepotrebno izgubljena u „beskorisnom“ termičkom gibanju molekula.<sup>(5,6)</sup>

## 4. KEMIJA

### 4.1 Kemija

Kemija je prirodna znanost koja se bavi kemijskim elementima i spojevima, njihovim svojstvima, sastavom i strukturom, njihovim promjenama (kemijskim reakcijama) i zakonitostima tih svojstava, struktura i promjena. Mnogi smatraju da je razdoblje moderne kemije započelo 1789. godine kada je Lavoisier objavio knjigu „Elementarna rasprava o kemiji“. Među ostalim, nastanku moderne kemije prethodilo je Aristotelovo razmatranje kemijskih procesa, istraživanja, razmatranja i nastojanja alkemičara i Flogistonska teorija. Ti i ostali doprinosi nastanku moderne kemije često se nekritički i neobjektivno podcjenjuju i ocjenjuju više kao zablude i izgubljeno vrijeme a tek neznatno kao veliki doprinos razvoju kemije. I bez njih bi nastala moderna kemija, ali tko zna kada. Alkemičari nisu uspjeli pronaći eliksir mladosti, a ne može ga ni suvremena znanost, osim što proizvodi gomilu lijekova i preparata što korisnih, što beskorisnih. Alkemičari nisu uspjeli pronaći način da iz manje vrijedne tvari dobiju zlato. Suvremena znanost zna kako se pomoću nuklearnih transformacija može dobiti zlato, ali ne na isplativ način. Osnovne i još neke značajne grane kemije su: anorganska, organska, analitička, teorijska, kvantna, fizikalna, biokemija, kemija materijala, nuklearna kemija, petrokemija itd. Područja kojima se bavi kemija protežu se od fundamentalnih fizikalnih pretpostavki i zakona pa do manje-više svakodnevnih životnih situacija i ljudskih djelatnosti. Kemija povezuje temeljne fizikalne spoznaje s primjenom u medicini, farmaciji, prehrambenoj industriji i ostalim industrijama. Kemija je jedina znanost koja ima svoju industriju-kemijsku industriju. Zbog svega navedenoga kemija se još naziva i središnja znanost.<sup>(8)</sup>

### 4.2 Fizikalna kemija

Fizikalna kemija je grana kemije koja koristi fizikalne koncepte i zakonitosti za istraživanje i razmatranje kemijskih sustava i procesa. Područja fizikalne kemije su: kemijska termodinamika, kemijska kinetika, elektrokemija, kvantna kemija, spektroskopija, statistička mehanika, fotokemija, astrokemija itd.<sup>(9)</sup>

### 4.3 Kemijska termodinamika

Kemijska termodinamika je grana kemije koja koristi termodinamičke koncepte i zakone za razmatranje kemijskih reakcija: pretvorbe energije, smjer reakcije, spontanost reakcije, doseg i uvjete ravnoteže. Uz zakone termodinamike za razmatranje kemijskih procesa vrlo velik značaj imaju, među ostalima, i dva tzv. termodinamička potencijala; entalpija i Gibbsova slobodna energija. U ovom radu zaokupljeni smo, prije svega, razmatranjem značaja i primjene 1.zakona termodinamike u kemiji, pa ćemo navesti nekoliko primjera koji osvjetljavaju značaj, važnost i primjenu 1. zakona TD.



## 5. RAZMATRANJE I RJEŠAVANJE PROBLEMA NA OSNOVI 1. ZAKONA TERMODINAMIKE

### 5.1 Ravnoteža faza

Razmatramo sustav koji čini samo jedna tvar, koja se nalazi u dvije ili više faza, a navedene faze se razlikuju po svojim intenzivnim svojstvima ( $T$ ,  $\rho$  itd.). Zanima nas kako izgleda taj sustav kada je u ravnoteži. Izabrat ćemo jednu fazu za referentnu fazu i označiti je s  $\alpha'$ . Unutrašnja energija  $U$ , je ekstenzivna veličina pa vrijedi da je

$$U = U_{\alpha'} + \sum_{\alpha \neq \alpha'} U_{\alpha} \quad , \quad dU = dU_{\alpha'} + \sum_{\alpha \neq \alpha'} dU_{\alpha} \quad (30)$$

Razmatrat ćemo naš sustav kao da je svaka faza otvoreni podsustav. Pozivajući se na 1. zakon TD pišemo:  $dU = \delta Q - \delta W + \sum_i \mu_i dn_i$ . Za reverzibilne procese  $\delta Q = TdS$ . Ako, osim eventualno rada zbog promjene volumena sustava ne postoji drugi rad, onda  $\delta W = -pdV$ , pa imamo da je:

$$dU_{\alpha'} = T_{\alpha'} dS_{\alpha'} - p_{\alpha'} dV_{\alpha'} + \mu_{\alpha'} dn_{\alpha'} \quad (31)$$

$$\sum_{\alpha \neq \alpha'} dU_{\alpha} = \sum_{\alpha \neq \alpha'} (T_{\alpha} dS_{\alpha} - p_{\alpha} dV_{\alpha} + \mu_{\alpha} dn_{\alpha}) \quad (32)$$

Iz gornjih relacija slijedi da je:

$$dU = T_{\alpha'} dS_{\alpha'} - p_{\alpha'} dV_{\alpha'} + \mu_{\alpha'} dn_{\alpha'} + \sum_{\alpha \neq \alpha'} (T_{\alpha} dS_{\alpha} - p_{\alpha} dV_{\alpha} + \mu_{\alpha} dn_{\alpha}) \quad (33)$$

Ako je naš sustav izoliran i ako nema promjene volumena sustava, onda je  $dU = 0$  ,  $dn = dn_{\alpha'} + \sum_{\alpha \neq \alpha'} dn_{\alpha} = 0$ . Iz toga slijedi

$$dn_{\alpha'} = - \sum_{\alpha \neq \alpha'} dn_{\alpha} \quad , \quad dV = dV_{\alpha'} + \sum_{\alpha \neq \alpha'} dV_{\alpha} = 0 \Rightarrow dV_{\alpha'} = - \sum_{\alpha \neq \alpha'} dV_{\alpha} \quad (34)$$

Entropija je ekstenzivna veličina pa je diferencijal ukupne entropije definiran relacijom:

$$dS = dS_{\alpha'} + \sum_{\alpha \neq \alpha'} dS_{\alpha} \Rightarrow dS_{\alpha'} = dS - \sum_{\alpha \neq \alpha'} dS_{\alpha} \quad (35)$$

Kada ovo sve uvrstimo u relaciju (33) dobijemo sljedeću relaciju:

$$dU = T_{\alpha'} dS + \sum_{\alpha \neq \alpha'} (T_{\alpha} - T_{\alpha'}) dS_{\alpha} - \sum_{\alpha \neq \alpha'} (p_{\alpha} - p_{\alpha'}) dV_{\alpha} + \sum_{\alpha \neq \alpha'} (\mu_{\alpha} - \mu_{\alpha'}) dn_{\alpha} = 0$$

Ako gornju jednadžbu riješimo po  $dS$  dobivamo izraz za totalni diferencijal entropije izoliranog sustava:

$$dS = \sum_{\alpha \neq \alpha'} \frac{T_{\alpha'} - T_{\alpha}}{T_{\alpha'}} - \sum_{\alpha \neq \alpha'} \frac{p_{\alpha'} - p_{\alpha}}{p_{\alpha'}} dV_{\alpha} + \sum_{\alpha \neq \alpha'} \frac{\mu_{\alpha'} - \mu_{\alpha}}{\mu_{\alpha'}} dn_{\alpha} \quad (36)$$

Kada izolirani sustav postigne ravnotežno stanje, entropija ima maksimalnu vrijednost pa je tada  $dS = 0$ . Bilo kakvo pomicanje sustava iz ravnotežnog stanja značilo bi smanjenje entropije, što je nemoguće. Zato sustav ostaje u ravnotežnom stanju.  $dS = 0 \Rightarrow T_{\alpha} = T_{\alpha'}$ ,  $p_{\alpha} = p_{\alpha'}$ ,  $\mu_{\alpha} = \mu_{\alpha'}$ . Dakle, izolirani sustav s jednom tvari u više faza, nalazi se u termičkoj, mehaničkoj i ravnoteži prijelaza. U slučaju sustava s više komponenti i u više faza dobije se jednadžba za diferencijal entropije  $dS$ , vrlo slična onoj za slučaj samo jedne supstance (jednadžba 36), pa su okolnosti ravnotežnog stanja u biti iste. Moguća je situacija da se neka faza, neke komponente, ponaša na takav način da uvjet za kemijski potencijal te faze, za ravnotežu, ne postoji.<sup>(5)</sup>

## 5.2 Tlak u kapljici tekućine

Neka se kapljica tekućine nalazi okružena parama te tekućine. Kada imamo ravnotežnu situaciju i nema nikakvih polja koja bi djelovala na kapljicu (npr. gravitacijsko polje), kapljica zbog površinske napetosti ima sferan oblik (jer je u tom slučaju površina kapljice minimalna za zadani volumen). Površina kapljice ponaša se kao napeta opna, poput napuhanog balona, pa je tlak u kapljici veći nego tlak para na kapljicu s vanjske strane. Simbolički možemo napisati: unutrašnji tlak = vanjski tlak + tlak napetosti površine. Neka kapljica i pare tekućine čine izolirani sustav. Neka je površina kapljice  $A_k$ , a volumen  $V_k$  te volumen para  $V_p$ . Neka je količina kapljice  $n_k$  a para  $n_p$  i neka je  $\sigma$  napetost površine a polumjer kapljice  $r$ . Kapljicu i pare tekućine ćemo razmatrati kao dva otvorena podsustava jednog sustava. Unutrašnja energija  $U$ , je ekstenzivna veličina pa je  $U = U_k + U_p$  a  $dU = dU_k + dU_p$ . Opet ćemo se pozvati na 1. zakon TD, pa vrijedi relacija:

$$dU_k = T_k dS_k - p_k dV_k + \mu_k dn_k + \delta W' \quad (37)$$

gdje je  $\delta W' = \sigma dA_k$ , a  $dU_p = T_p dS_p - p_p dV_p + \mu_p dn_p$ . Iz toga slijedi relacija:

$$dU = dU_k + dU_p = T_k dS_k - p_k dV_k + \delta W + T_p dS_p - p_p dV_p + \mu_p dn_p \quad (38)$$

Sustav je izoliran, pa je  $dU=0$ .  $dn = dn_k + dn_p = 0 \Rightarrow dn_p = -dn_k$ ,  $dV = dV_k + dV_p = 0 \Rightarrow dV_p = -dV_k$ . Sustav je u ravnoteži, pa  $dS = dS_k + dS_p = 0 \Rightarrow dS_p = -dS_k$ .  $V_k =$

$\frac{4}{3}\pi r^3 \Rightarrow dV_k = 4\pi r^2 dr$ ,  $A_k = 4\pi r^2 \Rightarrow dA_k = 8\pi r dr$ . Dakle  $dU = 0 = T_k dS_k - p_k dV_k - \mu_k dn_k + \sigma dA_k - T_p dS_k + p_p dV_k - \mu_p dn_k$

$$0 = (T_k - T_p)dS_k - (p_k - p_p)dV_k + (\mu_k - \mu_p)dn_k + \sigma dA_k.$$

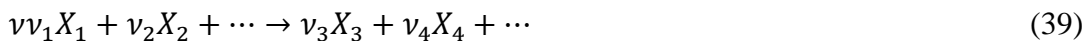
$$0 = (T_k - T_p)dS_k - (p_k - p_p)4\pi r^2 dr + (\mu_k - \mu_p)dn_k + \sigma 8\pi r dr$$

$$0 = (T_k - T_p)dS_k + (\mu_k - \mu_p)dn_k + [2\sigma - (p_k - p_p)r]4\pi r dr$$

Stoga u ravnoteži mora vrijediti:  $T_k = T_p$ ,  $\mu_k = \mu_p$ ,  $2\sigma = (p_k - p_p)r \Rightarrow p_k - p_p = \frac{2\sigma}{r}$ , konačno  $p_k = p_p + \frac{2\sigma}{r}$ . Ta se formula zove Laplace-ova jednačba. Vidimo da je tlak u kapljici ( $p_k$ ) veći u odnosu na tlak para ( $p_p$ ) za tlak zbog napetosti površine ( $p_\sigma = \frac{2\sigma}{r}$ ).<sup>(5)</sup>

### 5.3 Standardna molarna reakcijska entalpija

Entalpiju smo već definirali i utvrdili njezin diferencijal. Kakvo je fizikalno značenje entalpije, to ćemo utvrditi upravo na osnovi 1. zakona TD za zatvoreni sustav.  $dU = \delta Q - \delta W = \delta Q - pdV \Rightarrow \delta Q = dU + pdV = [dp = 0 \Rightarrow Vdp = 0] = dU + pdV + Vdp = dU + d(pV) = d(U + pV) = dH$ , dakle  $dH = \delta Q$ . U ovom slučaju entalpija je toplina koju sustav prima ili predaje. Entalpija ima poseban značaj za razmatranje kemijskih reakcija. Neka se kemijska reakcija odvija u zatvorenom sustavu, uz stalni tlak i temperaturu. Entalpiju možemo izraziti kao funkciju maksimalnog broja nezavisnih varijabli, a izbor tih varijabli nije jednoznačan (kao što smo već napomenuli). Za razmatranje oslobođene ili apsorbirane topline u kemijskoj reakciji, prikladno je entalpiju izraziti kao funkciju temperature  $T$ , tlaka  $p$  i količine tvari reaktanata i produkata.  $H = H(T, p, n_1, n_2, \dots)$ . Simbolički kemijski reakciju možemo napisati:



gdje je  $\nu_i$ -i-ti stehiometrijski koeficijent,  $X_i$  i-ti reaktant ili produkt.

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p, \{n_i\}} \cdot dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T, \{n_i\}} \cdot dp + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T, p, \{n_{j \neq i}\}} \cdot dn_i \quad (40)$$

gdje je  $n_i = n_{i_0} + \nu_i \xi$ , a  $\xi$  – *doseg reakcije* [mol]  $dn_i = \nu_i d\xi$ .  $\nu_i$  je pozitivan za produkte, a negativan za reaktante. Ako se kemijska reakcija odvija uz stalan tlak i stalnu temperaturu, onda je  $dT = 0$  i  $dp = 0$ , pa vrijede relacije:

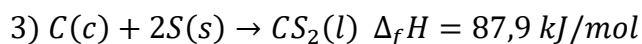
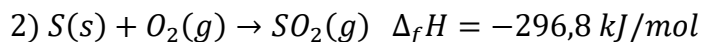
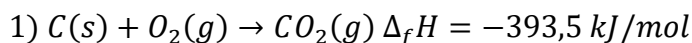
$$dH = \sum_i \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,p,\{n_{j \neq i}\}} \cdot \nu_i d\xi \quad (41)$$

$$\nu_i d\xi = d\xi \cdot \sum_i \nu_i \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,p,\{n_{j \neq i}\}} \quad (42)$$

$$\frac{dH}{d\xi} = \sum_i \nu_i \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,p,\{n_{j \neq i}\}} = \Delta_r H \quad (43)$$

$\Delta_r H$  je molarna reakcijska entalpija izražena u J/mol, a  $\Delta_r H^\circ$  je standardna molarna reakcijska entalpija, koja se odnosi na tlak  $p = 101\,325$  Pa i obično na referentnu temperaturu  $T = 298,15$  K. Molarna reakcijska entalpija je količina topline koja se oslobodi ili apsorbira po molu reaktanta. Reakcija u kojoj se oslobađa toplina zove se egzotermna, a u kojoj se apsorbira toplina zove se endotermna reakcija.  $\Delta H$  je „sila“ koja tjera sustav prema stabilnosti. Ako je  $\Delta H < 0$ , onda su produkti stabilniji od reaktanata, pa se u reakciji oslobađa toplina.  $\Delta H > 0$  znači da su reaktanti stabilniji od produkata, pa treba dovesti toplinu da reaktanti prijeđu u produkte. Reakcija u kojoj nastaje određen tvar zove se reakcija stvaranja.  $\Delta_f H^\circ$  je standardna molarna entalpija nastajanja tvari, tj. standardna molarna reakcijska entalpija u kojoj nastaje tvar u svom standardnom obliku. Mjerenjima su utvrđene standardne molarne entalpije nastajanja jednostavnih i osnovnih spojeva i nalaze se u tablicama. Na osnovi tih podataka i na osnovi Hessovog zakona mogu se naći molarne entalpije ogromnog broja kemijskih reakcija bez mjerenja. Hessov zakon temelji se na činjenici da je entalpija funkcija stanja i da ne ovisi o načinu na koji se došlo iz početnog stanja u konačno. Hessov zakon glasi: količina topline oslobođena ili apsorbirana u procesu u kojem su iz reaktanata nastali neki produkti ne ovisi o tome jesu li ti produkti nastali direktno jednom reakcijom iz odgovarajućih reaktanata ili bilo kojim nizom reakcija kojih su krajnji rezultat ti produkti. U skladu sa Hessovim zakonom jednadžbe reakcije se mogu obrnuti, pri čemu se mijenja predznak  $\Delta H$ . Jednadžbe reakcije se mogu pomnožiti s konstantom pa se vrijednost  $\Delta H$  onda isto množi s tom konstantom. Jednadžbe kemijskih reakcija se mogu zbrajati pa se onda i reakcijske entalpije zbrajaju. Postoje neke specifičnosti u određivanju i definiranju nekih standardnih molarnih entalpija nastajanja, ali one se mogu očitati iz tablica koje su usklađene s tim određenjima i definicijama.<sup>(5)</sup>

Primjer: zadana je reakcija  $CS_2(l) + 3O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2SO_2(g)$ , pitanje je kolika se toplini oslobodi ili utroši u toj reakciji. Poznato je:



Sve se reakcije odnose na istu temperaturu ( $T = 298,15 \text{ K}$ ). Rješenje: moramo složiti nekoliko reakcija čiji će rezultat biti produkti zadane reakcije koji su nastali od zadanih reaktanata. Reakcija 1) daje „jedan“  $CO_2$ . Kada se reakcija 2) pomnoži s koeficijentom 2 ona daje  $2SO_2$ . Kada zbrojimo prvu reakciju i drugu reakciju pomnoženu s dva na strani produkata imamo upravo tražene produkte, ali na strani reaktanata imamo viška „1“ C i „2“ S. U reakciji 3) na strani reaktanata imamo upravo „1“ C i „2“ S. Ako promatramo inverznu reakciju, tako da su na strani produkata „1“ C i „2“ S, tada moramo promijeniti predznak entalpije za taj slučaj. Pribrojimo ovu obrnutu reakciju prethodno dobivenoj reakciji. Sada imamo na obje strane „1“ C i „2“ S koje možemo „pokratiti“. Ukupni rezultat te tri reakcije je upravo naša zadana reakcija. Iz navedenog slijedi da se reakcijska entalpija može izračunati prema relaciji:

$$\begin{aligned} \Delta_r H &= \Delta_f H(1) + 2\Delta_f H(2) + (-\Delta_f H(3)) \\ &= (-393,5 + 2 \cdot (-296,8) - 87,9) \text{ kJmol}^{-1} = -1075 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Budući je  $\Delta_r H < 0$ , u toj se reakciji oslobađa toplina.<sup>(10)</sup> Entalpija je koncept koji služi za razmatranje raznih kemijskih procesa: reakcija, očvršćivanja, kondenzacija, isparavanje, sublimacija, otapanja, razrjeđivanja, izgaranja itd. Postoje neke vrlo komplicirane kemijske reakcije koje je gotovo nemoguće eksperimentalno razmatrati, ali je zato moguće, na temelju teorije i koncepta entalpije, utvrditi relevantne činjenice kao što je toplina reakcije.

## 5.4 Gibbs-ova slobodna energija

Termodinamički potencijal koji se zove Gibbsova slobodna energija je definiran je relacijom:

$$G = U + pV - TS \quad (44)$$

Jedna od posljedica 1. zakona TD je izraz za unutrašnju energiju,  $U = TS - pV + \sum_i \mu_i n_i$ , pa je dakle  $G = \sum_i \mu_i n_i$ . Gibbsova slobodna energija je veličina koja opisuje sposobnost sustava da vrši ne mehanički rad ( $\delta W' \neq pdV$ ).

Uvažavajući 1.zakon TD diferencijal Gibbs-ove slobodne energije će biti

$$\begin{aligned} dG &= dU + pdV + dpV - dTS - TdS \\ &= TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i + pdV + dpV - dTS - TdS \\ &= -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned}$$

U primjeru s entalpijom dobili smo da je  $dn_i = \nu_i d\xi$ , pa je  $\sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi = (\sum_i \nu_i \cdot \mu_i) \cdot d\xi = \Delta_r G \cdot d\xi$ , pa diferencijal Gibbsove slobodne energije možemo napisati:  $dG = -SdT + Vdp + \Delta_r G \cdot d\xi$ ,  $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \mu_i$ . U slučaju kemijske reakcije uz stalne tlak i temperaturu,  $dp = 0$  i  $dT = 0$ , onda  $dG = \Delta_r G \cdot d\xi$ .

$\Delta_r G$  je molarna Gibbsova energija reakcije.  $\Delta_r G^\circ = (\Delta_r G)_{p^\circ, T^\circ}$  je standardna molarna Gibbsova energija reakcije.  $\Delta_f G^\circ(i)$  je standardna molarna Gibbsova energija nastajanja i-tog reaktanta ili produkta.  $\Delta_f G^\circ(i)$  se nalazi u tablicama.  $\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f G^\circ(i)$ . Veza između Gibbsove energije i entalpije je  $G = H - TS$ , pa je  $(\Delta_r G)_T = (\Delta_r H)_T - (T\Delta_r S)_T$  odnosno  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ .  $\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S^\circ(i)$ .  $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(i)$ .  $\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f G^\circ(i)$ . Postoji čitav spektar eksperimentalnih tehnika kojima se mogu utvrditi  $S^\circ(i), \Delta_f H^\circ(i), \Delta_f G^\circ(i)$  i koji su dostupni u tablicama.<sup>(5)</sup> Također vrijedi  $\Delta_f G^\circ = -RT \ln K$ ; gdje je  $K$  termodinamička konstanta ravnoteže, te  $\Delta_f H^\circ = -R \frac{d \ln K}{d(\frac{1}{T})}$ , gdje je  $K$  konstanta reakcije. Za standardnu molarnu Gibbsovu energiju,  $\Delta_r G^\circ$ , vrijedi jednako pravilo kao za standardnu molarnu entalpiju reakcije ( $\Delta_r H^\circ$ ) prema Hessovom zakonu. 2.zakon TD,  $dS \geq \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \delta Q \leq TdS$ , daje uvjet za diferencijal unutrašnje energije, odnosno diferencijal Gibbsove energije.

$$dU = \delta Q - \delta W + \delta W' \leq TdS - pdV + \delta W' \quad (45)$$

gdje je  $W'$  nemehanički rad, ( $\delta W' = \sum_i \mu_i dn_i$ ). Iz gornje jednadžber slijedi:

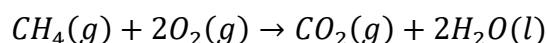
$$dG = dU + pdV - Vdp - TdS - SdT \leq TdS - pdV + \delta W' + pdV + Vdp - SdT - TdS$$

$$dG \leq -SdT + Vdp + \delta W'$$

Ako su npr. laboratorijski uvjeti  $dT = 0$  i  $dp = 0$ , onda je  $dG \leq \delta W'$ . Jednakost vrijedi za reverzibilne procese, a nejednakost za ireverzibilne. Ako postoji reverzibilan, neekspanzijski rad,  $\delta W' \neq 0$ , onda je promjena Gibbsove energije jednaka neekspanzijskom radu  $dG = \delta W' \Rightarrow \Delta G = W'$ . Ako postoji ireverzibilni proces sa jedino ekspanzijskim radom ( $\delta W' = 0$ ), onda je  $dG < 0$  i Gibbs-ova energija se kontinuirano smanjuje dok se ne postigne ravnotežno stanje kada Gibbsova energija poprima minimalnu vrijednost, pa je  $dG = 0$ . Dakle možemo zaključiti, kada se u zatvorenom sustavu odvija spontani (ireverzibilni) proces, Gibbsova se energija smanjuje pa je diferencijal  $dG$  negativan ( $dG < 0$ ). Ako  $dp = 0$  i  $dT = 0$ , onda  $dG = \Delta_r G^\circ \cdot d\xi$ ,  $dG < 0 \Rightarrow \Delta_r G^\circ \cdot d\xi < 0 \Rightarrow \Delta_r G^\circ > 0$  i  $d\xi < 0$  ili  $\Delta_r G^\circ < 0$  i  $d\xi > 0$ . Dakle, kada se napiše jednadžba reakcije i utvrdi  $\Delta_r G^\circ$ , onda ako je  $\Delta_r G^\circ < 0$  bit će  $d\xi > 0$  i reakcija će se spontano odvijati onako kako je napisana. Ako je  $\Delta_r G^\circ > 0$ , reakcija nije moguća na način kako je napisana, nego u obrnutom smjeru. Ako  $\Delta_r G^\circ = 0$ , reakcija je u ravnoteži i taj uvjet za ravnotežu vrijedi bez obzira što se događa s tlakom i temperaturom. Za  $\Delta_r G^\circ$  se kaže da je mjera „sile“ koja okreće („tjera“) sustav u ravnotežno stanje.

Primjer utvrđivanja standardne molarne Gibbsove energije za dvije reakcije

### 1. Izgaranje metana



$$\text{CH}_4(g) \quad \Delta_f G^\circ = -50,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{O}_2(g) \quad \Delta_f G^\circ = 0 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{CO}_2(g) \quad \Delta_f G^\circ = -394,35 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{H}_2\text{O}(l) \quad \Delta_f G^\circ = -237,14 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r G^\circ = (\Delta_f G^\circ)_{\text{produkti}} - (\Delta_f G^\circ)_{\text{reaktanti}}$$

$$\Delta_r G^\circ = -394,35 \text{ kJ/mol} - 2 \cdot 237,14 \text{ kJ/mol} - (-50,8 \text{ kJ/mol} - 2 \cdot 0 \text{ kJ/mol})$$

$$= -817,8 \text{ kJ/mol} < 0$$

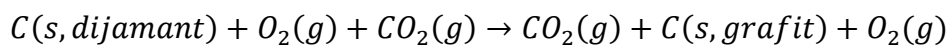
Reakcija izgaranja metana je spontana.

2. Dijamanti su vječni???

Postoji li reakcija  $C_{(s,dijamant)} \rightarrow C_{(s,grafit)}$ ? Primijenit ćemo „Hesseov zakon“ za molarnu Gibbsovu energiju navedene reakcije.



Zbrojit ćemo 1. i 3. jednadžbu reakcije, dakle:



pa „kratimo“  $CO_2$  i  $O_2$  s obje strane i dobijemo reakciju:  $C(s, dijamant) \rightarrow C(s, grafit)$ . Izračunajmo molarnu Gibbsovu energiju reakcije te reakcije.

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r G^\circ(1) + \Delta_r G^\circ(3) = -397 \text{ kJ/mol} + 394 \text{ kJ/mol} = -3 \text{ kJ/mol} < 0.$$

Izračunata molarna reakcijska Gibbsova energija za prijelaz dijamanta u grafit je manja od nule, što pokazuje da se radi o spontanoj reakciji. Iz toga slijedi da će dijamant spontano prelaziti u grafit. Ali da utješimo one koji imaju dijamante, iznos, odnosno predznak molarne Gibbsove energije reakcije ukazuje samo na to je li reakcija spontana ili nije, ali nam ne daje informacije o brzini reakcije. Dakle dijamanti su vječni za jedan ljudski zemaljski život.<sup>(11,12)</sup>

Općenito, hoće li reakcija biti spontana ili ne, ovisi i o temperaturi i o tlaku.

## 5.5 Adijabatska ekspanzija fluida

Za ilustraciju značenja i značaja 1. zakona TD riješit ćemo dva fizikalna problema.

Prvi problem: zadan je stacionarni sustav kojeg čini 2 kg fluida, za gustoću unutrašnje energije vrijedi jednadžba:  $u = 1,96 + 0,716t$ , a za umnožak tlaka i specifičnog volumena:  $pv = 0,287(\theta + 273)$ ; gdje je  $u$  specifična unutrašnja energija izražena u kJ/kg,  $\theta$  temperatura izražena u °C,  $p$  je tlak izražen u MPa,  $v$  je specifični volumen izražen u m<sup>3</sup>/kg,



$v = \frac{V}{m}$ . Sustav adijabatski ekspandira prema zakonu  $pv^{1.2} = konst$ . Na početku procesa tlak je 1 MPa, temperatura 200 °C, a na kraju procesa tlak je 0,1 MPa. Treba utvrditi obavljeni rad i promjenu unutrašnje energije, te ustanoviti je li proces kvazistatičan.

Rješenje:

$$m = 2 \text{ kg}$$

1. zakon TD:  $dU = \delta Q - \delta W$ , proces je adijabatski i vrijedi:  $\delta Q = 0$ , pa je  $dU = -\delta W$  odnosno  $\delta W = -dU$

$$W = \int dW = -\Delta U = -\int dU \quad dU = \frac{\partial U}{\partial T} \cdot dT = C_V \cdot dT \quad \frac{\theta}{^\circ\text{C}} = \frac{T}{\text{K}} - 273,15$$

$$U = m \cdot u = m(196 + 0,716t)$$

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial [m(196 + 0,716t)]}{\partial T} = 0,716 \cdot m \cdot \frac{\partial t}{\partial T}$$

$$= 0,716m \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

$$W = -\int dU = -\int \frac{\partial U}{\partial T} \cdot dT = -\int_{T_1}^{T_2} C_V dT = -C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = -C_V(T_2 - T_1)$$

$T_2 = ?$  -za politropni proces:  $pv^n = konst$

$$\frac{T_1}{\text{K}} = \frac{\theta_1}{^\circ\text{C}} + 273,15 = 200 + 273,15 = 473,15 \quad T_1 = 473,15\text{K} \quad n = 1,2 \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} = 473,15\text{K} \cdot \left(\frac{0,1}{1}\right)^{\frac{0,2}{1,2}} = 322,4\text{K}$$

$$T_2 - T_1 = (322,4 - 473,2)\text{K} = -150,8\text{K}$$

$$W = -C_V(T_2 - T_1) = -0,716 \cdot m \cdot (T_2 - T_1)$$

$$W = 0,716 \cdot 2 \cdot (-150,8\text{K})$$

$$= 216 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q - W = 0 - 216 \text{ kJ} = -216 \text{ kJ}$$

Unutrašnja energija sustava se smanjila za 216 kJ, budući da je sustav obavio adijabatski rad.

Da je proces kvazistatičan (reverzibilan), rad bi bio:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = [\text{za politropni proces}] = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{n - 1}$$

$$= [\text{za idealni plin vrijedi } pV = mR_s T] = \frac{mR_s(T_2 - T_1)}{1 - n}$$

$$R_s = c_p - c_v, \quad c_p = \frac{\partial h}{\partial T} = \frac{\partial(u+pv)}{\partial T} = 1,005 \text{ kJ/kgK}$$

$$R_s = (1,005 - 0,716) \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}} = 0,289 \text{ kJ/kgK}$$

$$W = \frac{mR_s(T_2 - T_1)}{1 - n} = \frac{2 \cdot 0,289 \cdot (-150,8)}{-0,2} = 433,5 \text{ kJ} \text{ ,dakle proces nije kvazistatičan.}^{(13)}$$

## 5.6 Kvizistatička ekspanzija plina

Drugi problem: plin mase 1,5 kg kvazistatički ekspanzira prema relaciji  $p = a + bV$ , gdje su  $a, b$ -konstante. Početni tlak je 1000 kPa, a konačni tlak 200 kPa. Početni volumen je  $0,20 \text{ m}^3$ , a konačni je  $1,20 \text{ m}^3$ . Specifična unutrašnja energija plina je dana izrazom  $u = 1,5pv - 85 \text{ kJ/kg}$ , gdje je  $p$  tlak izražen u kPa, a  $v$  specifični volumen izražen u  $\text{kg} / \text{m}^3$ . Treba izračunati ukupnu toplinu koju je plin izmijenio s okolinom i maksimalnu unutrašnju energiju koju će plin postići za vrijeme ekspanzije.<sup>(13)</sup>

Rješenje:

$$p = a + bV$$

$$1000 = a + b \cdot 0,2 / \cdot 6$$

$$200 = a + b \cdot 1,2$$

---

$$6000 = 6a + 1,2b$$

$$200 = a + 1,2b$$

---

$$5800 = 5a \Rightarrow a = 1160 \qquad b = -800$$

$$p = 1160 - 800V$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{0,2}^{1,2} (1160 - 800V) dV$$

$$= 1160(1,2 - 0,2) - 800 \cdot \frac{1,2^2 - 0,2^2}{2}$$

$$= 1160 - 800 \cdot \frac{1,4}{2} = 1160 - 560$$

$$= 600 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = m \cdot \Delta u = m(u_2 - u_1)$$

$$= m(1,5p_2 \cdot \frac{V_2}{m} - 85 \text{ kJ/kg} - 1,5p_1 \cdot \frac{V_1}{m} + 85 \text{ kJ/kg})$$

$$= 1,5p_2V_2 - 1,5p_1V_1 = 1,5(200 \cdot 1,2 - 1000 \cdot 0,2) = 60kJ$$

$$\Delta U = Q - W \Rightarrow Q = \Delta U + W$$

$$= (60 + 600)kJ = 660kJ$$

$$U = m \cdot u = m(1,5pv - 85kJ/kg) = m \left[ 1,5(1160 - 800V) \cdot \frac{V}{m} - 85kJ/kg \right]$$

$$= 1,5(1160V - 800V^2) - m \cdot 85kJ/kg$$

$$\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{\partial [1,5(1160V - 800V^2) - m \cdot 85kJ/kg]}{\partial V}$$

$$= 1,5 \cdot 1160 - 1,5 \cdot 800 \cdot 2V = 0 \Rightarrow 800 \cdot 2V = 1160$$

$$V_m = \frac{1160}{1600} = 0,725m^3$$

$$U_{max} = 1,5(1160 \cdot V_m - 800 \cdot V_m^2) - m \cdot 85kJ/kg$$

$$= [1,5(1160 \cdot 0,725 - 800 \cdot 0,725^2) - 1,5 \cdot 85]kJ$$

$$= 503,25kJ$$

## 6. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada je opisati porijeklo i smisao 1. zakona termodinamike, s posebnim osvrtom na značaj 1. zakona TD za kemiju. Budući da je 1. zakon TD, kako mu samo ime kaže, jedan od ključnih zakona termodinamike, na početku smo se osvrnuli na temeljne fizikalne teorije od kojih je jedna i klasična termodinamika. Kako je očigledno da 1. zakon TD izriče neku zakonitost povezanu s energijom sustava razmotrili smo porijeklo i razvoj koncepta energije i paralelno s tim otkriće i razvoj formulacije temeljnog prirodnog zakona: zakona očuvanja energije. Osvrnuli smo se na koncepte unutrašnje energije, topline i rada. Konstatirali smo da je 1. zakon TD neposredna posljedica zakona očuvanja energije. Istaknuli smo činjenicu da je termodinamika fenomenološka teorija, odnosno da je izgrađena na temelju motrenja i mjerenja makroskopskih fenomena i zakonitosti. Potom smo naveli kako su kinetička teorija i statistička mehanika karakter tih makroskopskih fenomena objasnile mikroskopskom strukturom tvari, odnosno gibanjem i međudjelovanjem čestica i njihovim statističkim ponašanjem. Termodinamika je teorija koja se bavi sustavima koji su građeni od mnoštva čestica. S izuzetkom dijela kvantne kemije koja proučava strukturu atoma i molekula, sva ostala kemija mahom se bavi i proučava sustave koji su izgrađeni od mnoštva čestica. Upravo zato je kemijska termodinamika jedna grana kemije. Posebno smo razmotrili i istaknuli važne termodinamičke koncepte tzv. termodinamičke potencijale, koji imaju veliki značaj u proučavanju kemijskih procesa, odnosno reakcija. Na temelju konceptata i zakona termodinamike moguće je utvrditi je li neka kemijska reakcija moguća i uz koje uvjete, je li spontana, moguće je utvrđivati energetske bilance reakcije, da li se u reakciji energija oslobađa ili apsorbira, moguće je utvrđivati uvjete ravnoteže itd. Na kraju smo naša razmatranja i zapažanja ilustrirali s nekoliko primjera koji pokazuju značaj 1. zakona termodinamike u kemiji i općenito.

## 7. LITERATURA

- [1] D. Grdenić, Povijest kemije, Školska knjiga, Zagreb, 2001.
- [2] N. L. Glinka, General Chemistry, Vol 1, Mir Publishers, English translation, Moskva, 1981.
- [3] P.W. Atkins, Physical Chemistry, 5th ed., Oxford etc., Oxford University Press, 2009.
- [4] [http://eskola.hfd.hr/clanci/Cudesni\\_svijet\\_kvantne\\_mehanike\\_G\\_Bozic.pdf](http://eskola.hfd.hr/clanci/Cudesni_svijet_kvantne_mehanike_G_Bozic.pdf), 20.9.2017.
- [5] <http://www2.chem.umd.edu/thermobook/v7-print.pdf>, 23.5.2017.
- [6] <http://www.phy.pmf.unizg.hr/dodip/notes/statisticka/statisticka.pdf>, 23.5.2017.
- [7] <http://www.mathos.unios.hr/~mdjumic/uploads/diplomski/BOG20.pdf>, 23.5.2017.
- [8] <https://www.britannica.com/science/physical-science>, 20.9.2017.
- [9] K. J. Laidler, The World of Physical Chemistry, Oxford University Press, 1995.
- [10] <http://www.chemteam.info/Thermochem/HessLawIntro1a.html>, 23.5.2017.
- [11] <https://courses.washington.edu/bhrchem/c152/Lec08.pdf>, 23.5.2017.
- [12] <http://sciencequestionswithsurprisinganswers.org/2013/12/17/why-do-diamonds-last-forever/>, 23.5.2017.
- [13] <https://www.slideshare.net/chandukolli9231/solution-manual-to-basic-and-engineering-thermodynamics-by-p-k-nag-4th-edition>, 23.5.2017.