

Sveučilište J.J.Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Marko Andrašić

## **ENTALPIJA**

Završni rad

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

Osijek, 2019.

## SAŽETAK

U ovom završnom radu opisana je entalpija. Entalpija je važna termodinamička funkcija koja je jednaka toplinskoj energiji koja je prinešena sustavu. U sustavima koji slobodno mijenjaju svoj volumen, promjena unutarnje energije nije jednaka energiji koja se prinese sustavu kao toplina jer se dio toplinske energije troši na ekspanzijski rad. Entalpija je funkcija stanja jer je definirana promjenom unutarnje energije, tlakom i volumenom koje su također funkcije stanja. Promjena entalpije je mjerljiva veličina koja se može odrediti eksperimentalno ili računski. Eksperimentalno se određuje kalorimetrijom, a ako eksperimentalno nije moguće odrediti entalpiju koristi se Hessov zakon. Pojam toplinski kapacitet pomaže pri povezivanju promjene entalpije sa temperaturom.

**Ključne riječi:** entalpija, unutarnja energija, standardni tlak, Hessov zakon, toplinski kapacitet

## ABSTRACT

This final paper describes the enthalpy. Enthalpy is an important thermodynamic function that is equal to the thermal energy supplied to the system. In systems which freely change their volume, the change in internal energy is not equal to the energy supplied to the system as heat since one part of that energy is used for expansion work. The enthalpy is a state function because it is defined with change in internal energy, pressure and volume, which are also state functions. Change of enthalpy is a measurable quantity that can be determined experimentally or computationally. It is determined experimentally by using calorimetry, and if it is not experimentally possible to determine the enthalpy, Hess law is used. The term heat capacity is used to associate enthalpy change with temperature.

**Keywords:** entalphy, internal energy, standard pressure, Hess law, heat capacity

## Sadržaj

1	UVOD.....	1
2	DEFINICIJA ENTALPIJE.....	2
3	VRSTE ENTALPIJA.....	3
3.1.	STANDARDNA REAKCIJSKA ENTALPIJA.....	3
3.2.	STANDARDNA ENTALPIJA STVARANJA.....	4
3.3.	IZRAČUNAVANJE STANDARDNE ENTALPIJE REAKCIJE.....	7
3.3.1.	HESSOV ZAKON.....	8
3.3.2.	KIRCHHOFFOV ZAKON.....	10
3.4.	ENTALPIJA KEMIJSKIH VEZA.....	11
3.5.	ENTALPIJA NEUTRALIZACIJE.....	12

3.6. ENTALPIJA OTAPANJA I RAZRJEĐIVANJA.....	13
3.7. ENTALPIJA FAZNOG PRIJELAZA.....	14
3.8. ENTALPIJA IZGARANJA.....	14
4 MJERENJE PROMJENE ENTALPIJE.....	16
5 ODNOS TEMPERATURE I ENTALPIJE.....	17
6 ZAKLJUČAK.....	21
7 LITERATURA.....	22

# 1 UVOD

Procesi koji se odvijaju u otvorenim sustavima, mijenjaju svoj volumen, stoga je poželjno kvantitativno odrediti prijenos energije pri zagrijavanju uz konstantni tlak. U tim procesima promjena unutarnje energije nije jednaka toplini prinesenoj sustavu jer se dio te energije vraća u okolinu, to jest troši se kao ekspanzijski rad.

Energija prinesena kao toplina pri konstantnom tlaku jednaka je promjeni entalpije,  $\Delta H$ . Entalpija je važna termodinamička funkcija. Naziva se funkcijom stanja jer ne ovisi o putu reakcije, već o stanju, tlaku i temperaturi.

Različite vrste reakcija zahtijevaju različite oblike entalpije. Tako se razlikuju standardna reakcijska entalpija, entalpija stvaranja, entalpija izgaranja, entalpija neutralizacije, entalpija razrjeđivanja i otapanja i entalpija kemijske veze.

Promjena entalpije može se odrediti eksperimentalno ili izračunavanjem iz standardnih entalpija stvaranja spojeva u reakciji. Eksperimentalno određivanje promjene entalpije određuje se metodom kalorimetrije. Hessovim zakonom izračunavaju se toplinski učinci u reakcijama koje nije moguće odrediti eksperimentalno.

Promjena entalpije proporcionalna je promjeni unutarnje energije, što bi značilo kako promjena entalpija raste ukoliko raste temperatura i obrnuto. Tangenta na krivulju promjene entalpije u ovisnosti o temperaturi daje toplinski kapacitet  $C$  koji pomaže povezati temperaturu i entalpiju.

## 2 DEFINICIJA ENTALPIJE

Entalpija,  $H$ , je termodinamička funkcija koja je definirana izrazom:

(2.1)

gdje je:

$p$  - tlak,

$V$  - volumen, te

$U$  - unutarnja energija.

Pošto je definirana funkcijama stanja, volumenom, tlakom i unutarnjom energijom, entalpija je također funkcija stanja. Umnožak tlaka i volumena jednak je razlici entalpije i unutarnje energije. Entalpija se ne može izmjeriti kao veličina, ali se može izmjeriti njena promjena.

Promjena entalpije ( $\Delta H$ ) javlja se zbog promjene unutarnje energije i produkta  $pV$ :

(2.2)

gdje je:

(2.3)

Zadnja vrijednost u relaciji 2.3 je produkt dvije infinitezimalno male veličine ( $dpdV$ ) pa se taj produkt može zanemariti. Sređivanjem jednadžbe 2.3 (suma  $U + pV$  sa desne strane jednakosti se zamijeni sa  $H$  prema relaciji 2.1), dobije se sljedeći izraz:

(2.4)

Iz toga slijedi:

(2.5)

Ako se  $dU$  definira relacijom i uvrsti u jednadžbu 2.5, dobije se relacija:

(2.6)

Ako se sistem nalazi u mehaničkoj ravnoteži s okolinom, pri tlaku  $p$  obavlja samo ekspanzivni rad ( $w$ ), pa se može zapisati  $dw = -pdV$  te se dobije:

(2.7)

Sada se postavi uvjet da je tlak konstantan,  $p=0$  te je i  $dp = 0$ , pa vrijedi:

(2.8)

Dobivena jednačba 2.8 govori da se pri konstantnom tlaku koji djeluje na sistem obavlja ekspanzivni rad, a promjena entalpije je jednaka energiji prenesenoj kao toplina u uvjetima konstantnog tlaka ( $\Delta_r H^\circ$ ).

### 3 VRSTE ENTALPIJA

#### 3.1. STANDARDNA REAKCIJSKA ENTALPIJA

Standardna reakcijska entalpija,  $\Delta_r H^\circ$ , naziv je za oslobođenu ili utrošenu količinu topline u nekoj reakciji koja se odvija pri tlaku od 100 kPa. Njena mjerna jedinica je  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

Izraz „standardna“ u nazivu entalpije ukazuje na činjenicu da je entalpija mjerena pri tlaku od 100 kPa, koji je dogovorno nazvan standardnim tlakom.

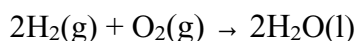
Standardna entalpija razlikuje se od entalpije mjerene pri nekom drugom tlaku na način da se doda oznaka kružića na gornju desnu stranu slova  $H^\circ$ .

#### Primjer računa:

Brojčana vrijednost reakcijske standardne entalpije  $\Delta_r H^\circ$  odnosi se na množine tvari navedene u napisanim jednačbama kemijskih reakcija.

Ako u reakciji dva mola vodika ( $\text{H}_2$ ) s jednim molom kisika ( $\text{O}_2$ ) nastanu dva mola vode ( $\text{H}_2\text{O}$ ), oslobođena toplina iznosi 571,6 kJ.

Reakcija je egzotermna,  $\Delta_r H^\circ < 0$ .



$$\Delta_r H^\circ = -571,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Jednačbu kemijske reakcije u kojoj su navedena agregacijska stanja reaktanata i produkata kao i reakcijska entalpija nazivamo termokemijskom jednačbom.

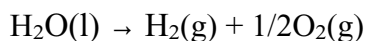
Za reakciju u suprotnom smjeru (disocijacija vode na vodik i kisik) brojčana vrijednost reakcijske entalpije ( $\Delta_r H^\circ$ ) se ne mijenja.

Mijenja se samo predznak reakcijske entalpije jer je reakcija endotermna,  $\Delta_r H^\circ > 0$ .



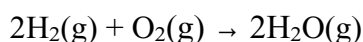
$$\Delta_r H^\circ = 571,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ako koeficijente u termokemijskoj jednadžbi podijelimo sa 2, tada sa istom vrijednosti dijelimo i reakcijsku entalpiju.



$$\Delta_r H^\circ = 285,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Na vrijednost standardne reakcijske entalpije osim broja jedinki reaktanata i produkata utječu i agregacijska stanja tvari u reakciji. Primjerice, ako u reakciji sudjeluju dva mola vodika ( $\text{H}_2$ ) s jednim molom kisika ( $\text{O}_2$ ) nastanu dva mola vodene pare, oslobođena toplina ( $\Delta_r H^\circ$ ) je 483,6 kJ.



$$\Delta_r H^\circ = -483,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ako u reakciji dva mola vodika ( $\text{H}_2$ ) s jednim molom kisika ( $\text{O}_2$ ) nastanu dva mola vode ( $\text{H}_2\text{O}$ ), oslobodi se toplina od 571,6 kJ.

Količina topline koja se oslobodila u reakciji čiji je produkt vodena para manja je za količinu topline koja se utrošila na isparavanje 2 mola vode ( $\text{H}_2\text{O}$ ) u vodenu paru [1].

### 3.2. STANDARDNA ENTALPIJA STVARANJA

Standardna entalpija stvaranja (nastajanja) u pravilu je količina topline koja se troši ili oslobađa kada nastane jedan mol spoja koji je nastao iz kemijskih elemenata pri tlaku od 100 kPa, podrazumijevajući naravno da su ti kemijski elementi u svom standardnom stanju.

Standardna entalpija stvaranja nosi oznaku  $\Delta_f H^\circ$  (indeks f preuzet je iz engleskog jezika, od riječi „formation“ što u prijevodu znači stvaranje), dok je njena mjerna jedinica  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

Vrijednost standardne entalpije stvaranja kemijskih elemenata, pod uvjetom da su u standardnom stanju, dogovorno iznosi 0. Standardno stanje tvari predstavlja najstabilniji oblik čiste tvari pri tlaku od 100 kPa.

Primjerice, grafit i dijamant su alotropske modifikacije ugljika (C).

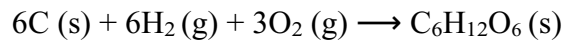
Grafit kao stabilnija modifikacija ima standardnu entalpiju  $0 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Dijamant ima standardnu entalpiju  $1,895 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Standardna entalpija stvaranja ( $\Delta_f H^\circ$ ) odnosi se na nastajanje 1 mola spoja iz kemijskih elemenata u njihovim standardnim stanjima pri tlaku ( $p$ ) od 100 kPa.



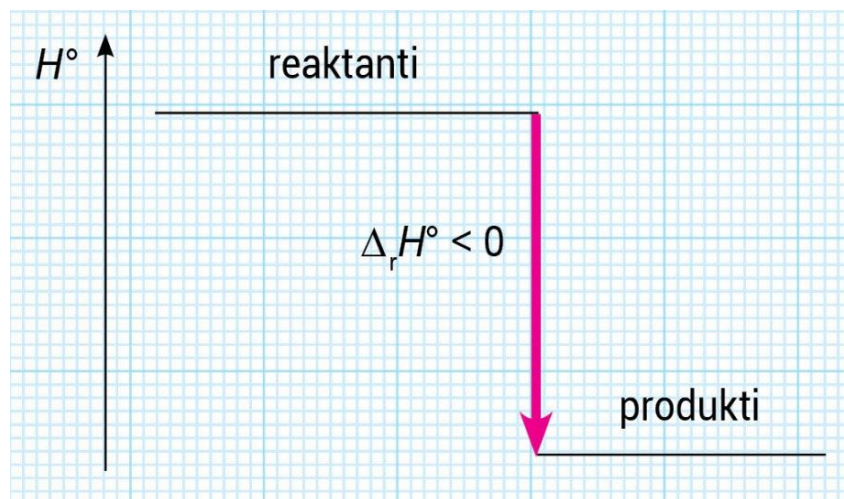
Na primjeru kemijske jednadžbe nastajanja 1 mola glukoze iz elemenata:



$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) = -1268 \text{ kJ mol}^{-1}$$

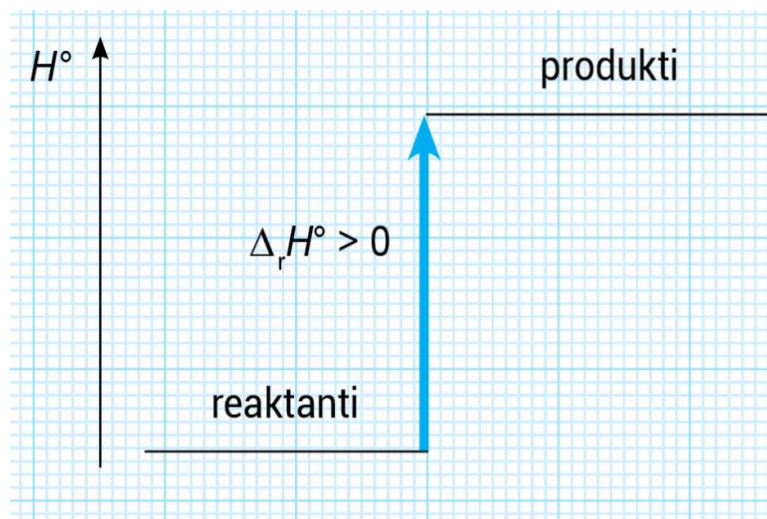
zaključujemo da je standardna entalpija stvaranja glukoze  $\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) = -1268 \text{ kJ mol}^{-1}$  [1].

Entalpijski dijagram pomaže nam prikazati energetske promjene koje su se dogodile tijekom kemijske reakcije.



Slika 1. Entalpijski dijagram egzotermne reakcije [1].

U egzotermnim reakcijama dolazi do oslobađanja topline (Slika 1), stoga je standardna entalpija produkata ( $H_p^\circ$ ) manja od standardne entalpije reaktanata ( $H_r^\circ$ ):  $H_p^\circ < H_r^\circ$ , dok je u endotermnim reakcijama (Slika 2) obrnuta situacija, toplina se ne oslobađa već se troši. U tom je slučaju standardna entalpija produkata veća od standardne entalpije reaktanata:  $H_p^\circ > H_r^\circ$ .



Slika 2. Entalpijski dijagram endotermne reakcije[1].

Entalpiju stvaranja moguće je odrediti kalorimetrijski samo za ograničeni broj spojeva. Mjerenjem temperature sagorijevanja dobivene su mnoge vrijednosti entalpije stvaranja.

Tablica 1. Standardne molarne entalpije stvaranja nekih tvari pri temperaturi od 298,15 K [2].

Tvar	Stanje	$\Delta_f H^\circ / \text{kJmol}^{-1}$	Tvar	Stanje	$\Delta_f H^\circ / \text{kJmol}^{-1}$
H <sub>2</sub> O	l	-285,8	HNO <sub>3</sub>	l	-173,0
H <sub>2</sub> O	g	-241,8	HCl	aq	-167,2
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	l	-187,8	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	aq	-909,3
NH <sub>3</sub>	g	-46,1	CH <sub>4</sub>	g	-74,8
HF	g	-271,1	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	g	226,8
HCl	g	-92,3	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	g	52,3
CO	g	-110,5	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	g	-84,6
CO <sub>2</sub>	g	-393,5	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	l	49,0
NO <sub>2</sub>	g	33,2	CH <sub>3</sub> OH	l	-239,0
NaCl	s	-411,0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	l	-277,0
KCl	s	-435,9	CH <sub>3</sub> COOH	l	-484,2
NaOH	s	-426,7	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	s	-1274,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	s	-1675,7	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	s	-2222,0

### 3.3. IZRAČUNAVANJE STANDARDNE ENTALPIJE REAKCIJE

Naime, postoje dva pristupa u određivanju standardne reakcije entalpije. Prvi način određivanja je eksperimentalno određivanje. Ono se može odrediti ako se, u dogovoru uzme da su entalpije nastajanja elemenata, pod uvjetom da su u standardnom stanju, jednake vrijednosti 0. Drugi način određivanja jest izračunavanje iz standardnih entalpija stvaranja spojeva u reakciji.

„Prirast reakcijske entalpije,  $\Delta_r H^\circ$ , jednak je razlici ukupne entalpije produkata,  $H^\circ_P$ , i ukupne entalpije reaktanata,  $H^\circ_R$ .“

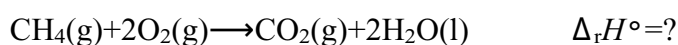
$$\Delta_r H^\circ = H^\circ_P - H^\circ_R$$

gdje P označava produkt, a R reaktante.

#### Primjer računa:

Izračunajte vrijednost standardne reakcijske entalpije ( $\Delta_r H^\circ$ ) za reakciju izgaranja metana (CH<sub>4</sub>) [1].

Jednadžba kemijske reakcije:



Zadano je:

$$\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = -74,9 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,8 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{O}_2, \text{g}) = 0 \text{ kJmol}^{-1}$$

Prirast standardne reakcijske entalpije ( $\Delta_r H^\circ$ ) izračuna se tako da se od ukupne vrijednosti

svih entalpija nastajanja produkata ( $\Delta_f H^\circ$  (produkta),  $H^\circ_P$ ) oduzmu standardne entalpije

nastajanja reaktanata ( $\Delta_f H^\circ$  (reaktanta),  $H^\circ_R$ ).

$$\Delta_r H^\circ = H^\circ_P - H^\circ_R$$

$$\Delta_r H^\circ = \sum |v| \Delta_f H^\circ (\text{produkata}) - \sum |v| \Delta_f H^\circ (\text{reaktanata})$$

$$\Delta_r H^\circ = [\Delta_f H^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l})] - [\Delta_f H^\circ (\text{CH}_4, \text{g}) + 2\Delta_f H^\circ (\text{O}_2, \text{g})] = [-393 \text{ kJmol}^{-1} + (2$$

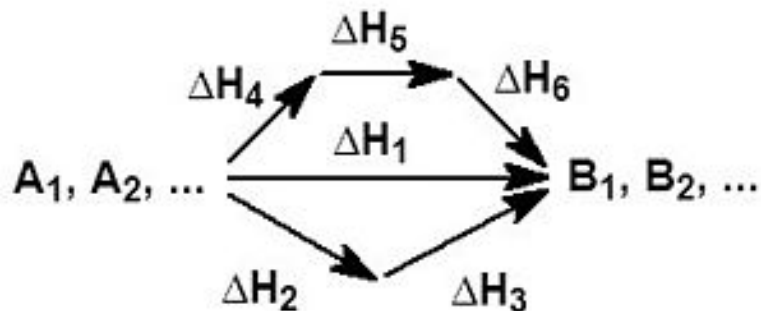
$$[-285,8 \text{ kJmol}^{-1}] - [-74,9 \text{ kJmol}^{-1}] = -965,1 \text{ kJmol}^{-1} + 74,9 \text{ kJmol}^{-1} = -890,2 \text{ kJmol}^{-1}$$

Odgovor: Vrijednost standardne reakcijske entalpije ( $\Delta_r H^\circ$ ) za navedenu reakciju izgaranja metana ( $\text{CH}_4$ ) je  $\Delta_r H^\circ = -890,2 \text{ kJmol}^{-1}$ .

### 3.3.1. HESOV ZAKON

Kada je sadržaj energije u produktu veći od sadržaja energije reaktanta u kemijskoj reakciji, doazi do apsorpiranja energije. Primjerice temperatura posude u kojoj se odvija takva reakcija se neće povisiti (stijenke posude imaju konstantnu temperaturu) dok će se u slučaju egzotermne reakcije povisiti temperatura stijenki posude zbog oslobođene topline. Ovu činjenicu otkrio je ruski kemičar Germain Henri Hess 1840. godine po kome je ovaj zakon dobio ime. Hessov zakon o očuvanju energije iliti drugi zakon termokemije omogućava izračunavanje toplinskih učinaka u reakcijama koje se ne mogu ostvariti na eksperimentalan način.

Prilikom prijelaza nekog kemijskog sustava iz određenog početnog stanja u određeno konačno stanje, oslobođena ili apsorpirana količina topline ne ovisi o putu reakcije, tj. ona je ista bez obzira na to zbiva li se reakcija u jednom stupnju ili više stupnjeva. Iz Hessovog zakona (Slika 3) proizlazi važan zaključak da je suma oslobođenih i apsorpiranih količina topline u pojedinačnim stupnjevima reakcije jednaka toplini reakcije koja se zbiva izravno. Ovo može poslužiti da se posredno odrede topline reakcije koje se ne mogu izravno mjeriti. Tako se na primjer ne može izravno odrediti toplina reakcije oksidacije grafita u ugljikovom monoksidu jer oksidacije uvijek djelomično ide do ugljikovog dioksida [3].



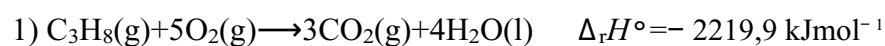
Slika 3. Prikaz Hessovog zakona[4].

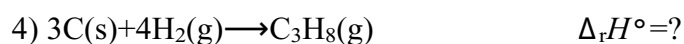
Na shematskom prikazu Hessovog zakona (Slika 3) vidi se da produkti  $B_1$  i  $B_2$  nastaju iz reaktanata  $A_1$  i  $A_2$  kroz tri različita puta s različitim brojem koraka. Promjena entalpije ( $\Delta H$ ) za direktni prijelaz reaktanata u produkte (1. put) može se zapisati kao zbroj entalpija međukoraka za 2. i 3. put na sljedeći način:

$$(3.3.1.1)$$

**Primjer računa:**

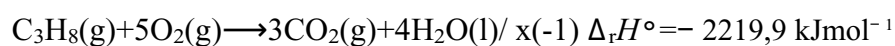
Izračunajte standardnu reakcijsku entalpiju za reakciju sinteze propana na temelju napisanih reakcija opisanih jednadžbama kemijskih reakcija [1].



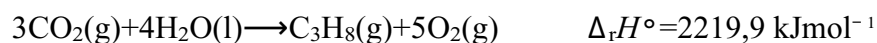


*Korak 1.*

Prvu jednadžbu kemijske reakcije potrebno je napisati u suprotnome smjeru (pomnožiti sa -1) jer je propan  $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$  produkt u reakciji u kojoj se računa standardna entalpija stvaranja propana (reakcija 4).



Promjenom smjera reakcije vrijednost standardne reakcijske entalpije dobiva pozitivan predznak.



*Korak 2.*

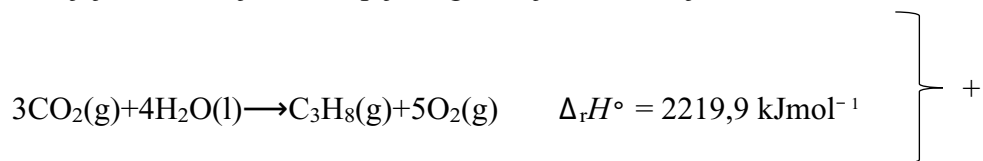
Budući da u konačnoj jednadžbi kemijske reakcije reagiraju 3 mola atoma ugljika s 4 mola molekula vodika potrebno je drugu jednadžbu kemijske reakcije pomnožiti s 3, a treću sa 2.





*Korak 3.*

Zbrajaju se reakcijske entalpije odgovarajućih reakcija.



---

$$\Delta_r H^\circ = -103,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Odgovor:

Reakcijska entalpija za reakciju sinteze propana,  $C_3H_8(g)$ , iznosi  $\Delta_r H^\circ(C_3H_8, g) = -103,8 \text{ kJ}$

$\text{mol}^{-1}$ .

Budući da je reakcijom sinteze nastao 1 mol propana,  $C_3H_8(g)$ , spajanjem elemenata, navedena vrijednost je i standardna entalpija stvaranja propana.

Prema tome,  $\Delta_f H^\circ(C_3H_8, g) = -103,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

### 3.3.2. KIRCHHOFFOV ZAKON

Entalpija ovisi o vanjskim uvjetima kao što su temperatura i tlak. Zbog toga se vrijednosti reakcijskih molarnih entalpija odnose na tlak i temperaturu pri kojima su određeni. Uz pomoć 1. zakona termodinamike mogu se izračunati promjene reakcijskih entalpija. Izračunavanje reakcijskih entalpija za različite temperature kada je poznata vrijednost za jednu temperaturu prvi je uveo G. R. Kirchhoff. „Pod pojmom toplinski efekt podrazumijeva se promjena entalpije ili promjena unutrašnje energije sistema u ovisnosti o temperaturi.“ Upravo takva ovisnost je definirana Kirchhoffovim zakonom. Polazeći od jednadžbe za sistem kojemu se mijenjaju unutrašnja i volumna energija, a ostale ostaju konstantne, dobiva se za izobaran proces, nakon diferenciranja i deriviranja po temperaturi, sljedeća jednadžba:

3.3.2.1

gdje je  $\Delta c_p$  promjena toplinskog kapaciteta pri konstantnom tlaku. Određeno integriranje u granicama od  $T_1$  do  $T_2$  daje

3.3.2.2

gdje se promjena toplinskog kapaciteta kod konstantnog tlaka za promatranu reakciju dobiva iz izraza:

3.3.2.3

Slično vrijedi za sistem gdje je volumen konstantan, a polazi se od jednadžbe (3.3.2.1).

Nakon diferenciranja i deriviranja po temperaturi dobije se sljedeća jednadžba

gdje je  $\Delta c_v$  promjena toplinskog kapaciteta kod konstantnog volumena. Slične jednadžbe se dalje dobiju određenim integriranjem kao kod slučaja s entalpijom.

Jednadžbe (3.3.2.1 i 3.3.2.4.) predstavljaju Kirchhoffov zakon koji daje temperaturnu ovisnost entalpije kemijske reakcije, a iz njih je vidljivo da toplinski kapacitet sistema predstavlja količinu topline potrebnu da se temperatura sistema promijeni za 1 °C [2].

### 3.4. ENTALPIJA KEMIJSKIH VEZA

Entalpija kemijskih veza predstavlja reakciju u kojoj dolazi do kidanja veza u nekoj određenoj molekuli. Označava se simbolom  $\Delta_b H$  u kojemu indeks b predstavlja englesku riječ „bond“ što u prijevodu znači veza. Entalpija veze varira ovisno o strukturi atoma koji se nalaze u molekuli. Ova činjenica može se vidjeti na primjeru diatomne molekule  $H_2$ .

„...entalpija veze H – H bit će jednaka entalpiji reakcije disocijacije [2]:



Što se tiče poliatomnih molekula kod kojih entalpija veze varira sa strukturom, uglavnom se iskazuju prosječne vrijednosti entalpije veze za niz srodnih spojeva.

Budući da se tijekom kidanja veza apsorbira energija, entalpija veze uvijek ima pozitivan predznak. Što je entalpija veze veća, veza između atoma je čvršća jer je potrebna veća količina energije koja kida te veze.

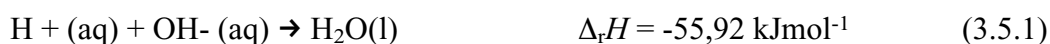
**Tablica 2.** Prosječne vrijednosti entalpija kovalentnih veza [2].

Veza	$\Delta_b H / \text{kJmol}^{-1}$
H - C	413
H - N	391
H - O	463
C - C	348
C = C	612
C - N	292
C - O	351
C - Cl	328
C = O	743

### 3.5. ENTALPIJA NEUTRALIZACIJE

Tijekom procesa neutralizacije neke kiseline otopljene u vodi, nekom bazom, dolazi do otpuštanja, tj. oslobađanja topline. Tom se reakcijom dolazi do molarne entalpije koja se definira kao entalpija neutralizacije. Prilikom neutralizacije jake kiseline jakom bazom kemijska priroda reaktanata ne utječe na temperaturu neutralizacije.

To odgovara prirodni procesa neutralizacije koji se zasniva na reakciji protona i hidroksid-iona [2]:



Suprotnost ovom procesu predstavlja proces disocijacije vode pri čemu  $\Delta_r H^\circ$  iznosi 55,92 kJmol<sup>-1</sup>. Ako se jake baze i jake kiseline potpuno disociraju u vodenoj otopini prilikom tog procesa neutralizacije, to je jedina reakcija koja se odvija. Za razliku od reakcija neutralizacije jakih kiselina i baza, reakcija neutralizacije slabih kiselina i slabih baza dolazi do sporednih reakcija čije se topline reakcije dodaju toplini čiste reakcije neutralizacije. U tom slučaju ukupna toplina neutralizacije odstupa od spomenute vrijednosti.

### 3.6. ENTALPIJA OTAPANJA I RAZRJEĐIVANJA

Prilikom svakog procesa otapanja tvari dolazi do oslobađanja ili primanja topline. Iz ovog proizlazi da otapalo i otopljena tvar imaju drugačiju entalpiju od otopine. Ako je za otapanje neke količine tvari korišteno više otapala, u takvom će procesu doći do većeg toplinskog efekta.

Zbog toga se kao entalpija otapanja obično navodi promjena entalpije do koje dolazi pri otapanju tvari u vrlo velikoj (beskonačnoj) količini otapala, uz pretpostavku da dolazi do stvaranja idealne otopine. Ukoliko se radi o otapanju tvari u manjoj količini otapala, uz odgovarajuću entalpiju otapanja potrebno je navesti količinu otapala na koju se odnosi. Razlika dviju entalpija otapanja, koje se odnose na različite količine otapala (različite koncentracije), zove se entalpija razrjeđivanja. Prilikom otapanja mogu se usporedno zbivati i druge promjene (disocijacija, hidratacija i dr.) pa će toplina otapanja predstavljati sumu toplina navedenih promjena [2].

### 3.7. ENTALPIJA FAZNOG PRIJELAZA

Promjena neke tvari iz jednog agregatnog stanja u drugo najjednostavniji je oblik procesa za promatranje. Isparavanje, kao jedan od takvih procesa, jest proces u kojem možemo promatrati promjenu entalpije budući da je to pretvorba iz tekućeg agregatnog stanja u plinovito prilikom čega moramo dovesti energiju kako bi se taj proces uopće i dogodio.

„ Energija u obliku topline koja je potrebna za isparavanje određene količine vode pri atmosferskom tlaku zapravo je jednaka promjeni entalpije u procesu tekuća voda-vodena para pri 100°C. Drugim riječima, molarna entalpija isparavanja vode je prirast entalpije pri danoj temperaturi po jedinici količine tvari i ona za vodu iznosi +40,7 kJmol<sup>-1</sup>. To zapravo znači da za isparavanje 1 mola vode ili 18 g vode trebamo dovesti energiju od 40,7 kJmol<sup>-1</sup> [2]

Proces taljenja sličan je prijašnjem primjeru zato što krute stvari također trebaju energiju kako bi se pretvorile u drugo agregatno stanje, to jest u tekući oblik. Taljenje se obično odvija pri stalnom tlaku, pri čemu je apsorbirana energija jednaka prirastu entalpije sustava pa govorimo o entalpiji taljenja i molarnoj entalpiji taljenja [2]. Entalpija taljenja zapravo je jednaka toplini koja nam je potrebna za taj proces.

### 3.8. ENTALPIJA IZGARANJA

Organski spojevi, poput alkana, alkohola, masti ili šećera, sadrže u sebi ugljik, vodik i kisik koji prilikom potpune oksidacije mogu za produkte davati ugljikov dioksid i vodu. Na primjer oksidacijom matana nastaju ugljikov dioksid i voda koja je u tekućem stanju. Ovakav proces naziva se izgaranje. Prilikom potpune oksidacije jednog mola nekog spoja dolazi do promjene njegovog toplinskog sadržaja, upravo ta promjena predstavlja entalpiju izgaranja ( $\Delta_c H^\circ$ ) tog spoja. Organske tvari koje sadrže dušik potpunom oksidacijom daju ugljikov-dioksid, vodu i elementarni dušik. To su npr. aminokiseline, proteini i nukleoproteidi. Glavni sastojci hrane, pogotovo što se tiče energetskeg snabdijevanja organizma su masti, ugljikohidrati i bjelančevine. Velika raznolikost sastojaka hrane čini nepraktičnim iskazivanje entalpije izgaranja po molu tvari pa je vjerodostojnije iskazivanje po gramu tvari. Tako se može reći da prosječna entalpija izgaranja masti iznosi 39,1 kJg<sup>-1</sup>, a ugljikohidrata 17,2 kJg<sup>-1</sup>. Oksidacijom proteina u kalorimetru oslobađa se 21 kJg<sup>-1</sup>, a u organizmu 17 kJg<sup>-1</sup> jer se kao produkt stvara urea, koja izgaranjem oslobađa još 4 kJg<sup>-1</sup>.

Svakom živom biću potrebna je određena doza energiju u danu. „Dob, spol, hormonska aktivnost, klimatski uvjeti i bolest neki su od faktora koji uvjetuju energetske potrebe

organizma [2]. No ipak postoji minimalna količina energije koja je potrebna Živom biću koje je u stanju mirovanja, količina koja je potrebna za minimalne metaboličke procese. Ta minimalna energija zove se bazalni metabolizam. Bazalni metabolizam zdravog odraslog čovjeka iznosi između 6000 kJ i 8000 kJ dnevno. Velika većina potreba organizma za energijom dobiva se reakcijom sastojaka iz hrane s kisikom. Ustanovljeno je da se u reakciji nekih najvažnijih hranjivih tvari s određenom količinom kisika oslobađa približno ista količina energije. Uz običnu prehranu, u tijelu se oslobađa prosječno 20,2 kJ po 1 dm<sup>3</sup> utrošenog kisika [2].

Ovaj odnos nam omogućava računanje intenziteta metabolizma preko volumena kisika koji je utrošen u nekom određenom periodu.

Za entalpiju izgaranja vrijedi:

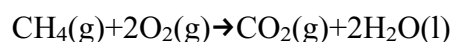
$$(3.8.1)$$

gdje je  $\nu$  stehiometrijski koeficijent a entalpija izgaranja sudionika u reakciji.

### **Primjer zadatka:**

Kod standardne reakcije stvaranja izračunata je standardna reakcijska entalpija u reakciji izgaranja metana.  $\Delta_r H^\circ$  iznosio je  $-890 \text{ kJmol}^{-1}$ . Izračunajte standardnu reakcijsku entalpiju izgaranja.

Jednadžba kemijske reakcije izgaranja metana:



Zadano je:

$$\Delta_r H^\circ = -890,2 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\nu = 1$$

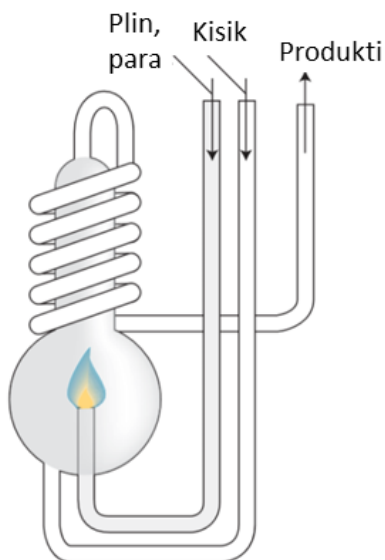
$$\Delta_c H^\circ = ?$$

Iz jednadžbe 9.1 dobije se:

## **4 MJERENJE PROMJENE ENTALPIJE**

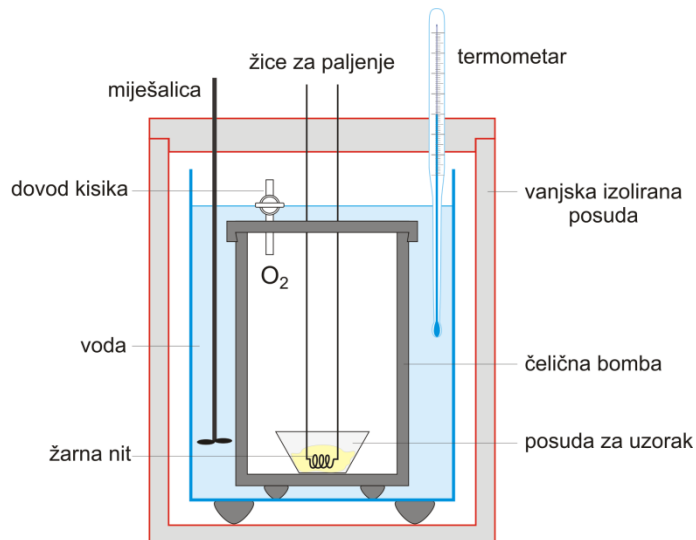
Entalpija, osim izračunavanjem, može se mjeriti i na djelu, uređajem koji se zove kalorimetar. Takva metoda mjerenja naziva se metoda kalorimetrije. Način na koji ovaj uređaj funkcionira jest taj da isti mjeri oslobađanje ili dovođenje energije u promatranoj reakciji, pri konstantom tlaku. Mjeri se na način da se konstantno prati promjena temperature uz prisustvo fizikalnih i

kemijskih promjena pod uvjetom da je tlak konstantan. Kalorimetar koji se koristi za proučavanje i promatranje procesa pod stalnim tlakom naziva se izobarni kalorimetar. Primjer takvog kalorimetra je izolirana posuda otvorena prema atmosferi: toplina oslobođena reakcijom je kontrolirana mjerenjem promjene temperature sudionika reakcije. Za reakciju izgaranja koristi se adijabatski plameni kalorimetar koji mjeri promjenu temperature kad zadana količina tvari izgara u određenoj količini kisika (Slika 4).



**Slika 4. Adijabatski plameni kalorimetar [5].**

Drugi način mjerenja promjene entalpije je mjerenje promjene unutarnje energije koristeći kalorimetrijsku bombu, (Slika 5). Zatim se promjena unutarnje energije ( $\Delta U$ ) preračunava u promjenu entalpije ( $\Delta H$ ).



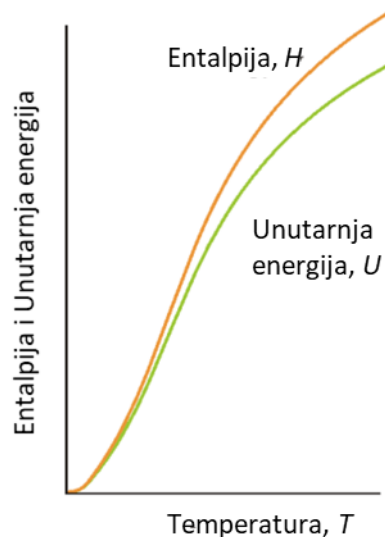
**Slika 5. Kalorimetar s kalorimetrijskom bombom [6].**

Krutine i tekućine imaju mali molarni volumen te je njihov  $pVm$  jako malen, tako da su molarna entalpija i molarna unutarnja energija gotovo jednake. Ako se u sustavu nađu samo krutine i tekućine, njihove vrijednosti  $\Delta H$  i  $\Delta U$  biti će gotovo identične. Takvi procesi su popraćeni malim promjenama volumena te sistem obavlja zanemarivi rad na okolinu kada se proces odvija. Dakle energija dovedena sistemu kao toplina kompletno ostaje u sistemu.

## 5 ODNOS TEMPERATURE I ENTALPIJE

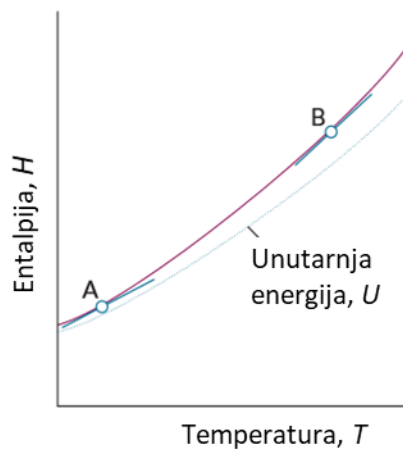
Promjena entalpije je proporcionalna promjeni unutarnje energije. Dakle kako raste temperatura tako raste i promjena entalpije (Slika 6).





**Slika 6. Usporedba rasta entalpije i unutarnje energije [5].**

Odnos promjene entalpije i povišenja temperature ovisi o uvjetima u kojima se reakcija odvija (npr. konstantan tlak, konstantan volumen). Konstantan tlak predstavlja najvažnije stanje te se može definirati toplinski kapacitet pri konstantnom tlaku,  $C_p$ , koji predstavlja nagib tangente na krivulju ovisnosti entalpije o temperaturi (Slika 7).



**Slika 7. Grafički prikaz ovisnosti entalpije o temperaturi [5].**

Toplinski kapacitet pri konstantnom tlaku ( $C_p$ ) definiran je relacijom:

(5.1)

Toplinski kapacitet pri konstantnom tlaku koristi se za povezivanje promjene entalpije i promjene temperature, za infinitezimalno male promjene temperature :

(5.2)

Ukoliko toplinski kapacitet zadrži konstantnu vrijednost preko dometa temperatura, dobije se jednačba za mjerljivo povišenje temperature:

(5.3)

Nadalje, kako je ranije definirano promjena entalpije je jednaka energiji dovedenoj sustavu u obliku topline pa jednačba (5.3) dobiva sljedeći oblik:

(5.4)

**Primjer računa:**

Kada se 229 J topline dovede uzorku 3,00 mol  $\text{CO}_2(\text{g})$  pri konstantnom tlaku, njegova se temperatura povisi za 2,06 K. Izračunajte promjenu a) molarne entalpije i b) molarne unutarne energije kada se  $\text{CO}_2(\text{g})$  zagrijava od  $15\text{ }^\circ\text{C}$  (temperatura zraka koji se udiše) do  $37\text{ }^\circ\text{C}$  (temperatura u plućima). Molarni toplinski kapacitet iznosi  $37,1\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ .

$$\theta_1 = 15^\circ\text{C}$$

$$\theta_2 = 37\text{ }^\circ\text{C}$$

$$n = 3,00\text{ mol}$$

$$C_{p,m} = 37,1\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$$

a)  $\Delta H_m = ?$

Iz jednačbe za izračunavanja toplinskog kapaciteta dobije se:

Slijedi uvrštavanje zadanih podataka:

Te se na kraju dobije rezultat:

$$\text{b) } \Delta U_m = ?$$

$$\theta_1 = 15^\circ\text{C}$$

$$\theta_2 = 37^\circ\text{C}$$

$$n = 3,00 \text{ mol}$$

$$C_{p,m} = 37,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Koristi se jednažba za izračunavanje entalpije iz promjene unutanje energije i produkta tlaka i promjene volumena:

Iz predhodne jednažbe slijedi :

Za idealne plinove vrijedi da je  $pV=RT$ , pa se u sljedećoj jednažbi može napisati  $R\Delta T$  umjesto  $p\Delta V$ :

Uvrštavanjem podataka u jednažbu dobije se:

te na kraju rezultat iznosi:

## 6 ZAKLJUČAK

Entalpija je definirana tlakom, volumenom i unutarnjom energijom te je zbog toga i sama funkcija stanja. Iako se ne može mjeriti njena veličina, njena promjena je mjerljiva i ekvivalentna toplini koja se dovodi sistemu. Ovisno o vrsti reakcije, razlikuju se i pripadajuće entalpije.

Standardna reakcijska entalpija računa se u reakcijama koje se odvijaju pri standardnom tlaku. Standardna entalpija stvaranja označava količinu topline koja se troši ili oslobađa kada nastane jedan mol spoja iz elemenata pri tlaku od 100 kPa. Sljedeća u nizu je entalpija kemijskih veza koja predstavlja reakcije kidanja veza u određenoj molekuli. Uvijek je pozitivna jer je za kidanje veza potrebno dovesti energiju (radi se o endotermnom procesu). Reakcija kojom se može doći do molarne entalpije (omjer entalpije i količine tvari,  $H_m$ ), naziva se entalpija neutralizacije. Tijekom reakcije neutralizacije jakih kiselina i baza, kemijska priroda reaktanata ne utječe na temperaturu neutralizacije. Nasuprot tome, u reakcijama neutralizacije slabih kiselina i baza dolazi do sporednih reakcija čije topline utječu na topline reakcije neutralizacije. Kao entalpija otapanja i razrjeđivanja navodi se promjena entalpije do koje dolazi pri otapanju tvari u vrlo velikoj količini otapala. Promjena tvari iz jednog agregatnog stanja u drugo najjednostavniji je oblik procesa za promatranje promjene entalpije faznog prijelaza. Tu se dolazi do pojma entalpije agregatnog stanja koja se odvija pri konstantnom tlaku. Za reakcije izgaranja koristi se entalpija izgaranja. Prilikom potpune oksidacije jednog mola nekog spoja dolazi do promjene njegovog toplinskog sadržaja i ta promjena toplinskog sadržaja naziva se entalpija izgaranja.

Entalpija se određuje eksperimentalno ili računski iz standardnih entalpija nastajanja spojeva u reakciji. Za eksperimentalno određivanje promjene entalpije koristi se metoda kalorimetrije koja se mjeri u istoimenom uređaju kalorimetru konstantnim promatranjem promjene temperature. Kod izračunavanja toplinskih učinaka koje je nemoguće eksperimentalno odrediti koristi se Hessov zakon.

S porastom temperature raste i promjena entalpije te se uvodi toplinski kapacitet pri konstantnom tlaku,  $C_p$  kao poveznica promjene entalpije i temperature.

## 7 LITERATURA

1. <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/15cf791a-4c97-4f29-84d9-17c1b47ceccc/kemija-2/m01/j03/index.html> (18.09.2019.)
2. [https://www.simet.unizg.hr/hr/nastava/predavanja/preddiplomski-sveucilisni-studij-metalurgija/2-godina-preddiplomskog/fizikalna-kemija-predavanja?fbclid=IwAR03QhBCa\\_TMNCa3Apfk4AvjVJFnVUfnUfmcCB86OAJwAH8VkPQmI5gXJIE](https://www.simet.unizg.hr/hr/nastava/predavanja/preddiplomski-sveucilisni-studij-metalurgija/2-godina-preddiplomskog/fizikalna-kemija-predavanja?fbclid=IwAR03QhBCa_TMNCa3Apfk4AvjVJFnVUfnUfmcCB86OAJwAH8VkPQmI5gXJIE) (20.09.2019.)
3. **Stjepan Lipanović, Ivan Filipović.** *Opća i anorganska kemija*. Zagreb: Školska knjiga, 1995.
4. . [https://sl.wikipedia.org/wiki/Hessov\\_zakon](https://sl.wikipedia.org/wiki/Hessov_zakon) (24.09.2019.)
5. **Peter Atkins, Julio de Paula.** *Physical Chemistry*. New York: Oxford University Press, 2010.
6. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=kalorimetrijska+bomba>. (24.09.2019.)
7. [http://www.medioteka.hr/portal/print.php?tb=ss\\_kem2&vid=14&fbclid=IwAR0JLmFt\\_PDA6k6huTial8vjw8YA6EGzR\\_U47HdL2IQ2nQL0t95gCZ6wGw](http://www.medioteka.hr/portal/print.php?tb=ss_kem2&vid=14&fbclid=IwAR0JLmFt_PDA6k6huTial8vjw8YA6EGzR_U47HdL2IQ2nQL0t95gCZ6wGw). (23.09.2019.)
8. [https://www.hdki.hr/\\_download/repository/FIZIKALNA\\_KEMIJA\\_ZBIRKA\\_ZADATAKA%5B1%5D.pdf?fbclid=IwAR0Mys1XVpmhR7dqY4RA3Y0q6GgbjvqU1DK-pemLoF7TLwSQNX2Bzvjcnc](https://www.hdki.hr/_download/repository/FIZIKALNA_KEMIJA_ZBIRKA_ZADATAKA%5B1%5D.pdf?fbclid=IwAR0Mys1XVpmhR7dqY4RA3Y0q6GgbjvqU1DK-pemLoF7TLwSQNX2Bzvjcnc). (24.09.2019.)
9. [https://www.pmf.unizg.hr/\\_download/repository/OFK\\_2011%5B2%5D.pdf?fbclid=IwAR2\\_IV6BKTiBtRpVUBE2\\_39EWe9ksoyIB4UDr0J3e\\_7VHSC9S-xArAtmnhY](https://www.pmf.unizg.hr/_download/repository/OFK_2011%5B2%5D.pdf?fbclid=IwAR2_IV6BKTiBtRpVUBE2_39EWe9ksoyIB4UDr0J3e_7VHSC9S-xArAtmnhY). (23.09.2019.)
- 10 [http://repozitorij.fsb.hr/660/1/07\\_07\\_2009\\_diplomskiPDF.pdf](http://repozitorij.fsb.hr/660/1/07_07_2009_diplomskiPDF.pdf) (20.09.2019.)