



## KEMIJA U NASTAVI

Uređuje: Nenad Raos

# Od promjene temperature do reakcijske entalpije

T. Preočanin\* i J. Požar

Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek  
Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu  
Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb**|| Sažetak**

Objašnjena je razlika i povezanost unutrašnje energije i entalpije sustava te su dani razlozi zašto se prilikom opisa energijskih promjena tijekom kemijskih reakcija primjenjuje promjena entalpije, a ne promjena unutrašnje energije. Detaljno su analizirane energijske promjene u sustavu i promjene fizikalnih svojstava sustava do kojih dolazi uslijed kemijske reakcije. Objasnjeno je načino određivanja reakcijske entalpije iz rezultata kalorimetrijskog pokusa.

**|| Ključne riječi**

Unutrašnja energija, entalpija, izmjena energije, toplina, kemijska reakcija, nastava kemije

## 1. Uvod

U gimnazijskim programima i udžbenicima kemije nalaze se obvezatne teme vezane uz promjenu i izmjenu energije koja se zbiva tijekom kemijskih reakcija.<sup>1</sup> Pri tome se govori o termokemiji, entalpiji i kalorimetriji iako nije sasvim jasna njihova povezanost s kemijskim reakcijama i važnost tih pojmova za kemičare.<sup>2</sup> Često je na pitanje “što je entalpija?” odgovor da je to “toplina kemijske reakcije”. Može li kemijska reakcija “imati” toplinu? Ponekad se entalpija definira kao “funkcija stanja”, no što je to funkcija stanja? Već i samo ime entalpija (prefiks *ēv* u značenju “staviti u” i glagol *ἀλάπειν* u značenju “zagrijati”) te simbol koji se upotrebljava za entalpiju *H* ukazuju na povezanost s toplinom (eng. *heat*). Postavlja se pitanje je li entalpija neka apstraktna fizikalna veličina, je li nužna kemičarima i zašto jednostavno ne promatrati promjenu ukupne energije do koje dolazi u reakcijskom sustavu, a ne razmatrati promjenu entalpije?

U reakcijskom sustavu nalaze se atomi i molekule koji imaju neku potencijalnu energiju određenu njihovim interakcijama (kemijskim vezama i međučestičnim djelovanjem), ali i kinetičku energiju zbog gibanja čestica u sustavu. **Ukupna (unutrašnja) energija** sustava uključuje doprinose svih interakcija i svih gibanja u sustavu i određena je stanjem sustava, a ne načinom na koji je to stanje postignuto

(zato se i naziva funkcija stanja). Treba naglasiti da unutrašnja energija sustava ne uključuje “vanjsku” energiju sustava u cjelini (zbog njegova položaja ili kretanja). Unutrašnja energija sustava ovisi o tlaku i temperaturi te o broju i vrsti jedinica koje se u sustavu nalaze, a nije bitno je li ta temperatura postignuta polaganim zagrijavanjem s pomoću električne grijalice ili uslijed trenja miješalice. Kad bi se moglo prebrojati sve jedinice i izračunati ukupnu kinetičku energiju svih čestica u sustavu te energiju svih međudjelovanja znalo bi se kolika je ukupna energija sustava. Time se bavi statistička termodinamika, no ona zahtijeva složen matematički račun, poznavanje mogućih energetskih stanja atoma i molekula, a često i napredne računalne programe.

Ukupnu energiju sustava nije moguće eksperimentalno odrediti. Može se promatrati samo što se sa sustavom događa tijekom nekog procesa, odnosno kemijske reakcije. Iz toga se mogu odrediti promjene fizikalnih svojstva, izračunati promjene unutrašnje energije sustava tijekom promatranog procesa te na temelju toga donositi zaključke o stanjima, međudjelovanjima i gibanjima čestica u sustavu.

Iskustvom i nizom pažljivih mjerenja postavljen je prvi zakon termodinamike<sup>3-6</sup> koji ističe da se unutrašnja energija sustava može promijeniti izmjenom energije između sustava i okoline i to kao toplina (*q*) ili kao rad (*w*)

$$\Delta U = q + w, \quad (1)$$

gdje  $\Delta$  označava razliku unutrašnje energije **konačnog i početnog** stanja sustava. Rad može biti primjerice volumni

DOI: 10.15255/KUI.2016.038  
KUI-8/2017  
Stručni rad  
Prispjelo 10. listopada 2016.  
Prihvaćeno 21. studenoga 2016.Ovo djelo je dano na korištenje pod  
Creative Commons Attribution 4.0  
International License

\* Prof. dr. sc. Tajana Preočanin  
e-pošta: [tajana@chem.pmf.hr](mailto:tajana@chem.pmf.hr)

(širenje plina), električni (u galvanskim člancima), površinski (površinska napetost), kemijski (kemijski potencijal) i teško ga je, a ponekad i nemoguće odrediti tijekom kemijskih reakcija koje se ne odvijaju u zatvorenim posudama, već u otvorenim tikvicama, reaktorima, galvanskim člancima, u okolišu ili živim stanicama. Pri uvjetima stalnog volumena ( $\Delta V = 0$ ) volumni je rad jednak nuli i ako ne dolazi do izvođenja nikakvog drugog rada nad sustavom promjena unutrašnje energije jednaka je izmijenjenoj toplini pri stalnom volumenu i temperaturi:

$$\Delta U = q_V \quad (2)$$

Iz izmijenjene topline pri stalnom volumenu može se odrediti promjena unutrašnje energije sustava. No međutim kemijske se reakcije češće događaju pri stalnom tlaku, a ne stalnom volumenu. Stoga je uvedena nova veličina koja se naziva entalpija, a definirana je izrazom

$$H = U + pV \quad (3)$$

Promjena entalpije sustava jednaka je

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \quad (4)$$

Uvrštavanjem jednadžbe (1) u jednadžbu (4), uz uvjet stalnog tlaka ( $\Delta p = 0$ ) i uvjet da sustav ne izvodi ili se nad njim ne izvodi bilo koji drugi rad osim volumnog rada ( $w = -p\Delta V$ ), dobiva se promjena entalpije sustava koja je upravo jednaka izmijenjenoj toplini

$$\Delta H = q_p \quad (5)$$

Procese u kojima se smanjuje entalpija sustava ( $\Delta H < 0$ ) nazivamo **egzotermnim** procesima (grč. *exo* – van), što ukazuje na to da tijekom takvih procesa neizolirani sustav gubi energiju u obliku topline. Egzotermni procesi dešavaju se i u izoliranim sustavima, no pritom se energija sustava ne smanjuje, a temperatura u sustavu raste.

Procese u kojim se entalpija sustava povećava ( $\Delta H > 0$ ) nazivamo **endotermnim** procesima (grč. *endo* – unutra), što ukazuje na to da tijekom takvih procesa neizolirani sustav dobiva energiju u obliku topline. Endotermni procesi događaju se i u izoliranom sustavu, no pritom se energija sustava ne povećava, a temperatura u sustavu se smanjuje.

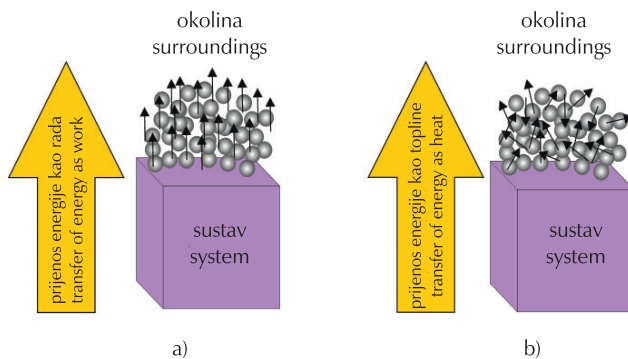
Iz jednadžbe (4) vidi se da je vrijednost promjene entalpije sustava bliska vrijednosti promjene unutrašnje energije sustava, odnosno da se od nje razlikuje za  $\Delta(pV)$ . Vrijednost  $\Delta U$  može se preračunati iz  $\Delta H$  uz poznatu promjenu  $\Delta(pV)$ , koja je za idealne plinove jednaka  $RT\Delta n$ , a za tvari u tekućem i čvrstom agregacijskom stanju približno je jednaka nuli. Može se zaključiti da je entalpija fizikalna veličina bliska unutarnjoj energiji sustava (osobito za sustave u kojima sudjeluju tvari u tekućem ili čvrstom agregacijskom stanju). Kemičarima je entalpija važna jer se njezina promjena relativno lako može odrediti mjerenjem izmijenjene topline pri stalnom tlaku. Izmijenjena se toplina određuje mjerenjem temperature u reakcijskom sustavu.<sup>3-7</sup> Drugi i možda još važniji razlog potrebe poznavanja promjene

entalpije je što se iz njezine vrijednosti neizravno može doći do spoznaja o spontanosti kemijskih reakcija, smjeru u kojem će se reakcija pri određenim uvjetima događati i ravnotežnom stanju, odnosno sastavu sustava.

## 2. Od temperature, preko topline do promjene unutrašnje energije i entalpije

**Temperaturu**, jednu od najčešće spominjanih fizikalnih veličina u svakodnevnom životu, nije tako lako izravno definirati. Iskustveno se zna da se svakom tijelu može izmjeriti određena temperatura. Temperatura se mjeri termometrom, preko nekog svojstva koje ovisi o temperaturi (primjerice volumen u živinim ili alkoholnim termometrima, električni otpor u termistorima, valna duljina emitirano zračenja i sl.). Temperatura tijela može se povećati dovođenjem u dodir s toplijim tijelom ili smanjiti dovođenjem u dodir s hladnijim tijelom (nulti stavak termodinamike). Toplije i hladnije relativni su pojmovi. U nekim udžbenicima temperatura je definirana kao mjera za toplinu tijela. No što je toplina? I može li neko tijelo (sustav) "imati" toplinu?

Kako je već spomenuto, **toplina** je jedan od načina izmjene energije između dvaju sustava (jednadžba 1).<sup>1</sup> Pritom jedan sustav može biti reakcijska posuda, tikvica ili epruveta (dio svijeta koji se promatra), a drugi sustav je okolina koja okružuje sustav i u velikoj je većini slučajeva veća od samog sustava. Do izmjene energije u obliku topline dolazi ako dva sustava imaju različitu temperaturu. Svaki drugi način izmjene energije je neki oblik izvođenja rada. Prijelaz energije kao topline sa sustava u okolinu uzrokuje kaotično, neusmjereno gibanje atoma i molekula u okolini, za razliku od izmjene energije kao rada koje dovodi do usmjerenog gibanja atoma i molekula u okolini (sustav izvodi rad, primjerice širenjem plina u sustavu pomični klip pomiče se u smjeru prema gore), slika 1. Ako sustav izvodi rad, on nekom silom djeluje na okolinu, i obrnuto, ako okolina izvodi rad nad sustavom, ona nekom silom djeluje na sustav.

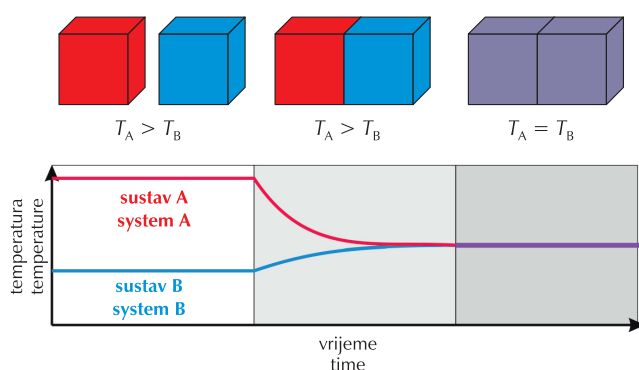


Slika 1 – Prijenos energije sa sustava u okolinu: (a) uređeno kao rad i (b) neuređeno kao toplina

Fig. 1 – Transfer of energy from a system to its surroundings: (a) ordered as work, and (b) chaotic as heat

Treba napomenuti da sustav ne sadrži toplinu, što se u govoru kemičara zadržalo još od početka 19. st. kad se smatralo da je toplina neka vrsta fluida koja nema masu, a prelazi s toplijeg na hladnije tijelo.<sup>6</sup> Posljedica te "kalorijske" teorije je i ime toplinskog kapaciteta ( $C_p$  ili  $C_v$ ) koji upućuje da sustav "ima kapacitet (sposobnost) da primi toplinu", a u osnovi je to karakteristično svojstvo sustava kojim se izražava koliko topline treba dovesti sustavu da mu se temperatura povisi za 1 K.

Temperatura opisuje stanje sustava i mijenja se ili uslijed promjena vrste energije u sustavu ili uslijed izmjene energije kao topline između sustava i okoline. Dva sustava imaju istu temperaturu ako su u termičkoj ravnoteži (nulti zakon termodinamike, slika 2). Između sustava u termičkoj ravnoteži ne dolazi do izmjene energije u vidu topline. U dodiru tijela različitih temperatura energija (kao toplina) prelazi s tijela više temperature na tijelo niže temperature. Tijelo više temperature može imati manju ili veću masu, može biti drugog sastava, može imati drugačiji toplinski kapacitet i manju ukupnu (unutrašnju) energiju od tijela niže temperature, ali će energija kao toplina uvijek prelaziti s tijela više temperature na tijelo niže temperature. Ako čovjek skoči u hladnu vodu, on osjeća da je voda hladnija, energija kao toplina prelazi s čovjeka na vodu i njegovo se tijelo hladi (istodobno se metabolizam skakača ubrzava, dolazi do intenzivnije razgradnje hranjivih tvari i uslijed tih biokemijskih reakcija, koje su ukupno egzotermne, oslobađa se energija kao toplina te tijelo nastoji održati temperaturu stalnom).



Slika 2 – Nulti stavak termodinamike: dodiranjem temperatura toplijeg tijela se snižava, a temperatura hladnijeg tijela se povećava dok se temperature ne izjednače. Između dva tijela iste temperature ne dolazi do prijelaza energije kao topline.

Fig. 2 – Zeroth law of thermodynamics: during contact the temperature of the hot body decreases and the temperature of the cold body increases. When the two bodies have the same temperature, there is no net flow of energy as heat between them.

Temperatura nekog tijela može se odrediti usporedbom s temperaturom nekog drugog tijela. Za izražavanje temperature primjenjuju se različite temperaturne skale. U

svakodnevnom životu najčešće se primjenjuje Celsiusova temperatura (oznaka  $t$  ili  $\vartheta$ ) koja je relativna (Celsiusova temperaturna ljestvica bazirana je na ledištu i vrelištu vode,  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  nije apsolutna nula). U znanosti se pak primjenjuje termodinamička temperatura. Termodinamička temperatura (oznaka  $T$ ) određena je također dvjema temperaturama,  $0\text{ K}$  i trojnom točkom vode, i apsolutna je. Nula termodinamičke temperaturne ljestvice je na  $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pri čemu je sustav u najnižem energijskom stanju (treći zakon termodinamike). Temperatura se može dovesti u vezu s prosječnom kinetičkom energijom  $E_k$  svih atoma ili molekula. Za idealni plin vrijedi:

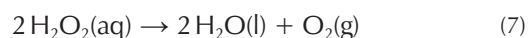
$$\bar{E}_k = \frac{3}{2} k_B T \quad (6)$$

gdje je  $k_B$  Boltzmannova konstanta, jedna od temeljnih prirodnih konstanti. Temperatura može biti mjera za procjenu prosječnog kvadrata brzine gibanja čestica u sustavu, što je važno u razmatranju brzina kemijskih reakcija.

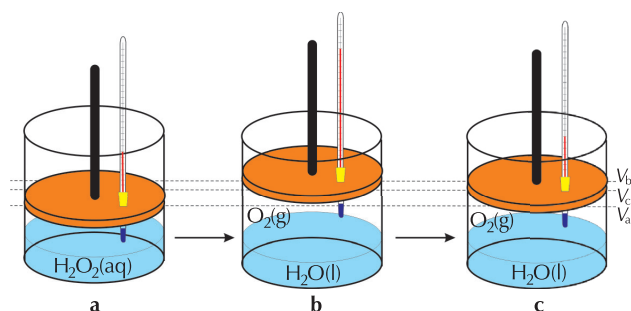
Često se tijekom neke kemijske reakcije temperatura u sustavu mijenja. Primjerice reakcijom glicerola i kalijeva permanganata u zatvorenoj posudi temperatura u posudi će porasti, što se mjeri s pomoću termometra ili se može osjetiti da je posuda znatno više temperature od temperature okoline. Otapanjem kalijeva klorida u vodi temperatura otopine će se sniziti. Opažene promjene temperature posljedica su reakcija do kojih dolazi u sustavima. Želi li se više saznati o energetici reakcija u sustavu, mora se poznavati veza između izmjerene promjene temperature i promjene energije u sustavu. Mjerenjem fizikalnih svojstava koje se mijenjaju uslijed kemijskih promjena u sustavu mogu se donositi zaključci o promjeni ukupne (unutrašnje) energije i entalpije sustava. Ako je sustav izoliran (nema izmjene tvari ni energije između sustava i okoline), usprkos svim promjenama u sustavu (primjerice promjenama temperature) unutrašnja energija i entalpija sustava ostaju stalne (prvi zakon termodinamike)<sup>3,4</sup>. Unutrašnja energija i entalpija sustava promijenit će se jedino ako može doći do izmjene energije sustava s okolinom (izmjenom topline ili izvođenjem rada), ali tada sustav više nije izoliran. U daljnjem tekstu razmotrit će se do kojih sve promjena dolazi u reakcijskom sustavu tijekom kemijske reakcije i kako se pritom mijenjaju unutrašnja energija i entalpija.

### 3. Promjene tijekom kemijske reakcije

Reakcijom raspada vodikova peroksida nastaju voda i kisik. Jednadžba kemijske reakcije može se napisati:



Neka se ta kemijska reakcija zbiva u metalnoj cilindričnoj posudi (slika 3a.). Posuda se nalazi u prostoriji znatno većoj od samog reakcijskog sustava, što osigurava da će konačni tlak i konačna temperatura u sustavu biti jednaki vanjskom tlaku i temperaturi. Promjene vanjskog tlaka i temperature tada su zanemarive.



Slika 3 – Raspad vodikova peroksida u zatvorenom cilindru s pomičnim klipom u uvjetima stalnog tlaka

Fig. 3 – Decomposition of hydrogen peroxide in the closed cylinder with piston under constant pressure

U posudi se nalazi i termometar. Temperatura u posudi je prije reakcije jednaka temperaturi okoline. Posuda je zatvorena pomičnim klipom, što za dovoljno spore reakcije omogućava održavanje tlaka u posudi stalnim i jednakim tlaku okoline.

Tijekom raspada vodikova peroksida mjere se temperatura i volumen sustava. Kako bi se analizirale promjene i posljedice promjena u sustavu tijekom i nakon kemijske reakcije

te izmjena energije između sustava i okoline, proces će se rastaviti (u mislima) u dva koraka. Pritom treba imati na umu da su unutrašnja energija i entalpija (ali i temperatura, tlak, volumen i brojnost molekula kisika prikazani na slici 4) funkcije stanja, te nije važno kojim se putem i u koliko koraka dolazi od početnog do konačnog stanja:

(i) U prvom koraku (slika 3 iz stanja **a** u stanje **b**:  $a \rightarrow b$ ) dolazi do kemijske reakcije, ali nema izmjene energije kao topline s okolinom tj. sustav samo izvodi rad. Temperatura u sustavu raste (reakcija je egzotermna), a klip se pomiče prema gore uslijed nastajanja plinovitog kisika.

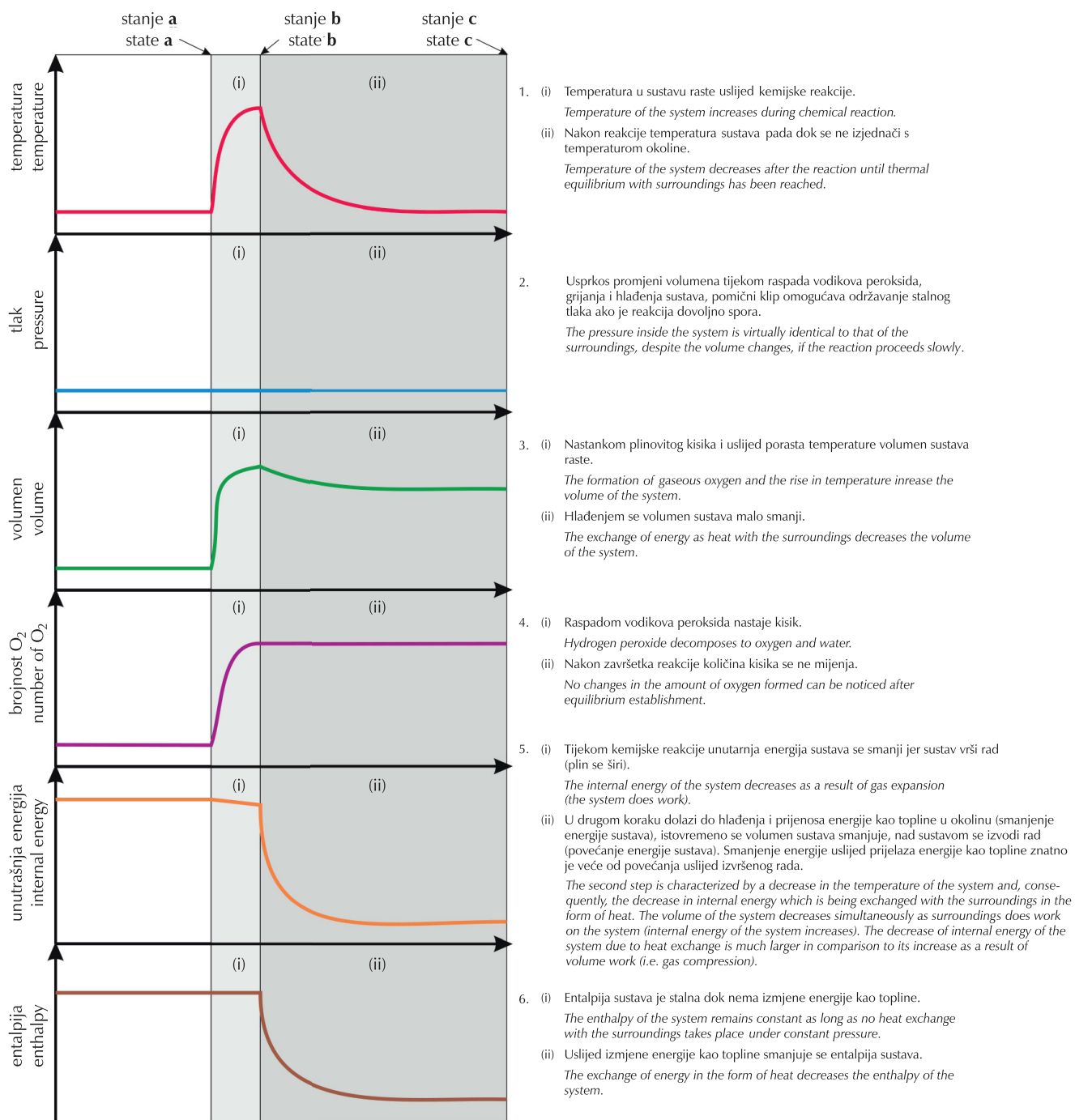
(ii) U drugom koraku (slika 3 iz stanja **b** u stanje **c**:  $b \rightarrow c$ ) reakcija je ili završila (potrošio se sav reaktant ili je postignuto ravnotežno stanje ili je reakcija toliko usporila da se promjene više ne zapažaju). Energija kao toplina prelazi sa sustava u okolinu dok se ne uspostavi termička ravnoteža (slika 2). Sustav se hladi dok se temperatura ne vrati na početnu temperaturu. Hlađenjem se smanjuje volumen plina u sustavu i pomični se klip malo spušta.

Zapažanja opisanog pokusa prikazana su u tablici 1, a promjene temperature, volumena sustava, brojnosti molekula kisika te unutrašnje energije i entalpije sustava prikazane su na slici 4.

Tablica 1 – Zapažanja i zaključci tijekom pokusa raspada vodikova peroksida u zatvorenom cilindru s pomičnim klipom u uvjetima stalnog tlaka opisanog na slici 3

Table 1 – Observations and analysis of results obtained during decomposition of hydrogen peroxide inside a movable closed cylinder with a movable piston under constant pressure shown in Fig. 3

Korak Step	Zapažanje Observation	Zaključci Conclusion
$a \rightarrow b$	Iz bistre otopine izlaze mjehurići plina. Bubbles form in the solution.	Dolazi do kemijske reakcije. Vodikov peroksid se raspada i nastaju dvije nove tvari, od kojih je jedna u plinovitom agregacijskom stanju. Mijenja se broj i vrsta molekula u sustavu (neke se kemijske veze kidaju, a neke nove nastaju). Chemical reaction takes place. Hydrogen peroxide decomposes into new substances, one of them is gas. Number and type of molecules change in the system (some bonds are broken and new ones are formed).
$a \rightarrow b$	Pomični klip se podiže. Piston moves upwards.	Sustav izvodi rad, jer svladava silu (gura atmosferu) i pritom gubi dio energije. System does work by pushing the atmosphere and loses energy.
$a \rightarrow b$	Temperatura u sustavu se povećava. Temperature increases in the system.	Dolazi do promjene vrste energije unutar sustava. Dio se potencijalne energije smanjio, a kinetička se energija čestica povećala. Type of energy changes in the system. Potential energy decreases, while kinetic energy increases.
$b \rightarrow c$	Nakon reakcije sustav se hladi. After reaction temperature decreases in the system.	Hlađenjem sustav gubi energiju. Dolazi do izmjene energije (kao topline) između reakcijske posude i okoline. System loses energy by cooling. Energy is being exchanged (as heat) between the system and its surroundings.
$b \rightarrow c$	Nakon reakcije dolazi do smanjenja volumena plina (pomični klip se spušta) After reaction volume of the system decreases (piston moves downwards)	Uslijed hlađenja sustava volumen plina se smanjuje. Okolina nad sustavom izvodi rad i pri tome se energija sustava povećava. As a result of the temperature decrease, the volume of gas decreases. The surroundings do work on the system and energy of the system increases.



Slika 4 – Shematski prikaz promjena fizikalnih svojstava tijekom raspada vodikova peroksida u zatvorenom cilindru s pomičnim klipom u uvjetima stalnog tlaka

Fig. 4 – Variation of physical properties during decomposition of hydrogen peroxide in a closed cylinder with a movable piston under constant pressure

#### 4. Mjerenje izmijenjene topline

Izmijenjenu toplinu relativno je lako odrediti mjereći temperaturu u sustavu i poznavajući toplinski kapacitet  $C_p$  sustava pri stalnom tlaku:

$$q_p = C_p \Delta T$$

Toplina izmijenjena tijekom kemijske reakcije određuje se s pomoću reakcijskog kalorimetra. Ovdje je važno naglasiti da reakcijski sustav tijekom kalorimetrijskog pokusa najčešće ne izmjenjuje energiju kao toplinu. Posuda u kojoj se zbiva kemijska reakcija je toplinski izolirana od okoline te se mjeri promjena temperature tijekom kemijske reakcije (promjena iz stanja **a** u stanje **b** na slici 3) i ne čeka se da se temperatura u kalorimetru vrati na početnu temperatu-

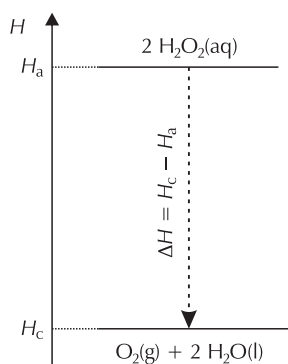
ru. Iz termograma kemijske reakcije (ovisnost temperature prije, tijekom i neposredno nakon kemijske reakcije, slika 4.1) očitava se samo promjena temperature ( $\Delta T$ ). No za razmatranje energetskih promjena tijekom kemijskih reakcija potrebno je uspoređivati početna i konačna stanja pri istoj temperaturi.

Reakcijski kalorimetri najčešće su konstruirani tako da su reakcijske posude dobro termički izolirane, odnosno tijekom same kemijske reakcije nema izmjene energije (kao topline) s okolinom,  $q_p = 0$ . Kao u koraku  $\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{b}$  (na slikama 3.a i 4.6.), entalpija sustava se ne mijenja ( $\Delta H = 0!$ ).

Do izmjene topline u kalorimetrijskom pokusu došlo bi da kalorimetar nije izoliran. Prije kemijske reakcije temperatura u kalorimetru ( $T_a$ ) jednaka je temperaturi okoline. Nakon egzotermne kemijske reakcije temperatura u kalorimetru je viša ( $T_b > T_a$ ). Posljedično, energija kao toplina izmjenjivala bi se dok se ne uspostavi termička ravnoteža između kalorimetrijske posude i okoline (konačna temperatura  $T_c$  jednaka je početnoj temperaturi  $T_a$ ). Izmijenilo bi se upravo toliko energije koliko se povisila energija sustava uslijed kemijske reakcije ( $T_c - T_b = T_a - T_b = -(T_b - T_a)$ ). To je i razlog zašto se za računanje izmijenjene topline tijekom kalorimetrijskog pokusa u jednadžbu "umeće" minus:

$$q_{p,cal} = C_p \Delta T = C_p (T_c - T_b) = -C_p (T_b - T_a) \quad (9)$$

Entalpija je, kao i unutrašnja energija, svojstvo sustava, što znači da opisuje stanje sustava. Entalpija sustava ne ovisi o načinu na koji je to stanje postignuto. Na slici 5 shematski su prikazane entalpije početnog (vodena otopina vodikova peroksida) i konačnog stanja (voda i kisik) te promjena entalpije uslijed raspada vodikova peroksida. Važno je da se uspoređuju stanja pri istim temperaturama. Prije početka reakcije, pri nekom tlaku i temperaturi, u sustavu se nalaze molekule vodikova peroksida okružene molekulama vode (otapala). Sustav ima neku vrijednost entalpije  $H_a$  (gornja linija prikazana na entalpijskom dijagramu). Nakon reakcije (i nakon vraćanja temperature na početnu vrijednost), u reakcijskoj posudi nalaze se plinoviti kisik i tekuća voda. Sustav u tom stanju ima entalpiju  $H_c$  (donja linija na entalpijskom dijagramu). Entalpija sustava promijenila se za iznos  $\Delta H = H_c - H_a$ , što je na entalpijskom dijagramu prikazano strelicom.



Slika 5 – Entalpijski dijagram raspada vodikova peroksida

Fig. 5 – Enthalpy changes during decomposition of hydrogen peroxide

## 5. Reakcijska entalpija

Entalpija sustava ovisi o veličini sustava, odnosno o množinama reaktanata i produkata u sustavu (entalpija je ekstenzivna fizikalna veličina); stoga će i promjena entalpije ovisiti o veličini sustava. Dijeljenjem promjene entalpije s nekom drugom ekstenzivnom fizikalnom veličinom dobiva se veličina koja ne ovisi o veličini sustava (intenzivna veličina). Promjena entalpije može se tako podijeliti s masom (te se dobiva specifična promjena entalpije) ili množinom (te se dobiva molarna promjena entalpije), no pitanje je s kojom masom ili množinom treba dijeliti promjenu entalpije? Množinom nekog od reaktanta ili možda množinom nekog produkta? A što ako ih ima više i ako promjene množina sudionika reakcije nisu jednake?

Kako bi se jednoznačno opisala kemijska pretvorba,  $\Delta H$  se dijeli s dosegom kemijske reakcije, a dobivena intenzivna veličina naziva se **reakcijska entalpija**:

$$\Delta_r H = \frac{\Delta H}{\Delta \xi} \quad (10)$$

Doseg reakcije<sup>9,10,12,13</sup> jednak je množini reakcijskih pretvorbi ( $n_r$ ), odnosno broju ( $N_r$ ) reakcijskih pretvorbi opisanih određenom jednadžbom kemijske reakcije podijeljenim s Avogadrovom konstantom ( $L$ )

$$\xi = n_r = \frac{N_r}{L} \quad (11)$$

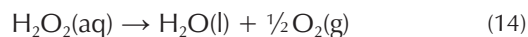
Doseg se računa iz množine reaktanta (ili nastalog produkta) i stehiometrijskog koeficijenta

$$\Delta \xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} \quad (12)$$

Za promatranu reakciju raspada vodikova peroksida (jednadžba 7) doseg reakcije može se izračunati ili iz promjene množine vodikova peroksida ili iz promjene množine nastalog kisika:

$$\Delta \xi = \frac{\Delta n(\text{H}_2\text{O}_2)}{-2} = \frac{\Delta n(\text{O}_2)}{-1} \quad (13)$$

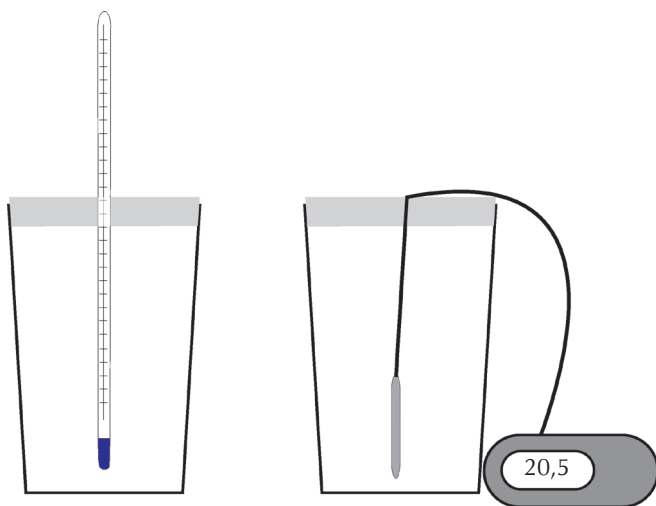
Doseg stoga ovisi o zapisu elementarne pretvorbe (načinu izjednačavanja jednadžbe, odnosno stehiometrijskim koeficijentima reaktanata i produkata). Reakcija raspada vodikova peroksida može se zapisati i kao:



Tada je doseg reakcije dvostruko veći, reakcijska entalpija upola manja, no u pokusu se entalpija sustava promjeni za isti iznos.

Školski se kalorimetar (slika 6) može relativno lako izraditi s pomoću čaše od stiropora s poklopcem i digitalnog termometra (koji se koristi za mjerenje temperature u automobilima ili tijekom kuhanja). U takvom jednostavnom kalorimetru moguće je relativno brzo i lako odrediti reakcijske entalpije brojnih procesa poput neutralizacije jake kiseline s jakim bazom, razrjeđenje koncentrirane

otopine, otapanja soli u vodi, otapanja limunske kiseline u vodi, taloženja srebrova klorida, reakcije cinka i bakrovih iona u vodenoj otopini. Pritom treba prikazati termogram (ovisnost temperatura u kalorimetru prije, tijekom i nakon kemijske reakcije) i analizirati promjene do kojih dolazi u reakcijskom sustavu uslijed kemijske reakcije (promjenama temperature, promjenama energije u sustavu i izmjenama energije između reakcijskog sustava i okoline).<sup>7</sup> O promjenama energije i izmjenama energije može se raspravljati na brojnim primjerima procesa i promjena koje nas okružuju i s kojima se svakodnevno susrećemo, kao što su sagorijevanje goriva, promjene agregacijskih stanja tvari, metabolizam, procesi u okolišu.



Slika 6 – Školski kalorimetri s alkoholnim termometrom i s digitalnim (otporničkim) termometrom

Fig. 6 – Simple calorimeters with alcohol thermometer and digital (resistance) thermometer

## 7. Zaključak

I za kraj treba osvijestiti da se ne mjeri promjenu entalpije zato što postoje kalorimetri, već su kalorimetri dizajnirani kako bi se što točnije odredila promjena entalpije neke kemijske reakcije. Iz rezultata kalorimetrijskih pokusa zaključuje se do kakvih energijskih promjena dolazi uslijed te kemijske reakcije, može se pretpostaviti nastaju li veze ili se kidaju, te dolazi li do nastajanja ili nestajanja nekih značajnih međudjelovanja između molekula u sustavu.

Razmatranje energijskih promjena tijekom kemijske reakcije u nastavi izrazito je složen zadatak, ali ujedinjuje nekoliko važnih kemijskih koncepata: stehiometriju kemijskih reakcija, kemijsku reaktivnost i stabilnost, promjene energije u sustavu, kemijske veze, izmjene energije između reakcijskog sustava i okoline, iskorištenje energije. Bavljenje termokemijom istodobno uključuje i primjenu znanja iz fizike i upotrebu matematičkih vještina.<sup>9</sup> Razumijevanju pojmova vezanih uz energetiku kemijskih reakcija pojmova ne treba površno pristupiti, jer se iz njih može mnogo naučiti i povezati različite kemijske koncepte što dovodi do trajnijih i dubljih znanja.

## ZAHVALA

Zahvaljujemo se na pažljivom čitanju i korisnim komentarima prof. dr. sc. Tomislavu Cvitašu, prof. Dubravki Turčinović i studentu diplomskog studija Kemije Tinu Klačiću.

### Popis simbola List of symbols

$C_p$	– toplinski kapacitet pri stalnom tlaku – heat capacity at constant pressure
$C_v$	– toplinski kapacitet pri stalnom volumenu – heat capacity at constant volume
$E_k$	– kinetička energija čestica – kinetic energy of particles
$H$	– entalpija – enthalpy
$\Delta_r H$	– reakcijska entalpija – reaction enthalpy
$k_B$	– Boltzmannova konstanta – Boltzmann constant
$n$	– množina – amount
$N$	– brojnost – number of entities
$L$	– Avogadrova konstanta – Avogadro constant
$p$	– tlak – pressure
$q$	– toplina – heat
$q_p$	– toplina pri stalnom tlaku – heat at constant pressure
$q_v$	– toplina pri stalnom volumenu – heat at constant volume
$R$	– opća plinska konstanta – gas constant
$T$	– termodinamička temperatura – temperature
$U$	– unutrašnja energija – internal energy
$V$	– volumen – volume
$w$	– rad – work
$\nu$	– stehiometrijski broj – stoichiometric number
$\xi$	– doseg reakcije – extent of reaction

### Literatura References

1. H.-D. Barke, G. Harsh, S. Schmid, Essentials of Chemical Education, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2012., str. 195, doi: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-21756-2>.
2. E. M. Carson, J. R. Watson, Undergraduate students' understanding of enthalpy change. Univ. Chem. Educ. 3 (1999) 46–51.
3. P. W. Atkins, J. de Paula, Elements of Physical Chemistry, 5.

- izd., Oxford University Press, Oxford, 2009., str. 41–80.
4. P. W. Atkins, J. de Paula, Atkins' Physical Chemistry, 8. izd., Oxford University Press, Oxford, 2006., str. 28–75.
  5. I. N. Levine, Physical Chemistry, 6. izd., McGraw-Hill, New York, 2009., str. 37–77.
  6. R. J. Silbey, R. A. Alberty, M. G. Bawendi, Physical Chemistry, 4. izd., John Wiley and Sons, New Jersey, 2005., str. 31–73.
  7. T. Cvitaš, I. Planinić, N. Kallay, Rješavanje računskih zadataka u kemiji, II dio, 2. izd., Hrvatsko kemijsko društvo, Zagreb, 2014., str. 3–42.
  8. D. Grdenić, Povijest kemije, Novi Liber / Školska knjiga d.d., Zagreb, 2001.
  9. T. Cvitaš, New look at reaction rates, J. Chem. Edu. **76** (1999) 1574–1577, doi: <https://doi.org/10.1021/ed076p1574>.
  10. G. Moretti, The "extent of reaction": A powerful concept to study chemical transformations at the first-year general chemistry courses, Found. Chem. **17** (2015) 107–115, doi: <https://doi.org/10.1007/s10698-014-9212-x>.
  11. T. Nilsson, H. Niedderer, Undergraduate students' conceptions of enthalpy, enthalpy change and related concepts, Chem. Educ. Res. Pract. **15** (2014) 336–353, doi: <https://doi.org/10.1039/C2RP20135F>.
  12. T. Cvitaš, N. Kallay, Doseg kemijske reakcije, Kem. Ind. **31** (1982) 591–594.
  13. T. Cvitaš, N. Kallay, A mole of chemical transformations, Educ. Chem. **17** (1980) 166–168.

## SUMMARY

### From Temperature Changes to Reaction Enthalpies

Tajana Preočanin\* and Josip Požar

The relationship between internal energy and enthalpy was analysed, stating the reasons why the energy changes accompanying chemical reactions are usually characterized by enthalpy changes instead of internal energy changes. The changes within a system during the course of a chemical reaction were analysed in detail. The calculation of reaction enthalpy from the results of calorimetric measurements were explained.

#### Keywords

*Internal energy, enthalpy, exchange of energy, heat, chemical reaction, chemical education*

*Division of Physical Chemistry,  
Department of Chemistry,  
Faculty of Science, University of Zagreb  
Horvatovac 102a  
10 000 Zagreb, Croatia*

*Professional paper  
Received October 10, 2016  
Accepted November 21, 2016*