

VI RAČUNSKE VEŽBE TERMODINAMIČKE OSNOVE HEMIJSKIH REAKCIJA

Termodinamika je nauka koja proučava energetske promene pri odvijanju fizičkih i hemijskih procesa. Prvi zakon termodinamike se odnosi na energiju, koja se ne može ni stvoriti ni uništiti. Promena kvaliteta vode se izražava preko tri energetske veličine: rada koji se ostvari u sistemu, toplote koja protiče kroz sistem i energije koja je sadržana u sistemu. Prvi zakon termodinamike se može iskazati preko toplote ili rada koji se unose ili troše u nekom sistemu i utiču na količinu energije koja je sadržana u tom sistemu, što se prikazuje matematičkom jednačinom:

$$dE = dQ - dW$$

gde su:

dE - promena energije sistema,

dQ - toplota koja se unosi u sistem,

dW - rad koji sistem vrši na okolinu.

Ako se toplota unosi u sistem, $dQ > 0$, a ako sistem predaje toplotu okolini, $dQ < 0$. Ako sistem vrši rad na okolinu, $dW > 0$, a ako okolina vrši rad na posmatrani sistem, $dW < 0$.

rad [=] masa · ubrzanje · rastojanje [=] $ML/T^2 \cdot L$ [=] ML^2/T^2
gde su M, L i T jedinice za masu, rastojanje i vreme.

Takode:

pritisak [=] sila/jedinica površine [=] $ML/T^2 \cdot 1/L^2$ [=] $M/L \cdot T^2$

zapremina [=] L^3

pritisak · zapremina [=] ML^2/T^2 [=] rad

Dakle: $W = PV$

$$dW = PdV + VdP$$

Ako je hemijski proces reverzibilan, promena pritiska je zanemarljiva, $dP=0$, sledi

$$dE = dQ_p - PdV$$

gde Q_p označava količinu toplote koju je sistem primio pri konstantnom pritisku.

ENTALPIJA

Termodinamika vodenih sistema analizira se preko entalpije. Entalpija, H, nekog sistema je definisana na sledeći način:

$$H = E + PV$$

gde su:

E - unutrašnja energija sistema,

P - pritisak u sistemu,

V - zapremina sistema.

Entalpija predstavlja zbir unutrašnje energije sistema i rada jer je $PV = W$. Navedena formalna definicija ne daje pravo značenje entalpije. Diferenciranjem jednačine uz pretpostavku da je pritisak konstantan dobija se:

$$dH = dE + VdP + PdV = dE + PdV$$

odnosno,

$$dE = dH - PdV$$

Iz jednačina sledi:

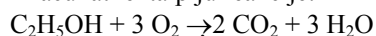
$$dH = dQ_p$$

što daje entalpiji sledeće fizičko značenje: promena entalpije predstavlja količinu toplote koja je apsorbovana u sistemu koji se nalazi na konstantnom pritisku. Hemijske reakcije kod kojih se apsorbuje toplota u sistemu (dH

2. Standardna entalpija nastanka:

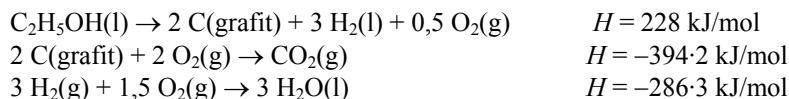
- $C_2H_5OH(l)$ $-228,$
- CO_2 $-394,$
- $H_2O(l)$ -286 kJ/mol.

Izračunati entalpiju reakcije:

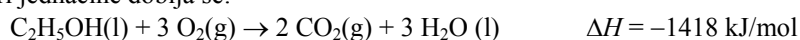


Rešenje:

Iz definicije entalpije nastanka (formiranja) jedinjenja, dobijaju se sledeće jednačine iz kojih se mogu izračunati energetske promene u reakciji:



Sabiranjem sve tri jednačine dobija se:



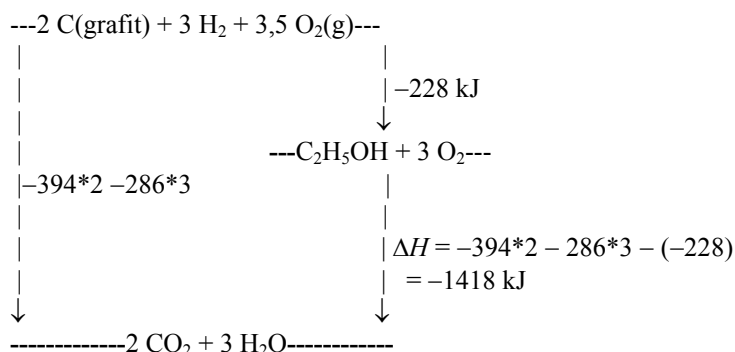
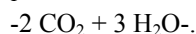
Objašnjenje

Standardne entalpije formiranja koriste elemente kao standarde i elementi se prikazuju na vrhu energetskog dijagrama (multi nivo energije). Entalpije formiranja imaju negativan predznak, i energetski dijagram izgleda kao što je prikazano na slici 2.

Entalpija reakcije predstavlja razliku između energetskog nivoa:



i



Slika 2. Energetski dijagram-slikoviti prikaz rešenja zadatka 2

ENTROPIJA

Entropija je termodinamička funkcija koja je merilo spontanosti odvijanja fizičkih i hemijskih reakcija. Entropija predstavlja veličinu koja opisuje stepen uređenosti sistema. Uređeni sistemi (kristalna struktura minerala) imaju malu entropiju, a neuređeni sistemi (molekuli gasa koji se haotično kreću u prostoru) imaju veliku entropiju. Drugi zakon termodinamike se odnosi na fenomene vezane za entropiju. Entropija sistema povećava sa odigravanjem spontanijih procesa, ali se ne menja kod reverzibilnih (povratnih) procesa. Entropija i promena količine toplote apsorbovane od strane sistema.

Entropija se definiše kao:

$$dS = dQ_{rev}/T$$

gde S predstavlja entropiju sistema, T je apsolutna temperatura, a dQ_{rev} predstavlja količinu toplote apsorbovanu u sistemu usled povratne (reverzibilne) hemijske reakcije koja se odigrava beskonačno sporo, Kao i kod

entalpije, važna je promena entropije u sistemu, a ne apsolutna vrednost entropije, Promena entropije u sistemu se može odrediti kao:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

gde su 1 i 2 početno i krajnje stanje sistema, Da bi se odredila mogućnost promene stanja sistema od 1 ka 2, mora se odrediti vrednost promene entropije sistema, ΔS , u smeru od 1 ka 2, Ukoliko je ova vrednost pozitivna, navedeni smer promene stanja sistema je spontano izvodljiv jer dovodi do povećanja ukupne entropije, Ukoliko je vrednost ΔS negativna, onda će se promene odigravati u smeru od 2 ka 1. Ako je $\Delta S = 0$, sistem je u ravnoteži i spontane promene u sistemu se neće dešavati.

SLOBODNA ENERGIJA

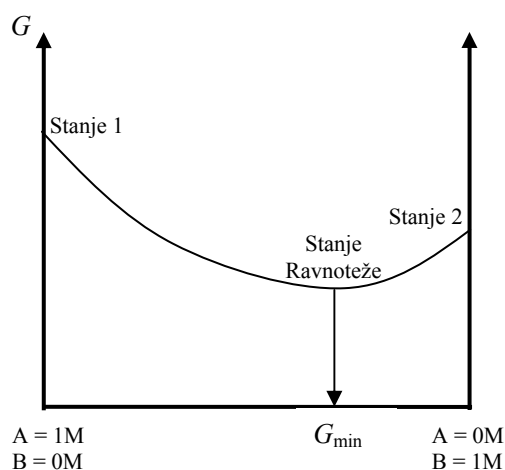
Entalpija predstavlja zbir unutrašnje energiju sistema i rada koji se utroši na promenu pritiska i zapremine, a entropija predstavlja meru spontanosti hemijske reakcije. Potrebno je definisati slobodnu energiju kao termodinamičku veličinu koja bi opisala sve tri karakteristike jednog sistema na sledeći način:

$$G = H - T \cdot S$$

gde je: G = Gibsova slobodna energija (kJ),
 H = entalpija (kJ),
 T = apsolutna temperatura (K) (pri čemu je $K = ^\circ C + 273,15$) i
 S = entropija (kJ/K).

Gibsova slobodna energija predstavlja vezu između prvog i drugog zakona termodinamike. Gibsova slobodna energija je deo ukupne energije sistema koja je dostupna za "koristan rad", odnosno za odvijanje hemijskih reakcija. Entalpija predstavlja ukupnu energiju elemenata ili jedinjenja u sistemu a izraz $T \cdot S$ definiše deo energije koji se troši na uređenje sistema,

Kriterijum za ravnotežno stanje nekog hemijskog sistema koji se nalaze na konstantnom pritisku i temperaturi (većina vodenih sistema) je da ukupna slobodna energija sistema bude minimalna. Promena ukupne slobodne energije za sistem u kome se odvija reakcija $aA \rightleftharpoons bB$ se grafički može prikazati kako je to dato na slici 3.



Slika 3. Promena slobodne energije za reakciju $aA \rightleftharpoons bB$

Samo supstanca A je prisutna u rastvoru na levoj strani dijagrama, dok je samo supstanca B prisutna u rastvoru na desnoj strani dijagrama. Ako u reakcionu posudu dodamo 1 M supstance A, onda će ukupna slobodna energija sistema u stanju 1 biti jednaka ukupnoj slobodnoj energiji supstance A. U rastvoru se odvija hemijska reakcija pri kojoj nastaje supstanca B i ukupna slobodna energija se kreće po silaznoj putanji dok ne dostigne minimum slobodne energije u sistemu, G_{min} . Slična analiza važi i kada se počne iz stanja 2, jer sistem dolazi do stanja ravnoteže i minimuma slobodne energije i iz ovog početnog stanja.

Promene u slobodnoj energiji koje prate neku hemijsku reakciju se mogu izračunati, a smer u kome se data reakcija odigrava se može odrediti na osnovu znaka vrednosti ΔG : ako je promena slobodne energije negativna onda se reakcija odigrava u smeru proizvoda reakcije, jer sistem teži stanju minimuma energije. Može se

pokazati da je promena ukupne slobodne energije u sistemu u kome je došlo do minimalne promene koncentracija supstanci usled hemijske reakcije jednaka:

$$\Delta G = (\sum v_i G_i)_{\text{proizvodi}} - (\sum v_j G_j)_{\text{reaktanti}}$$

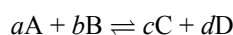
gde je: v_i, v_j = stehiometrijski koeficijenti za proizvode, odnosno reaktante
 G_i, G_j = slobodne energije po molu proizvoda, odnosno reaktanta (kJ/mol)

Kada je:

- $\Delta G < 0$ reakcija se odvija u smeru proizvoda reakcije jer se smanjuje slobodna energija u sistemu,
- $\Delta G > 0$ reakcija se ne odvija u smeru proizvoda reakcije jer ne dolazi do smanjenja slobodne energije nego se može odvijati u suprotnom smeru,
- $\Delta G = 0$ sistem se nalazi u stanju ravnoteže i reakcija se ne odvija spontano ni u jednom smeru.

Određivanje vrednosti apsolutne energije je nepotrebno jer je važnije odrediti promenu slobodne energije u odnosu na referentne vrednosti. Kao i kod entalpije, nulta vrednost slobodne energije konvencijom je usvojena na standardnim uslovima ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ i $P = 1\text{ atm}$). $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ i $\text{H}^+(\text{aq})$ imaju vrednosti standardne slobodne energije 0 kJ/mol pri standardnim uslovima. Pri standardnim uslovima, koncentraciji vodonik-jona od 1 mol/L je dodeljena vrednost od 0 kJ/mol da bi se uspostavila referentna vrednost za jonizovane supstance.

Kod povratne reakcije:



se može odrediti ukupna promena slobodne energije kao:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}$$

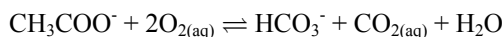
gde je: ΔG^0 = promena standardne slobodne energije navedene reakcije (kJ/mol)
 R = konstanta idealnog gasa = 1,99 cal/K·mol = 8,314 J/K·mol
 T = apsolutna temperatura (K)

pri čemu se promena standardne slobodne energije može izračunati koristeći vrednosti iz Tabele 6.1.kao:

$$\Delta G^0 = d \Delta G_D^0 + c \Delta G_C^0 - a \Delta G_A^0 - b \Delta G_B^0$$

ZADATAK

3. Izračunati količinu energije, ΔG , koju će aerobne bakterije dobiti ukoliko razgrade 1 mol acetata, Ac^- (CH_3COO^-), prema sledećoj reakciji:



Rešenje:

$$\Delta G^0 = \Delta G_{\text{HCO}_3^-}^0 + \Delta G_{\text{CO}_2(\text{aq})}^0 + \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta G_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 - 2\Delta G_{\text{O}_2(\text{aq})}^0$$

$$\Delta G^0 = -587,38 - 386,44 - 237,32 + 372,58 - 2 \cdot 16,45 = -871,46 \text{ kJ/mol Ac}^-$$

Ova energija se može utrošiti za obavljanje metaboličkih funkcija ćelije i za sintezu novih ćelija,

Da je u reakciji došlo do oslobađanja kiseonika i ugljen dioksida u gasovitom stanju, odnosno da su proizvodi biološke razgradnje acetata bili $\text{O}_2(\text{g})$ i $\text{CO}_2(\text{g})$, proračun oslobođene standardne energije bio bi drugačiji:

$$\Delta G^\circ = -587,38 - 394,6 - 237,32 + 0 + 372,58 = -846,72 \text{ kJ/mol Ac}^-$$

KONSTANTA REAKCIJE, Q

Da bi se odredilo da li je rastvor u ravnoteži ili ne, potrebno je izmeriti trenutne koncentracije svih supstanci koje učestvuju u reakciji i izračunati konstantu reakcije, Q , kao:

$$Q = \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b}$$

Poređenjem konstante reakcije, Q , sa konstantom ravnoteže reakcije, K , može se ustanoviti da li je reakcija u ravnoteži ili ne na sledeći način:

- Kada je $Q = K$, rastvor je u ravnoteži.
- Kada je $Q < K$, rastvor nije u ravnoteži, reakcija se odvija u smeru na desno, pri čemu se smanjuje koncentracija supstanci A i B, a povećava koncentracija supstanci C i D.
- Kada je $Q > K$, rastvor nije u ravnoteži, reakcija se odvija u smeru na levo, pri čemu se smanjuje koncentracija supstanci C i D, a povećava koncentracija supstanci A i B.

ZADATAK

4. Amonijak, NH_3 , je slaba baza koja može da primi proton prema reakciji: $\text{NH}_{3(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
 Odrediti konstantu ravnoteže za ovu reakciju na 25°C .

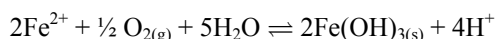
Rešenje:

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{\text{NH}_4^+} + \Delta G^\circ_{\text{OH}^-} - \Delta G^\circ_{\text{NH}_{3(\text{aq})}} - \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -79,54 - 57,38 + 26,67 + 237,32$$

$$\Delta G^\circ = 27,07 \text{ kJ/mol NH}_3$$

$$K = e^{-\frac{27,07}{8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298,15}} = 1,81 \cdot 10^{-5}$$

5. Odrediti konstantu ravnoteže za hemijsku reakciju oksidacije dvovalentnog gvožđa, Fe^{2+} , u gvožđe(III)-hidroksid, $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$, pri aeraciji vode na 25°C , koja se odigrava prema sledećoj reakciji:



Potrebni podaci su dati u tabeli 1.

Tabela 1 Vrednosti slobodnih energija učesnika u reakciji

Supstanca	ΔG° (kJ/mol)
Fe^{2+}	-84,98
$\text{O}_{2(\text{g})}$	0
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-237,35
$\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$	-694,93
H^+	0

Rešenje:

$$\Delta G^\circ = 4 \cdot 0 + 2(-694,93) - 2(-84,98) - \frac{1}{2} \cdot 0 - 5(-237,35) = -33,13 \text{ kJ/mol Fe}^{2+}$$

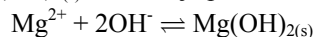
Kako se u zadatku traži konstanta hemijske ravnoteže, može se primeniti sledeći izraz:

$$\Delta G^\circ = RT \ln K = 8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol} \cdot \text{K} \cdot (25 + 273,15) \cdot \ln K = -33,13 \text{ kJ/mol}$$

odakle je: $K = 637 452$

U ovim proračunima se koristila standardna energija za kiseonik u gasovitom stanju. Postupak je dozvoljen u slučaju stvarne ravnoteže između parcijalnog pritiska kiseonika u vazduhu i koncentracije rastvorenog kiseonika u vodi koja se aeriše. Kada to nije ostvareno (brzina prenosa kiseonika iz gasne u tečnu fazu je mala u odnosu na brzinu potrošnje kiseonika u hemijskim reakcijama), koristi se standardna slobodna energija za $O_{2(aq)}$, kao stvarnog reaktanta.

6. Taloženje magnezijum hidroksida, $Mg(OH)_{2(s)}$, se obavlja prema sledećoj reakciji:



Odrediti koncentraciju Mg^{2+} koja može biti prisutna u rastvoru koji se nalazi u ravnoteži na pH 10,00?

Rešenje:

U slučaju ravnoteže imamo da je: $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q = 0$

$$\Delta G^0 = \Delta G_{Mg(OH)_2}^0 + \Delta G_{Mg^{2+}}^0 - 2\Delta G_{OH^-}^0 = -834,2 + 456,26 + 2 \cdot 157,38$$

$$\Delta G^0 = -63,18 \text{ kJ/mol } Mg^{2+}$$

$$Q = \frac{1}{[Mg^{2+}][OH^-]^2}$$

$$pH = 10,00 \Rightarrow pOH = 4,00 \quad \Rightarrow [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

$$\Delta G = 0 = -63,18 + 8,314 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kcal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot \ln \frac{1}{[Mg^{2+}] \cdot (10^{-4})^2}$$

$$[Mg^{2+}] = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

Ako je $[Mg^{2+}] > 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, reakcija se odvija u smeru proizvoda reakcije; ako je $[Mg^{2+}] < 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, reakcija se odvija u smeru reaktanata reakcije.

Primer ukazuje da se podešavanjem pH može kontrolisati koncentracija Mg^{2+} -jona u rastvoru. Navedena hemijska reakcija predstavlja osnovu procesa omekšavanja vode hemijskim putem.

Kada hemijska reakcija dostigne ravnotežno stanje, promena ukupne energije je jednaka nuli, $\Delta G = 0$, a količnik:

$$Q = \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} = K,$$

Iz prethodnog izraza sledi:

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln K$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

UTICAJ TEMPERATURE NA RAVNOTEŽU HEMIJSKIH REAKCIJA

Kao što je navedeno, promena entalpije predstavlja količinu toplote koja se oslobodi ili apsorbira pri odigravanju hemijskih reakcija u sistemu koji se nalazi na konstantnom pritisku. Hemijske reakcije kod kojih se oslobađa toplota nazivaju se egzotermne, dok se hemijske reakcije kod kojih se troši toplota nazivaju endotermne.

Slično kao i u slučaju promene slobodne energije, promena entalpije, ΔH , za neku hemijsku reakciju se može odrediti prema formuli:

$$\Delta H = (\sum v_i H_j)_{\text{proizvodi}} - (\sum v_j H_j)_{\text{reaktanti}}$$

gde je:

v_i, v_j = stehiometrijski koeficijenti za proizvode i za reaktante

H_i, H_j = slobodna energija po molu proizvoda i po molu reaktanata (kJ/mol).

Kako je teško odrediti apsolutnu vrednost entalpije, kao i u slučaju slobodne energije, pribegava se određivanju promene entalpije u odnosu na neku referentnu vrednost. Promena standardne entalpije, ΔH° , se za hemijsku reakciju $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ može odrediti koristeći vrednosti iz Tabele 6.1 na sledeći način:

$$\Delta H^\circ = d \Delta H_D^\circ + c \Delta H_C^\circ - a \Delta H_A^\circ - b \Delta H_B^\circ$$

Iz odnosa između slobodne energije i entalpije, kao i odnosa između konstante ravnoteže hemijske reakcije i entalpije, se može izvesti relacija:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

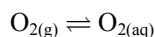
Navedena relacije ukazuje da će se kod egzotermnih reakcija ($\Delta H^\circ < 0$) smanjiti vrednost konstante ravnoteže usled povećanja temperature, dok će se kod endotermnih reakcija ($\Delta H^\circ > 0$) povećati vrednost konstante ravnoteže usled povećanja temperature.

Vrednost ΔH° se ne menja značajno u ograničenom opsegu temperatura vodenih sistema, pa se integracijom navedene jednačine dobija izraz:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Integralna forma omogućava da se na osnovu vrednosti konstante ravnoteže, K_1 , na određenoj temperaturi, T_1 , izračuna vrednost konstante ravnoteže, K_2 , na nekoj drugoj temperaturi, T_2 , na osnovu vrednosti promene standardne entalpije za tu reakciju.

7. Odrediti konstantu ravnoteže za hemijsku reakciju rastvaranja kiseonika u vodi na 50 °C ako je konstanta ravnoteže za tu reakciju na 25 °C jednaka $1,29 \cdot 10^{-3}$,



Rešenje:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{\text{O}_{2(aq)}}^\circ - \Delta H_{\text{O}_{2(g)}}^\circ = -16,45 - 0 = -16,45 \text{ kcal/mol}$$

$$\ln \frac{K_{50}}{K_{25}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_{25}} - \frac{1}{T_{50}} \right) = \frac{-16,45 \text{ kcal/mol}}{8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/mol} \cdot \text{K}} \left(\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{323 \text{ K}} \right) \Rightarrow K_{50} = 7,72 \cdot 10^{-4}$$

Tabela Vrednosti termodinamičkih konstanti za supstance koje utiču na kvalitet vode

Supstanca	ΔH^0 kcal/mol	ΔG^0 kcal/mol
$\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}$	-129.77	-132.18
$\text{CaCO}_{3(\text{s})}$	-288.45	-269.78
$\text{CaO}_{(\text{s})}$	-151.9	-144.4
$\text{C}_{(\text{s})}$	0	0
$\text{CO}_{2(\text{g})}$	-94.05	-94.26
$\text{CO}_{2(\text{aq})}$	-98.69	-92.31
$\text{CH}_{4(\text{g})}$	-17.889	-12.140
$\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}^*$	-167.0	-149.00
$\text{HCO}_{3(\text{aq})}^-$	-165.18	-140.31
$\text{CO}_{3(\text{aq})}^{2-}$	-161.63	-126.22
CH_3COO^-	-116.84	-89.0
$\text{H}_{(\text{aq})}^+$	0	0
$\text{H}_{2(\text{g})}$	0	0
$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$	-21.0	-20.30
$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$	-11.4	-2.52
$\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$	-197.0	-166.0
$\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$	-53.3	-54.4
$\text{MnO}_{2(\text{s})}$	-124.2	-111.1
$\text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+}$	-110.41	-108.99
$\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{s})}$	-221.00	-199.27
$\text{NO}_{3(\text{aq})}^-$	-49.372	-26.43
$\text{NH}_{3(\text{g})}$	-11.04	-3.976
$\text{NH}_{3(\text{aq})}$	-19.32	-6.37
$\text{NH}_{4(\text{aq})}^+$	-31.74	-19.00
$\text{HNO}_{3(\text{aq})}$	-49.372	-26.41
$\text{O}_{2(\text{aq})}$	-3.9	3.93
$\text{O}_{2(\text{g})}$	0	0
$\text{OH}_{(\text{aq})}^-$	-54.957	-37.595
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	-57.7979	-54.6357
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-68.3174	-56.690
$\text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$	-216.90	-177.34
$\text{HS}_{(\text{aq})}^-$	-4.22	3.01
$\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$	-4.815	-7.892
$\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$	-9.4	-6.54

Napomena: 4,186 J = 1 cal