

## 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.

Takođe:

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 ( $dH$

> 0) se zovu *endotermne reakcije*, a hemijske reakcije kod kojih se otpušta toplota ( $dH < 0$ ) se zovu *egzotermne reakcije*.

Ukupnu entalpiju nekog sistema je teško odrediti, ali mnogo je važnije odrediti promenu entalpije u sistemu usled odigravanja hemijskih reakcija. Promena entalpije u sistemu, odnosno količina toplote koja se razvija usled neke hemijske reakcije, se može odrediti poređenjem stanja sistema sa referentnim vrednostima.

Standard za određivanje promene entalpije je stabilno stanje supstance na 25 °C i pritisku od 1 atm. Pod navedenim uslovima, kiseonik je u stabilnom, gasovitom stanju, živa je u tečnom stanju, a sumpor je u kristalnom stanju. Konvencijom je usvojeno da je entalpija hemijskih elemenata u standardnom stanju jednaka 0 kJ/mol. Standardna entalpija,  $\Delta H^\circ$ , za bilo koje jedinjenje je, prema tome, jednaka količini toplote koja se razvila usled hemijske reakcije formiranja jedinjenja iz elemenata koji čine proučavano jedinjenje (ove vrednosti su definisane za reaktante i proizvode u standardnim uslovima:  $T = 25\text{ °C}$  i  $P = 1\text{ atm}$ ). Vrednosti standardne entalpije za mnoge elemente i jedinjenja koja su od interesa za kvalitet vode su date u Tabeli 6.1.

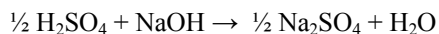
Vrednosti standardne entalpije se mogu koristiti za određivanje toplote koja se oslobađa pri odvijanju neke hemijske reakcije uz poznavanje uslova u kojima su učesnici u reakciji. Postupak se sastoji iz definisanja ravnotežnih hemijskih reakcija koje su zahtevane, zatim izračunavanja toplote reakcije koja predstavlja zbir standardnih entalpija proizvoda od kojeg se oduzima zbir standardnih entalpija reaktanata. Pri proračunu se uzima u obzir da su sve vrednosti standardnih entalpija u Tabeli 6.1 date po molu supstance, pa se ove vrednosti množe brojem molova supstance koji zapravo učestvuju u reakciji (stehiometrijski koeficijenti).

## ZADATAK

1. Odrediti ukupnu entalpiju reakcije 1M rastvora  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i 1M rastvora  $\text{NaOH}$ .

### Rešenje:

Sumporna kiselina je jaka kiselina dok je natrijum-hidroksid jaka baza. Reakcija između jake baze i jake kiseline je nepovratna, a proizvod reakcije je natrijum-sulfat,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,



Entalpije rastvora se mogu odrediti kao zbir entalpija supstanci u tom rastvoru:

$$\Delta H_{\text{H}_2\text{SO}_4}^\circ = 2\Delta H_{\text{H}^+}^\circ + \Delta H_{\text{SO}_4^{2-}}^\circ = 2(0) + (-908,01) = -908,01 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{NaOH}}^\circ = \Delta H_{\text{Na}^+}^\circ + \Delta H_{\text{OH}^-}^\circ = (-1003,46) + (-230,07) = -1233,53 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^\circ = 2\Delta H_{\text{Na}^+}^\circ + \Delta H_{\text{SO}_4^{2-}}^\circ = 2(-1003,46) + (-908,01) = -2914,93 \text{ kJ/mol}$$

Ukupna entalpija reakcije je:

$$\Delta H = [\frac{1}{2}(-2914,93) + (-286,00)] - [\frac{1}{2}(-908,01) + (-1233,53)]$$

$$\Delta H = -55,93 \text{ kJ/mol} = -13,36 \text{ kcal/mol}$$

## ENTROPIJA

Entropija je termodinamička funkcija koja je merilo spontanosti odvijanja fizičkih i hemijskih reakcija. Entropija predstavlja veličinu koja opisuje stepen uredenosti 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 apsorbirane od strane sistema.

Entropija se definiše kao:

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

gde  $S$  predstavlja entropiju sistema,  $T$  je apsolutna temperatura, a  $dQ_{\text{rev}}$  predstavlja količinu toplote apsorbiranu 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,  $\Delta S$ , 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  $\Delta S$  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),

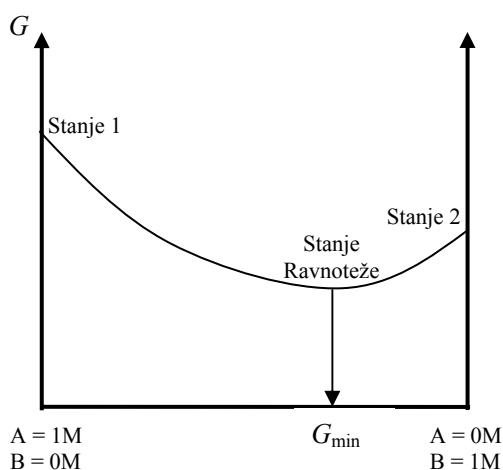
$H$  = entalpija (kJ),

$T$  = 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 6.1.



**Slika 6.1** 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,  $G_{\text{min}}$ . 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  $\Delta G$ : 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:

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

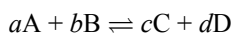
gde je:  $v_i, v_j$  = stehiometrijski koeficijenti za proizvode, odnosno reaktante  
 $G_i, G_j$  = slobodne energije po molu proizvoda, odnosno reaktanata (kJ/mol)

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 ( $T = 25^\circ\text{C}$  i  $P = 1\text{ atm}$ ).  $\text{H}_2(\text{g})$ ,  $\text{O}_2(\text{g})$  i  $\text{Hg}(\text{aq})$  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:

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

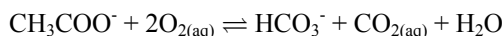
gde je:  $\Delta G^\circ$  = promena standardne slobodne energije navedene reakcije (kJ/mol)  
 $R$  = konstanta idealnog gasa = 1,99 cal/K·mol = 8,314 J/K·mol  
 $T$  = apsolutna temperatura (K)

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

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

## ZADATAK

2. Izračunati količinu energije,  $\Delta G$ , koju će aerobne bakterije dobiti ukoliko razgrade 1 mol acetata,  $\text{Ac}^-$  ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), prema sledećoj reakciji:



**Rešenje:**

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

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

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

**3.** Amonijak,  $\text{NH}_3$ , 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  $25^\circ\text{C}$ .

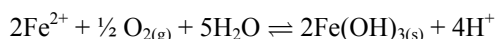
**Rešenje:**

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

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

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

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



**Potrebni podaci su dati u tabeli 6.2.**

**Tabela 6.2** Vrednosti slobodnih energija učesnika u reakciji

Supstanca	$\Delta G^{\circ}$ (kJ/mol)
$\text{Fe}^{2+}$	-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
$\text{H}^+$	0

**Rešenje:**

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

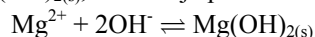
Kako se u zadatku traži konstanta hemijske ravnoteže, može se primeniti sledeći izraz:

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

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.

5. 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:  $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q = 0$

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

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

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

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

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

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

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:

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

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

6. Permanganat jon,  $MnO_4^-$ , se razlaže u rastvoru koji je u ravnoteži sa atmosferom prema reakciji:



Konstanta ravnoteže za ovu reakciju je  $1,0 \cdot 10^{+68}$ .

- Ako je  $[MnO_4^-] = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$  i  $pH = 7,00$ , odrediti da li je hemijska reakcija u ravnoteži.
- Koja vrednost pH je neophodna da bi u ravnoteži bio ispunjen uslov  $[MnO_4^-] = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$ ?

### Rešenje:

$$a) \quad Q = \frac{a_{Mn(OH)_{2(s)}}^4 \cdot a_{H_2O}^2 \cdot a_{O_{2(g)}}^3}{a_{MnO_4^-}^4 \cdot a_{H^+}^4}$$

$$Q = \frac{1^4 \cdot 1^2 \cdot p_{O_2}^3}{[MnO_4^-]^4 [H^+]^4} = \frac{0,21^3}{(10^{-10})^4 (10^{-7})^4} = 9,3 \cdot 10^{65}$$

Reakcija se može odvijati na desno jer je  $Q < K$

$$b) \quad \frac{0,21^3}{(10^{-10})^4 [H^+]^4} = 10^{68} \Rightarrow [H^+] = 3,1 \cdot 10^{-8} \Rightarrow pH=7,51$$

## 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,  $\Delta H$ , za neku hemijsku reakciju se može odrediti prema formuli:

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

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,  $\Delta H^\circ$ , 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:

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

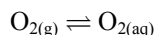
Navedena relacije ukazuje da će se kod egzotermnih reakcija ( $\Delta H^\circ < 0$ ) smanjiti vrednost konstante ravnoteže usled povećanja temperature, dok će se kod endotermnih reakcija ( $\Delta H^\circ > 0$ ) povećati vrednost konstante ravnoteže usled povećanja temperature.

Vrednost  $\Delta H^\circ$  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:**

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

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

**Tabela 6.1** Vrednosti termodinamičkih konstanti za supstance koje utiču na kvalitet vode

Supstanca	$\Delta H^0$ kcal/mol	$\Delta G^0$ 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
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	-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