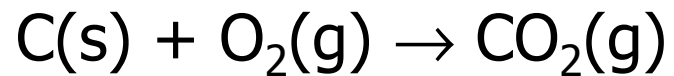


Termohemija

Termodinamika – proučava energiju i njene promene

Termohemija – grana termodinamike – odnosi između hemijske reakcije i energetske promene koje se pri tom dešavaju



$$\Delta H = -393,5 \text{ kJ}$$

Energija

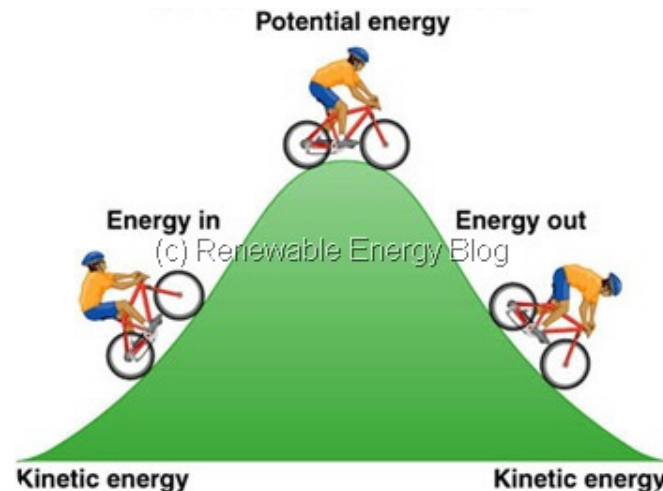
Trebamo da definišemo tri pojma energija, rad i toplota.

Energija

Kinetička energija – energija kretanja $E_k = \frac{1}{2} m \cdot v^2$

Potencijalna energija – energija pozicije u odnosu na ostale objekte. Javlja se kad postoji sila koja deluje na telo.

$$E_p = mgh$$



Energija

U hemiji nas interesuju one sile koji proističu iz naelektrisanja elektrona i jezgra.

Najvažnija vrsta potencijalne energije u hemiji je elektrostatička potencijalna energija

$$E_{el} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Q_1 Q_2}{d}$$

Hemijska energija neke supstance potiče od potencijalne energije koja je smeštena u rasporedu atoma u toj supstanci

Kinetička energija atoma koji čine supstancu je termalna energije – odatle temperatura

Prvi zakon termodinamike:

"Energija se ne može uništiti niti stvoriti, već samo može da menja svoj oblik. Energija je konzervirana"

Energija

Jedinice energije:

Joule – Džul $1J = 1 \frac{kg \cdot m^2}{s^2}$

Kalorija – 1cal = 4,184 J

Nutricionistička Kalorija 1Cal = 1kcal

Unutrašnja energija

Unutrašnja energija (E) sistema je suma svih potencijalnih i kinetičkih energija svih komponenta sistema

Ona obuhvata: sva kretanja molekula (translatorsno, rotaciono, vibraciono), energije svih jezgara, svih elektrona (i kinetičke i potencijalne)...

Nikad ne znamo pravu vrednost unutrašnje energije sistema – isuviše komplikovana za računanje, skoro nemoguća za merenje

ΔE – promena unutrašnje energije sistema tokom vremena tj. prilikom dešavanja nekog procesa

$$\Delta E = E_{\text{krajnja}} - E_{\text{početna}}$$

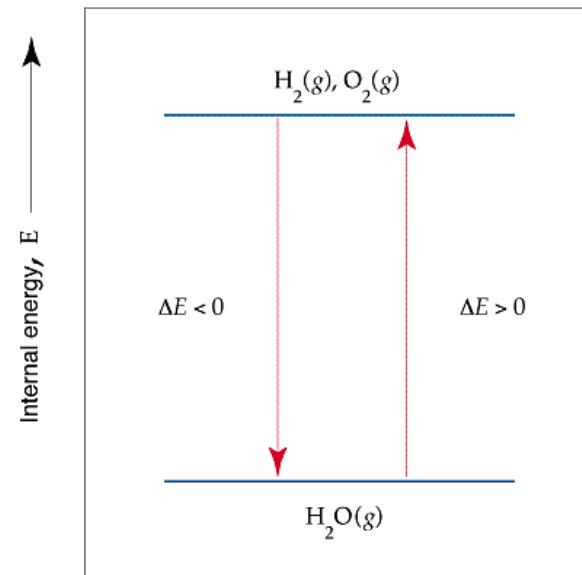
*Unutrašnja energija se još obeležava i kao U, ΔU

Unutrašnja energija

Sistem izmenjuje energiju sa okolinom na dva načina kao toplotu i kao rad

Znači kada sistem prolazi kroz neku hemijsku ili fizičku promenu koja uključuje i promenu unutrašnje energije sistema, ΔE , ta promena unutrašnje energije je jednaka toploti koju je sistem primio od ili predao okolini, q , plus radu koji je sistem učinio ili je nad njim učinjen, w .

$$\Delta E = q + w$$



Endotermni i egzotermni procesi

Kada se dešava neki proces u kome sistem apsorbuje toplotu iz okoline tada se taj proces naziva **endotermni**.

Kada se dešava neki proces u kome sistem emituje toplotu ka okolini tada se taj proces naziva **egzotermni**.



(b)



(a)

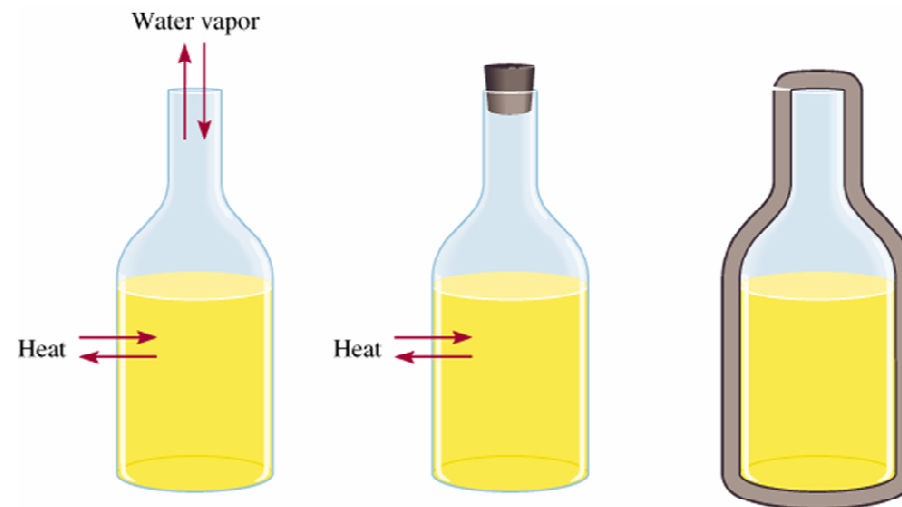
Sistemi

Sistem i okolina

Otvoren sistem- izmenjuje i materiju i energiju (toplota i rad) sa okolinom

Zatvoren sistem – izmenjuje samo energiju (toplota i rad) sa okolinom

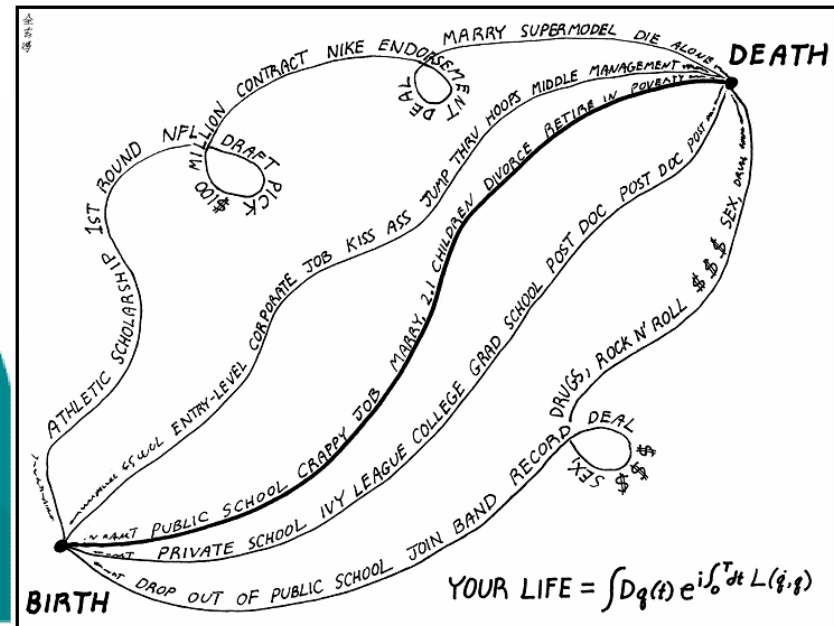
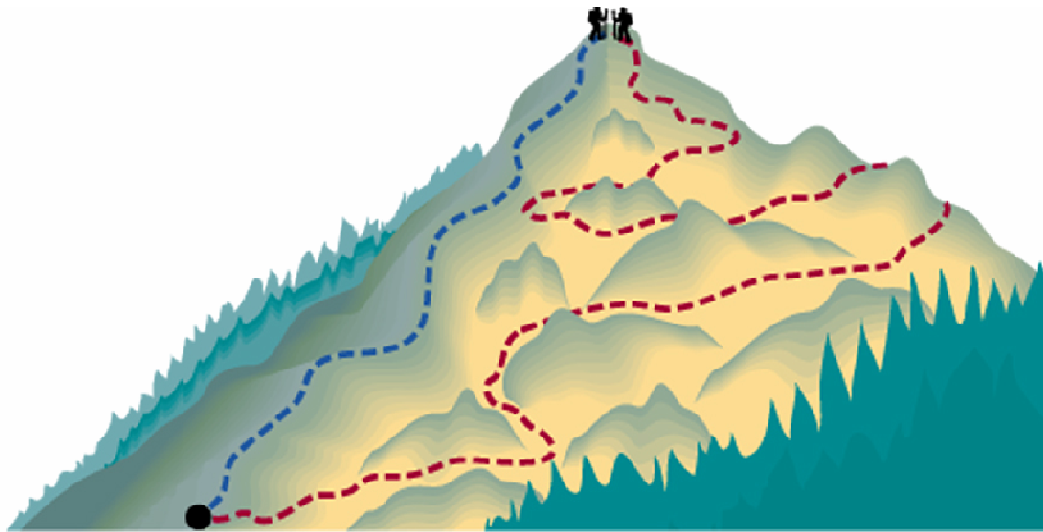
Izolovan sistem – ne izmenjuje ništa sa okolinom



Funkcije stanja

Unutrašnja energija, entalpija, entropija su funkcije stanja

Funkcije stanja su one funkcije čija vrednost zavisi samo od trenutnog stanja sistema a ne od načina na koji se do tog stanja došlo

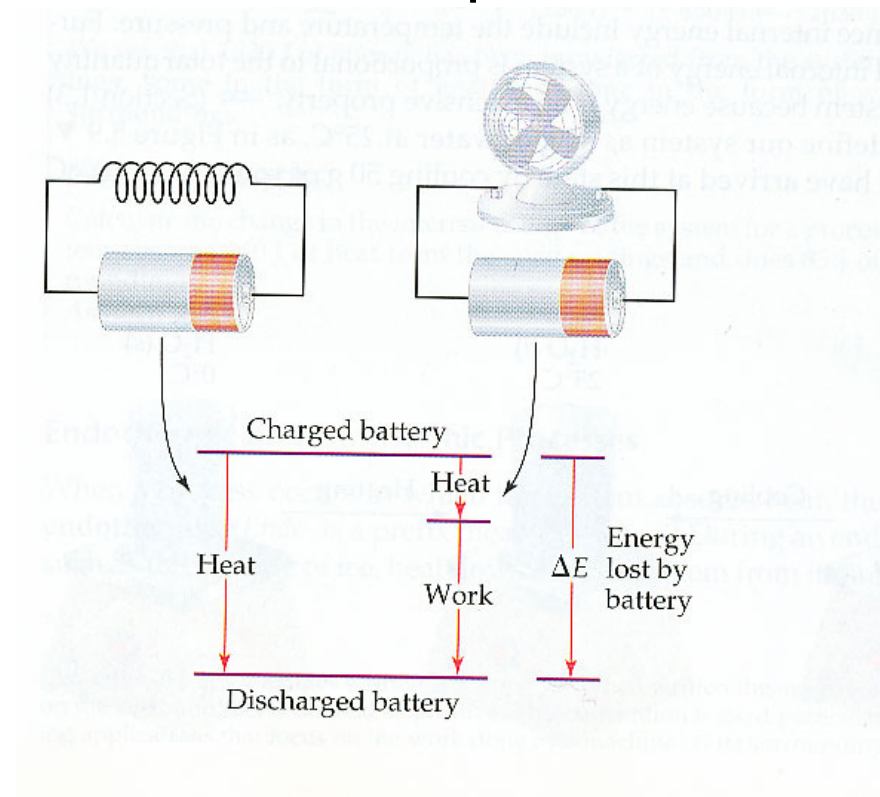


The Path Integral Formulation of Your Life

Funkcije stanja

Promena unutrašnje energije je funkcija stanja ali rad i toplota koje sistem pri tom vrši nisu

$$\Delta E = q + w$$



Rad i toplota

Načini za prenos energije: za (po)kretanje nekog objekta nasuprot sile (rad- w) ili za izazivanje temperaturnih promena (toplota- q)

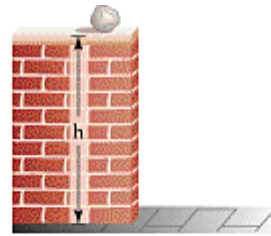
Rad je proizvod sile (protiv koje se kreće objekat) i dužine puta kojim se objekat kreće

$$w = F \times d$$

Toplota je energija koja je prešla sa toplijeg na hladnije telo

"Energija je sposobnost da se vrši rad ili prenosi toplota"

Rad i toplota



(a)



(b)



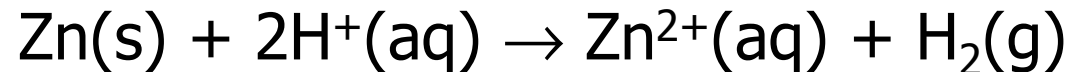
(c)

Entalpija

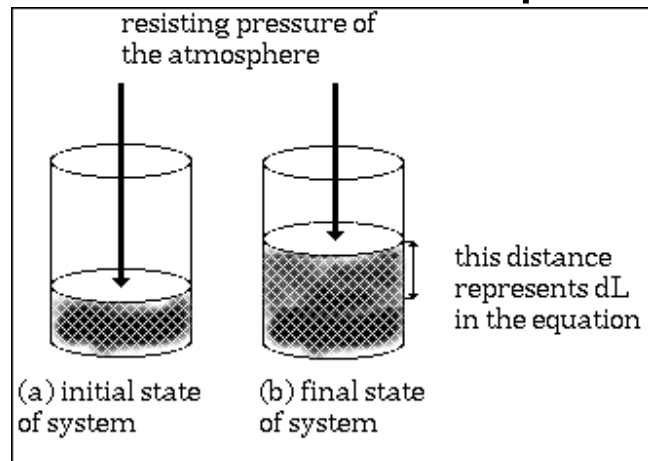
Rad u hemijskim reakcijama.

Električni rad – ovde nije bitan

Mehanički rad – obično se eksperimenti izvode pri konstantnom pritisku. Tada hemijska reakcija proizvodi rad samo kad nastaju ili nestaju molekuli gasovitih supstanci.



Vodonik će izlaziti iz čaše i širiti se na račun postojeće atmosfere.

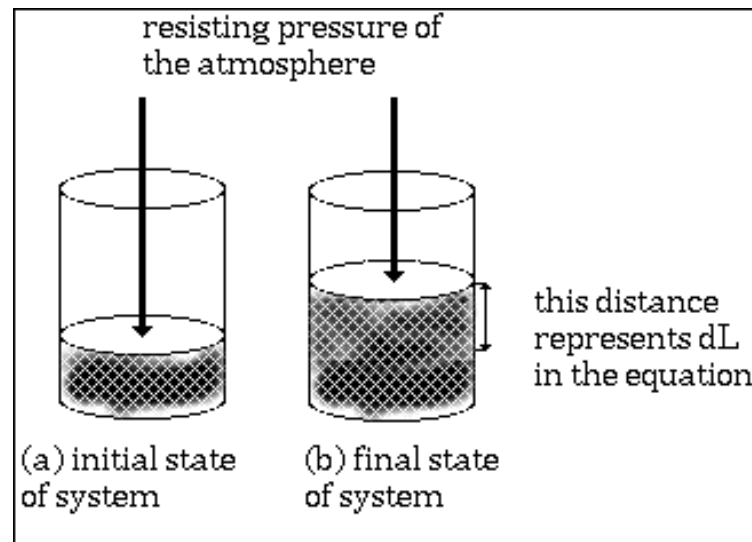


Entalpija

Ovakav rad se zove P-V rad i bitno je zapamtiti da se on dešava pri konstantnom pritisku.

$$w = -P\Delta V$$

Minus ispred je zato što kad zapremina raste sistem vrši rad



Entalpija

Termodinamička funkcija koja se zove entalpija je mera toplote koja se izmeni između sistema i okoline kada se hemijska reakcija odvija pri konstantnom pritisku i kada se ne vrši nikakav drugi rad osim P-V rada

$$H = E + PV$$

Promena entalpije (ukoliko se reakcija vrši pri konstantnom pritisku) je

$$\Delta H = \Delta(E + PV)$$

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

Entalpija

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

Ukoliko $P\Delta V$ zamenimo sa $-w$ i ΔE sa $q + w$ dobijamo:

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V = q_p + w - w = q_p$$

Znači promena entalpije sistema je jednaka toploti koju sistem primi ili otpusti **pri konstantnom pritisku**

Za hemiju promena entalpije je značajnija veličina nego promena unutrašnje energije jer možemo da je merimo i izračunavamo a i zato što se većina hemijskih reakcija odigrava pri konstantnom pritisku.

Takođe za veliku većinu hemijskih reakcija P-V rad je mali pa je promena entalpije približno jednaka promeni unutrašnje enrgije

Entalpija

Kada je vrednost ΔH pozitivna to znači da je sistem dobio toplotu iz okoline pa je proces endoterman

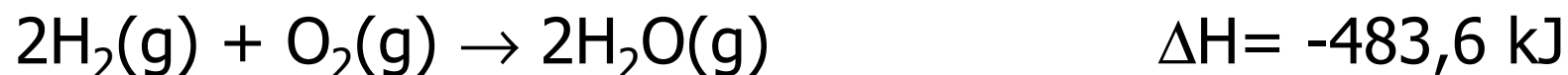
Kada je vrednost ΔH negativna to znači da je sistem otpustio toplotu u okolinu pa je proces egzoterman

Entalpija reakcije

Pošto je $\Delta H = H_{\text{krajnje}} - H_{\text{početno}}$ promena entalpije tokom hemijske reakcije može se predstaviti kao entalpija proizvoda minus entalpija reaktanata

$$\Delta H = \Delta H_{\text{prizvoda}} - \Delta H_{\text{reaktanata}}$$

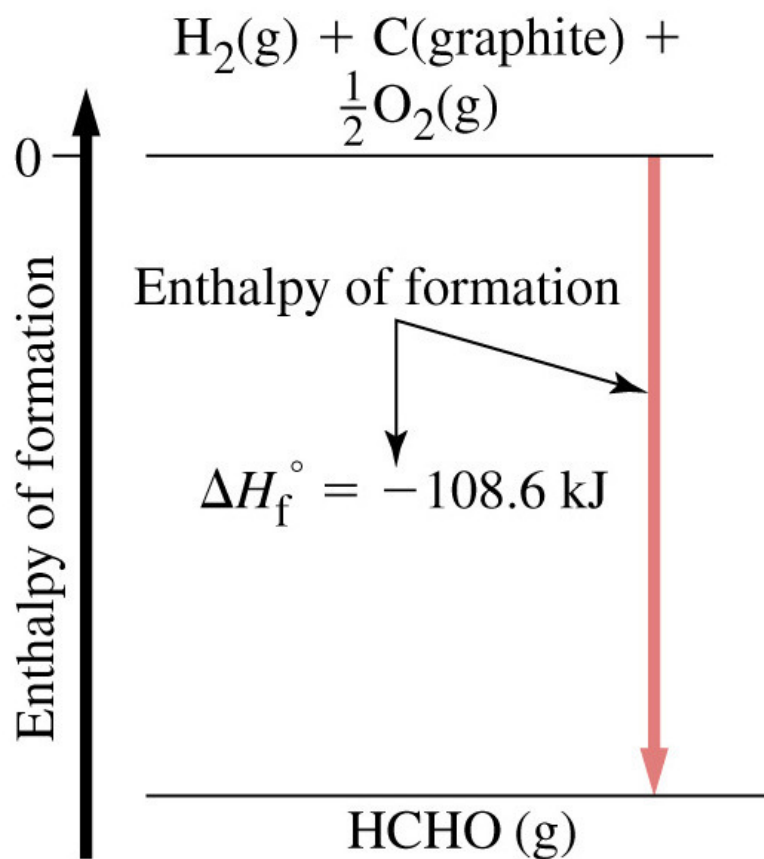
Tako je reakcija:



egzotermna jer je ΔH negativno

Ovakva reakcija se zove termohemijska reakcija

Entalpija reakcije

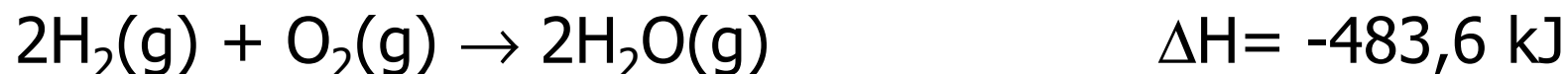


Entalpija reakcije

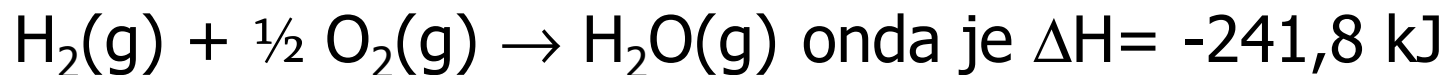
Neke stvari koje se moraju znati o entalpiji:

1. Entalpija je ekstenzivna veličina tj. zavisi od količine uzorka tj. veličine sistema

Termohemijska reakcija



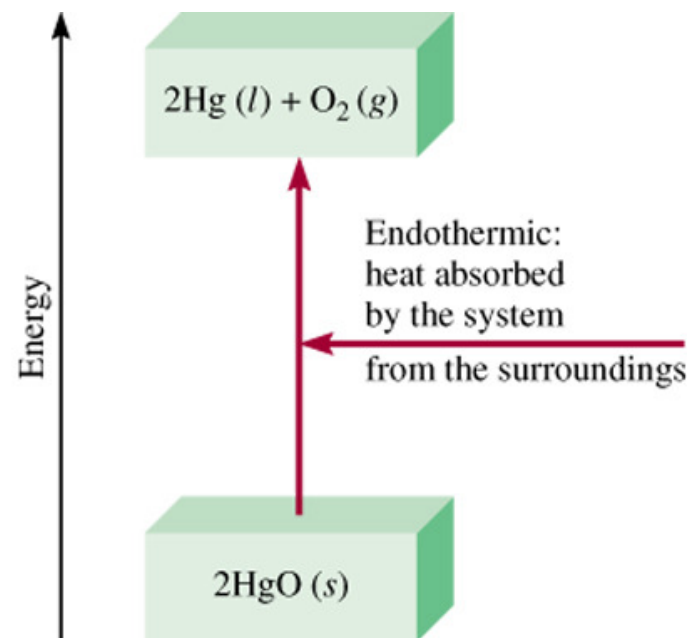
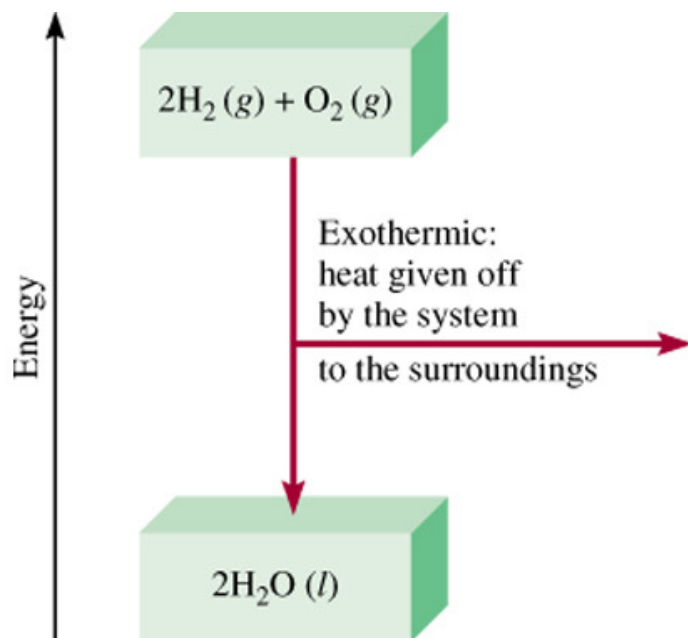
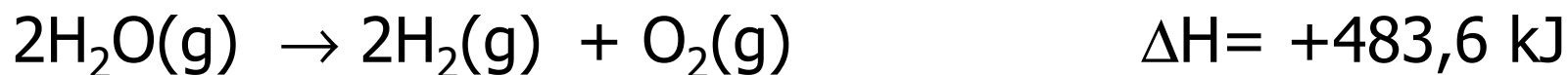
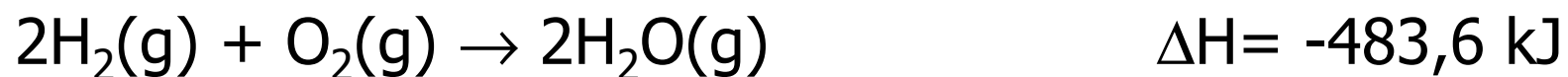
će važiti kada 2 mola (4g) vodonika reaguju sa 1 molom (32g) kiseonika da daju 2 mola (36g) vode



Entalpija reakcije

Neke stvari koje se moraju znati o entalpiji:

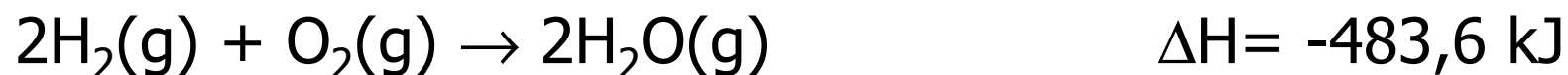
2. Promena entalpije povratne reakcije ima istu brojnu vrednost samo različiti znak od promene entalpije produktne reakcije



Entalpija reakcije

Neke stvari koje se moraju znati o entalpiji:

3. Stanje u kome se nalaze proizvodi i reaktanti (gasovito, tečno, čvrsto, rastvoreno...) se obavezno navodi u termohemijskim jednačinama jer entalpija veoma zavisi od toga



Eksperimentalno određivanje entalpije reakcije - kalorimetrija

Promena entalpije se može eksperimentalno odrediti tako što merimo izmenu toplote između sistema i okoline

Ali prvo treba da definišemo toplotni kapacitet i specifičnu toplotu

Stavimo dve iste čaše sa po 100 ml vode i etanola na 25°C na isti rešo. Etanol će mnogo brže da se zagreje do 50 °C nego voda. To je zato što je toplotni kapacitet etanola manji nego toplotni kapacite vode.

"Toplotni kapacitet nekog objekta je količina toplote koju treba dodati tom objektu da bi se njegova temperatura podigla za 1 stepen K"

Eksperimentalno određivanje entalpije reakcije – kalorimetrija

Toploti kapacitet čistih supstanci se definiše kao:

Molarni toplotni kapacitet – količina toplote potrebna za zagrevanje za 1 K jednog mola supstance

Spečifični toplotni kapacitet (C) ili specifična toplota – količina toplote potrebna za zagrevanje za 1 K jednog grama supstance

$$C = \frac{q}{m \times \Delta T}$$

Eksperimentalno određivanje entalpije reakcije – kalorimetrija

Toploti kapaciteti nekih supstanci

Table 6.1 Specific Heat Capacity Values for Some Elements, Compounds, and Common Solids

Substance	Specific Heat Capacity (J/g · K)	Molar Heat Capacity (J/mol · K)
<i>Elements</i>		
Al, aluminum	0.897	24.2
C, graphite	0.685	8.23
Fe, iron	0.449	25.1
Cu, copper	0.385	24.5
Au, gold	0.129	25.4
<i>Compounds</i>		
NH ₃ (<i>ℓ</i>), ammonia	4.70	80.0
H ₂ O(<i>ℓ</i>), water (liquid)	4.184	75.4
C ₂ H ₅ OH(<i>ℓ</i>), ethanol	2.44	11.2
HOCH ₂ CH ₂ OH(<i>ℓ</i>), ethylene glycol (antifreeze)	2.39	14.8
H ₂ O(<i>s</i>), water (ice)	2.06	37.1
<i>Common Solids</i>		
wood	1.8	
cement	0.9	
glass	0.8	
granite	0.8	

Eksperimentalno određivanje entalpije reakcije – kalorimetrija

Kalorimetrija pri konstantnom pritisku

$$q_{\text{sistema}} = q_{\text{vode}} + q_{\text{kalorimetra}} + q_{\text{reakcije}}$$

$$q_{\text{sistema}} = 0$$

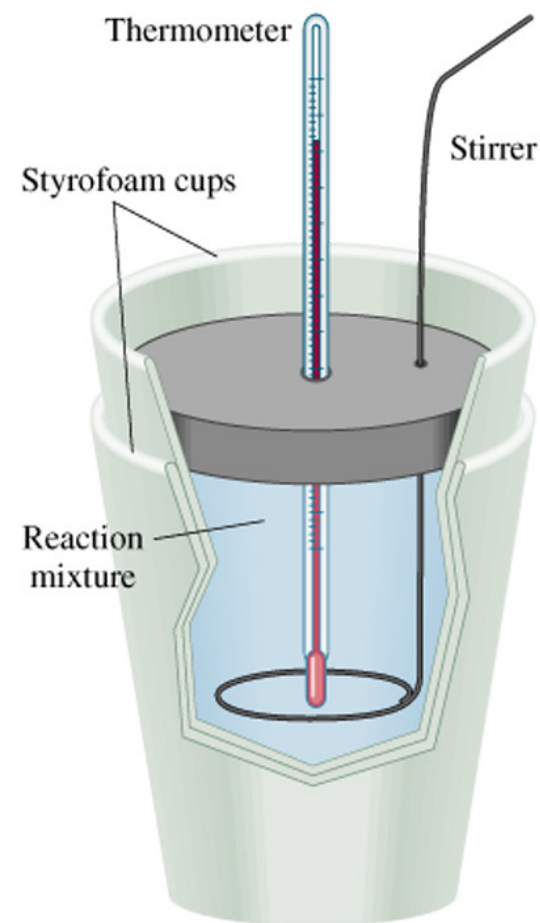
$$q_{\text{reakcije}} = - (q_{\text{vode}} + q_{\text{kalorimetra}})$$

$$q_{\text{vode}} = mC_g\Delta t$$

$$q_{\text{kalorimetra}} = C_{cal}\Delta t$$

Reakcija se dešava pri konstantnom P

$$\Delta H = q_{\text{reakcije}}$$



Eksperimentalno određivanje entalpije reakcije – kalorimetrija

Kalorimetrija pri konstantnoj zapremini – kalorimetarska bomba

$$q_{\text{sistema}} = q_{\text{vode}} + q_{\text{bombe}} + q_{\text{reakcije}}$$

$$q_{\text{sistema}} = 0$$

$$q_{\text{reakcije}} = - (q_{\text{vode}} + q_{\text{bombe}})$$

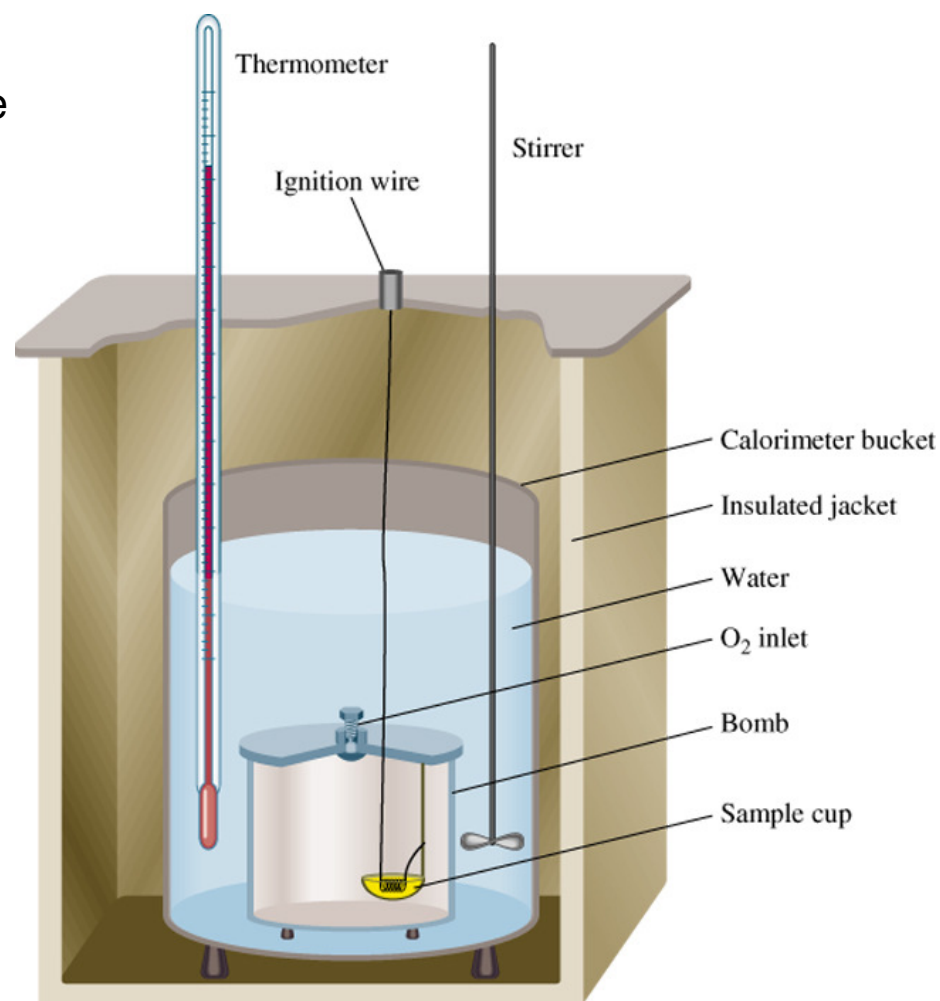
$$q_{\text{vode}} = mC_g\Delta t$$

$$q_{\text{bombe}} = C_{\text{cal}}\Delta t$$

Reakcija se dešava pri konstantnoj V

$$\Delta H \neq q_{\text{reakcije}}$$

$$\Delta H \sim q_{\text{reakcije}}$$



Hesov zakon

Eksperimentalno su određene entalpije mnogih reakcija

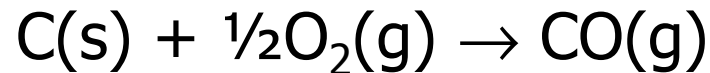
Da bi znali ΔH neke reakcije nije neophodno izvoditi eksperiment, može se izračunati primenom hesovog zakona na osnovu ranije određenih entalpija drugih reakcija

Entalpija je funkcija stanja!!!!!!

Znači ako neku reakciju možemo napisati u više koraka onda i entalpija te reakcije će biti jednaka zbiru entalpija međureakcija

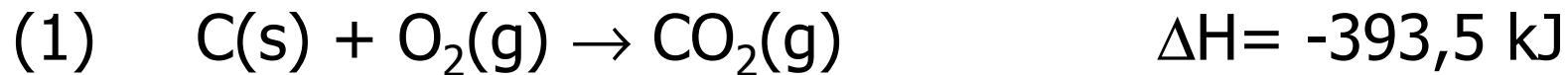
Hesov zakon

Primer: Treba odrediti entalpiju reakcije



Eksperimentalno ne može jer reakcija veoma lako ide do nastajanja znatne količine CO_2

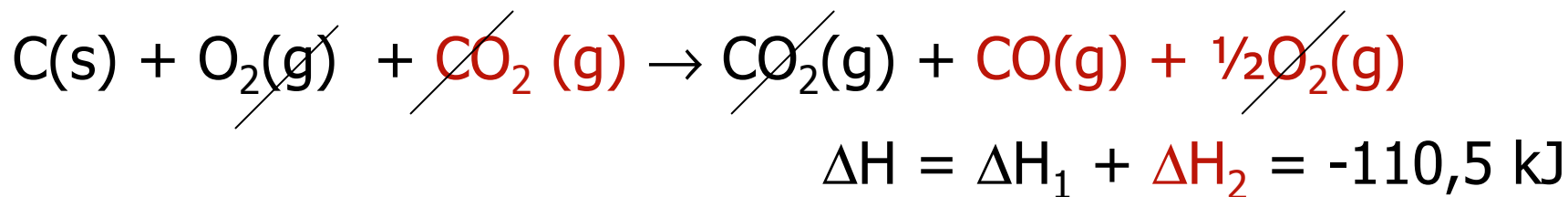
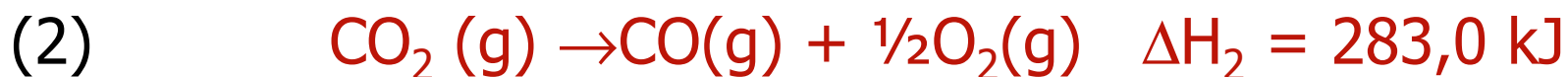
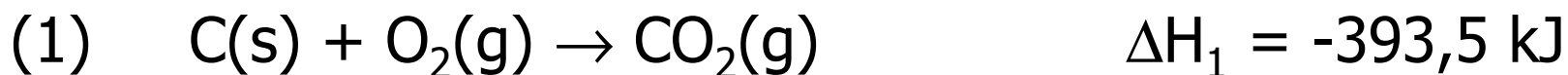
Ali ono što se može odrediti i određeno je su entalpije reakcija:



Sada treba ove dve reakcije da iskombinujemo da dobijemo gornju reakciju sagorevanja do ugljen-monoksida

Hesov zakon

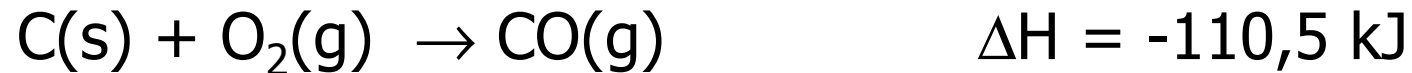
Napišimo reakciju (2) naopako tj. od proizvoda ka reaktantima.
Pri tom ΔH menja znak. Nakon toga saberemo dve reakcije



Skraćujemo sve što se ponavlja sa leve i desne strane u velikoj jednačini

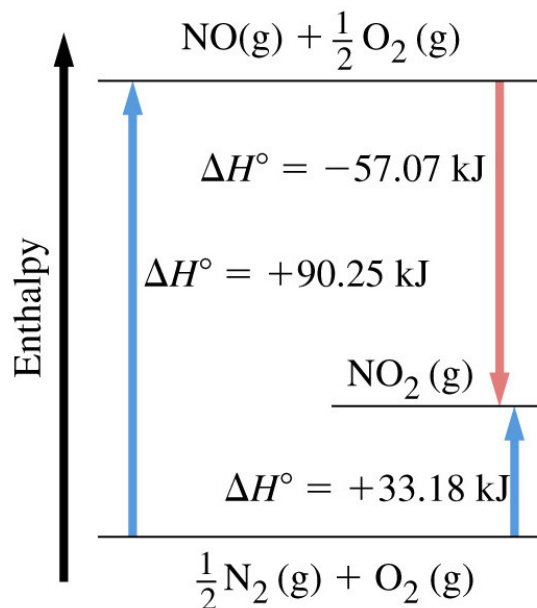
Hesov zakon

I dolazimo do:



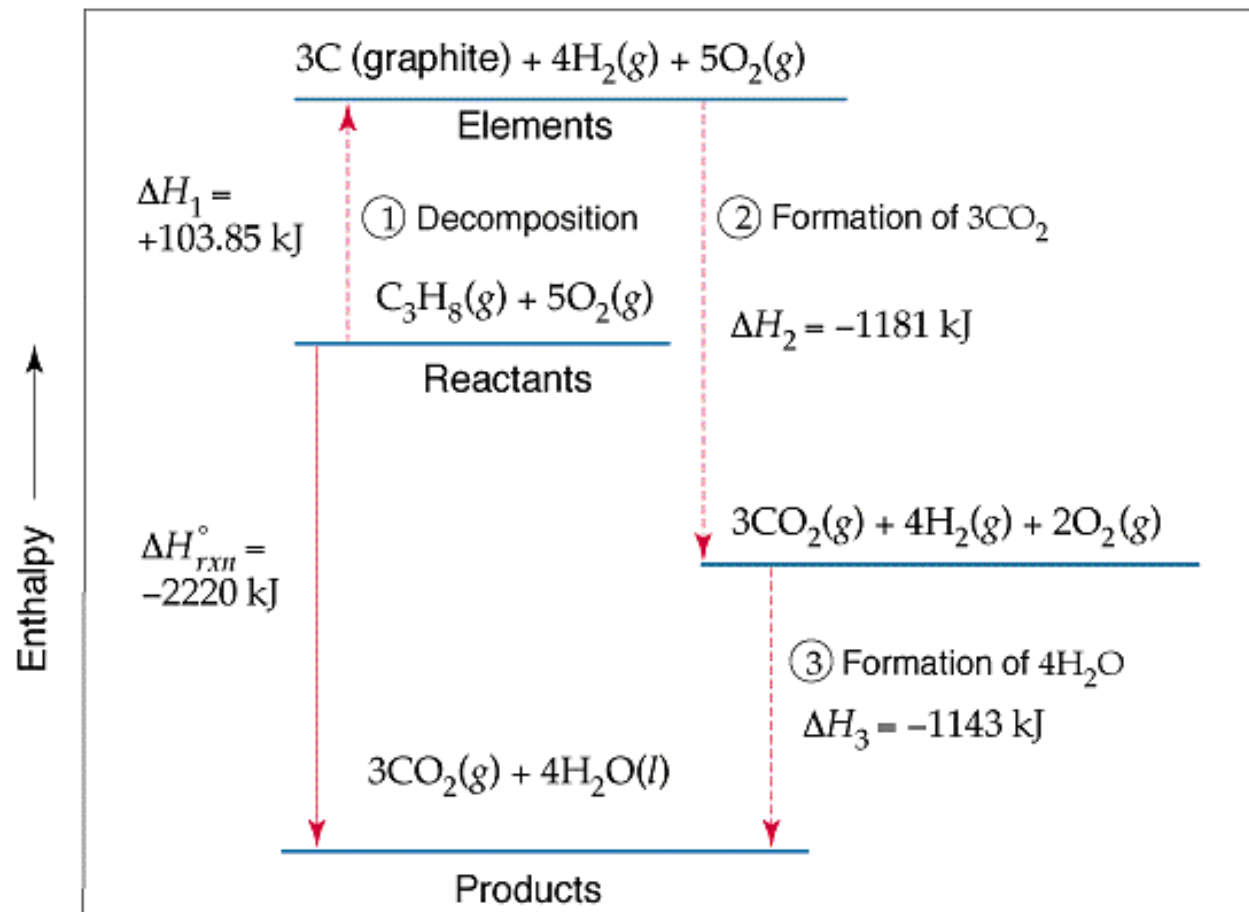
Hesov zakon

"Ako se reakcija odigrava u nizu koraka, ΔH reakcije će biti jednaka zbiru promena entalpija svih koraka"



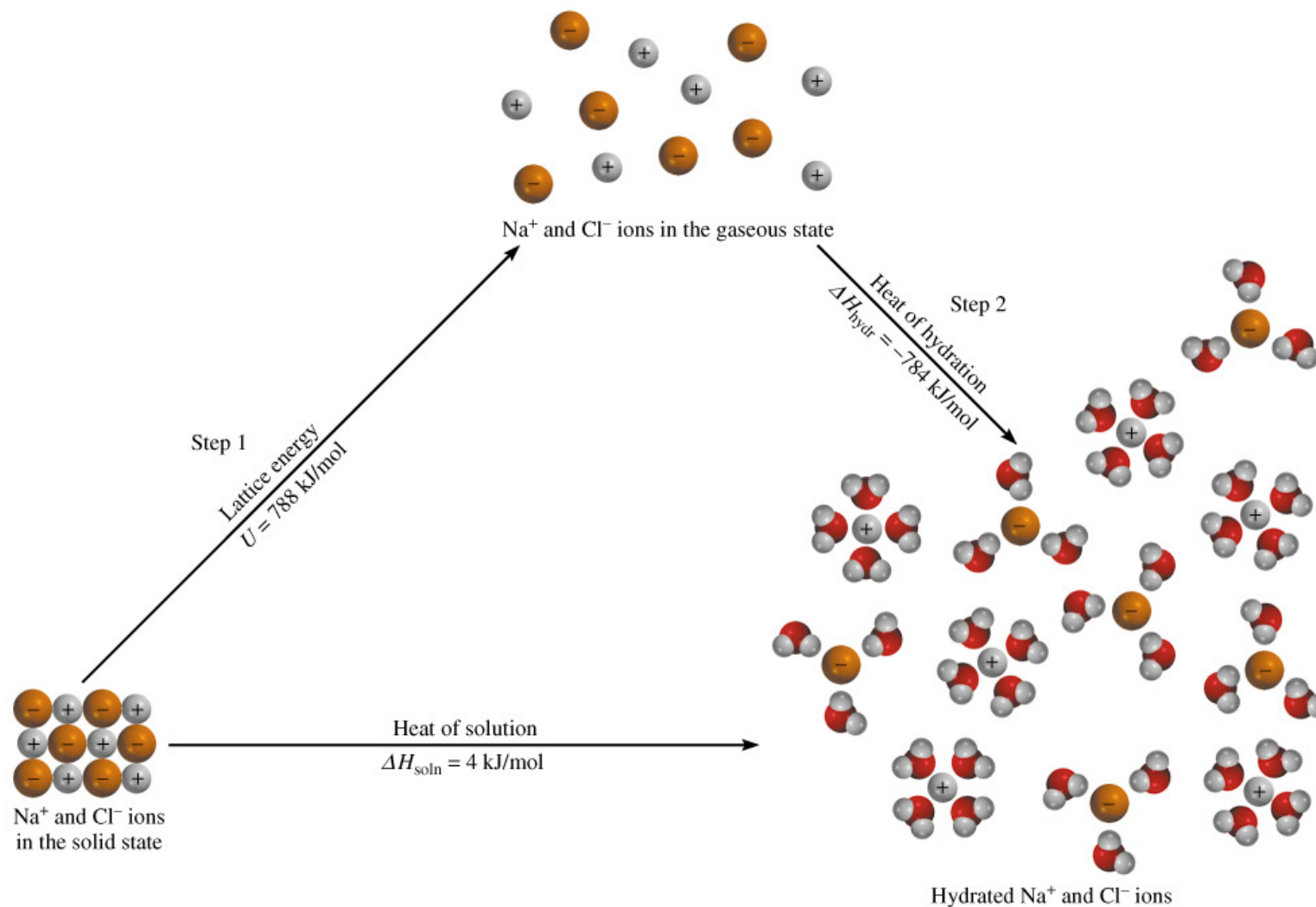
Hesov zakon

Naravno razne kombinacije su dozvoljene samo vodite računa o stehiometrijskim koeficijentima. Rešite ovo:



Hesov zakon

Još jedna primena hesovog zakona - rastvaranje NaCl u vodi:

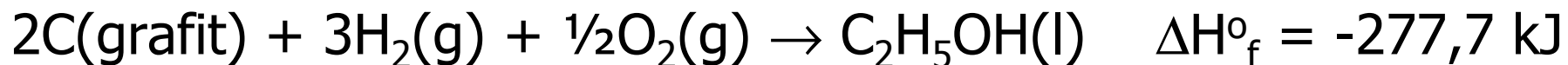


$$\Delta H_{\text{soln}} = \text{Step 1} + \text{Step 2} = 788 - 784 = 4 \text{ kJ/mol}$$

Standardne entalpije nastajanja

Određivanje entalpije neke reakcije je još lakše od kada se neko setio da uvede pojam standardne entalpije nastajanja ΔH_f° .

Standardna entalpija nastajanja je ΔH (izmišljene) reakcije sinteze 1 mola nekog jedinjenja iz elemenata



Svi reaktanti i proizvodi moraju biti u svom standardnom stanju tj. u onom stanju u kome se nalaze na temperaturi 298 K i pritisku od 1 atm.

Po definiciji standardne entalpije nastajanja za sve elemente su nula.

Standardne entalpije nastajanja

Standard Enthalpies of Formation, ΔH_f° , at 298 K

Substance	Formula	ΔH_f° (kJ/mol)	Substance	Formula	ΔH_f° (kJ/mol)
Acetylene	$C_2H_2(g)$	-26.7	Hydrogen chloride	$HCl(g)$	-92.30
Ammonia	$NH_3(g)$	-46.19	Hydrogen fluoride	$HF(g)$	-268.6
Benzene	$C_6H_6(l)$	49.04	Hydrogen iodide	$HI(g)$	25.9
Calcium carbonate	$CaCO_3(s)$	-1207.1	Methane	$CH_4(g)$	-74.85
Calcium oxide	$CaO(s)$	-635.5	Methanol	$CH_3OH(l)$	-238.6
Carbon dioxide	$CO_2(g)$	-393.5	Propane	$C_3H_8(g)$	-103.85
Carbon monoxide	$CO(g)$	-110.5	Silver chloride	$AgCl(s)$	-127.0
Diamond	$C(s)$	1.88	Sodium bicarbonate	$NaHCO_3(s)$	-947.7
Ethane	$C_2H_6(g)$	-84.68	Sodium carbonate	$Na_2CO_3(s)$	-1130.9
Ethanol	$C_2H_5OH(l)$	-277.7	Sodium chloride	$NaCl(s)$	-411.0
Ethylene	$C_2H_4(g)$	52.30	Sucrose	$C_{12}H_{22}O_{11}(s)$	-2221
Glucose	$C_6H_{12}O_6(s)$	-1260	Water	$H_2O(l)$	-285.8
Hydrogen bromide	$HBr(g)$	236.23	Water vapor	$H_2O(g)$	-241.8

Određivanje ΔH neke reakcije pomoću standardnih entalpija nastajanja

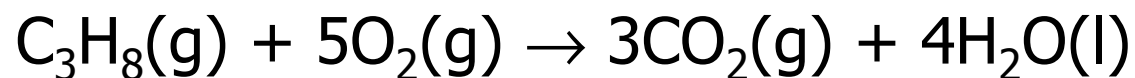
ΔH_f^0 su vrednosti koje su određene za većinu jedinjenja i mogu se naći u tablicama

Pomoću njih se može odrediti ΔH za svaku reakciju pomoću formule:

$$\Delta H_{reakcije}^0 = \sum n \Delta H_f^0 (\text{proizvoda}) - \sum m \Delta H_f^0 (\text{reaktanata})$$

Određivanje ΔH neke reakcije pomoću standardnih entalpija nastajanja

Primer:



Iz tabele nalazimo da je:

$$\Delta H_f^\circ \text{ C}_3\text{H}_8(\text{g}) = -103,85 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{ O}_2(\text{g}) = 0 \text{ kJ} - \text{element u svom standardnom stanju}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{ CO}_2(\text{g}) = -393,5 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{ H}_2\text{O}(\text{l}) = -285,8 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ (\text{reakcije}) &= 3 \times \Delta H_f^\circ (\text{CO}_2) + 4 \times \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ (\text{C}_3\text{H}_8) \\ &= 3 \times (-393,5 \text{ kJ}) + 4 \times (-285,8 \text{ kJ}) - (-103,85 \text{ kJ}) \\ &= -2220 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Hrana

Compositions and Fuel Values of Some Common Foods

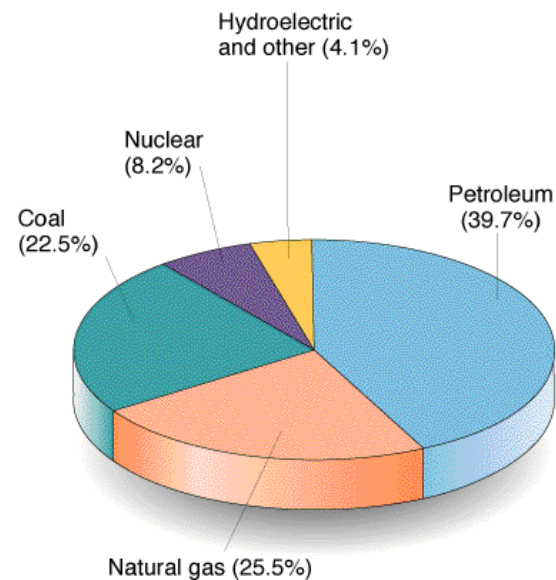
	Approximate Composition (% by mass)			Fuel Value	
	Carbohydrate	Fat	Protein	kJ/g	kcal/g
Carbohydrate	100	–	–	17	4
Fat	–	100	–	38	9
Protein	–	–	100	17	4
Apples	13	0.5	0.4	2.5	0.59
Beer ^a	1.2	–	0.3	1.8	0.42
Bread	52	3	9	12	2.8
Cheese	4	37	28	20	4.7
Eggs	0.7	10	13	6.0	1.4
Fudge	81	11	2	18	4.4
Green beans	7.0	–	1.9	1.5	0.38
Hamburger	–	30	22	15	3.6
Milk (whole)	5.0	4.0	3.3	3.0	0.74
Peanuts	22	39	26	23	5.5

^aBeers typically contain 3.5 percent ethanol, which has fuel value

Goriva

Fuel Values and Compositions of Some Common Fuels

	Approximate Elemental Composition (%)			Fuel Value (kJ/g)
	C	H	O	
Wood (pine)	50	6	44	18
Anthracite coal (Pennsylvania)	82	1	2	31
Bituminous coal (Pennsylvania)	77	5	7	32
Charcoal	100	0	0	34
Crude oil (Texas)	85	12	0	45
Gasoline	85	15	0	48
Natural gas	70	23	0	49
Hydrogen	0	100	0	142



Spontanost hemijskih reakcija – entropija, slobodna energija

Zašto se hemijske reakcije dešavaju?

Zašto reaktanti nisu srećni takvi kakvi jesu već moraju da reaguju i daju proizvode?

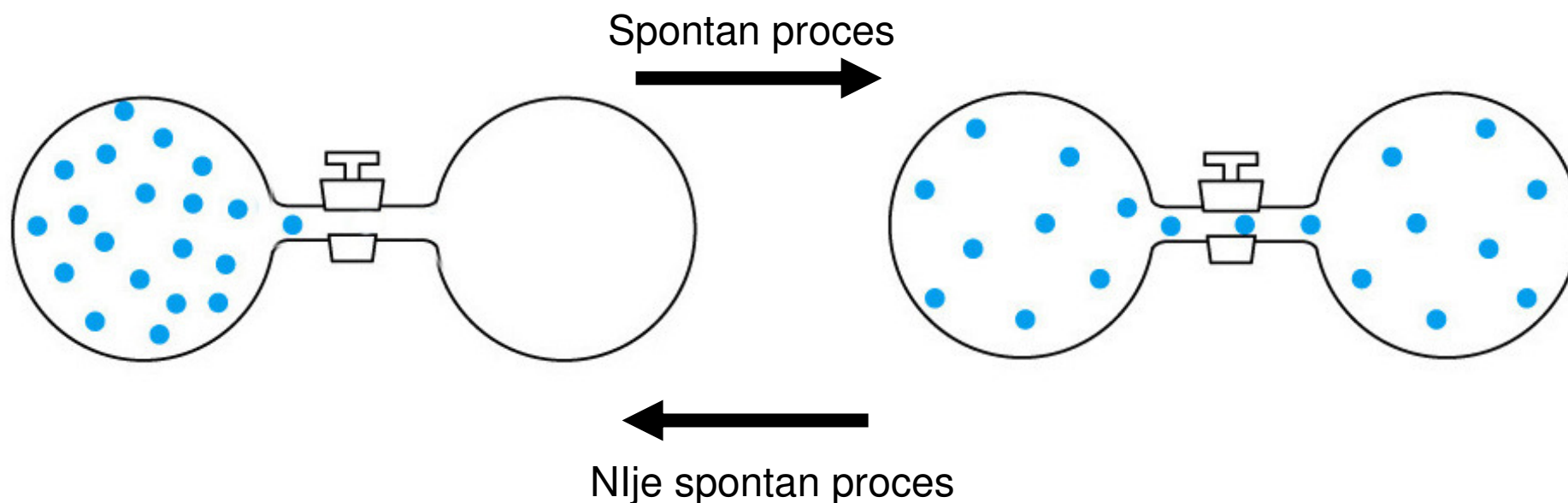
Koji su procesi spontani?

Spontanost hemijskih reakcija – entropija, slobodna energija

Energija ne može biti kriterijum spontanosti procesa

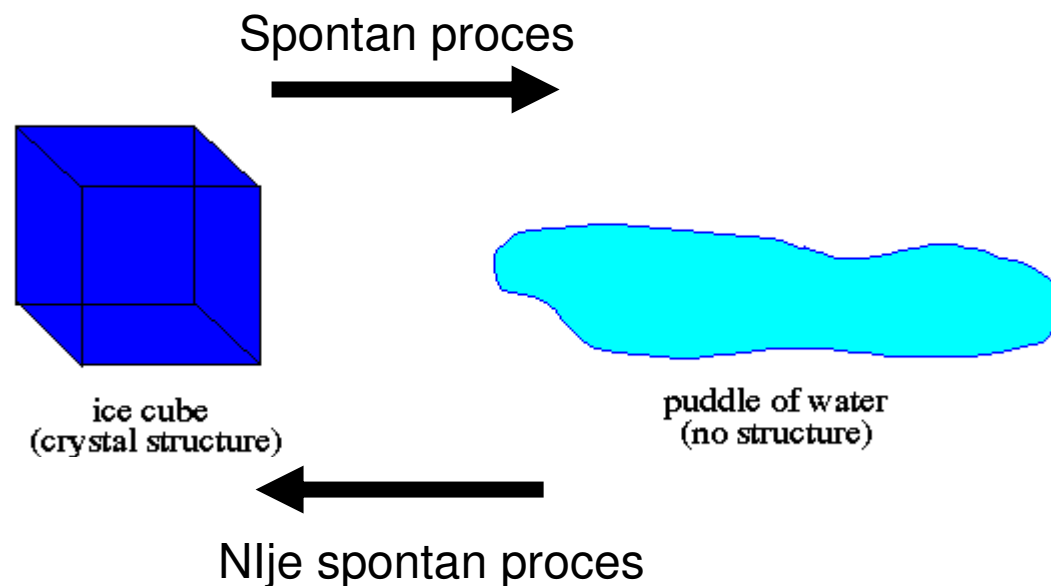
Prvi zakon termodinamike kaže da je energija konzervirana

Ako se energija sistema smanji povećaće se energija okoline!!!



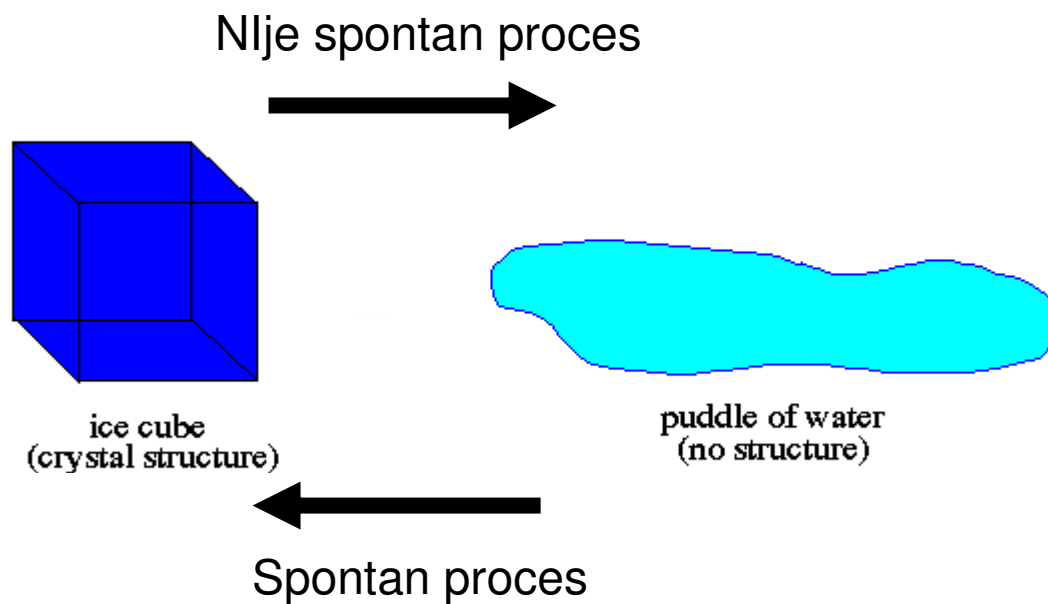
Spontanost hemijskih reakcija – entropija, slobodna energija

Spontanost procesa takođe zavisi od temperature – na 25 °C led se spontano topi



Spontanost hemijskih reakcija – entropija, slobodna energija

Na $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ voda se spontano zamrzava u led



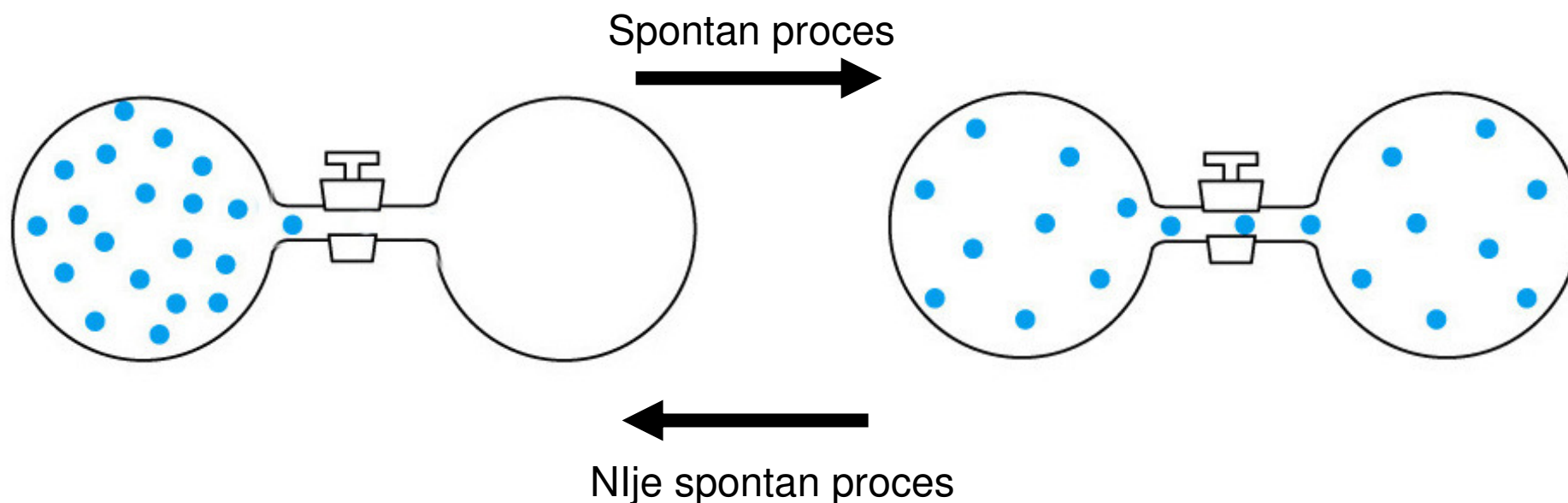
Spontanost hemijskih reakcija – entropija, slobodna energija

Širenje gasa kroz vakuum

Izolovan sistem

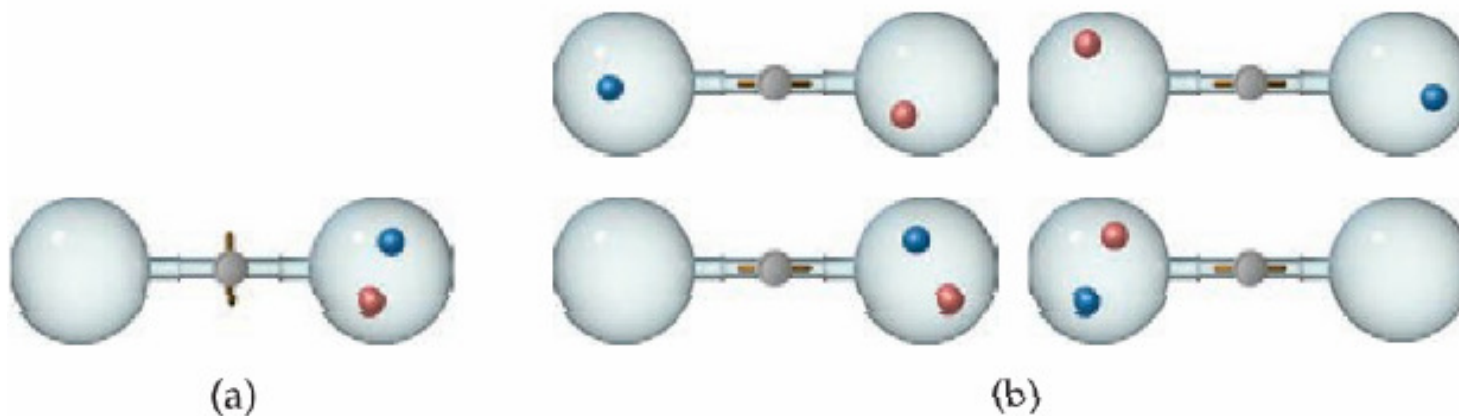
$\Delta T = 0$ – izotermalni proces $\rightarrow \Delta E = 0$

Zašto je onda ovaj proces spontan?



Spontanost hemijskih reakcija – entropija, slobodna energija

Odgovor - verovatnoća



Spontanost hemijskih reakcija – entropija, slobodna energija

Za sistem sa dve čestice verovatnoća da obe ostanu u desnom balonu je $\left(\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{4}$

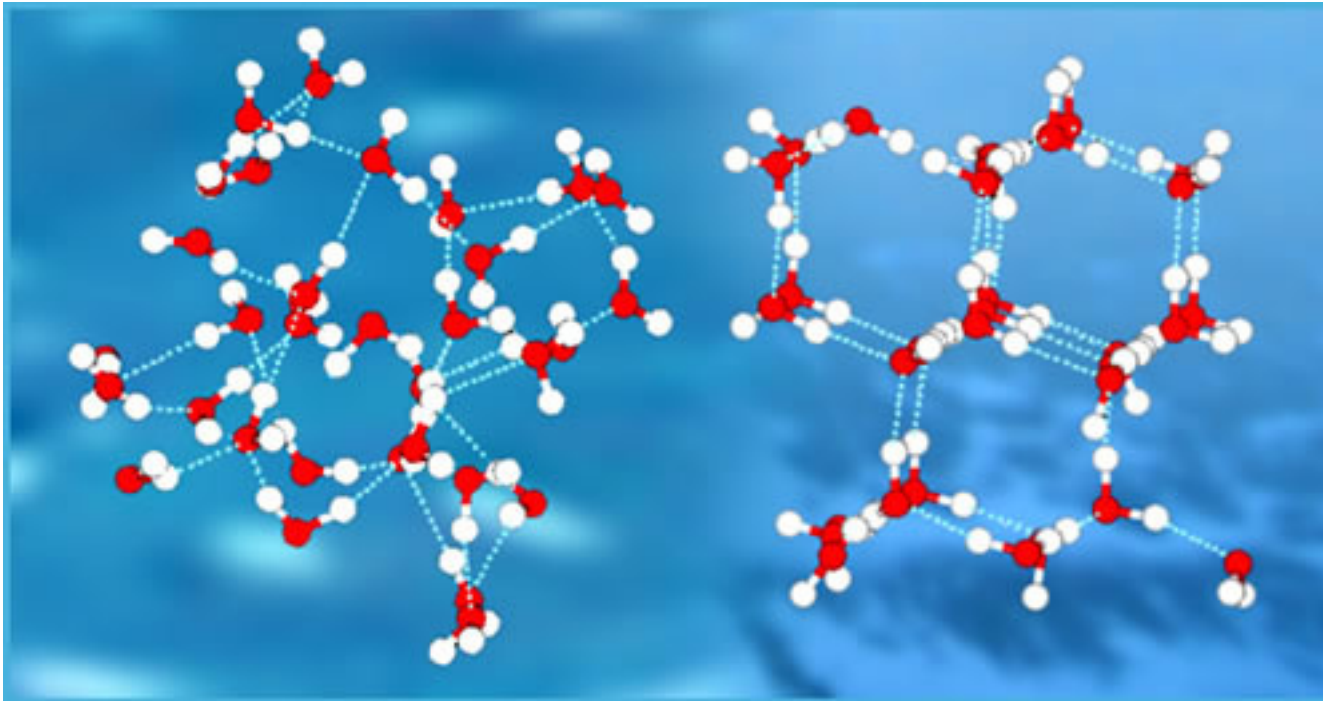
Za sistem sa 6×10^{23} čestica verovatnoća da sve čestice ostanu u desnom balonu je $\left(\frac{1}{2}\right)^{6 \times 10^{23}}$

Znači ovaj proces se dešava samo zato što je najveća verovatnoća da u oba balona bude približno isti broj čestica

Spontani će biti oni procesi u kojima raste neuređenost sistema

Entropija

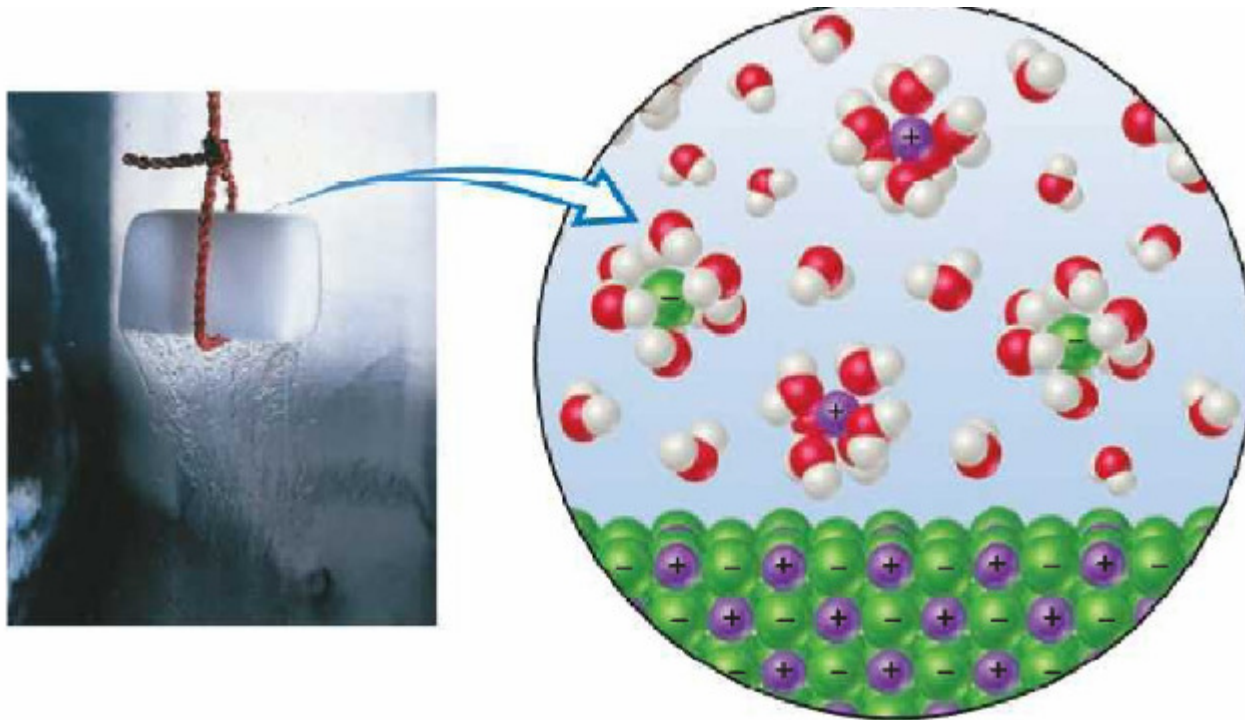
Topljenje leda je endoterman spontan proces na 25 °C



Entropija

Sličan slučaj rastvaranje nekih soli (KCl) u vodi.

Neuređenost jona soli raste, neuređenost vode se smanjuje



Entropija

Entropija je mera neuređenosti sistema

Što je sistem neuređeniji – entropija će mu biti veća

Entropija je funkcija stanja

Promena entropije sistema je jednaka razlici krajnje i početne entropije

$$\Delta S = S_{krajnje} - S_{pocetno}$$

Pozitivno ΔS znači da je sistem na kraju neuređeniji nego na početku

Entropija

Za reverzibilne procese koji se dešavaju pri konstantnoj temperaturi promena entropije je data izrazom:

$$\Delta S_{sistema} = \frac{q_{rev}}{T}$$

Drugi zakon termodinamike - entropija

Kada se dešava neki proces u **neizolovanom** sistemu tada dolazi do promene entropije i sistema i okoline

Zbir ove dve promene entropije (sistem i okolina) se zove promena entropije univerzuma

$$\Delta S_{univerzuma} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{okoline}$$

Drugi zakon termodinamike:

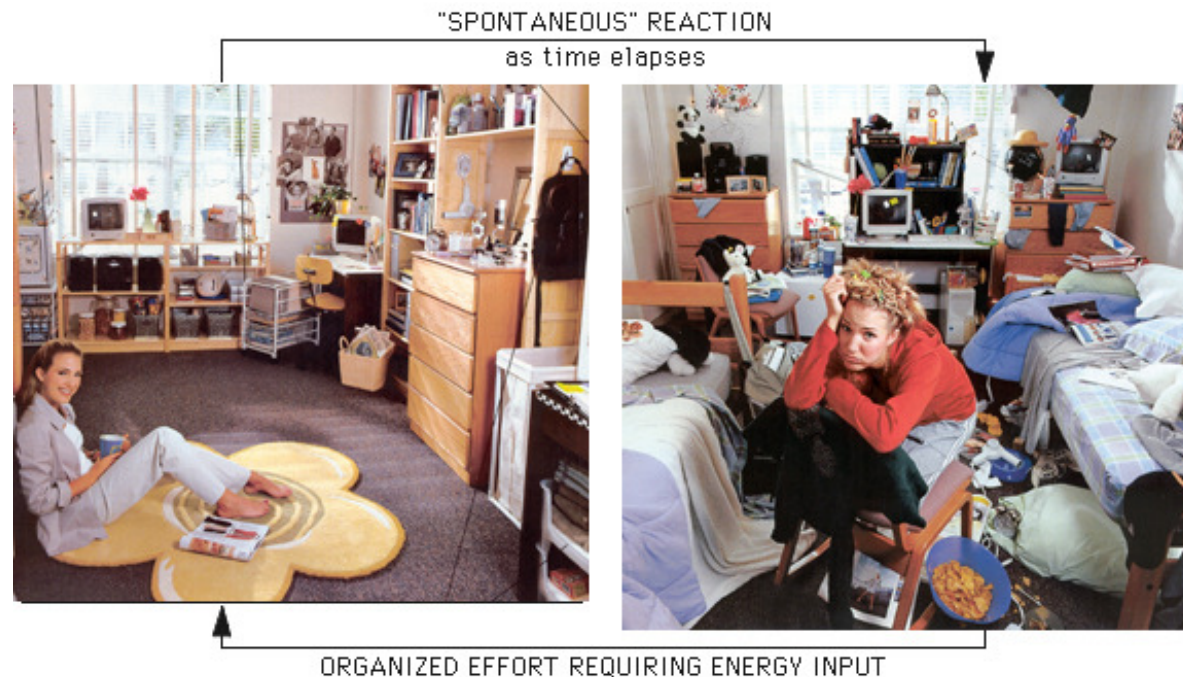
"Da bi neki ireverzibilni proces bio spontan entropija univerzuma mora rasti"

Znači entropija nije konzervirana veličina već ukupna entropija univerzuma uvek raste

Drugi zakon termodinamike - entropija

Primer – sređivanje sobe

Soba se neće sama od sebe srediti, kada krenete da sređujete sobu smanjujete joj entropiju. Ali da bi sredili sobu morate da svarite neku hranu, vrešite neki rad, krećete se ... tako da je entropija okoline porasla



Drugi zakon termodinamike - entropija

Drugi zakon termodinamike zahteva da povečavanje entropije okoline mora biti brojčano večje nego smanjenje entropije sobe in sicer nikada ne bi mogli da sredite sobu

Drugi zakon termodinamike - entropija

$$\Delta S_{univerzuma} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{okoline}$$

Ovo je sve važno za neizolovane sisteme.

Izolovani sistemi ne izmenjuju ništa sa okolinom pa je time

$$\Delta S_{okoline} = 0$$

Da bi proces u bio spontan $\Delta S_{univerzuma} > 0$

Znači u da bi proces bio spontan u izolovanom sistemu mora biti $\Delta S_{sistema} > 0$

Drugi zakon termodinamike - entropija

Sumiranje:

Spontani procesi u neizolovanim sistemima su oni kod kojih je

$$\Delta S_{\text{univerzuma}} > 0$$

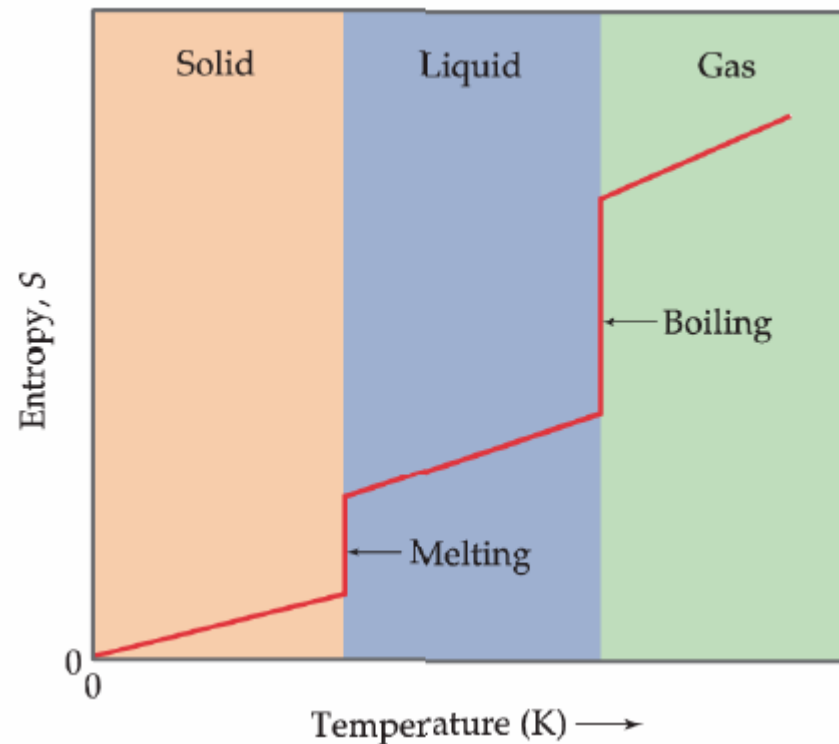
Spontani procesi u izolovanim sistemima su oni kod kojih je

$$\Delta S_{\text{sistema}} > 0$$

Drugi zakon termodinamike - entropija

Entropija gasovitih, tečnih i čvrstih tela

Entropija je 0 na temperaturi 0 K – treći zakon termodinamike



Promena entropije sistema u hemijskim reakcijama

Apsolutne vrednosti entropije se mogu meriti (teško i komplikovano – promena toplotnog kapaciteta sa temperaturom) i izmerene vrednosti se nalaze kao **standardne molarne entropije** u tabeli

TABLE 19.2 ■ Standard Molar Entropies of Selected Substances at 298 K

Substance	S° , J/mol-K
Gases	
H ₂ (g)	130.6
N ₂ (g)	191.5
O ₂ (g)	205.0
H ₂ O(g)	188.8
NH ₃ (g)	192.5
CH ₃ OH(g)	237.6
C ₆ H ₆ (g)	269.2
Liquids	
H ₂ O(l)	69.9
CH ₃ OH(l)	126.8
C ₆ H ₆ (l)	172.8
Solids	
Li(s)	29.1
Na(s)	51.4
K(s)	64.7
Fe(s)	27.23
FeCl ₃ (s)	142.3
NaCl(s)	72.3

Promena entropije sistema u hemijskim reakcijama

Standardne molarne entropije nisu nula za elemente u svom standardnom stanju

Standardne molarne entropije gasova su veće nego tečnosti i čvrstih tela

Standardne molarne entropije se povećavaju sa povećanjem molarne mase

Standardne molarne entropije se povećavaju sa povećanjem broja atoma koji grade molekul

Promena entropije sistema u hemijskim reakcijama

Promena entropije hemijske reakcije je data kao razlika standardnih molarnih entropija proizvoda i standardnih molarnih entropija reaktanata

$$\Delta S^0_{reakcije} = \sum n \Delta S^0(\text{proizvoda}) - \sum m \Delta S^0(\text{reaktanata})$$

Promena entropije okoline u hemijskim reakcijama

Šta je uloga okoline u hemijskoj reakciji (ili bilo kom drugom sistemu)?

Okolina je slivnik toplote, njena uloga je samo da prima toplotu od sistema (ukoliko se u sistemu odigrava egzotermni proces) ili da daje energiju sistemu (ukoliko se u sistemu odigrava endotermni proces)

Promena entropije okoline će onda zavistiti samo od toga koliko je toplote primila od ili predala sistemu

Tako da se promena entropije okoline može predstaviti kao:

$$\Delta S_{okoline} = \frac{-q_{sistema}}{T}$$

Promena entropije okoline u hemijskim reakcijama

Za reakcije koje se odigravaju pri konstantnom pritisku rekli smo da je $q_{sistema}$ ustvari promena entalpije reakcije ΔH

Tako da možemo napisati:

$$\Delta S_{okoline} = \frac{-\Delta H_{sistema}}{T}$$

Gibsova slobodna energija

Spontani su oni procesi kod kojih je $\Delta S_{univerzuma} > 0$

$$\Delta S_{univerzuma} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{okoline} = \Delta S_{sistema} + \left(\frac{-\Delta H_{sistema}}{T} \right)$$

Ako pomnožimo i levu desnu strane gornje jednačine sa -T

$$-T\Delta S_{univerzuma} = \Delta H_{sistema} - T\Delta S_{sistema}$$

Gibsova slobodna energija

Veličina $-T\Delta S_{\text{univerzuma}}$ ima dimenzije energije i u procesima koji se dešavaju pri konstantnom pritisku i temperaturi se zove slobodna energija ΔG

$$\Delta G = \Delta H_{\text{sistema}} - T\Delta S_{\text{sistema}}$$

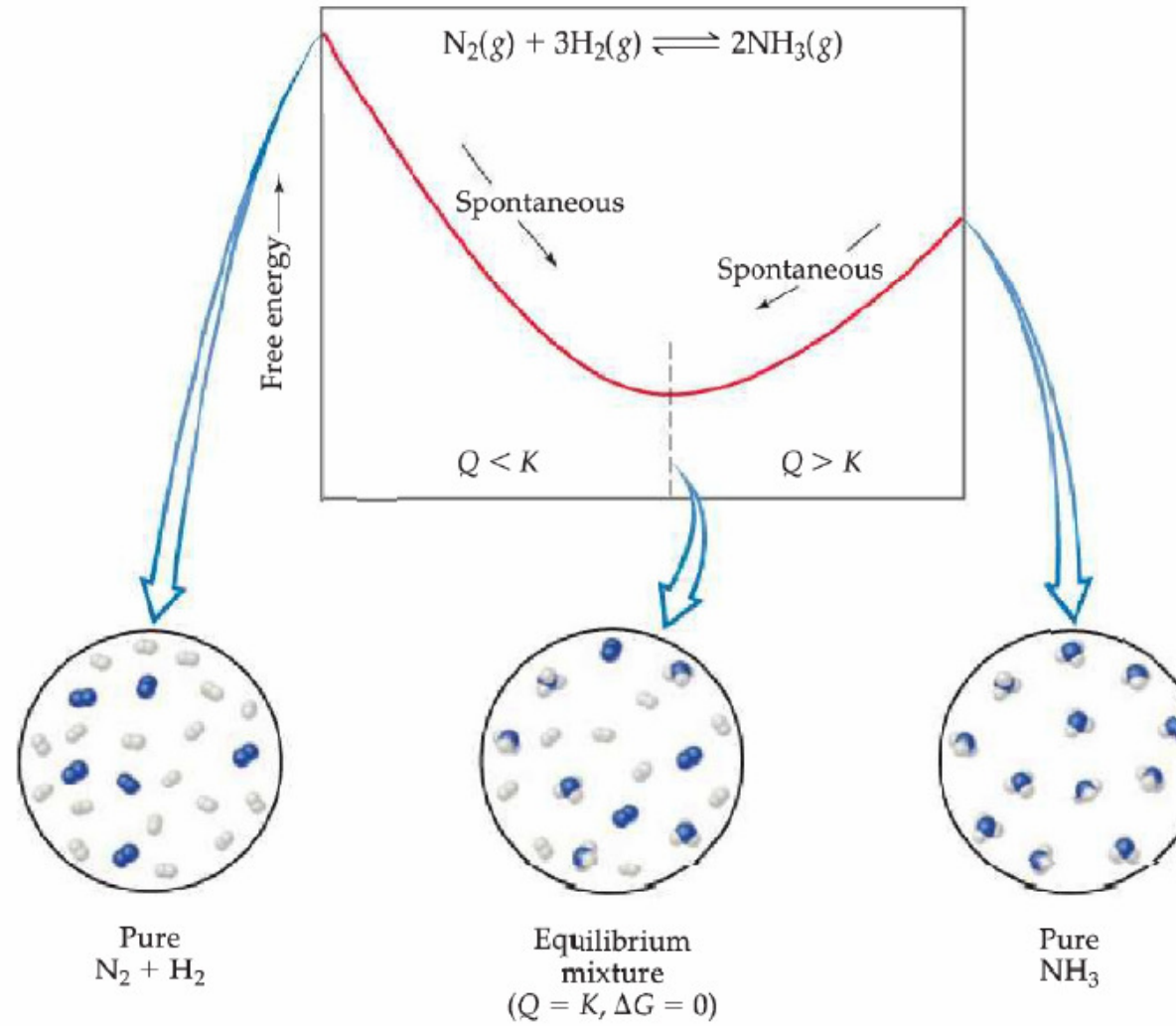
Razmatranja: $\Delta G = -T\Delta S_{\text{univerzuma}}$

Ako je ΔG negativno znači da je $\Delta S_{\text{univerzuma}}$ pozitivno (T je uvek pozitivno) i proces je spontan

Ako je $\Delta G = 0$ reakcija se nalazi u ravnoteži

Ako je ΔG pozitivno tada je $\Delta S_{\text{univerzuma}}$ negativno i proces nije spontan

Gibsova slobodna energija



Gibsova slobodna energija

Vrednost slobodne energije govori o sposobnosti reakcije da vrši rad. Što je slobodna energija reakcije više negativna ta reakcija ima veću sposobnost da vrši rad prema okolini. ΔG je maksimalna vrednost korisnog rada koji reakcija može da vrši. Ostatak energije reakcije se raspe kao toplota. Zato i naziv slobodna energija jer je ta energija slobodna da vrši rad

$$w_{\max} = \Delta G$$

Obrnuto, ako je ΔG pozitivno (proces nije spontan) onda je brojna vrednost ΔG najmanja količina rada koji moramo uložiti da bi se proces desio.

Standardna slobodna energija nastajanja

G i ΔG su funkcije stanja

Isto kao što smo odedivali standardne entalpije nastajanja možemo odrediti i standardne slobode energije nastajanja za razne supstance

Standardna slobodna energija nastajanja za elemente u svom standardnom stanju je nula

Na osnovu toga možemo izračunati promenu slobodne energije za svaku hemijsku reakciju

$$\Delta G_{reakcije}^0 = \sum n \Delta G_f^0 (\text{proizvoda}) - \sum m \Delta G_f^0 (\text{reaktanata})$$

Standardna slobodna energija nastajanja

Substance	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/mol-K)
Aluminum			
Al(s)	0	0	28.32
AlCl ₃ (s)	-705.6	-630.0	109.3
Al ₂ O ₃ (s)	-1669.8	-1576.5	51.00
Barium			
Ba(s)	0	0	63.2
BaCO ₃ (s)	-1216.3	-1137.6	112.1
BaO(s)	-553.5	-525.1	70.42
Beryllium			
Be(s)	0	0	9.44
BeO(s)	-608.4	-579.1	13.77
Be(OH) ₂ (s)	-905.8	-817.9	50.21
Bromine			
Br(g)	111.8	82.38	174.9
Br ⁻ (aq)	-120.9	-102.8	80.71
Br ₂ (g)	30.71	3.14	245.3
Br ₂ (l)	0	0	152.3
HBr(g)	-36.23	-53.22	198.49

Standardni uslovi

Za gasovite supstance pritisak od 101 316 Pa

Za tečnosti – čiste tečnosti

Za čvrste supstance – čiste čvrste supstance

Za rastvore – koncentracija 1 mol/dm³

Temperatura – uvek 25°C

Slobodna energija i temperatura

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

TABLE 19.4 ■ Effect of Temperature on the Spontaneity of Reactions

ΔH	ΔS	$-T\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Reaction Characteristics	Example
–	+	–	–	Spontaneous at all temperatures	$2 \text{ O}_3(\text{g}) \longrightarrow 3 \text{ O}_2(\text{g})$
+	–	+	+	Nonspontaneous at all temperatures	$3 \text{ O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{ O}_3(\text{g})$
–	–	+	+ or –	Spontaneous at low T ; nonspontaneous at high T	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s})$
+	+	–	+ or –	Spontaneous at high T ; nonspontaneous at low T	$\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$