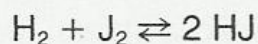


7.1. Uvod

Kemike pogosto zanima, ali snovi reagirajo in pod kakšnimi pogoji dobimo iz določenih reaktantov produkte. Kemijska reakcija je spontan naravni proces. Značilnost spontanih naravnih procesov je, da imajo določeno smer, na primer: plin spontano ekspandira v vakuum, do obratnega procesa nikoli ne pride (plin se nikoli sam od sebe ne koncentrira v delu prostora, ki mu je na razpolago); toplota vselej prehaja s teles z višjo temperaturo na telesa z nižjo temperaturo, nikoli obratno (temperaturi dveh teles, ki se dotikata, se izenačita, nemogoče pa je, da bi dobilo od dveh teles, ki se dotikata, eno višjo temperaturo, drugo pa nižjo temperaturo). Spontane naravne procese obravnava termodinamika. S pomočjo termodinamskih zakonitosti je mogoče kvantitativno opredeliti smer spontanega procesa, torej tudi smer kemijskih reakcij. Nekaj osnov kemijske termodinamike obravnava poglavje 2., (stran 32). Prvi stavek termodinamike ne daje informacij o smeri spontanega procesa. Idealni plin na primer ekspandira v vakuum, ne da bi se pri tem spremenila notranja energija; prav tako bi bil v skladu s prvim stavkom termodinamike tudi obratni proces. Smer spontanega procesa opredeljuje drugi stavek termodinamike, (poglavje 7.2.).

Pri mnogih kemijskih reakcijah reaktanti ne zreagirajo kvantitativno v produkte. Tak primer je reakcija med vodikom in jodom pri 300 °C. Če pri tej temperaturi pomešamo en mol vodika in en mol joda, elementa le deloma zreagirata. Po določenem času dobimo v reakcijski posodi 1,6 mol vodikovega jodida, 0,2 mol vodika in 0,2 mol joda. Če bi imeli v isti posodi pri 300 °C 2 mol vodikovega jodida, bi le-ta razpadel, po določenem času bi dobili v posodi 0,2 mol vodika, 0,2 mol joda, preostalo bi še 1,6 mol vodikovega jodida. Vzpostavi se kemijsko ravnotežje.



Ravnotežne koncentracije reaktantov in produktov so odvisne od pogojev, (pri gornji reakciji od temperature). S pomočjo termodinamskih zakonitosti je mogoče kvantitativno opredeliti kemijsko ravnotežje. Iz termodinamskih funkcij je mogoče izračunati ravnotežne koncentracije in obratno (poglavje 7.4.).

7.2. Entropija

Termodinamski sistem opisujemo z različnimi spremenljivkami: temperatura, tlak, prostornina, koncentracija. Pri konstantnih vrednostih spremenljivk je sistem v določenem stanju. Če se vrednost vsaj ene od spremenljivk spremeni, preide sistem v drugo stanje. (Primerjaj poglavje 2.1. stran 33 in 35!) V termodinamiki sta definirana dva načina spremembe

stanja: reverzibilni in ireverzibilni način; v rabi sta termina **reverzibilni proces** in **ireverzibilni proces**. Reverzibilni proces poteka neskončno počasi z infinitezimalno majhnimi spremembami vrednosti spremenljivk; sistem je pri takšnem procesu vselej v ravnotežnem stanju. Na primer: ekspanzija idealnega plina v plinskem valju z batom (primerjaj sliko 2.2.!), proti zunanjemu tlaku bi potekala reverzibilno, če bi bil zunanji tlak (P_z) le za infinitezimalno vrednost (dP) manjši od tlaka plina v notranjosti valja. V takšnem primeru bi potekala ekspanzija neskončno počasi, saj bi delovala na bat le infinitezimalno majhna sila. Še več, tak proces bi lahko v vsakem trenutku obrnili z infinitezimalnim povečanjem zunanjega tlaka. Sistem bi bil v vsakem trenutku v ravnotežju. Reverzibilni proces je seveda abstrakcija, v resnici v naravi takšnih procesov ni. Pri realnem procesu, na primer pri ekspanziji idealnega plina proti zunanjemu tlaku, je notranji tlak (P_n) za neko določeno vrednost tlaka večji od zunanjega tlaka (P_z). Tak proces imenujemo ireverzibilni proces in poteka s končno hitrostjo.

Namišljeni reverzibilni proces se razlikuje od realnega ireverzibilnega procesa po tem, da je delo, ki ga sistem opravlja pri reverzibilni spremembi stanja, maksimalno, večje od dela, ki bi ga sistem opravljal pri ireverzibilni spremembi stanja.

Te trditve za primer ekspanzije idealnega plina proti zunanjemu tlaku ni težko dokazati:

$$A_{\text{rev.}} = \int P_z dV = \int (P_n - dP) dV \quad (\text{zunanji tlak je za infinitezimalno vrednost } dP \text{ manjši od notranjega tlaka)}$$

$$\int (P_n - dP) dV = \int P_n dV - \int dP dV \quad (\text{drugi integral je zanemarljivo majhen}).$$

↓
0

$$A_{\text{rev.}} = \int P_n dV$$

$$A_{\text{irev.}} = \int P_z dV,$$

$$\text{ker je } P_z < P_n, \text{ je } A_{\text{irev.}} < A_{\text{rev.}}$$

Ugotovitev, da je delo pri reverzibilnem procesu maksimalno, velja za vsak sistem, ki prenaša energijo v okolico v obliki dela proti nekemu zunanjemu upor (sili).

Prehod toplote iz okolice v sistem je ireverzibilen proces. Toplota ni funkcija stanja. (Primerjaj poglavje 2.1. stran 33!) Toplota, s katero doseže sistem določeno stanje, je odvisna od poti, (to je od načina dovajanja toplote, na primer pri konstantnem tlaku ali pri konstantni prostornini). Lahko pa si zamislimo tudi reverzibilen prehod toplote iz okolice v sistem. Pri takem procesu prehaja toplota v sistem v infinitezimalnih količinah, dQ . Za reverzibilen prehod toplote je bilo dokazano, da je vrednost $dQ_{\text{rev.}}/T$ funkcija stanja; (dokazati ni mogoče navesti v podrobnostih, za razumevanje nadaljnjih termodinamskih zakonitosti pa ni pomemben). To funkcijo stanja imenujemo **entropija, S**:

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev.}}}{T}, \quad \Delta S = \int \frac{dQ_{\text{rev.}}}{T}.$$

Pri reverzibilnem prehodu toplote iz okolice v sistem se v sistemu poveča entropija, prav toliko pa se v okolici entropija zmanjša. Celotna entropijska sprememba je pri tem nič:

$$\Delta S_{\text{celotna}} = \Delta S_{\text{sistem}} + \Delta S_{\text{okolica}} = 0; \quad \text{reverzibilni proces.}$$

Seveda lahko tudi sistem odda toploto okolici. Če je prehod toplote reverzibilen, je celotna sprememba entropije enaka nič.

Pri skrbnem proučevanju spontanah naravnih procesov, ki so ireverzibilni procesi, je bilo ugotovljeno, da pri takih procesih celotna entropija, (to je entropija opazovanega sistema in okolice), narašča:

$$\Delta S_{\text{celotna}} > 0; \quad \text{ireverzibilni proces.}$$

To pomembno ugotovitev imenujemo **drugi stavek termodinamike**. Kot prvi stavek je tudi drugi stavek termodinamike empiričen (izkustven), deduciran iz množice opazovanj. V naravi ni bil doslej opažen noben pojav, ki bi bil v nasprotju z drugim stavkom termodinamike. Drugi stavek termodinamike je leta 1850 formuliral Rudolf Julius Clausius (1822. do 1888).

Pri realnih (ireverzibilnih) procesih, ki potekajo v naravi, torej entropija narašča. Entropija vesolja se v skladu s to ugotovitvijo stalno povečuje, (teži k neki maksimalni vrednosti). Seveda se v nekem sistemu pri ireverzibilnem procesu entropija tudi zmanjšuje, v takem primeru pa se v okolici entropija toliko poveča, da je celotna sprememba entropije večja od nič.

V skladu z drugim stavkom termodinamike je na primer tudi prehajanje toplote s teles z višjo temperaturo na telesa z nižjo temperaturo:

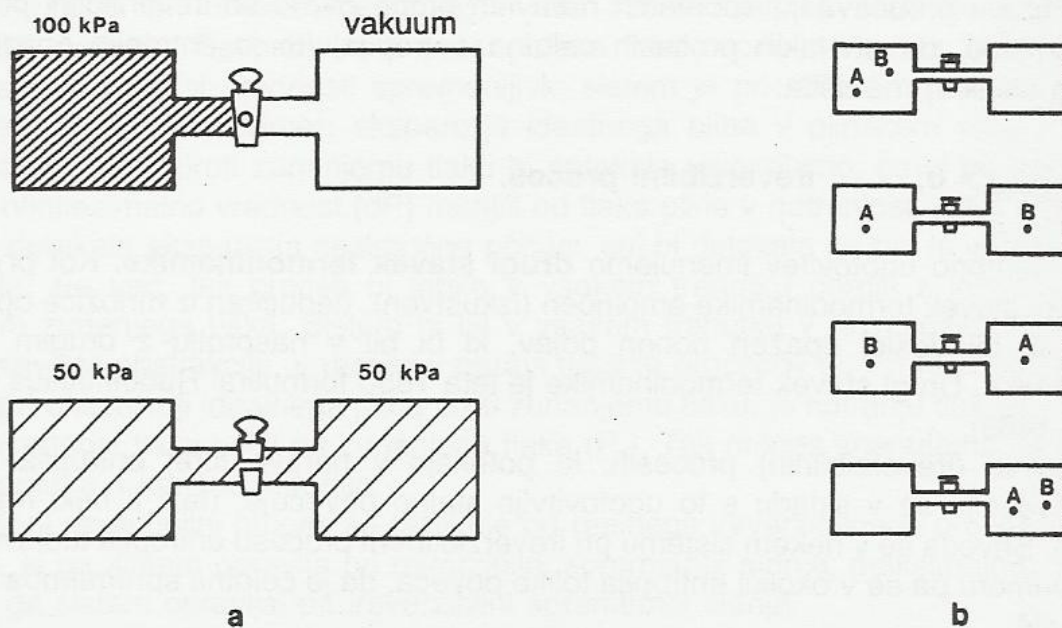
$$dS = dS_{\text{mrzlo}} + dS_{\text{vroče}} = \frac{dQ}{T_{\text{mrzlo}}} - \frac{dQ}{T_{\text{vroče}}} > 0$$

(drugi člen v gornjem izrazu ima negativni predznak v skladu z dogovorom, ker vroče telo toploto oddaja). Ker je $T_{\text{vroče}}$ večje od T_{mrzlo} , je gornja zveza v skladu z drugim stavkom termodinamike.

S pomočjo drugega stavka termodinamike lahko ugotavljamo smer spontanah naravnih procesov. Če celotna entropija, (to je entropija sistema in okolice), narašča, proces spontano poteka.

Avstrijski fizik Ludwig Boltzmann, (1844 do 1906), ki je med prvimi uporabljal statistične metode pri proučevanju dogajanj na molekularnem nivoju, je vpeljal zelo uporabno predstavo za entropijo. Po Boltzmannu je stanje maksimalnega nereda najverjetnejše, takšno stanje pa ima večjo entropijo.

Da nastane pri spontanem procesu verjetnejše stanje, ki je manj urejeno, je mogoče prikazati na primeru ekspanzije plina v vakuum. Če povežemo posodo z določeno prostornino, v kateri je plin s tlakom 100 kPa, z enako veliko evakuirano posodo, plin ekspanzira v vakuum. Tlaka v obeh posodah se izenačita, (50 kPa), v obeh posodah je enako število molekul. (Glej sliko 7.1.a!) Stanje z enakomerno porazdeljenimi molekulami je verjetnejše. Predpostavimo, da sta v začetku v levi posodi le dve molekuli, v desni pa nobena. Če posodi povežemo, so možni štirje dogodki. (Glej sliko 7.1.b!) Verjetnost stanja z dvema molekulama v levi posodi je 1/4, prav tolikšna je verjetnost za stanje z dvema molekulama v desni posodi. Verjetnost za stanje s po eno molekulo v vsaki posodi pa je $\frac{2}{4} = \frac{1}{2}$ (dva ugodna od štirih možnih dogodkov). Enakomerna porazdelitev molekul je verjetnejša. V primeru šestih molekul bi na podoben način lahko izračunali verjetnost stanja z vsemi molekulami v eni posodi, to je $\frac{1}{64}$ ($1/2^n$, n je število molekul). Verjetnost enakomerne porazdelitve molekul pa je $\frac{20}{64}$. Z naraščanjem števila molekul je izračunana verjetnost za stanje z enakomerno porazdeljenimi molekulami vse večje.



Slika 7.1. a – ekspanzija plina v vakuumu, b – štirje možni dogodki v hipotetičnem primeru ekspanzije dveh molekul

Boltzmann je ugotovil, da je entropija sorazmerna naravnemu logaritmu verjetnosti nekega stanja (w).

$$S = k \ln w$$

Po Boltzmannu je entropija merilo za nered. Nered (in s tem entropija) narašča s številom delcev, narašča pa tudi s temperaturo, ker se pri višji temperaturi gradniki snovi hitreje gibljejo. Trdne snovi, katerih gradniki le oscilirajo (nihajo) v kristalni strukturi, imajo majhno entropijo. Z naraščanjem temperature entropija narašča, ker gradniki hitreje oscilirajo. Pri taljenju postanejo gradniki prosti, zato se entropija močno poveča. Tekočina predstavlja glede na trdno snov stanje z večjo stopnjo nereda. Še večji nered je v plinastem stanju, zato imajo plini še večjo entropijo.

Pri kemijskih reakcijah med plini se entropija – (pri konstantni temperaturi) – poveča, če nastane pri reakciji več molekul, (večja množina snovi). Entropija se večja tudi pri reakcijah, pri katerih iz trdnih snovi nastanejo tekočine ali plini.

Medtem ko absolutne vrednosti entalpije (ali notranje energije) nekega sistema ni mogoče določiti, (primerjaj poglavje 2.3., stran 38!), je mogoče določiti absolutno vrednost entropije sistema. Stopnja maksimalnega reda, kakršnega ima idealni kristal pri temperaturi absolutne ničle, ($0 \text{ K} = -273,15 \text{ }^\circ\text{C}$), odgovarja najnižji vrednosti entropije. Leta 1906 je Walther Nernst, (1864 do 1941), dokazal, da je entropija idealnega kristala katerekoli snovi pri absolutni ničli nič:

$$S_{(0 \text{ K})} = 0$$

To ugotovitev imenujemo **tretji stavek termodinamike**. S pomočjo tretjega stavka termodinamike lahko izračunamo absolutne vrednosti entropije. Za 1 mol trdne snovi velja na primer:

$$S_T - S_0 = \int_0^T \frac{dQ_{\text{rev.}}}{T} = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} = \int_0^T C_p d(\ln T).$$

Specifična toplota pri konstantnem tlaku (C_p) je odvisna od temperature, zato je potrebno pri integraciji to odvisnost matematično izraziti. Pri računanju absolutne vrednosti entropije je treba upoštevati tudi fazne spremembe (taljenje, izparevanje):

$$S_T = \int_0^{T_{\text{tal.}}} \frac{C_p(s)}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{talilna}}}{T_{\text{tal.}}} + \int_{T_{\text{tal.}}}^{T_{\text{vrel.}}} \frac{C_p(l)}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{izparilna}}}{T_{\text{vrel.}}} + \int_{T_{\text{vrel.}}}^T \frac{C_p(g)}{T} dT.$$

Zaradi lažje primerjave podatkov tabeliramo **standardne entropije**, S° , to so entropije mola snovi pri 25 °C in 101,3 kPa. V tabeli 7.1. so navedene standardne entropije za nekatere snovi.

Tabela 7.1. Standardne entropije nekaterih snovi

snov	S° (J/K mol)	snov	S° (J/K mol)
Al (s)	28,3	H ₂ O (l)	69,9
Al ₂ O ₃ (s)	51,0	H ₂ O (g)	188,6
C (s, diamant)	2,4	N ₂ (g)	191,3
CO (g)	197,7	NaCl (s)	72,7
CO ₂ (g)	213,4	NaBr (s)	83,6
H ₂ (g)	130,5	H ₂ SO ₄ (l)	156,7

Spremembo standardne entropije kemijske reakcije izračunamo po formuli:

$$\Delta S^\circ = \sum n S^\circ(\text{produkti}) - \sum n S^\circ(\text{reaktanti}),$$

n je množina snovi. Lahko izračunamo tudi standardne tvorbene entropije spojin (standardne entropije elementov seveda niso nič):

$$\Delta S_f^\circ = S^\circ(\text{spojina}) - \sum n S^\circ(\text{elementi}).$$

7.3. Prosta entalpija

Drugi stavek termodinamike je kriterij, ki bi ga lahko uporabili pri ugotavljanju smeri kemijske reakcije. Vendar je sprememba celotne entropije kaj malo uporabna veličina, saj bi morali razen entropij reaktantov in produktov poznati tudi spremembo entropije okolice, kar pa ni vselej mogoče izračunati (ali izmeriti). Kot merilo težnje po spremembi stanja bi bila bolj uporabna veličina, ki bi bila odvisna le od lastnosti sistema (le od reaktantov in produktov). Razen tega entropija najbrž ni edino merilo za težnjo po spremembi stanja oziroma za smer kemijske reakcije. Večina kemijskih reakcij (spontani procesi) je namreč eksotermnih. Samo zmanjševanje energije pa seveda ne določa smeri kemijske reakcije.

Problem je leta 1875 rešil ameriški znanstvenik Josiah Willard Gibbs, (1839 do 1903), tako da je v termodinamiko vpeljal novo funkcijo stanja.

Ker je kemijska reakcija spontan proces, velja zanjo drugi stavek termodinamike.

$$\Delta S_{\text{celotna}} = \Delta S_{\text{sistem}} + \Delta S_{\text{okolica}} > 0$$

Pri konstantnem tlaku, (ta pogoj je kemijskih reakcijah običajno izpolnjen), in konstantni temperaturi velja:

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{okolice}} &= -Q_{\text{sistema}} = -\Delta H_{\text{sistema}}; & P &= \text{konst.}; \\
 \Delta S_{\text{okolice}} &= \frac{-\Delta H_{\text{sistema}}}{T}; \\
 \Delta S_{\text{celotna}} &= \Delta S_{\text{sistema}} - \frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T} > 0. & (1)
 \end{aligned}$$

Gibbs je kot novo termodinamsko funkcijo definiral:

$$H - TS = G \quad \text{ozioroma} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{za } T = \text{konst. ali } dG = dH - TdS$$

V skladu z neenačbo (1) je za kemijsko reakcijo, ki poteka, (spontan proces):

$$\Delta G_{\text{sistema}} < 0$$

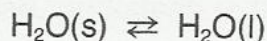
Termodinamsko funkcijo G je imenoval Gibbs prosta energija (*free energy*), pri nas je pogosteje v rabi término **prosta entalpija**, ker je funkcija definirana z entalpijo ($H - TS$). Neenačba $\Delta G < 0$, ki izhaja iz drugega stavka termodinamike, opredeljuje smer kemijske reakcije (ali fizikalnega procesa, na primer fazne spremembe). **Potekajo le reakcije, pri katerih je sprememba proste entalpije negativna.** Če je sprememba proste entalpije pozitivna, poteka obratna reakcija. V primeru, ko je $\Delta G = 0$, **so reaktanti in produkti v ravnotežju**, (poglavje 7.4.).

Primer: taljenje ledu pri 0 °C in 25 °C

- a) pri 273,15 K (0 °C) je talilna toplota ledu 6009 J/mol,
talilna entropija ledu 22,0 J/mol,

$$\Delta G_{\text{taljenja}} = \Delta H_{\text{taljenja}} - T\Delta S_{\text{taljenja}} = 6009 - 273,15 \cdot 22 = 0$$

Iz dobljenega rezultata ($\Delta G = 0$) sledi, da sta pri 273,15 K led in tekoča voda v ravnotežju;



- b) pri 298,15 K (25 °C) je talilna toplota ledu 6983 J/mol,
talilna entropija ledu 25,4 J/K mol,

$$\Delta G_{\text{taljenja}} = \Delta H_{\text{taljenja}} - T\Delta S_{\text{taljenja}} = 6983 - 298,15 \cdot 25,4 = -590 \text{ J/mol} < 0.$$

Ker je sprememba proste entalpije negativna, se led pri 25 °C spontano tali. Obratni proces, kristalizacija ledu iz vode pri 25 °C, ni mogoč, v tem primeru bi bila $\Delta G > 0$.

Sprememba entropije je pri taljenju ledu pozitivna, led ima namreč bolj urejeno strukturo od vode, pri taljenju nered narašča. Taljenje ledu je sicer močno endotermen proces, poteka pa prav na račun velikega povečanja entropije (nereda).

Enačba $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ kaže, da potekajo zlasti tiste reakcije, pri katerih je sprememba entalpije negativna (eksotermna reakcija) in sprememba entropije pozitivna (naraščajoči nered). Ker je velikostni red entropij praviloma tisočkrat manjši od velikostnega reda entalpij, (primerjaj tabeli 2.1. in 7.1.!), je pri nizkih temperaturah člen $T\Delta S$ občajno majhen.

Znatno vrednost pa ima člen $T\Delta S$, če pride do taljenja ali izparevanja; v takih primerih potekajo često tudi endotermne reakcije.

Tudi proste entalpije kemijskih reakcij tabeliramo pri standardnih pogojih ($25\text{ }^\circ\text{C}$, $101,3\text{ kPa}$), ΔG° ; lahko tabeliramo tudi standardne tvorbene proste entalpije spojin ΔG_f° (to so standardne proste entalpije reakcije nastanka spojin iz elementov). V tabeli 7.2. so navedene standardne tvorbene proste entalpije nekaterih spojin.

Tabela 7.2. Standardne tvorbene proste entalpije nekaterih snovi

snov	ΔG_f° (kJ/mol)	snov	ΔG_f° (kJ/mol)
Al_2O_3 (s)	- 1575,0	SO_2 (g)	- 300,1
CO (g)	- 137,1	SO_3 (g)	- 370,0
CO_2 (g)	- 394,2	H_2SO_4 (l)	- 689,3
H_2O (l)	- 237,0	SiO_2 (s)	- 804,2
H_2O (s)	- 228,2	NO (g)	+ 86,5
NH_3 (g)	- 16,6	C_2H_4 (g)	+ 209,0

Standardne proste entalpije reakcij lahko računamo po formuli:

$$\Delta G^\circ = \sum n \Delta G_f^\circ (\text{produkti}) - \sum n \Delta G_f^\circ (\text{reaktanti}). \quad (2)$$

7.4. Kemijsko ravnotežje in sprememba proste entalpije

Če izračunamo s pomočjo enačbe (2) za neko kemijsko reakcijo negativni ΔG° , pomeni ta rezultat, da iz reaktantov pri standardnih pogojih lahko nastanejo produkti. Če pa je vrednost ΔG° pozitivna, lahko pričakujemo ravno obratno reakcijo, iz »produktov« nastanejo »reaktanti«. Pogoji, da je kemijska reakcija v ravnotežju, je, da je sprememba proste entalpije nič.

$$\Delta G = 0$$

(Glej primer na strani 192!)

Standardna prosta entalpija reakcije je v zvezi s koncentracijami produktov in reaktantov v ravnotežju.

Zvezo med ravnotežnimi koncentracijami in ΔG najlažje izpeljemo v primeru plinske reakcije; na splošno:



v ravnotežju so parcialni tlaki snovi P_A , P_B , P_C in P_D .

Iz definicij entalpije in proste entalpije sledi:

$$\begin{aligned} G &= H - TS & H &= E + PV \\ G &= E + PV - TS \\ dG &= dE + PdV + VdP - TdS - SdT \\ &\quad \downarrow \qquad \qquad \downarrow \\ &\quad dQ - PdV \qquad dQ \end{aligned}$$

(prvi stavek termodinamike)

$$dG = VdP - SdT$$

Pri konstantni temperaturi je izraz $SdT = 0$, prosta entalpija je odvisna od tlaka:

$$dG = VdP, \quad \text{za 1 mol plina je } V = \frac{RT}{P}.$$

Spremembo proste entalpije pri prehodu iz standardnega stanja v poljubno stanje izračunamo z integracijo:

$$\Delta G = G - G^0 = \int_{G^0}^G dG = \int_{P^0}^P \frac{RT}{P} dP = RT \ln \frac{P}{P^0},$$

$$G = G^0 + RT \ln \frac{P}{P^0}.$$

Za splošno reakcijo (3) velja:

$$\Delta G = \sum nG (\text{produkti}) - \sum nG (\text{reaktanti}) = cG_C + dG_D - aG_A - bG_B.$$

Ker je $G = G^0 + RT \ln \frac{P}{P^0}$, je:

$$\Delta G = (cG_C^0 + dG_D^0 - aG_A^0 - bG_B^0) + cRT \ln \frac{P_C}{P_C^0} + dRT \ln \frac{P_D}{P_D^0} - aRT \ln \frac{P_A}{P_A^0} - bRT \ln \frac{P_B}{P_B^0}$$

$$P_A^0 = P_B^0 = P_C^0 = P_D^0 = P^0 (= 101,3 \cdot 10^5 \text{ Pa}),$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} (P^0)^{a+b-c-d},$$

ΔG^0 je **standardna reakcijska prosta entalpija**. V ravnotežju je $\Delta G = 0$ (pri določenih pogojih: P in T)

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} (P^0)^{a+b-c-d},$$

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} (P^0)^{a+b-c-d},$$

Konstanto K_p imenujemo **ravnotežna konstanta**. Je veličina brez enote

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p.$$

Enačba podaja zvezo med standardno prosto entalpijo reakcije in ravnotežno konstanto. S pomočjo splošne plinske enačbe lahko parcialne tlake preračunamo v koncentracije:

$$PV = nRT, \quad P = cRT, \quad c = \frac{n}{V} \quad (\text{mol/l}); \quad \text{oznaka []}$$

$$K_p = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \left(\frac{RT}{P^0}\right)^{c+d-a-b}$$

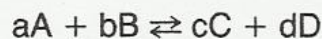
$$K_p = K \left(\frac{RT}{P^0}\right)^{\Delta n}; \quad \Delta n = \sum n (\text{produkti}) - \sum n (\text{reaktanti})$$

Konstanta K je **ravnotežna konstanta**, ki ima enoto, kadar je $n \neq 0$.

Zvezo med standardno prosto entalpijo reakcije in ravnotežnimi parcialnimi tlaki ali ravnotežnimi koncentracijami predstavlja enačba:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p = -RT \ln \left(\frac{RT}{P^0}\right)^{\Delta n} - RT \ln K; \quad \Delta n = \sum n(\text{produkti}) - \sum n(\text{reaktanti})$$

pri tem je za splošno reakcijo:



$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad \text{oziroma} \quad K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

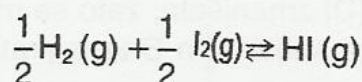
Navedene enačbe omogočajo računanje **ravnotežnih konstant** (K_p ali K) in ravnotežnih koncentracij iz termodinamskih funkcij (ΔH^0 , ΔS^0) pa tudi računanje termodinamskih funkcij iz eksperimentalnih podatkov o ravnotežnih koncentracijah. Če je $\Delta G^0 < 0$ je $K > 1$, to pomeni, da v standardnem stanju prevladujejo v ravnotežju produkti. (Reakcije z veliko negativno vrednostjo ΔG^0 potečejo kvantitativno). Če je $\Delta G^0 > 0$ je $K < 1$, v takšnem primeru prevladujejo v ravnotežju v standardnem stanju reaktanti.

Zvezo $K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ imenujemo **zakon o vplivu koncentracij**. To zakonitost sta

odkrila leta 1867 Cato Guldberg in Peter Waage empirično, na osnovi mnogih eksperimentov; (ker so v tistih časih uporabljali za pojem koncentracija termin aktivna masa, so včasih imenovali ta zakon: zakon o vplivu (delovanju) mas).

Primeri:

a) Standardna prosta entalpija za vodikov jodid je + 1,67 kJ/mol. Kolikšna je ravnotežna konstanta?



$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad K_p = K, \text{ ker je } \Delta n = 0$$

$$\log K_p = \frac{-\Delta G^0}{2,3 RT}$$

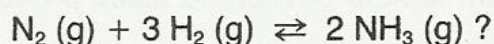
$$K_p = 10^{\frac{-\Delta G^0}{2,3 RT}} = 10^{-0,293} = 0,50 \quad (\text{pri } 25^\circ\text{C})$$

b) Kolikšna je vrednost konstante za isto reakcijo pri 500 °C (773,15 K)?

$$K_p = 10^{\frac{-\Delta G^0}{2,3 RT}} = 10^{-0,113} = 0,77$$

Opomba: pri reakcijah s pozitivnim ΔG^0 se konstanta ravnotežja z naraščajočo temperaturo povečuje.

c) Kolikšna je ravnotežna konstanta za reakcijo:



Standardna tvorbeni entalpija NH_3 je $-46,0 \text{ kJ/mol}$. Standardne entropije N_2 , H_2 in NH_3 so $191,2$, $130,5$ in $192,5 \text{ J/K mol}$.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \Delta H^0 = 2\Delta H_f^0 = -92,0 \text{ kJ/mol}$$

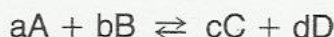
$$\Delta S^0 = \sum nS^0 (\text{produkti}) - \sum nS^0 (\text{reaktanti}) = 2 \cdot 192,5 - 191,2 - 3 \cdot 130,5 = -197,7 \text{ J/K}$$

$$\Delta G^0 = -92,0 - 298,15 (-0,1977) = -33,1 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p = -2,3 RT \log K_p$$

$$K_p = 10^{\frac{-\Delta G^0}{2,3 RT}} = 10^{5,8}$$

Zakon o vplivu koncentracij ima pri eksperimentalnem delu velik pomen. Uporabljamo ga pri kvantitativnem delu, (primerjaj poglavje 9.4!), kot tudi pri kvalitativnem delu. S pomočjo zakona o vplivu koncentracij lahko na preprost način ugotovimo, kako je mogoče usmeriti ravnotežno reakcijo, (to je povečati delež produktov v ravnotežju). Za splošno reakcijo:



velja ulomek

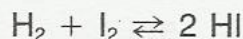
$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K.$$

Pri določeni temperaturi je vrednost ulomka konstantna. Če povečamo koncentraciji reaktantov ($[A]$ ali $[B]$), se mora tvoriti več produktov, (večja $[C]$ in $[D]$), da ostane vrednost ulomka nespremenjena. Ravnotežno reakcijo pa lahko usmerimo tudi tako, da produkte odvajamo iz sistema. V tem primeru se koncentraciji $[C]$ ali $[D]$ zmanjšata, zato se morata zmanjšati tudi koncentraciji $[A]$ in $[B]$, to pa je mogoče le, če snóvi A in B zreagirata.

Sprememba zunanjih pogojev vpliva na kemijsko ravnotežje, spremeni se ravnotežna konstanta. Kvalitativno obravnava spremembo kemijskega ravnotežja v odvisnosti od zunanjih pogojev, (tlak, temperatura), **Le Chatelierov princip**, (Henri Louis Le Chatelier, 1888): ravnotežni sistem se obnaša tako, da se izogne vplivu zunanje »sile«. Primeri:

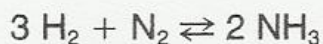
a) Pri 0°C sta led in tekoča voda v ravnotežju. Led ima manjšo gostoto od tekoče vode oziroma pri isti masi večjo prostornino. Pri povečanem tlaku se led tali, vplivu zunanje »sile« se izogne tako, da se pretvori v tekočo vodo, to stanje ima manjšo prostornino.

b) Če eksotermni ravnotežni reakciji, na primer:



dovajamo toploto, se sistem izogne temu zunanjemu vplivu tako, da veže toploto, to pa je mogoče le tako, da vodikov jodid razpade. Eksotermne reakcije je potrebno izvajati pri čim nižji temperaturi, pri višji temperaturi se zmanjšuje delež produktov v ravnotežju. Obratno velja za endotermne reakcije, z dovajanjem toplote povečamo delež produktov v ravnotežju.

c) Pri ravnotežni reakciji



se zmanjšuje prostornina (iz štirih molov nastaneta dva mola). Vplivu povišanega tlaka se ravnotežni sistem izogne tako, da nastane večji delež amoniaka, (ki ima manjšo prostornino).

Temperaturno odvisnost ravnotežne konstante lahko izpeljemo iz osnovne zveze:

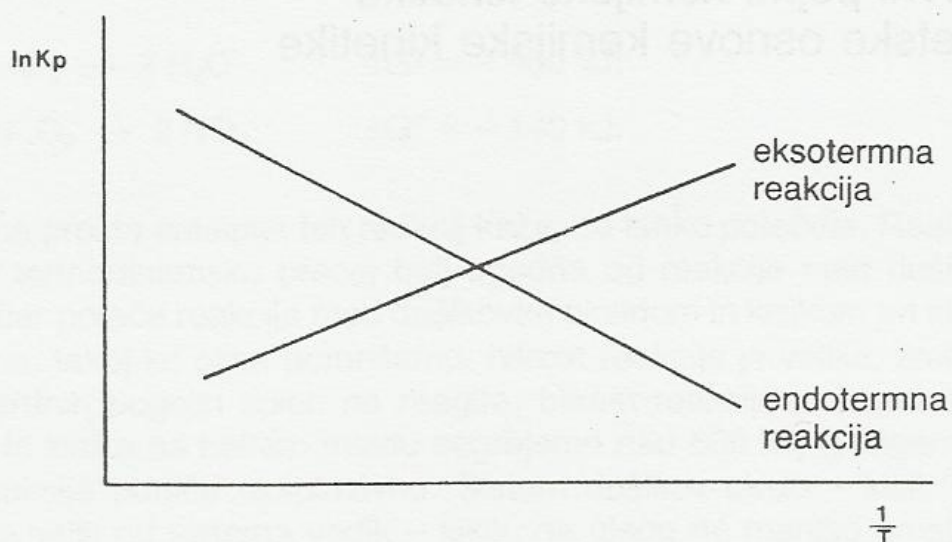
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K_p$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

Ker sta ΔH^0 in ΔS^0 temperaturno neodvisni veličini, dobimo pri odvajanju gornje enačbe:

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad \text{ali} \quad \frac{d \ln K_p}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H^0}{R}$$

Drugo enačbo imenujemo van't Hoffova enačba. Grafično jo lahko prikažemo na diagramu odvisnosti $\ln K_p$ od $1/T$ (premica) – slika 7.2.



Slika 7.2. Grafična interpretacija van't Hoffove enačbe (naklon premice je $-\Delta H^0/R$)

S pomočjo van't Hoffove enačbe ali iz grafa lahko izračunamo ravnotežno konstanto pri poljubni temperaturi ali pa iz eksperimentalno določenih ravnotežnih konstant izračunamo standardno entalpijo reakcije.