

III ХЕМИЈСКА РАВНОТЕЖА

Хемијска равнотежа је динамичког карактера и може се за хемијску реакцију *реактанти* $\leftrightarrow$ *продукти* описати као стање у коме је брзина којом из реактаната настају продукти једнака брзини којом из продуката настају реактанти. Ако за елементарну хемијску реакцију



напишемо ове израз за брзину користећи радије активности него концентрације добијамо:

$$v_1 = k_1 a_X a_Y \quad (\text{III-2})$$

$$v_{-1} = k_{-1} a_Z^2 \quad (\text{III-3})$$

где су v_1 и v_{-1} брзине, а k_1 и k_{-1} константе брзина реакција с лева на десно и с десна на лево. Изједначавајући брзине у (III-2) и (III-3) може се добити следећи израз:

$$\frac{a_Z^2}{a_X a_Y} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K \quad (\text{III-4})$$

који претставља **закон хемијске равнотеже норвешких хемичара Гулдберга (Cato Maximilian Guldberg, 1836-1902) и Вага (Peter Waage, 1833-1900)**. Величина K се назива константом равнотеже хемијске реакције.

ТЕРМОДИНАМИЧКИ УСЛОВ ХЕМИЈСКЕ РАВНОТЕЖЕ

Прираштај слободне енергије за систем у коме се одвија нека хемијска реакција, дат је познатом релацијом:

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{III-5})$$

Увешћемо нову величину, реакциони износ ξ , следећим изразом:

$$\xi = \frac{n_i - n_{i,0}}{\nu_i} \quad (\text{III-6})$$

где су n_i и $n_{i,0}$ бројеви молова компоненте i у неком тренутку одвијања реакције и на почетку реакције, а ν_i је стехиометријски коефицијент компоненте i . ν_i је позитиван за продукте, а негативан за реактанте. Диференцирањем (III-6) добијамо:

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (\text{III-7})$$

Заменом (III-7) у (III-5) добија се:

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \nu_i \mu_i d\xi \quad (\text{III-8})$$

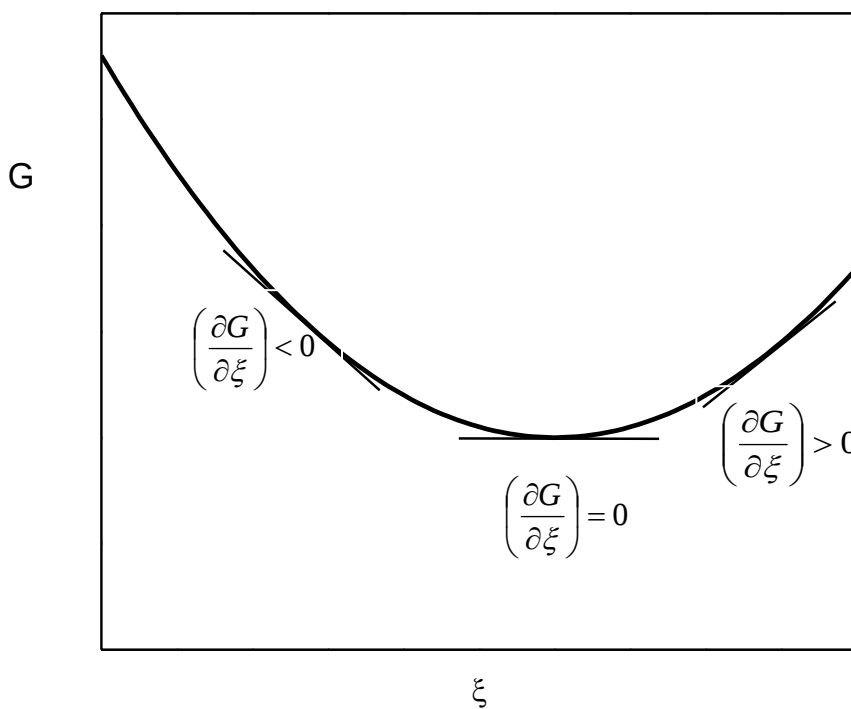
Одавде видимо да је слободна енергија система у коме се одиграва хемијска реакција дата као функција три променљиве: P , T и ξ .

На константном притиску и температури овај израз се своди на:

$$dG_{P,T} = \sum_i \nu_i \mu_i d\xi \quad (\text{III-9})$$

што можемо написати и на следећи начин:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (\text{III-10})$$



Слика III-1. Зависност $G = f(\xi)$ од чистих реактаната до чистих продуката

Када слободна енергија система у којем се одвија хемиска реакција достигне минимум, то значи да се систем налази у стању равнотеже. Тада је и промена слободне енергије са реакционим износом једнака нули, *Слика III-1*:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (\text{III-11})$$

при чему **израз (III-11) представља термодинамички услов за хемијску равнотежу.**

Негативна вредност извода из (III-11) представља афинитет хемијске реакције, A :

$$A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} \quad (\text{III-12})$$

што значи да је афинитет хемијске реакције у равнотежи једнак нули. На основу овога термодинамички услов за хемијску равнотежу може имати и следећи облик:

$$A = -\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (\text{III-13})$$

ТЕРМОДИНАМИЧКО ИЗВОЂЕЊЕ КОНСТАНТЕ РАВНОТЕЖЕ

Поћи ћемо од термодинамичког услова хемијске равнотеже који мора важити за било који тип хемијске реакције:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (\text{III-14})$$

Како је хемијски потенцијал компоненте i у општем случају једнак:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \quad (\text{III-15})$$

заменом (III-15) у (III-14) добијамо:

$$\sum_i \nu_i \mu_i^o + RT \sum_i \ln a_i^{\nu_i} = \sum_i \nu_i \mu_i^o + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} = 0 \quad (\text{III-16})$$

Одавде следи:

$$\prod_i a_i^{\nu_i} = e^{\frac{\sum_i \nu_i \mu_i^o}{RT}} \quad (\text{III-17})$$

Пошто је израз на десној страни релације (III-17) константа за дату температуру, јер су стехиометријски коефицијенти и стандардни хемијски потенцијали константе за изабрану хемијску реакцију, можемо писати:

$$K = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (\text{III-18})$$

K представља термодинамичку константу равнотеже.

За реакцију:



ова константа равнотеже има облик:

$$K = a_A^{-a} a_B^{-b} a_C^c a_D^d = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (\text{III-20})$$

КОНСТАНТА РАВНОТЕЖЕ У СИСТЕМИМА СА РЕАЛНИМ И ИДЕАЛНИМ ПОНАШАЊЕМ

Имајући у виду дефиниције коефицијента активности на различитим скалама концентрације, дате једначинама (II-69), (II-72) и (II-75), термодинамичку константу равнотеже дату релацијом (III-18) можемо написати и на следеће начине:

$$K = \prod_i (N_i \gamma_i)^{v_i} = \prod_i N_i^{v_i} \prod_i \gamma_i^{v_i} = K_N K_\gamma \quad (\text{III-21})$$

$$K = \prod_i \left(\frac{m_i}{m^\circ} \gamma_{m,i} \right)^{v_i} = \prod_i \left(\frac{m_i}{m^\circ} \right)^{v_i} \prod_i \gamma_{m,i}^{v_i} = K_m K_{\gamma_m} \quad (\text{III-22})$$

$$K = \prod_i \left(\frac{c_i}{c^\circ} \gamma_{c,i} \right)^{v_i} = \prod_i \left(\frac{c_i}{c^\circ} \right)^{v_i} \prod_i \gamma_{c,i}^{v_i} = K_c K_{\gamma_c} \quad (\text{III-23})$$

Када су у питању реални гасови активност се може заменити са фугасности и даље парцијалним притиском и коефицијентом фугасности (једначине (II-51) и (II-52)):

$$K = \prod_i \left(\frac{f_i}{f^\circ} \right)^{v_i} = \prod_i \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right)^{v_i} \prod_i \phi_i^{v_i} = K_p K_\phi \quad (\text{III-24})$$

У случају идеалних раствора и гасова сви коефицијенти активности постају једнаки јединици а самим тим и величине $K_\gamma, K_{\gamma_m}, K_{\gamma_c}$ и K_ϕ које садрже односе одговарајућих коефицијената активности продуката и реактаната. То значи да константа равнотеже у идеалним растворима може бити изражена преко K_N, K_m, K_c док је код идеалних гасова уобичајено да се изражава преко K_p . За случај хемијске реакције $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ ове константе равнотеже су дате следећим изразима:

$$K_N = N_A^{-a} N_B^{-b} N_C^c N_D^d = \frac{N_C^c N_D^d}{N_A^a N_B^b} \quad (\text{III-25})$$

$$K_m = \frac{\left(\frac{m_C}{m^\circ}\right)^c \left(\frac{m_D}{m^\circ}\right)^d}{\left(\frac{m_A}{m^\circ}\right)^a \left(\frac{m_B}{m^\circ}\right)^b} \quad (\text{III-26})$$

$$K_c = \frac{\left(\frac{c_C}{c^\circ}\right)^c \left(\frac{c_D}{c^\circ}\right)^d}{\left(\frac{c_A}{c^\circ}\right)^a \left(\frac{c_B}{c^\circ}\right)^b} \quad (\text{III-27})$$

$$K_P = \frac{\left(\frac{p_C}{p^\circ}\right)^c \left(\frac{p_D}{p^\circ}\right)^d}{\left(\frac{p_A}{p^\circ}\right)^a \left(\frac{p_B}{p^\circ}\right)^b} \quad (\text{III-28})$$

Може се запазити да су све овако дефинисане константе равнотеже бездимензионалне.

Код идеалних гасова на основу једначине идеалног гасног стања $p_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT$ и на основу Далтоновог закона парцијалних притисака $p_i = N_i P$ може се успоставити веза између K_P, K_c и K_N . Прво ћемо наћи везу између K_P и K_c :

$$K_P = \prod_i \left(\frac{p_i}{p^\circ}\right)^{v_i} = \prod_i \left(\frac{c_i RT}{p^\circ}\right)^{v_i} = \prod_i \left(\frac{c_i}{c^\circ}\right)^{v_i} \left(\frac{c^\circ RT}{p^\circ}\right)^{v_i} = \left(\frac{c^\circ RT}{p^\circ}\right)^{\sum v_i} \prod_i \left(\frac{c_i}{c^\circ}\right)^{v_i} = \left(\frac{c^\circ RT}{p^\circ}\right)^{\sum v_i} K_c \quad (\text{III-29})$$

Затим ћемо наћи везу између K_P и K_N :

$$K_P = \prod_i \left(\frac{p_i}{p^\circ}\right)^{v_i} = \prod_i \left(\frac{N_i P}{p^\circ}\right)^{v_i} = \left(\frac{P}{p^\circ}\right)^{\sum v_i} \prod_i N_i^{v_i} = \left(\frac{P}{p^\circ}\right)^{\sum v_i} K_N \quad (\text{III-30})$$

На крају ћемо повезати десне стране (III-29) и (III-30) да би смо добили везу између K_c и K_N :

$$K_N = \left(\frac{p^\circ}{P}\right)^{\sum v_i} \left(\frac{c^\circ RT}{p^\circ}\right)^{\sum v_i} K_c = \left(\frac{c^\circ RT}{P}\right)^{\sum v_i} K_c = (c^\circ V_m)^{\sum v_i} K_c \quad (\text{III-31})$$

ЈЕДНАЧИНА РЕАКЦИОНЕ ИЗОТЕРМЕ. ОДНОС ΔG_R , ΔG_R^o И K

Једначина реакционе изотерме повезује међусобно слободну енергију реакције (ΔG_R), стандардну слободну енергију реакције (ΔG_R^o) и однос активности продуката и реактаната (J_a) у неком произвољном тренутку одвијања хемијске реакције на константној температури. Методологија извођења једначине реакционе изотерме је врло слична термодинамичком извођењу константе равнотеже. Поћи ћемо од једначине

$$(III-10), \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \sum_i \nu_i \mu_i, \text{ коју ћемо даље развити уз помоћ једначине (III-15),}$$

$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i$, чиме се добија:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^o + RT \sum_i \ln a_i^{\nu_i} = \sum_i \nu_i \mu_i^o + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (III-32)$$

Лева страна једначине (III-32) представља слободну енергију реакције, ΔG_R . Истовремено то је и негативна вредност афинитета хемијске реакције, $-A$, релација (III-12), па се може писати:

$$-A = \Delta G_R = \sum_i \nu_i \mu_i^o + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (III-33)$$

Први члан на десној страни једнакости (III-33) је алгебарска сума која се може написати и као разлика сума стандардних хемијских потенцијала продуката и реактаната помножених апсолутним вредностима стехиометријских коефицијената. То је **промена слободне енергије која прати прелазак реактаната из њиховог стандардног стања у продукте у њиховом стандардном стању и назива се стандардна слободна енергија реакције или стандардна Гибсова функција реакције, ΔG_R^o** :

$$\sum_i \nu_i \mu_i^o = \sum_p \nu_p \mu_p^o - \sum_r |\nu_r| \mu_r^o = \Delta G_R^o \quad (III-34)$$

Други члан на десној страни једнакости (III-33) представља логаритам односа активности продуката и реактаната у неком тренутку одигравања реакције на путу ка равнотежи и обележава се са J_a . Коначно добијамо:

$$\Delta G_R = \Delta G_R^o + RT \ln J_a \quad (III-35)$$

што представља **једначину реакционе изотерме**.

Вредност ΔG_R може бити негативна, позитивна и једнака нули, што се види са Сlike III-1. Значење се може видети из следеће табеле:

Табела III-1 Смер одвијања хемијске реакције у зависности од знака слободне енергије реакције ΔG_R .

$\Delta G_R < 0$	Реакција се одвија спонтано, онако како је написана, од реактаната ка продуктима
$\Delta G_R = 0$	Стање равнотеже
$\Delta G_R > 0$	Реакција не тече спонтано од реактаната ка продуктима, већ у супротном смеру од продуката ка реактантима

У стању равнотеже важи следећа једначина:

$$\Delta G_R = 0 = \Delta G_R^o + RT \ln(J_a)_{rav} \quad (\text{III-36})$$

Где $(J_a)_{rav}$ означава однос активности продуката и реактаната у стању равнотеже. За реакцију $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ једначина (III-36) добија следећи облик:

$$\Delta G_R^o = -RT \ln(J_a)_{rav} = -RT \ln \frac{a_{D_{rav}}^d a_{C_{rav}}^c}{a_{A_{rav}}^a a_{B_{rav}}^b} \quad (\text{III-37})$$

ΔG_R^o је константа за дату температуру, па однос равнотежних активности на десној страни једначине (III-37) природно даје константу равнотеже. **Ово је права термодинамичка константа равнотеже K дате реакције, а уобичајен је и назив стандардна константа равнотеже која се обележава са K^o .** Добија се:

$$\Delta G_R^o = -RT \ln K \quad \text{или} \quad \Delta G_R^o = -RT \ln K^o \quad (\text{III-38})$$

Познавање вредности ΔG_R^o на датој температури је исто што и познавање вредности K на тој температури. Вредност ΔG_R^o такође може бити негативна, позитивна и једнака нули, а значење се може видети из табеле III-2:

Табела III-2 Однос стандардне слободне енергије реакције ΔG_R^o и праве термодинамичке (стандардне) константе равнотеже K (K^o)

$\Delta G_R^o < 0$	$K > 1$	Равнотежа је померена на страну продуката
$\Delta G_R^o > 0$	$0 < K < 1$	Равнотежа је померена на страну реактаната
$\Delta G_R^o = 0$	$K = 1$	Однос производа активности продуката и реактаната у равнотежи је једнак 1

ТЕРМОДИНАМИЧКА УСЛОВЉЕНОСТ ХЕМИЈСКИХ РЕАКЦИЈА

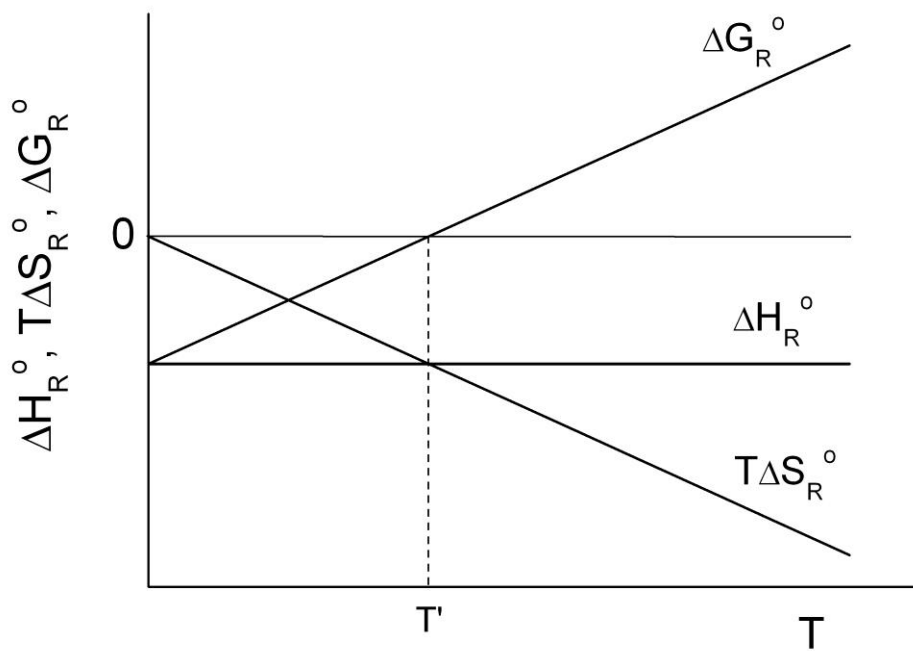
Стандардна слободна енергија реакције, ΔG_R° , је преко Гибс-Хелмхолцове једначине повезана са стандардном енталпијом реакције, ΔH_R° , и стандардном ентропијом реакције, ΔS_R° :

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T\Delta S_R^\circ \quad (\text{III-39})$$

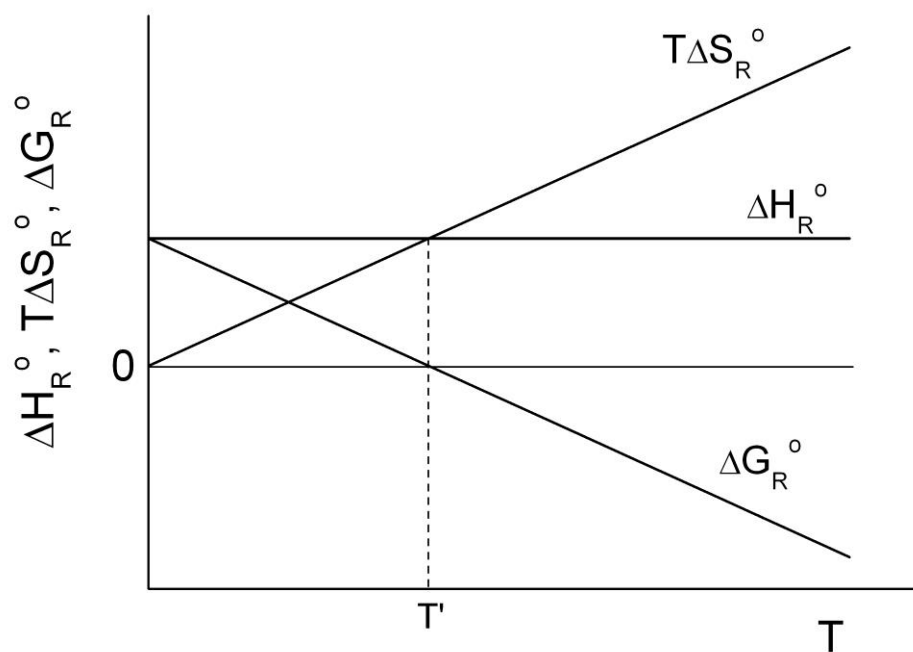
Одавде следи да знак ΔG_R° зависи од односа ΔH_R° и $T\Delta S_R^\circ$. Са термодинамичке стране гледишта за добијање неког продукта најбоље је одабрати, ако је то могуће, такву хемијску реакцију тако да стандардна слободна енергија реакције има што негативнију вредност. Из *Табеле III-2* се види да ће у том случају константа равнотеже бити доста већа од јединице, што значи да ће у реакционој смеси, у стању равнотеже, количина продуката превазићи у великој мери количину реактаната. Да би се ово остварило стандардна енталпија реакције треба да има што негативнију, а стандардна ентропија реакције што позитивнију вредност. У овом случају на свим температурама хемијска реакција се може сматрати повољном, *Табела III-3*. С друге стране, ако је стандардна енталпија реакције позитивна, а стандардна ентропија реакције негативна, тада је за све температуре стандардна слободна енергија већа од нуле, а константа равнотеже има вредности: $0 < K < 1$, *Табела III-3*. Ако је константа равнотеже јако мала (рецимо $K = 10^{-10}$), тада је количина продуката изузетно мала у односу на количину реактаната, па оваква хемијска реакција није погодна за добијање, синтезу неког хемијског једињења.

Табела III-3 Утицај знака ΔH_R° и ΔS_R° на знак ΔG_R° .

$\Delta G_R^\circ < 0$	1. $\Delta H_R^\circ < 0$ и $\Delta S_R^\circ > 0$, за било коју вредност T 2. $\Delta H_R^\circ < 0$ и $\Delta S_R^\circ < 0$, када је $\Delta H_R^\circ > T\Delta S_R^\circ$ 3. $\Delta H_R^\circ > 0$ и $\Delta S_R^\circ > 0$, када је $T\Delta S_R^\circ > \Delta H_R^\circ$
$\Delta G_R^\circ > 0$	1. $\Delta H_R^\circ > 0$ и $\Delta S_R^\circ < 0$, за било коју вредност T 2. $\Delta H_R^\circ < 0$ и $\Delta S_R^\circ < 0$, када је $\Delta H_R^\circ < T\Delta S_R^\circ$ 3. $\Delta H_R^\circ > 0$ и $\Delta S_R^\circ > 0$, када је $T\Delta S_R^\circ < \Delta H_R^\circ$



Слика III-2 Зависност ΔG_R^0 од температуре за случај $\Delta H_R^0 < 0$ и $\Delta S_R^0 < 0$.



Слика III-3 Зависност ΔG_R^0 од температуре за случај $\Delta H_R^0 > 0$ и $\Delta S_R^0 > 0$.

У случају када су термодинамичке функције ΔH_R° и ΔS_R° истог знака, могу се разликовати два случаја. Када је $\Delta H_R^\circ < 0$ и $\Delta S_R^\circ < 0$ тада се хемијска реакција може сматрати повољном у области нижих температура, односно испод температуре T' где је $\Delta G_R^\circ < 0$, *Слика III-2* и *Табела III-3*. Област изнад температуре T' не може се сматрати повољном за овакав тип хемијске реакције. Када су и стандардна енталпија и стандардна ентропија реакције позитивни, тј. $\Delta H_R^\circ > 0$ и $\Delta S_R^\circ > 0$, тада ентропијски члан $T\Delta S_R^\circ$ мора да постане већи од енталпијског члана, да би стандардна слободна енергија реакције постала негативна, а то ће се десити на вишим температурама, тј. температурама изнад T' . Област испод ове температуре сматра се неповољном за овакве хемијске реакције, *Слика III-3* и *Табела III-3*.

На Сликама *III-2* и *III-3* претпостављено је, ради једноставности, да ΔH_R° и ΔS_R° не зависе од температуре у датом температурском интервалу, што има за последицу праволинијску зависност стандардне слободне енергије од температуре, али не утиче на општост закључивања.

Важно је на крају овог поглавља напоменути да **ако нека хемијска реакција жели да се успешно искористи за синтезу неког једињења, сем термодинамичког услова мора да буде испуњен и кинетички услов**. То значи да реакција мора да се одвија довољно великом брзином. Област физичке хемије која проучава брзине хемијских реакција назива се хемијска кинетика.

ЗАВИСНОСТ КОНСТАНТЕ РАВНОТЕЖЕ ОД ПРИТИСКА И ТЕМПЕРАТУРЕ

Зависност константе равнотеже од притиска

Да би се добила зависност константе равнотеже од притиска треба диференцирати једначину (III-38), $\Delta G_R^\circ = -RT \ln K$, по притиску:

$$RT \left(\frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial \Delta G_R^\circ}{\partial P} \right)_T = 0 \quad (\text{III-40})$$

Следи да термодинамичка константа равнотеже не зависи од притиска јер стандардна слободна енергија реакције не зависи од притиска. ΔG_R° не зависи од притиска зато

што представља алгебарску суму стандардних хемијских потенцијала, једначина (III-34), који су дефинисани за притисак од 1 bar-a, па стога не зависе од притиска.

Зависност константе равнотеже од температуре

Диференцирањем једначине $\Delta G_R^o = -RT \ln K$ по температури добија се:

$$\frac{d\Delta G_R^o}{dT} = -R \ln K - RT \frac{d \ln K}{dT} \quad (\text{III-41})$$

Множење (III-41) с температуром даје:

$$T \frac{d\Delta G_R^o}{dT} = -RT \ln K - RT^2 \frac{d \ln K}{dT} \quad (\text{III-42})$$

што се другачије може написати на следећи начин:

$$-T\Delta S_R^o = \Delta G_R^o - RT^2 \frac{d \ln K}{dT} \quad (\text{III-43})$$

Преуређивање ове једначине даје:

$$RT^2 \frac{d \ln K}{dT} = \Delta G_R^o + T\Delta S_R^o = \Delta H_R^o \quad (\text{III-44})$$

Коначан облик једначине која се назива Ван'т Хофова (Van't Hoff) једначина гласи:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_R^o}{RT^2} \quad (\text{III-45})$$

Ако се Ван'т Хофова једначина напише у облику:

$$\frac{d \ln K}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_R^o}{R} \quad (\text{III-46})$$

следи да се стандардна енталпија реакције за задату температуру може добити из коефицијента правца тангенте повучене на криву $\ln K = f(1/T)$. У случају да је зависност $\ln K = f(1/T)$ праволинијска то значи да у датом (ужем или ширем) температурском интервалу стандардна енталпија реакције не зависи од температуре. У том случају се једначина (III-45) може лако интегралити, извлачењем енталпије реакције испред интеграла:

$$\int \ln K = \frac{\Delta H_R^o}{R} \int \frac{dT}{T^2} + C \quad (\text{III-47})$$

Интеграција даје:

$$\ln K = -\frac{\Delta H_R^o}{RT} + C \quad (\text{III-48})$$

што представља једначину праве чији је коефицијент правца $-\Delta H_R^o/R$, а одсечак C .

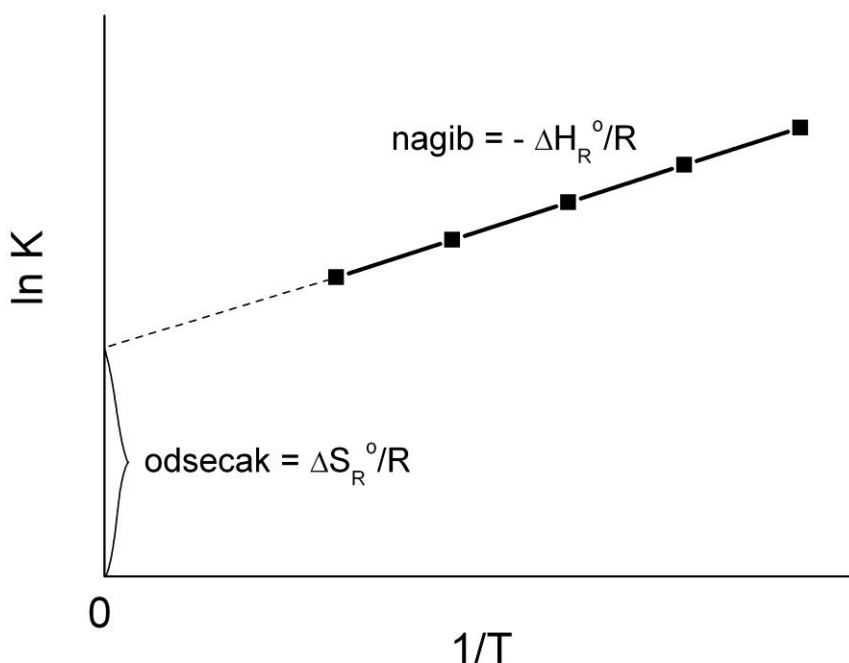
Множењем (III-48) са $-RT$ добија се:

$$-RT \ln K = \Delta H_R^o - CRT \Rightarrow \Delta G_R^o = \Delta H_R^o - CRT \quad (\text{III-49})$$

Упоређивањем са Гибс-Хелмхолцовом једначином, $\Delta G_R^o = \Delta H_R^o - T\Delta S_R^o$, види се да интеграциона константа C има физички смисао јер је повезана са стандардном ентропијом реакције, тј. $C = \Delta S_R^o / R$. Једначина праве (III-49) сада добија облик:

$$\ln K = -\frac{\Delta H_R^o}{RT} + \frac{\Delta S_R^o}{R} \quad (\text{III-50})$$

Ово значи да се одређивањем константе равнотеже за више температура у случају праволинијске зависности $\ln K = f(1/T)$ из коефицијента правца праве може одредити стандардна енталпија реакције, а из одсечка стандардна ентропија реакције, *Слика III-4*. Интересантно је да се једначина (III-50) може добити директно из Гибс-Хелмхолцове једначине, $\Delta G_R^o = \Delta H_R^o - T\Delta S_R^o$, када се у њу уврсти $\Delta G_R^o = -RT \ln K$.



Слика III-4 Зависност константе равнотеже од температуре

У случају да стандардна енталпија и стандардна ентропија хемијске реакције зависе од температуре, најједноставнији случај се добија ако промена стандардног топлотног капацитета, ΔC_p° , не зависи од температуре. Тада се, коришћењем **Кирхофове** (Gustav Kirchhof, 1824-1887) **једначине** за стандардну енталпију реакције на некој температури T добија следећи израз:

$$\Delta H_{R,T}^\circ = \Delta H_{R,298}^\circ + \int_{298,15}^T \Delta C_p^\circ dT = \Delta H_{R,298}^\circ + \Delta C_p^\circ \int_{298,15}^T dT = \Delta H_{R,298}^\circ + \Delta C_p^\circ (T - 298,15) \quad (\text{III-51})$$

док за стандардну ентропију реакције на температури T важи израз:

$$\Delta S_{R,T}^\circ = \Delta S_{R,298}^\circ + \int_{298,15}^T \Delta C_p^\circ \frac{dT}{T} = \Delta S_{R,298}^\circ + \Delta C_p^\circ \int_{298,15}^T \frac{dT}{T} = \Delta S_{R,298}^\circ + \Delta C_p^\circ \ln \frac{T}{298,15} \quad (\text{III-52})$$

где је:

$$\Delta C_p^\circ = \sum_i \nu_i C_{p,i}^\circ = \sum_p \nu_p C_{p,p}^\circ - \sum_r |\nu_r| C_{p,r}^\circ \quad (\text{III-53})$$

и означава разлику топлотних капацитета продуката и реактанта.

У случају да топлотни капацитети зависе од температуре, изрази су компликованији. Међутим, зависност $\Delta C_p^\circ = f(T)$ се обично може представити у облику полинома па се интеграл $\int_{298,15}^T \Delta C_p^\circ dT$ и $\int_{298,15}^T \Delta C_p^\circ \frac{dT}{T}$ у (III-51) и (III-52) могу релативно лако решити и тако израчунати $\Delta H_{R,T}^\circ$ и $\Delta S_{R,T}^\circ$.

ОДРЕЂИВАЊЕ ТЕРМОДИНАМИЧКИХ ФУНКЦИЈА ХЕМИЈСКЕ РЕАКЦИЈЕ И КОНСТАНТЕ РАВНОТЕЖЕ ИЗ ТЕРМОДИНАМИЧКИХ ТАБЛИЦА

Ако се напише израз за прираштај енталпије за систем у коме се одвија хемијска реакција, на константном притиску и температури, а затим број молова замени реакционим износом на основу релације $dn_i = \nu_i d\xi$, добија се:

$$dH_{P,T} = \sum_i \bar{H}_i dn_i = \sum_i \bar{H}_i \nu_i d\xi \quad (\text{III-54})$$

где су $\bar{H}_i$ и ν_i парцијална моларна енталпија и стехиометријски коефицијент компоненте i , а ξ је реакциони износ. Користећи овај израз, може се дефинисати енталпија хемијске реакције на следећи начин:

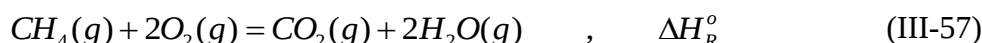
$$\Delta H_R = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_i \nu_i \bar{H}_i \quad (\text{III-55})$$

Одавде се добија да је стандардна енталпија реакције једнака:

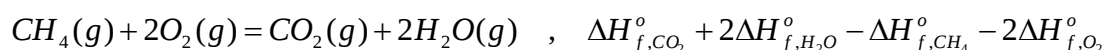
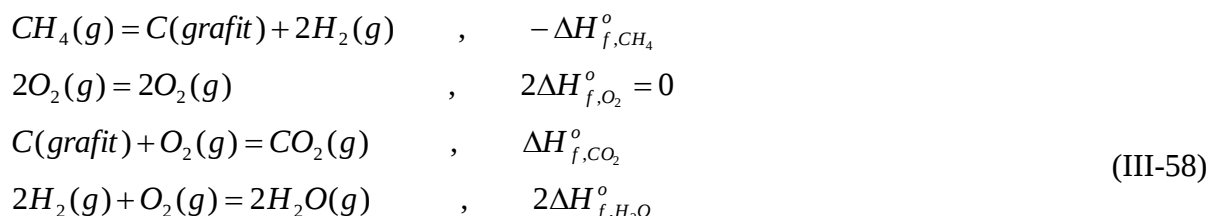
$$\Delta H_R^o = \sum_i \nu_i \bar{H}_i^o = \sum_i \nu_i H_i^o \quad (\text{III-56})$$

где је парцијална моларна енталпија у стандардном стању, $\bar{H}_i^o$, једнака моларној енталпији у стандардном стању, H_i^o , јер је стандардно стање дефинисано за чисте компоненте. Међутим, апсолутне вредности моларних енталпија у стандардном стању није могуће одредити у класичној, феноменолошкој термодинамици. Уместо ових величина, у термодинамичким таблицама се налазе стандардне енталпије формирања, ΔH_f^o , величине које је могуће одредити. **Стандардна енталпија формирања је промена енталпије која прати формирање једног мола неког једињења у стандардном стању из елемената који су у стандардном стању.** Како не постоји хемијска реакција директног претварања једних елемената у друге, стандардне енталпије формирања елемената се узимају да су једнаке нули,. Стандардне енталпије формирања се у општем случају односе на притисак од 1 bar-a и било коју изабрану температуру, али су обично приказане за притисак од 1 bar-a и температуру од 25°C , односно $298,15 \text{ K}$, (Додатак Е). Елементи су у таблицама дати у свом најстабилнијем стању за притисак од 1 bar-a и изабрану температуру¹.

Да би смо видели како се стандардна енталпија хемијске реакције може израчунати из стандардних енталпија формирања посматраћемо пример реакције оксидације метана:



Користећи дефиницију стандардне енталпије формирања напишемо следећи сет реакција које ћемо на крају сабрати, као и њихове топлотне ефекте:



¹ За елементе у њиховом физички најстабилнијем стању на притисаку од 1 bar-a и изабраној температури (обично $298,15 \text{ K}$) често се каже да су у **референтном стању**.

Одавде следи да је стандардна енталпија реакције оксидације метана једнака:

$$\Delta H_R^o = \Delta H_{f,CO_2}^o + 2\Delta H_{f,H_2O}^o - \Delta H_{f,CH_4}^o - 2\Delta H_{f,O_2}^o \quad (III-59)$$

при чему је енталпија формирања кисеоника, која је једнака нули, наведена само из разлога да се види да су у изразу присутне стандардне енталпија формирања свих учесника у реакцији.

Да би се добила релација (III-59) искоришћена су два термохемијска закона. Први од њих је **Лаплас-Лавоазјеов закон** (Pierre-Simon de Laplace, 1749-1827 , Antoine-Laurent Lavoisier, 1743-1797) **који каже да је промена енталпије која прати формирање неког хемијског једињења једнака промени енталпије, али са супротним знаком, која прати разлагање тог хемијског једињења.** Ово је искоришћено у првој хемијској реакцији скупа реакција (III-58). Други термохемијски закон је **Хесов** (Germain Henri Hess, 1802-1850) **закон или закон константности топлотног збира.** Овај закон тврди да је промена енталпије хемијске реакције иста без обзира да ли се она дешава директно или преко одређеног броја међу-реакција. Овај закон је искоришћен тако што је реакција оксидације метана у угљендиоксид и воду „изведена” преко скупа реакција (III-58), при чему свака од ових реакција предстаља формирање/разградњу одређеног једињења од/до елемената. На тај начин је било могуће енталпију реакције оксидације метана изразити преко енталпија формирања свих учесника у реакцији. Треба нагласити да су оба термохемијска закона у ствари последица I закона термодинамике. На основу свега реченог може се закључити да се стандардна енталпија хемијске реакције у општем случају може изразити на следећи начин:

$$\Delta H_R^o = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^o = \sum_p \nu_p \Delta H_{f,p}^o - \sum_r |\nu_r| \Delta H_{f,r}^o \quad (III-60)$$

односно као алгебарска сума производа стехиометријских коефицијената и стандардних енталпија формирања свих учесника у реакцији или као разлика сума производа стехиометријских коефицијената и стандардних енталпија формирања продуката (прва сума) и реактаната (друга сума). У овом другом случају се узима апсолутна вредност стехиометријских коефицијената реактаната.

Промена ентропије током одвијања хемијске реакције дата је изразом који је сличан изразу (III-55):

$$\Delta S_R = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \sum_i \nu_i \bar{S}_i \quad (III-61)$$

Одавде се добија да је стандардна ентропија хемијске реакције дата изразом:

$$\Delta S_R^\circ = \sum_i \nu_i \bar{S}_i^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ = \sum_p \nu_p S_p^\circ - \sum_r |\nu_r| S_r^\circ \quad (\text{III-62})$$

Како је стандардне апсолутне ентропије продуката, S_p° и реактаната, S_r° , могуће израчунати на основу трећег закона термодинамике, оне се као такве налазе у термодинамичким таблицама, *Додатак Е*.

Из стандардне енталпије формирања и стандардних ентропија може се израчунати стандардна слободна енергија формирања, која се такође налази у термодинамичким таблицама, *Додатак Е*:

$$\Delta G_{f,i}^\circ = \Delta H_{f,i}^\circ - T \left(S_i^\circ - \sum_e |\nu_e| S_e^\circ \right) \quad (\text{III-63})$$

$\sum_e |\nu_e| S_e^\circ$ је сума производа стехиометријских коефицијената и стандардних ентропија елемената који учествују у формирању супстанције i . Стандардна слободна енергија хемијске реакције израчунава се из стандардних слободних енергија формирања на следећи начин:

$$\Delta G_R^\circ = \sum_i \nu_i \Delta G_{f,i}^\circ = \sum_p \nu_p \Delta G_{f,p}^\circ - \sum_r |\nu_r| \Delta G_{f,r}^\circ \quad (\text{III-64})$$

Узимајући у обзир релацију (III-34) и (III-64) и оно што је у у оквиру овог поглавља речено о стандардној енталпији хемијске реакције, **релација (III-64) може се сматрати проширењем Хесовог закона.**

Када су познате стандардне слободне енергије формирања реактаната и продуката, односно стандардна слободна енергија реакције, константа равнотеже се врло лако израчунава помоћу следеће релације:

$$K = e^{-\frac{\Delta G_R^\circ}{RT}} = e^{-\frac{\sum_i \nu_i \Delta G_{f,i}^\circ}{RT}} \quad (\text{III-65})$$

У термодинамичким таблицама на крају ове књиге, *Додатак Е*, стандардне енталпије и слободне енергије формирања, стандардне ентропије и топлотни капацитети дати су за температуру од 298,15 K. Међутим за поједине елементе, једињења и јоне ове термодинамичке величине дате су за низ температура: 0, 298, 500, 1000, 2000 и 3000 K, *Додатак Ж*. То значи да се термодинамичке функције хемијске реакције као и константа равнотеже, у ограниченом броју случајева, могу израчунати из

ових таблица и за наведене температуре. Ако се искористи метода интерполације израчунавање се може извести и за температуре између датих температура.

СТЕПЕН ДИСОЦИЈАЦИЈЕ α И РЕАКЦИОНИ ПРИНОС ξ_r . САСТАВ СИСТЕМА У РАВНОТЕЖИ

Посматраћемо хемијску реакцију дисоцијације у гасној фази:



Степен дисоцијације α се дефинише као однос броја молова (или молекула) хемијске врсте А који је дисосовао (Δn) и почетног броја молова хемијске врсте А пре дисоцијације (n_o):

$$\alpha = \frac{\Delta n}{n_o} \quad (\text{III-67})$$

Састав система у равнотежи може се изразити преко степена дисоцијације и приказати табеларно на следећи начин:

Табела III-4 Одређивање састава система у равнотежи преко степена дисоцијације α .

	A	B	C
Стехиометријски коефицијент	-1	1	1
Број молова или молекула на почетку реакције	n_o	0	0
Број молова или молекула у равнотежи	$n_o - \Delta n$ или $n_o - \alpha n_o = n_o(1 - \alpha)$	$\Delta n = \alpha n_o$	$\Delta n = \alpha n_o$
Молска фракција у равнотежи	$\frac{n_o(1 - \alpha)}{n_o(1 + \alpha)} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$	$\frac{\alpha n_o}{n_o(1 + \alpha)} = \frac{\alpha}{1 + \alpha}$	$\frac{\alpha n_o}{n_o(1 + \alpha)} = \frac{\alpha}{1 + \alpha}$

где је укупан број молова у равнотежи добијен као сума броја молова А, В и С у равнотежи: $n_o(1 - \alpha) + \alpha n_o + \alpha n_o = n_o(1 + \alpha)$.

Ако узмемо да је $K = K_p$, веза између константе равнотеже и степена дисоцијације добија се на следећи начин:

$$K = K_p = \frac{p_B p_C}{p_A} \cdot \frac{1}{p^o} = \frac{N_B N_C}{N_A} \cdot \frac{P}{p^o} = \frac{\frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot \frac{\alpha}{1+\alpha}}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}} \cdot \frac{P}{p^o} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot \frac{P}{p^o} \quad (\text{III-68})$$

Већа вредност α означава већу количину produkata B и C у равнотежи, односно већи принос хемијске реакције дисоцијације. α се може повећати, при константном притиску, променом температурте при чему долази и до пораста константе равнотеже, израз (III-68). Из овог израза такође се види да притисак, који не утиче на вредност термодинамичке константе равнотеже, утиче на α , односно на принос хемијске реакције дисоцијације.

Реакциони принос ξ_r представља равнотежни реакциони износ компоненте i у реакционој смеши:

$$\xi_r = \frac{n_{i,r} - n_{i,o}}{\nu_i} \quad (\text{III-69})$$

где је $n_{i,r}$ број молова компоненте i у равнотежи, $n_{i,o}$ на почетку реакције а ν_i је стехиометријски коефицијент. Реакциони принос има универзалнију примену јер се, за разлику од степена дисоцијације, може се примењивати у реакцијама било ког типа. Посматраћемо на пример хемијску реакцију типа:



Састав система у равнотежи изразићемо преко табеле користећи реакциони принос и узимајући да на почетку реакције имамо 4 мола А и 1 мол В:

Табела III-5 Одређивање састава система у равнотежи преко реакционог приноса ξ_r .

	A	B	C	D
Стехиометријски коефицијент	-1	-4	1	2
Број молова на почетку реакције	1	4	0	0
Број молова у равнотежи	$1 - \xi_r$	$4 - 4\xi_r$	ξ_r	$2\xi_r$
Молска фракција у равнотежи	$\frac{1 - \xi_r}{5 - 2\xi_r}$	$\frac{4 - 4\xi_r}{5 - 2\xi_r}$	$\frac{\xi_r}{5 - 2\xi_r}$	$\frac{2\xi_r}{5 - 2\xi_r}$

Укупан број молова у равнотежи у изразу за молску фракцију израчунат је као:

$$1 - \xi_r + 4 - 4\xi_r + \xi_r + 2\xi_r = 5 - 2\xi_r$$

Ако претпоставимо да је горња реакција такође реакција у гасној фази где је $K = K_p$, добијамо:

$$K = K_p = \frac{p_C p_D^2}{p_A p_B^4} (p^\circ)^2 = \frac{N_C N_D^2}{N_A N_B^4} \left(\frac{p^\circ}{P} \right)^2 = \frac{\xi_r}{5-2\xi_r} \left(\frac{2\xi_r}{5-2\xi_r} \right)^2 \left(\frac{p^\circ}{P} \right)^2 = \frac{\xi_r^3 (5-2\xi_r)^2}{64(1-\xi_r)^5} \left(\frac{p^\circ}{P} \right)^2 \quad (\text{III-71})$$

Промена температуре мења вредност константе равнотеже, при чему се при константном притиску мења и вредност ξ_r . Из израза (III-71) се види да промена притиска на константној температури утиче на вредност ξ_r при чему нема промене K .

Утицај притиска на реакциони принос

Утицај притиска на реакциони принос ξ_r може се дискутовати коришћењем следећег израза:

$$K = K_p = \prod_i \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right)^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{N_i P}{p^\circ} \right)^{\nu_i} = \left(\frac{P}{p^\circ} \right)^{\sum \nu_i} \prod_i N_i^{\nu_i} \quad (\text{III-72})$$

Зависно од суме стехиометријских коефицијената при порасту притиска, а на константној температури (K се не мења), реакциони принос ξ_r опада, расте или остаје непромењен:

$$\text{Када је } \sum \nu_i > 0 \text{ и } P \uparrow \Rightarrow \prod_i N_i^{\nu_i} \downarrow \Rightarrow \xi_r \downarrow$$

$$\sum \nu_i = 0 \text{ нема утицаја } P \text{ на } \xi_r$$

$$\sum \nu_i < 0 \text{ и } P \uparrow \Rightarrow \prod_i N_i^{\nu_i} \uparrow \Rightarrow \xi_r \uparrow$$

Утицај инертног гаса на реакциони принос

Додатком инертног гаса који не учествује директно у хемијској реакцији може се утицати на реакциони принос. Инертни гас повећава укупни број молова у систему па ћемо за анализу користити следећи израз:

$$K = K_p = \prod_i \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right)^{\nu_i} = \left(\frac{P}{p^\circ} \right)^{\sum \nu_i} \prod_i N_i^{\nu_i} = \left(\frac{P}{p^\circ} \right)^{\sum \nu_i} \prod_i \left(\frac{n_i}{n_u} \right)^{\nu_i} = \left(\frac{P}{p^\circ} \right)^{\sum \nu_i} \frac{1}{(n_u)^{\sum \nu_i}} \prod_i n_i^{\nu_i} \quad (\text{III-73})$$

На константној температури и притиску утицај повећања броја молова додатком инертног гаса може се сумирати на следећи начин:

$$\text{Када је } \sum \nu_i > 0 \text{ и } n_u \uparrow \Rightarrow \prod_i n_i^{\nu_i} \uparrow \Rightarrow \xi_r \uparrow$$

$$\sum \nu_i = 0 \text{ нема утицаја } n_u \text{ на } \xi_r$$

$$\sum \nu_i < 0 \text{ и } n_u \uparrow \Rightarrow \prod_i n_i^{\nu_i} \downarrow \Rightarrow \xi_r \downarrow$$

ХЕТЕРОГЕНА РАВНОТЕЖА

Систем у коме се одиграва хемијска реакција може бити вишефазан, што значи да се реактанти и продукти могу истовремено налазити у гасовитом, течном и чврстом стању. Хемијска равнотежа која се успоставља у једном оваквом систему назива се хетерогена равнотежа. У пракси се најчешће среће случај хетерогене равнотеже чврсто – гасовито, па ћемо за овај случај извести израз за константу равнотеже.

Приликом извођења изрази за константу равнотеже хетерогене хемијске реакције, најједноставније је поћи од универзалног изрази (III-18) за константу равнотеже дату преко активности, $K = \prod_i a_i^{\nu_i}$ и даље га развити имајући на уму да су учесници у хемијској реакцији у чврстом и гасовитом стању:

$$K = \prod_i a_i^{\nu_i} = \left(\prod_j a_j^{\nu_{ji}} \right) \left[\prod_k \left(\frac{f_k}{f_k^o} \right)^{\nu_k} \right] = \prod_{j,k} a_j^{\nu_{ji}} \left(\frac{f_k}{f_k^o} \right)^{\nu_k} \quad (\text{III-74})$$

a_i је активност било ког учесника у реакцији, a_j је активност реактанта или продукта у чврстом стању, а f_k је фугасност компоненте у гасној фази. f_k^o је стандардна фугасност гасовите компоненте k која износи 1 bar.

Као пример хетерогене равнотеже можемо узети реакцију разлагања калцијумкарбоната:

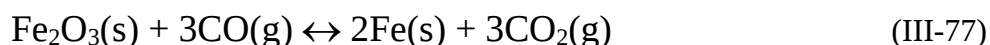


Константа равнотеже за ову реакцију гласи:

$$K = \frac{a_{\text{CaO}}}{a_{\text{CaCO}_3}} \frac{f_{\text{CO}_2}}{f_{\text{CO}_2}^o} = \frac{f_{\text{CO}_2}}{f_{\text{CO}_2}^o} \approx \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}_2}^o} = K_p \quad (\text{III-76})$$

Крајњи израз садржи однос фугасности и стандардне фугасности или однос притиска и стандардног притиска угљендиоксида, зависно од тога колико је одступање угљендиоксида од идеалног гасног стања за измерени притисак. При томе је $f_{CO_2}^o = p_{CO_2}^o = f^o = P^o = 1 \text{ bar}$. Активности чврстих компоненти нема у крајњем изразу, јер су оне узете за јединичне. Стандардно стање за чврсте супстанције је чиста чврста супстанција на датој температури и притиску од 1 bar -а. У реакционом систему у коме се одиграва реакција (III-72), чисти чврсти калцијумкарбонат и калцијумоксид се налазе на притиску $P = p_{CO_2}$ који је у општем случају различит од стандардног притиска, односно $p_{CO_2} \neq 1 \text{ bar}$. Ово значи да, строго говорећи, калцијумкарбонат и калцијумоксид нису у стандардном стању. Међутим, чињеница да активности чврстих супстанција слабо зависе од притиска, у области средњих притисака, омогућава да се активности у изразу (III-76) узму за јединичне (погледати задатке II-18 и II-19).

Следећа реакција коју можемо размотрити је нешто мало сложенија. То је реакција редукције гвожђе(III)-оксида угљенмоноксидом.



Константа равнотеже за ову реакцију гласи:

$$K = \frac{a_{Fe} \cdot \left(\frac{f_{CO_2}}{f^o}\right)^3}{a_{Fe_2O_3} \cdot \left(\frac{f_{CO}}{f^o}\right)^3} = \left(\frac{f_{CO_2}}{f_{CO}}\right)^3 \quad (III-78)$$

У области средње високих притисака, права термодинамичка константа равнотеже K може се заменити константом равнотеже K_p , па се добија:

$$K \approx K_p = \left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right)^3 \quad (III-79)$$

СЛОЖЕНЕ РАВНОТЕЖЕ

Нека се у реакционом систему одиграва следећи тип реакције:



што значи да продукти прве реакције даље реагују и дају своје продукте. Поставља се питање како израчунати константу равнотеже реакције:



ако су константе равнотеже K_1 и K_2 познате. У ову сврху може се користити проширен Хесов закон, што значи да ћемо комбинацијом појединачних реакција покушати да добијемо реакцију која се тражи, а истовремено и њену стандардну слободну енергију. Реакције, за које су познате константе равнотеже, написаћемо на следећи начин и сабраћемо их, као и њихове стандардне слободне енергије:



Одавде се добија:

$$\Delta G_R^o = \Delta G_{R,1}^o + \Delta G_{R,2}^o \quad (\text{III-83})$$

што значи да је

$$-RT \ln K = -RT \ln K_1 - RT \ln K_2 = -RT \ln (K_1 K_2) \quad (\text{III-84})$$

Из (III-84) директно следи:

$$K = K_1 \cdot K_2 \quad (\text{III-85})$$

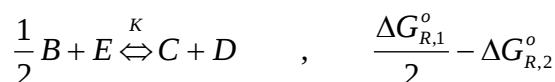
Сада ћемо за пример узети реакциони систем у коме се одигравају паралелне хемијке реакције:



а потребно је да израчунамо константу равнотеже реакције:



Ако се поново искористи проширени Хесов закон, прву хемијку једначину из (III-86) треба поделити са два, а другу помножити са (-1), па их треба сабрати. На $\Delta G_{R,1}^o$ и $\Delta G_{R,2}^o$ примењују се исте математичке операције. Следи:



Одавде се добија:

$$\Delta G_R^o = \frac{\Delta G_{R,1}^o}{2} - \Delta G_{R,2}^o \quad (III-89)$$

што значи да је:

$$-RT \ln K = -RT \ln \sqrt{K_1} + RT \ln K_2 = -RT \ln \frac{\sqrt{K_1}}{K_2} \quad (III-90)$$

Одавде коначно следи:

$$K = \frac{\sqrt{K_1}}{K_2}$$

У врло сложеним реакционим системима понекад су познате само хемијске врсте које учествују у хемијским реакцијама, док је укупан број хемијских реакција који се одиграва тешко проценити. На овакве реакционе системе морају се применити другачије математичке методе које захтевају и употребу компјутерских програма.

КОНСТАНТА РАВНОТЕЖЕ У РАСТВОРИМА 1-1 ЕЛЕКТРОЛИТА

Раствори електролита су раствори супстанци које делимично дисосују (слаби електролити) или потпуно дисосују (јаки електролити) на јоне током растварања у одговарајућем поларном растварачу. Електролит који дисоцијацијом даје један јон са наелектрисањем +1 и један јон са нелектрисањем -1 назива се 1-1 електролит.

Посматраћемо следећу реакцију дисоцијације у воденом раствору:



Константа равнотеже за ову реакцију дата је изразом

$$K = \frac{a_{C^+(aq)} a_{D^-(aq)}}{a_{CD(aq)}} = \frac{m_{C^+(aq)} m_{D^-(aq)}}{m_{CD(aq)}} \cdot \frac{\gamma_{C^+(aq)} \gamma_{D^-(aq)}}{\gamma_{CD(aq)}} \quad (III-63)$$

Коефицијенти активности и активности појединачних јона нису величине које је могуће експериментално одредити. Немогуће је мењати концентрацију једног јона у раствору а да при томе концентрација другог јона или других јона у раствору буде константна, јер би електронеутралност раствора била нарушена. Зато је потребно наћи везу са величинама као што су средња активност и средњи коефицијенат активности које је могуће експериментално одредити.

Средња активност, средњи коефицијенат активности и средњи молалитет 1-1 електролита

Нека једињење, на пример со, типа АВ потпуно дисосује на јоне у води (ознаку **aq** ћемо у даљем тексту изоставити):



Хемијски потенцијали ових јона дати су следећим изразима:

$$\mu_{A^+} = \mu_{A^+}^{\circ} + RT \ln a_{A^+} \quad i \quad \mu_{B^-} = \mu_{B^-}^{\circ} + RT \ln a_{B^-} \quad (\text{III-65})$$

Хемијски потенцијал соли АВ у раствору дат је изразом:

$$\mu_{\text{sol}} = \mu_{AB} = \mu_{AB}^{\circ} + RT \ln a_{AB} = \mu_{A^+} + \mu_{B^-} = \mu_{A^+}^{\circ} + \mu_{B^-}^{\circ} + RT \ln a_{A^+} a_{B^-} \quad (\text{III-66})$$

Средњи хемијски потенцијал електролита, односно у овом случају соли АВ, дефинисаћемо на следећи начин:

$$\mu_{\pm} = \frac{\mu_{AB}}{1+1} = \frac{\mu_{A^+} + \mu_{B^-}}{2} = \frac{\mu_{A^+}^{\circ} + \mu_{B^-}^{\circ}}{2} + RT \ln (a_{A^+} a_{B^-})^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-67})$$

Средња активност биће дата следећим изразом:

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^{\circ} + RT \ln a_{\pm} \quad (\text{III-68})$$

Из логаритамских чланова једначина (III-58), (III-59) и (III-60) добија се:

$$a_{\pm} = (a_{A^+} a_{B^-})^{\frac{1}{2}} = (a_{AB})^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-69})$$

Како је:

$$a_{A^+} = \gamma_{A^+} \frac{m_{A^+}}{m^{\circ}} \quad i \quad a_{B^-} = \gamma_{B^-} \frac{m_{B^-}}{m^{\circ}} \quad (\text{III-70})$$

где је $m^{\circ} = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, следи да је

$$a_{\pm} = (\gamma_{A^+} \gamma_{B^-})^{\frac{1}{2}} \left[\left(\frac{m_{A^+}}{m^{\circ}} \right) \left(\frac{m_{B^-}}{m^{\circ}} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-71})$$

Природно је да веза између $a_{\pm}$, $\gamma_{\pm}$ и $m_{\pm}$ буде облика:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^0} \quad (\text{III-72})$$

Из (III-71) и (III-72) следи да је

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{A^+} \gamma_{B^-})^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-73})$$

$$m_{\pm} = (m_{A^+} m_{B^-})^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-74})$$

Молалитети појединачних јона у вези су са молалитетом соли, $m_{AB} = m$, на следећи начин:

$$m_{A^+} = m \quad i \quad m_{B^-} = m \quad (\text{III-75})$$

Заменом (III-75) у (III-74) добијамо:

$$m_{\pm} = (m \cdot m)^{\frac{1}{2}} = m \quad (\text{III-76})$$

Једначине (III-75) и (III-76) се у овом облику не могу применити на слабе електролите јер они нису потпуно дисосовани.

Средњи коефицијенат активности може се експериментално одредити, али се може и израчунати, за јако разблажене растворе електролита, из Дебај-Хикеловог граничног закона (Debye-Huckel limiting law):

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (\text{III-77})$$

где су z_+ и z_- наелектрисања позитивних и негативних јона, а I јонска јачина раствора која се дефинише на следећи начин:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i \quad (\text{III-78})$$

z_i је наелектрисање, а m_i молалитет јона i .

Одређивање константе равнотеже

Константа равнотеже (III-63) за реакцију дисоцијације (III-62) увођењем средње активности, молалитета и коефицијента активности постаје једнака:

$$K = \frac{a_{\pm}^2}{a_{CD(aq)}} = K_m \cdot K_{\gamma} = \frac{\left(\frac{m_{\pm}}{m^o}\right)^2}{\frac{m_{CD(aq)}}{m^o}} \cdot \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma_{CD(aq)}} \quad (\text{III-79})$$

где је:

$$a_{\pm} = (a_{C^+} a_{D^-})^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-80})$$

$$m_{\pm} = (m_{C^+} m_{D^-})^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-81})$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{C^+} \gamma_{D^-})^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-82})$$

Средњи молалитет је у случају **1-1** електролита једнак молалитетима појединачних јона, $m_{\pm} = m_{C^+} = m_{D^-}$, па је одређивањем концентрације, односно молалитета, једног од јона (на пример спектрофотометријски или титрацијом) истовремено познат и средњи молалитет. Средњи коефицијент активности $\gamma_{\pm}$ се за тако одређени молалитет јона може пронаћи у таблицама или израчунати из Дебај-Хикелове једначине. Молалитет недисосоване соли $m_{CD(aq)}$ добија се као разлика почетног молалитета соли m („оног што је измерено на ваги“) и експериментално одређеног молалитета једног од јона: $m_{CD} = m - m_{C^+} = m - m_{D^-} = m - m_{\pm}$. Опсези молалитета у којима се ради су обично такви да је коефицијент активности недисосованог електролита $\gamma_{CD(aq)} \approx 1$. На тај начин су све величине у једначини (III-71) познате и константа равнотеже се може одредити.

Други начин одређивања константе равнотеже K састоји се у томе да се врше одређивања K_m за низ раствора чија јонска јачина постепено опада. Једначина на којој се заснива ова метода добија се логаритмовањем израза (III-79) :

$$\log K = \log K_m + 2 \log \gamma_{\pm} - \log \gamma_{CD(aq)} \quad (\text{III-83})$$

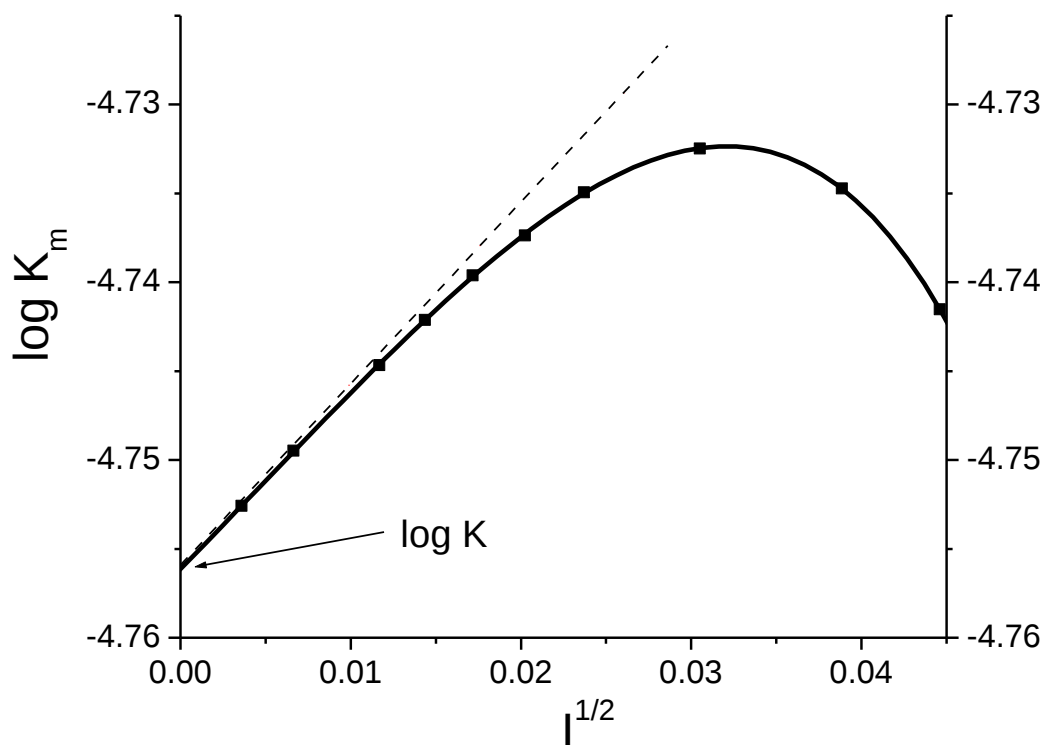
Заменом Дебај-Хикеловог граничног закона (III-79) у израз (III-83) добија се

$$\log K = \log K_m - 2A\sqrt{I} - \log \gamma_{CD(aq)} \quad (\text{III-84})$$

где је $A = 0,509 |z_+ z_-|$. У области где важи Дебај-Хикелов гранични закон коефицијенат активности недисосованог електролита приближно је једнак јединици, $\gamma_{CD(aq)} \approx 1$, па се релација (III-84) може написати у облику:

$$\log K_m = \log K + 2A\sqrt{I} \quad (\text{III-85})$$

Из (III-85) се види да када $\sqrt{I} \rightarrow 0$ тада $\log K_m \rightarrow \log K$. Ово значи да се из дијаграма $\log K_m = f(\sqrt{I})$, екстраполацијом добијених вредности на $\sqrt{I} \rightarrow 0$, на ординати читава вредност $\log K$, Слика III-5.



Слика III-5 Одређивање константе дисоцијације слабог 1-1 електролита (сирћетне киселине). Испрекиданом линијом је приказан Дебај-Хикелов гранични закон

ЗАДАЦИ

- III-1 Константа равнотеже реакције $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ на 717 K износи 46,7. Који део чистог јодоводоника се разложи када 2 mol-а овог гаса загрејемо на 717 K?

Решење:

На почетку се систем састоји од HI (2 mol-а). На 717 K он ће се делимично разложити на H_2 и I_2 . Према томе, посматрамо реакцију $2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$, која се одвија у обрнутом смеру од оног написаног у задатку. Константа равнотеже ове реакције има вредност која је једнака реципрочној вредности константе равнотеже из текста задатка: $K = 1/K' = 1/46,7 = 0,0214$. Величина коју треба да одредимо, да би смо решили задатак, је степен дисоцијације $\alpha = \frac{\Delta n}{n_o}$, који представља однос броја молекула

(молова) Δn који је дисосовао и почетног броја молекула n_o (молова) пре дисоцијације. Попунићемо следећу табелу:

	HI	H_2	I_2
Стехиометријски коефицијент	-2	1	1
Број молова на почетку реакције	n_o	0	0
Број молова у равнотежи	$n_o - \Delta n$ или $n_o - \alpha n_o = n_o(1 - \alpha)$	$\frac{\Delta n}{2} = \frac{\alpha n_o}{2}$	$\frac{\Delta n}{2} = \frac{\alpha n_o}{2}$
Молска фракција у равнотежи	$\frac{n_o(1 - \alpha)}{n_o} = 1 - \alpha$	$\frac{\frac{\alpha n_o}{2}}{n_o} = \frac{\alpha}{2}$	$\frac{\frac{\alpha n_o}{2}}{n_o} = \frac{\alpha}{2}$

Укупан број молаова у равнотежи, који је потребан за израчунавање молске фракције, добија се сабирањем броја молова у равнотежи свих учесника реакције. Из табеле видимо да молска фракција изражена преко степена дисоцијације не зависи од почетног броја молова n_o па се најчешће, у оваквим израчунавањима, узима да је $n_o=1$. За константу равнотеже на основу табеле можемо писати:

$$K = K_p = K_N = \frac{N_{H_2} N_{I_2}}{N_{HI}^2} = \frac{\frac{\alpha}{2} \cdot \frac{\alpha}{2}}{(1 - \alpha)^2} = \frac{\alpha^2}{4(1 - \alpha)^2} = 0,0214 \Rightarrow \frac{\alpha}{2(1 - \alpha)} = \sqrt{0,0214} = 0,1463 \Rightarrow \alpha = 0,2926 - 0,2926\alpha \Rightarrow \alpha = \frac{0,2926}{1,2926} = 0,2264$$

Део јодоводоника који се разложи једнак је 22,64%, односно:

$$\Delta n = 0,22642 \text{ mol} = 0,4528 \text{ mol}$$

- III-2 Водоник и јод помешани су у суду константне запремине на 693 K. По успостављању равнотеже парцијални притисци гасова су износили: $p_{I_2} = 0,007 \text{ atm}$, $p_{H_2} = 0,287 \text{ atm}$ и $p_{HI} = 0,322 \text{ atm}$. Колики су почетни притисци јода и водоника?

Решење: Задатак ћемо поново, због прегледности, решити помоћу табеле. Уместо броја молова користићемо притисак, који је иначе директно сразмеран

броју молова код гасова: $P = n \frac{RT}{V}$

	H ₂	I ₂	HI
Стехиометријски коефицијент	-1	-1	2
Притисак на почетку реакције	$(p_o)_{H_2}$	$(p_o)_{I_2}$	0
Притисак у равнотежи	$(p_o)_{H_2} - \Delta p = 0,287 atm$	$(p_o)_{I_2} - \Delta p = 0,007 atm$	$2\Delta p = 0,322 atm$

Из равнотежног притиска HI видимо да је $\Delta p = 0,161 atm$. Одавде следи да је $(p_o)_{H_2} = 0,287 + 0,161 = 0,448 atm$ и $(p_o)_{I_2} = 0,007 + 0,161 = 0,168 atm$

- III-3 У евакуисаној посуди запремине 1 литар налази се $5,96 \cdot 10^{-3} mol$ -а јода у чврстом стању. Посуда се загрева до 973 K, при чему укупни равнотежни притисак достиже вредност од 0,496 бар-а. Претпостављајући идеално гасно понашање одредити константу равнотеже за реакцију $I_2(g) \leftrightarrow 2I(g)$. Стандардни притисак је 1 бар.

Решење: На основу једначине идеалног гасног стања можемо израчунати притисак који би показивао I₂ у гасном стању на 973 K, када не би дисосовао и тај притисак ћемо узети за почетни притисак:

$$(p_o)_{I_2} = \frac{n_{I_2} RT}{V} = \frac{5,96 \cdot 10^{-3} mol \cdot 8,314 J \cdot mol^{-1} K^{-1} \cdot 973 K}{10^{-3} m^3} = 48213,6 Pa \approx 0,482 bar$$

Сада ћемо направити табелу:

	I ₂ (g)	I(g)
Стехиометријски коефицијент	-1	2
Притисак на почетку реакције	$(p_o)_{I_2} = 0,482$	0
Притисак у равнотежи	$(p_o)_{I_2} - \Delta p = 0,482 - \Delta p$	$2\Delta p$

Укупни притисак у равнотежи = $0,482 - \Delta p + 2\Delta p = 0,482 + \Delta p = 0,496 bar$
Одавде следи да је: $\Delta p = 0,496 - 0,482 = 0,014 bar$. Следи:

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_I}{p^o}\right)^2}{\frac{p_{I_2}}{p^o}} = \frac{p_I^2}{p_{I_2} p^o} = \frac{4(\Delta p)^2}{0,482 - \Delta p} \cdot \frac{1}{1 bar} = \frac{4 \cdot 0,014^2}{0,468} = 1,68 \cdot 10^{-3}$$

- III-4 На 328,15K и притиску од 1 бар-а средња моларна маса делимично дисосованог N₂O₄ износи 61,2 g/mol. Израчунати: а) степен дисоцијације, б) константу равнотеже за реакцију $N_2O_4(g) \leftrightarrow 2NO_2(g)$ и в) степен дисоцијације ако је укупни притисак смањен на 0,1 бар.

Решење: Направићемо табелу коју ћемо попунити са равнотежним бројем молова и молском фракцијом израженима преко степена дисоцијације $\alpha = \Delta n / n_o$:

	N_2O_4	NO_2
Стехиометријски коефицијент	-1	2
Број молова на почетку реакције	n_o	0
Број молова у равнотежи	$n_o - \Delta n$ или $n_o - \alpha n_o = n_o(1 - \alpha)$	$2\Delta n = 2\alpha n_o$
Молска фракција у равнотежи	$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$	$\frac{2\alpha}{1 + \alpha}$

а) Средњу моларну масу гаса дефинисаћемо као:

$$M_{sr} = N_{N_2O_4} M_{N_2O_4} + N_{NO_2} M_{NO_2} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} M_{N_2O_4} + \frac{2\alpha}{1 + \alpha} \frac{M_{N_2O_4}}{2}$$

Сређивањем горњег израза добија се:

$$(1 + \alpha)M_{sr} = M_{N_2O_4} \Rightarrow \alpha = \frac{M_{N_2O_4} - M_{sr}}{M_{sr}} = \frac{92 - 61,2}{61,2} = 0,503$$

б) Константа равнотеже једнака је:

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{NO_2}}{p^o}\right)^2}{\frac{p_{N_2O_4}}{p^o}} = \frac{N_{NO_2}^2}{N_{N_2O_4}} \cdot \frac{P}{p^o} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1 + \alpha}\right)^2}{\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}} \cdot \frac{1 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} = \frac{4 \cdot 0,503^2}{1 - 0,503^2} = 1,355$$

в) Ставићемо да је укупни притисак 0,1 bar и израчунаћемо α :

$$K_p = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \cdot \frac{P}{p^o} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \cdot \frac{0,1 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} \Rightarrow$$

$$\alpha^2 = \frac{K_p}{K_p + 0,4} \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 0,4}} = 0,879$$

III-5 За реакцију синтезе метанола $CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$ на 500 K израчунати притисак на коме је, када је однос броја молова CO и H_2 једнак 1:2, реакциони принос $\xi=0,7983$. Константа равнотеже износи $K = 2,235 \cdot 10^{-3}$, а $K_\gamma = 0,466$. Стандардни притисак износи $P^o = 1 \text{ atm}$. Да бисмо добили већи реакциони принос да ли треба повећати или смањити притисак?

Решење:

Како је $\xi_r = \frac{n_{i,r} - n_{i,o}}{\nu_i}$, следи да је број молова компоненте “i” у равнотежи

једнак: $n_{i,r} = n_{i,o} + \nu_i \xi_r$. Формирамо следећу табелу:

	CO	H ₂	CH ₃ OH
Стехиометријски коефицијент	-1	-2	1
Број молова на почетку реакције	1	2	0
Број молова у равнотежи	$1 - \xi_r$	$2 - 2\xi_r$	ξ_r
Молска фракција у равнотежи	$\frac{1 - \xi_r}{3 - 2\xi_r}$	$\frac{2 - 2\xi_r}{3 - 2\xi_r}$	$\frac{\xi_r}{3 - 2\xi_r}$

$$\frac{P}{p^o} = \sqrt{\frac{K_N}{4,796 \cdot 10^{-3}}} = \sqrt{\frac{\xi_r (3 - 2\xi_r)^2}{4(1 - \xi_r)^3}} = 99,94 \approx 100 \Rightarrow P = 100 \text{ atm}$$

Да би смо добили већи принос, притисак треба повећати. Проверити !

- III-6 Показати да ако се за притисак у стандардном стању изабере да буде 1 bar уместо 1 atm, долази до следеће корекције термодинамицких величина:

$$\Delta S^o(\text{bar}) = \Delta S^o(\text{atm}) + (0,109 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \sum \nu_i$$

$$\Delta G^o(\text{bar}) = \Delta G^o(\text{atm}) - (0,109 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) T \sum \nu_i$$

$$K(\text{bar}) = K(\text{atm}) \cdot (1,01325)^{\sum \nu_i}$$

- III-7 На 823 K и притиску од 1 bar степен дисоцијације фосгена (COCl₂) на угљен моноксид и хлор износи 0,77. Израчунати K_p и K_c . Стандардни притисак је $P^o = 1 \text{ bar}$, а стандардна концентрација $c^o = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Решење: $K_p = 1,456$ и $K_c = 0,0213$. Задатак поставити и израчунати K_p као у задацима 1. и 4. K_c израчунати на основу релације:

$$K_c = \left(\frac{p^o}{c^o RT} \right)^{\sum \nu_i} K_p$$

- III-8 Амилен (пентен), C₅H₁₀ реагује са сирћетном киселином и даје естар према реакцији: $C_5H_{10}(t) + CH_3COOH(t) \rightleftharpoons CH_3COOC_5H_{11}(t)$. Колика је вредност K_c ако 0,00645 mol-а амилена и 0,001 mol сирћетне киселине, растворени у инертном растварачу тако да је укупна запремина 0,845 l, дају 0,000784 mol-а естра? Користити моларну концентрациону скалу.

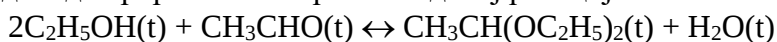
Решење: Користећи дефиницију реакционог приноса из задатка 5, попунићемо табелу на следећи начин:

	C_5H_{11}	CH_3COOH	$CH_3COOC_5H_{11}$
Стехиометријски коефицијент	-1	-1	1
Број молова на почетку реакције	0,00645	0,001	0
Број молова у равнотежи	$0,00645 - \xi_r$	$0,001 - \xi_r$	ξ_r ($\xi_r = 0,000784$)

$$K_c = \frac{\frac{c_{ESTAR}}{c^o}}{\frac{c_{C_5H_{11}} \cdot c_{CH_3COOH}}{c^o \cdot c^o}} = \frac{\frac{n_{ESTAR}}{V} \cdot c^o}{\frac{n_{C_5H_{11}} \cdot c_{CH_3COOH}}{V \cdot V}} = \frac{n_{ESTAR}}{n_{C_5H_{11}} \cdot n_{CH_3COOH}} \cdot V \cdot c^o =$$

$$= \frac{0,000784}{0,005666 \cdot 0,000216 mol} \cdot 0,845 l \cdot 1 mol \cdot l^{-1} = 541,3$$

- III-9 На 298,15 K помешан је 1 мол етанола са 0,091 мола ацеталдехида. Достигнуто је равнотежно стање при крајњој запремини од 63 ml при чему је 90,72 молских % ацеталдехида прореаговало према следећој реакцији:



при чему настају ацетал и вода. Ако се почетна смеша разблажи до 500 мл додавањем неког инертног растварача, колико молских % ацеталдехида ће под тим условима да прореагује? Стандардна концентрација је $c^o = 1 mol/l$.

Решење:

Да би смо израчунали каква је промена приноса реакције при промени запремине са 63 на 500 ml морамо прво израчунати константу равнотеже реакције. Попунићемо табелу из које ћемо видети, на основу података из првог дела задатка, шта имамо на почетку реакције, а шта у равнотежи:

	C_2H_5OH	CH_3CHO	$CH_3CH(OC_2H_5)_2$	H_2O
Стехиометријски коефицијент	-2	-1	1	1
Број молова на почетку реакције	1	0,091	0	0
Број молова у равнотежи	$1 - 2\xi_r$	$0,091 - \xi_r$	ξ_r	ξ_r

- а) Број молова CH_3CHO који је прореаговао једнак је: $0,091 \cdot 0,9072 = 0,0826 = \xi_r$
Константа равнотеже гласи:

$$K_c = \frac{\frac{c_{\text{acetal}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}}{c^0}}{\left(\frac{c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{c^0}\right)^2 \cdot \frac{c_{\text{CH}_3\text{CHO}}}{c^0}} = \frac{\frac{n_{\text{acetal}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}{V}}{\left(\frac{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{V}\right)^2 \cdot \frac{n_{\text{CH}_3\text{CHO}}}{V}} \cdot c^0 = \frac{n_{\text{acetal}} n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^2 n_{\text{CH}_3\text{CHO}}} \cdot c^0 \cdot V =$$

$$= \frac{\xi_r^2}{(1 - 2\xi_r)^2 (0,091 - \xi_r)} \cdot c^0 \cdot V = \frac{0,0826^2}{0,8348^2 \cdot 0,0084 \text{ mol}} \cdot 1 \text{ mol} \cdot l^{-1} \cdot 0,063 \text{ l} = 0,0734$$

б) У случају да је запремина на почетку реакције 500 ml видимо из претходног израза да ће принос морати да се смањи да би константа равнотеже задржала исту вредност.

ξ_r мора да задовољи следећу једначину:

$$\frac{\xi_r^2}{(1 - 2\xi_r)^2 (0,091 - \xi_r)} = \frac{K_c}{0,5 \text{ l} \cdot c^0} = \frac{0,0734}{0,5 \text{ mol}} = 0,1468 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ово је једначина трећег степена и ξ_r се може добити њеним решавањем, али се ξ_r може добити и методом пробе и грешке:

Претпоставимо да је $\xi_r = 0,07 \text{ mol}$. Следи (без писања јединица):

$$\frac{0,07^2}{(1 - 2 \cdot 0,07)^2 (0,091 - 0,07)} = 0,315$$

Ово је превелика вредност па стављамо да је $\xi_r = 0,06$. Следи:

$$\frac{0,06^2}{(1 - 2 \cdot 0,06)^2 (0,091 - 0,06)} = 0,150$$

Правна вредност ξ је за нијансу нижа од 0,06 па се после још неколико покушаја за добија $\xi_r = 0,0597$:

$$\frac{0,0597^2}{(1 - 2 \cdot 0,0597)^2 (0,091 - 0,0597)} = 0,1468$$

Ово значи да је $\xi_r = 0,0597 \text{ mol}$ у случају када је почетна запремина 500 ml. Ово такође значи да је прореаговало $\frac{0,0597}{0,091} \cdot 100\% = 65,6\%$ ацеталдехида.

- III-10 Смеша $\text{NO}(\text{g})$ и $\text{O}_2(\text{g})$ у запреминском односу 2: 1 реагује на 617,15 K и притиску од 1 bar дајући $\text{NO}_2(\text{g})$ при чему у стању равнотеже долази до контракције запремине од 25%. а) Израчунати K_N и K . б) Колике ће бити њихове вредности на притиску од 10 bar-а?

Решење: а) $K_N = K = 81$; б) $K_N = 810$

У апроксимацији идеалног гасног стања контракција запремине од 25% значи смањење броја молова од 25%, што треба искористити да се израчуна ξ_r .

- III-11 Смеша азота и водоника у молском односу 1 : 3 преводи се преко катализатора на 450°C. У стању равнотеже је пронађено 2,04 % (запреминска) амонијака при укупном притиску од 10.13 bar-а. Израчунати константу равнотеже за реакцију $3/2 \text{ H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{ N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$ на овој температури. Стандардни притисак је 1 bar.

Решење: $6,47 \cdot 10^{-3}$. 2,04 запреминска % је исто што и 2,04 молска % у апроксимацији идеалног гасног стања.

- III-12 На 1273 K и укупном притиску од 30,4 bar-а равнотежна смеша у реакцији $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{ч}) \leftrightarrow 2\text{CO}(\text{g})$ је таква да 17 mol% гаса чини CO_2 . Колики ће бити проценат угљен диоксида у равнотежи ако је укупни притисак 20,3 bar-а? Стандардни притисак је 1 bar.

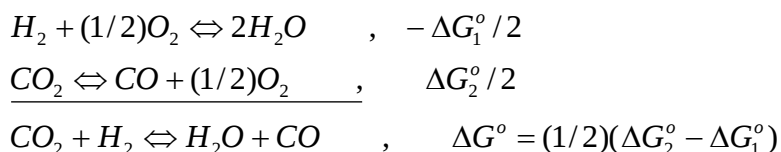
Решење: 12.7 mol%

- III-13 Суд запремине 1 литар који садржи 0,233 mol-а азота и 0,341 мола PCl_5 загрева се до 523 K. Укупни притисак у равнотежи износи 29,33 bar-а. Претпостављајући да се сви гасови идеално понашају, израчунати K за једину реакцију која се у суду одвија: $\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Стандардни притисак је 1 bar.

Решење: $K = K_p = 1,81$

- III-14 За реакцију дисоцијације $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ константа равнотеже на 1823 K износи $7,0 \cdot 10^{-9}$, а за дисоцијацију $2\text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$ њена вредност је $3,2 \cdot 10^{-8}$ на истој температури. Колика је константа равнотеже реакције $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ на 1823 K?

Решење: Реакцији дисоцијације воде одговара стандардна слободна енергија ΔG_1° , а реакцији дисоцијације угљен диоксида одговара ΔG_2° . Када ову другу реакцију помножимо са $\frac{1}{2}$ и саберемо је са првом реакцијом помноженом са $(-\frac{1}{2})$ добијамо реакцију за коју се тражи константа равнотеже (поступак исти као код Хесовог закона). Истим коефицијентима се множе и одговарајуће слободне енергије, па се добија:



Збир, односно разлика, слободних енергија даје

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = \frac{1}{2}(-RT \ln K_2 + RT \ln K_1) = -\frac{1}{2}RT \ln \frac{K_2}{K_1} = -RT \ln \sqrt{\frac{K_2}{K_1}}$$

Одавде следи:
$$K = \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} = \sqrt{\frac{3,2 \cdot 10^{-8}}{7,0 \cdot 10^{-9}}} = 2,14$$

- III-15 Константа равнотеже за реакцију $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{ч}) \leftrightarrow \text{Ag}_2\text{O}(\text{ч}) + \text{CO}_2(\text{g})$ износи 0,186 на 450 K, а 1,48 на 500 K. Израчунати стандардну енталпију реакције.

Решење:

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

Одавде следи:

$$\Delta H^\circ = \frac{-R \ln \frac{K_2}{K_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{RT_2 T_1 \ln \frac{K_2}{K_1}}{T_2 - T_1} = \frac{8,314500450 \ln \frac{1,48}{0,186}}{500 - 450} = 77,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

III-16 Израчунати константу равнотеже за реакцију $\text{CO(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ на 298,15 K користећи податке из термодинамичких таблица (Додатак Е) за а) стандардну слободну енергију формирања и б) стандардну енталпију формирања и апсолутну стандардну ентропију.

Решење:

$$\text{а) } \Delta G_R^\circ = \sum_i \nu_i \Delta G_{f,i}^\circ = \Delta G_{f,\text{CO}_2}^\circ - \Delta G_{f,\text{CO}}^\circ - \frac{1}{2} \Delta G_{f,\text{O}_2}^\circ =$$

$$-394,359 - (-137,168) - \frac{1}{2} \cdot 0 = -257,191 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K = e^{\frac{\Delta G_R^\circ}{RT}} = e^{\frac{-257191}{8,314 \cdot 298,15}} = 1,14926 \cdot 10^{45} = 1,15 \cdot 10^{45}$$

$$\text{б) } \Delta H_R^\circ = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^\circ = \Delta H_{f,\text{CO}_2}^\circ - \Delta H_{f,\text{CO}}^\circ - \frac{1}{2} \Delta H_{f,\text{O}_2}^\circ =$$

$$-393,509 - (-110,525) - \frac{1}{2} \cdot 0 = -282,984 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_R^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ = S_{\text{CO}_2}^\circ - S_{\text{CO}}^\circ - \frac{1}{2} S_{\text{O}_2}^\circ = 213,74 - 197,674 - \frac{1}{2} \cdot 205,138 =$$

$$-86,503 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T \Delta S_R^\circ = -282984 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - (-298,15 \text{ K} \cdot 86,503 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) =$$

$$-257193,13 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K = e^{\frac{\Delta G_R^\circ}{RT}} = e^{\frac{-257193,13}{8,314 \cdot 298,15}} = 1,150255 \cdot 10^{45} = 1,15 \cdot 10^{45}$$

Види се да оба начина израчунавања дају исту вредност K, као што и треба да буде.

III-17 Израчунати ΔG_R° и K за реакцију $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g})$ на 1000 K, користећи стандардне слободне енергије формирања из таблица у прилогу књиге (Додатак Ж).

Решење: -30,198 kJ/mol и 37,80

III-18 Израчунати ΔG_R° , K и α за реакцију $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ на 500 K. Користити таблице из Додатка Ж. Прокоментарисати добијену вредност степена дисоцијације.

Решење: -30,375 kJ/mol, 1490,6 и 0,9987

На 500 K дисоцијација је скоро потпуна.

III-19 Израчунати средњи коефицијенат активности NaCl чија је концентрација у воденом раствору 0,0005 m користећи Дебај-Хикелов гранични закон.

Решење:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i = \frac{1}{2} [(+1)^2 \cdot 0,0005 + (-1)^2 \cdot 0,0005] = 0,0005$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0,509 |(+1) \cdot (-1)| \sqrt{0,0005} = -0,01138$$

$$\gamma_{\pm} = 0,974$$

III-20 Израчунати средњи коефицијенат активности MgSO₄ чија је концентрација у воденом раствору 0,0001 m користећи Дебај-Хикелов гранични закон.

Решење:

Иако 2-2 електролити нису разматрани у теоријском делу, овај задатак можемо решити на исти начин као и претходни. MgSO₄ такође дисосује на један позитивно и један негативно наелектрисан јон само што њихово нелектрисање није +1 и -1 него +2 и -2. Јонска јачина раствора и средњи коефицијенат активности износе:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i = \frac{1}{2} [(+2)^2 \cdot 0,0001 + (-2)^2 \cdot 0,0001] = 0,0004$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0,509 |(+2) \cdot (-2)| \sqrt{0,0004} = -0,04072$$

$$\gamma_{\pm} = 0,911$$

Иако је пет пута разблаженији од раствора NaCl, раствор MgSO₄ показује веће одступање од идеалног понашања због два пута већег наелектрисања јона.

III-21 Растворљивост AgCl у води на 25°C износи $1,274 \cdot 10^{-5} m$. Израчунати ΔG_R^o за реакцију: $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$.

Решење:

$$\Delta G_R^o = -RT \ln K = -RT \ln \frac{a_{Ag^+} a_{Cl^-}}{a_{AgCl(s)}} = -RT \ln a_{\pm}^2 = -RT \ln \left[\left(\frac{m_{\pm}}{m^o} \right)^2 \gamma_{\pm}^2 \right]$$

$a_{AgCl(s)} = 1$, $m^o = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Молалитет Ag⁺ и Cl⁻ јона у раствору једнак је растворљивости AgCl и износи $1,274 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

$$m_{\pm} = (m_{Ag^+} m_{Cl^-})^{1/2} = 1,274 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Јонска јачина једнака је молалитетима појединачних јона, односно средњем молалитету :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i = \frac{1}{2} [(+1)^2 \cdot 1,247 \cdot 10^{-5} + (-1)^2 \cdot 1,247 \cdot 10^{-5}] = 1,274 \cdot 10^{-5}$$

За $\gamma_{\pm}$ се добија:

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0,509 |(+1) \cdot (-1)| \sqrt{1,274 \cdot 10^{-5}} = -1,816810^{-3} \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0,996$$

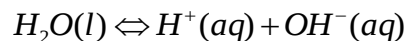
Коначно добијамо:

$$\Delta G_R^o = -8,31429815 \ln [(1,274 \cdot 10^{-5})^2 \cdot 0,996^2] = 55,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

III-22 Израчунати концентрацију H^+ и OH^- јона у води ако је јонски производ воде 10^{-14} на 25°C .

Решење:

Константа равнотеже за реакцију дисоцијације воде



дана је релацијом

$$K = \frac{a_{H^+} a_{OH^-}}{a_{H_2O(l)}}$$

Вода се налази у свом стандардном стању, па је $a_{H_2O(l)} = 1$. Заменом ове вредности активности воде у горњу једначину добијамо константу равнотеже за дату температуру, која се назива јонски производ воде :

$$K = K_P = a_{H^+} a_{OH^-} = m_{H^+} m_{OH^-} \gamma_{\pm}^2 = 10^{-14}$$

Како је K_P јако мали број, то значи да и молалитети јона имају врло мале вредности, па се може узети да је $\gamma_{\pm} \cong 1$. Имајући у виду да су молалитети H^+ и OH^- јона међусобно једнаки, добијамо:

$$m_{H^+} = m_{OH^-} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

За врло ниске концентрације молалитет је једнак концентрацији, па се може узети да је:

$$c_{H^+} = c_{OH^-} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

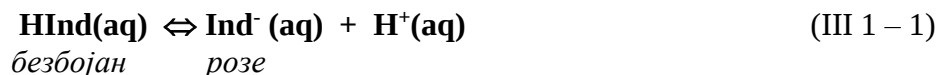
Напомена:

Негативан декадни логаритам активности водоничних јона у раствору назива се рН вредност раствора: $pH = -\log a_{H^+}$.

Вежба III-1

Спектрофотометријско (колориметријско) одређивање константе равнотеже за реакцију дисоцијације једнобојног индикатора фенолфталеина

Фенолфталеин се у воденом раствору понаша као слаба киселина **HInd** чијом дисоцијацијом настаје базни облик индикатора **Ind⁻** који апсорбује светлост:



Константа равнотеже за ову реакцију дата је следећим изразом:

$$K = \frac{a_{\text{Ind}^{-}} a_{\text{H}^{+}}}{a_{\text{HInd}}} \quad (\text{III } 1 - 2)$$

Логаритмовањем и множењем са (-1) добијамо:

$$pK = -\log \frac{a_{\text{Ind}^{-}}}{a_{\text{HInd}}} + pH \quad (\text{III } 1 - 3)$$

где је

$$pK = -\log K, \quad pH = -\log a_{\text{H}^{+}}$$

Врло мала концентрација индикатора, при одговарајућем рН, даје врло интензивно обојење раствору. У нашем случају укупна концентрација фенолфталеина (кисели + базни облик) износиће око $4 \cdot 10^{-5}$ М, па количник активности, користећи релацију $a_i = (c_i/c^0)\gamma_{c,i}$, у изразу (III 1-3) можемо заменити количником концентрација, обзиром да су коефицијенти активности у тој области концентрација блиски јединици. Добијамо:

$$pK = pH + \log \frac{c_{\text{HInd}}}{c_{\text{Ind}^{-}}} \quad (\text{III } 1 - 4)$$

У области **pH = 8,3 - 10,5** раствор који садржи фенолфталеин добија одређен интензитет розе боје који зависи од односа киселог и базног облика индикатора. На **pH = 12** сав фенолфталеин је преведен у базни облик и тада је боја најинтензивнија. Апсорбанција раствора директно је пропорционална концентрацији базног облика индикатора, $c_{\text{Ind}^{-}}$, што следи из израза $A = a(\lambda)bc$ где је $a(\lambda)$ - моларни коефицијенат апсорпције (апсорптивност), b - дебљина апсорбујућег слоја и c - концентрација апсорбујуће врсте. На **pH=12** апсорбанција је максимална и пропорционална је укупној концентрацији индикатора, јер је он тада сав у базном облику, односно $(c_{\text{Ind}^{-}})_{(\text{pH}=12)} = c_{\text{HInd}} + c_{\text{Ind}^{-}}$. Из овога следи да је концентрација киселог облика индикатора, c_{HInd} , пропорционална $A_{(\text{pH}=12)} - A$, па можемо писати:

$$pK = pH + \log \frac{A_{(\text{pH}=12)} - A}{A} \quad (\text{III } 1 - 5)$$

рН и јонску јачину раствора дотерујемо помоћу амонијачног пуфера: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$. Природа и концентрација пуферске (регулаторске) смеше су такви да не допуштају да присутни фенолфталеин утиче на унапред задате вредности рН и јонске јачине.

Амонијум хидроксид је слаба база која у воденом раствору дисосује на следећи начин:



Константа дисоцијације на 20°C је :

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{a_{\text{NH}_4^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{NH}_4\text{OH}}} = 1,71 \cdot 10^{-5} \quad (\text{III } 1 - 7)$$

Логаритмовањем и увођењем концентрација, узимајући у обзир да је $p\text{OH} = -\log a_{\text{OH}^-}$, добијамо:

$$4,77 = p\text{OH} - \log \frac{c_{\text{NH}_4^+}}{c_{\text{NH}_4\text{OH}}} - \log \frac{\gamma_{\text{NH}_4^+}}{\gamma_{\text{NH}_4\text{OH}}} \quad (\text{III } 1 - 8)$$

На 20°C $p\text{H} + p\text{OH} = 14,17$. Коефицијенат активности недисосованог амонијум хидроксида у области јонских јачина $I \leq 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, а то је област која је овде од интереса, може се узети за јединицу. Равнотежне концентрације амонијум хидроксида и амонијум јона могу се сматрати да су исте као и почетне концентрације амонијум хидроксида и амонијум хлорида при справљању пуфера. Разлог је тај што је дисоцијација амонијум хидроксида, која је и по природи слаба, сузбијена амонијум јонима потпуно дисосованог амонијум хлорида, који се самим тим може сматрати јединим извором амонијум јона. Коначно имамо:

$$p\text{H} = 9,40 + \log \frac{c_{\text{NH}_4\text{OH}}}{c_{\text{NH}_4\text{Cl}}} - \log \gamma_{\text{NH}_4^+} \quad (\text{III } 1 - 9)$$

Коефицијенат активности амонијум јона рачунамо из Дебај-Хикелове једначине:

$$-\log \gamma_i = \frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}} \quad (\text{III } 1 - 10)$$

где је јонска јачина: $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$. Релација (III 1-10) је сложенијег облика од Дебај-Хикеловог граничног закона, али важи за нешто концентрованије растворе у којима је $I \approx 0,01$. На 20°C, за воду као растварач, константа $A = 0,5070$, а $B = 0,3282 \cdot \text{\AA}$ је полупречник хидратисаног јона у $\text{\AA}$ ($1\text{\AA} = 0,1\text{nm}$). Хидратисани амонијум јон има полупречник $2,5 \text{\AA}$. Константе A и B имају јединице које због једноставности овде нису наведене.

Када израчунату вредност рН убацимо у једначину (III 1-5) добијамо рК фенолфталеина, а одатле антилогаритмовањем тражену константу равнотеже.

Поступак при раду:

У три нормална суда од 50ml одмерити пипетом по 5ml 0,1М раствора NH_4Cl . Затим у сваки од њих сипати различите количине 0,1М NH_4OH које могу бити од 2 до 20мл. Раствори који се пипетирају морају имати температуру од 20°C. После тога у сваки нормални суд додати 2ml раствора фенолфталеина концентрације 0,001М. На крају допунити нормалне судове дестилованом водом. Направити раствор фенолфталеина (исте концентрације као и претходни раствори) у 0,01М NaOH ($p\text{H} \approx 12$).

Измерити апсорбације припремљених раствора на колориметру уз зелени филтар или на спектрофотометру на максимуму апсорпције (550 nm). Израчунати рН за сваки од припремљених раствора, а затим константу равнотеже.

Вежба III-2

Одређивање производа растворљивости тешко растворне соли

Поједине соли се тешко растварају у води, тако да приликом њиховог растварања на дну посуде заостаје чврста фаза која потиче од нерастворене соли. Раствор изнад чврсте фазе је засићен раствор, што значи да је за дату температуру постигнута максимална концентрација соли у раствору. Приликом растварања со дисосује на јоне, па ако је у питању со типа 1-1 (со која дисоцијацијом даје једнак број јона наелектрисања +1 и -1) у оваквом систему се успоставља следећа равнотежа:



Одговарајућа константа равнотеже има следећи облик:

$$K = \frac{a_{M^+} a_{A^-}}{a_{MA(s)}} \quad (\text{III2-2})$$

Активност чврсте фазе је једнака јединици ($a_{MA(s)} = 1$) јер је чврста со у свом стандардном стању, па константа равнотеже сада добија облик:

$$K_{sp} = a_{M^+} a_{A^-} \quad (\text{III2-3})$$

и назива се производ растворљивости.

Ако желимо да концентрацију изразимо у моларитету, производ растворљивости даље можемо написати у облику

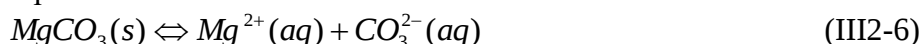
$$K_{sp} = \frac{c_{M^+} c_{A^-}}{(c^o)^2} \gamma_{\pm}^2 \quad (\text{III2-4})$$

где је $c^o = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ стандардна моларна концентрација, а $\gamma_{\pm}$ средњи јонски коефицијенат активност. Концентрације M^+ и A^- јона су међусобно једнаке и истовремено су једнаке величини која се назива растворљивост соли S :

$$S = c_{M^+} = c_{A^-} \quad (\text{III2-5})$$

Производ растворљивости MgCO_3

MgCO_3 је тешко растворна со приликом чијег растварања долази до успостављања следеће равнотеже:



Иако је MgCO_3 со типа 2-2, израз за производ растворљивости је потпуно исти као код соли типа 1-1, релације (III2-3) и (III2-4), тако да добијамо:

$$K_{sp} = a_{\text{Mg}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{c_{\text{Mg}^{2+}} c_{\text{CO}_3^{2-}}}{(c^o)^2} \gamma_{\pm}^2 = \left(\frac{S}{c^o} \right)^2 \gamma_{\pm}^2 \quad (\text{III2-7})$$

Одређивањем концентрације једног од јона присутних у раствору могуће је одредити растворљивост S , а такође и производ растворљивости K_{sp} магнезијум карбоната, ако је позната вредност средњег јонског коефицијента активности $\gamma_{\pm}$.

Поступак при раду:

Најмање дан пре извођења вежбе припреми се засићен раствор MgCO_3 , тако што се чврсти MgCO_3 прелије бидестилованом или дејонизованом водом у посуди која се може добро затворити.

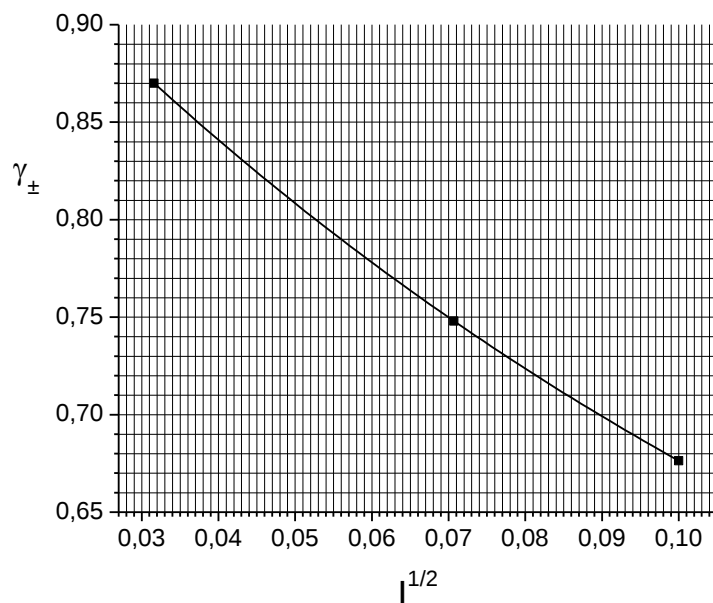
Одмерити пипетом по 5-10 ml засићеног раствора MgCO_3 у два ерленмајера. Затим додати исту запремину амонијачног пуфера да би се постигла потребна рН вредност раствора. Додати још неколико капи индикатора ериохром црно Т. Титровати кап по кап већ припремљеним раствором *Комплексона III* (динатријумова со етилендиамин тетрасирћетне киселине), који има особину да ствара комплекс са металним катјонима, па и са Mg^{2+} и то у односу 1:1. Када је из бирете додата довољна количина *Комплексона-III* тако да је сав слободни Mg^{2+} преведен у комплекс, индикатор при првој наредној капи комплексирајућег средства мења боју из црвене у плаву и то је крај титрације. Записати утрошену запремину, допунити бирету до врха и извршити титрацију друге пробе. Концентрацију Mg^{2+} јона, односно растворљивост израчунати из средње вредности запремина добијених из ове две титрације:

$$S = c_{\text{Mg}^{2+}} = c_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{V_{\text{K-III}} \cdot c_{\text{K-III}}}{V_{\text{MgCO}_3}} \quad (\text{III2-8})$$

Користећи добијене концентрације јона израчунати јонску јачину раствора I :

$$I = \frac{1}{2} (z_{\text{Mg}^{2+}}^2 \cdot c_{\text{Mg}^{2+}} + z_{\text{CO}_3^{2-}}^2 \cdot c_{\text{CO}_3^{2-}}) = 4c_{\text{Mg}^{2+}} \quad (\text{III2-9})$$

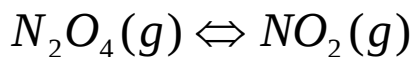
Средњи јонски коефицијенат активности израчунати из приказаног дијаграма, *Слика III2-1*, и користећи релацију (III2-7) израчунати производ растворљивости.



Слика III2-1 Средњи јонски коефицијенат активности MgCO_3 , $\gamma_{\pm}$, у функцији $\sqrt{I}$.

Вежба III-3 Утицај температуре на константу равнотеже -
- реакција димеризације азот диоксида

У овој експерименталној вежби проучаваће се реакција:



безбојан црвено-мрк

Ако је на почетку, у реакционом балону, било n_0 молова димера N_2O_4 , по успостављању равнотеже на одређеној температури биће $n_0(1-\alpha)$ молова димера и $2n_0\alpha$ молова мономера NO_2 , где је α степен дисоцијације. Укупан број молова у равнотежи износи $n_0(1+\alpha)$. На довољно ниским притисцима $K = K_p$, па се добија да је

$$K = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \frac{P}{p^0} \quad (\text{III-1})$$

где је P укупан притисак гасне смеше димера и мономера у балону, а p^0 стандардни притисак који се обично узима да је **1 bar** или **1 atm**.

Ако је притисак гасне смеше довољно низак може се претпоставити идеално гасно понашање, па ће у стању равнотеже, на температури T , важити следећа једначина:

$$PV = n_0(1+\alpha)RT = \frac{m}{M_{N_2O_4}}(1+\alpha)RT \quad (\text{III-2})$$

Одавде се добија:

$$\alpha = \frac{M_{N_2O_4}}{m} \frac{PV}{RT} - 1 \quad (\text{III-3})$$

m је маса гасне смеше у балону, P је притисак у балону, а V запремина балона. Стављањем израчунате вредности α из (3) у (1) лако се добија константа равнотеже.

Поступак при раду

Коришћењем посебне апаратуре за рад са гасовима (видети прилог) балон одређене запремине прво се евакуише вакуум пумпом, а затим измери на ваги. Иста апаратура се користи и да би се азот диоксид пребацио из херметички затворене посуде, у којој се чува, у балон (такође у прилогу). Пуњење балона не треба радити самостално већ само уз помоћ лабораторијског техничара. Након пуњења балон се термостатира на температури од 25-30°C у трајању од 10-15 минута. На крају термостатирања на кратко

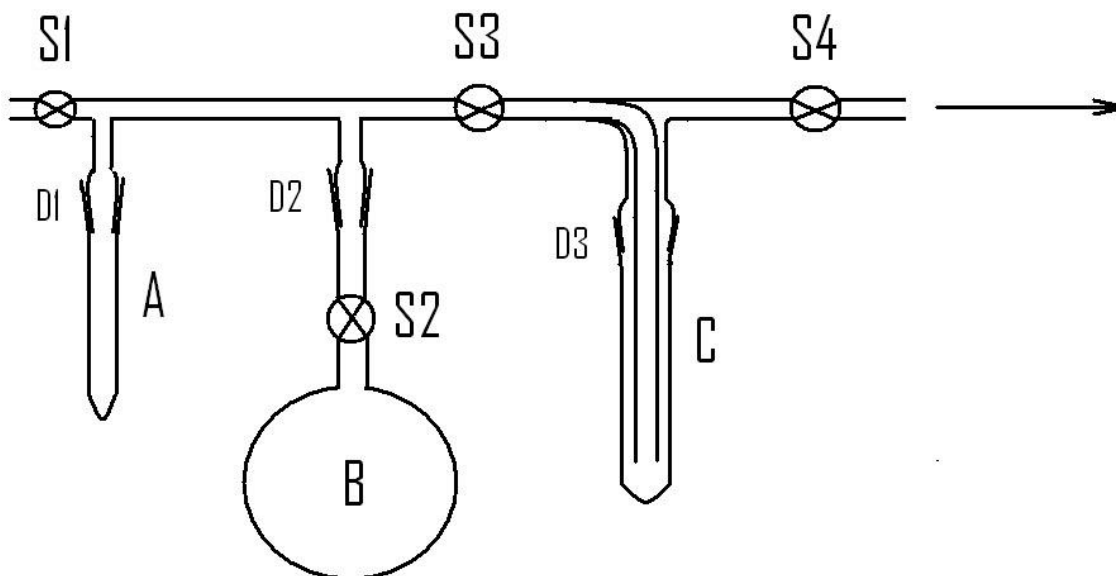
се отвори славина на балону да би се притисак у балону изједначио са спољашњим. Приликом изједначавања притисака из балона излази вишак азот диоксида, па је пожељно да се (без обзира што се термостат налази у капели) због отровности овог гаса на балон постави колона пуњена влажним пелетама натријумхидроксида. Затим се балон вади из течности за термостатирање, добро обрише и мери на ваги. Поступак се понавља за више (4-5) различитих температура, при чему се температура сваки пут подиже за $\sim 10^\circ\text{C}$ у односу на претходну вредност.

Из разлике масе пуног и празног балона добија се маса гасне смеше, па за сваку температуру из релације (III-3) треба израчунати степен дисоцијације α , а затим из релације (III-1) константу равнотеже. Током мерења попуњавати доле приказану Табелу III-I. Цртањем дијаграма $\ln K = f(1/T)$ треба одредити ΔH° и ΔS° за реакцију дисоцијације димера азот диоксида. Методом најмањих квадрата треба одредити грешку ових величина.

Tabela III-I

$t / ^\circ\text{C}$	$1/T / \text{K}^{-1}$	m / g	α	K	$\ln K$

Кивета А, балон В и трап С за апаратуру су причвршћени преко шлифова D1, D2 и D3 који су намазани вакуумском силиконском масти и додатно осигурани гумицама, *Слика III-3-1п*. Током рада најбоље је да се цела апаратура налази у капели и да се све операције изводе у капели, јер је азот диоксид изузетно отрован. Пре пуњења азот диоксидом балон се мери празан, а то значи да се мора евакуисати, односно из њега се мора вакуум пумпом извући ваздух. Поступак вакуумирања балона тече на следећи начин: Прво се укључи вакуум пумпа. Затим се отвори славина S4 која повезује пумпу са апаратом. После ње се лагано отвори славина S3, а затим славина S2 на самом балону В. Вакуумирање траје око 15 минута. Затим се затвори славина S2 на балону В, а затим и славина S3. Славина S1 се отвора, при чему ваздух испуњава апаратуру до славине S3 и S2, што омогућава скидање балона В с апаратуре ради мерења његове масе.



Слика III-3-1п Апаратура за пуњење балона азот диоксидом

Након мерења масе балон се причвршћује назад на апаратуру помоћу шлифа D2, а скида се кивета А. Азот диоксид се чува у замрзивачу у течном стању у херметички затвореној посуди од нерђајућег челика или јаког стакла. У кивету А се сипа одговарајућа количина азот диоксида (у течном стању је у облику димера N_2O_4) која за балон од 1 литра износи око 3,5 грама. Азот диоксид у кивети А се затим замрзава урањањем кивете у дјуаров суд са течним азотом. Кивета А се причвршћује назад на апаратуру преко шлифа D1, при чему се након причвршћивања поново урања у дјуар са

течним азотом. Овакав поступак омогућује да се отварањем славине S3 извуче сав ваздух изнад замрзнутог азот диоксида у кивети А. Након вакуумирања затвара се славина S3, отвара се славина S2 на већ евакуисаном балону, а дјуаров суд са течним азотом се уклања испод кивете А и поставља испод балона В. Замрзнути азот диоксид у кивети А се полако отапа и истовремено испарава прелазећи у балон В што се може запазити као црвено-мрка струја гаса који се креће од А до В. Када скоро сав азот диоксид пређе у балон В, кивета А и део апаратуре до балона В може се загрејати феном, да би што мање азот диоксида заостало у апаратури. Славина S3 на балону се затвара и уклања се дјуаров суд са течним азотом испод балона В. Балон се оставља да се полако угреје до собне температуре, а затим се скида са апаратуре и спреман за даље термостатирање ради одређивања константе равнотеже димеризације.

На место балона на апаратури ставља се чеп који онемогућава излазак заосталог азот диоксида из апаратуре. Овај заостали азот диоксид може се сакупити поновним урањањем кивете А у течни азот. Мала количина замрзнутог азот диоксида може постојати и у трапу С (енглески назив је: cold trap што у дословном преводу значи „хладна замка“) који је током целе процедуре уроњен у други дјуаров суд са течним азотом, да би вакуум пумпу заштитио од корозивног азот диоксида. Сакупљена количина заосталог азот диоксида враћа се у посуду која се чува у замрзивачу.

Додатак Е

Термодинамичке таблице неких супстанција – Национални биро за Стандарде 1982

Термодинамичке величине на 298,15 К и 1 bar-у

Супстанција	ΔH_f° kJ mol ⁻¹	ΔG_f° kJ mol ⁻¹	S_m° J K ⁻¹ mol ⁻¹	$C_{P,m}^\circ$ J K ⁻¹ mol ⁻¹
O (g)	249,170	231,731	161,055	21,912
O ₂ (g)	0	0	205,138	29,355
O ₃ (g)	142,7	163,2	238,93	39,20
H (g)	217,965	203,247	114,713	20,784
H ⁺ (g)	1536,202			
H ⁺ (aq)	0	0	0	0
H ₂ (g)	0	0	130,684	28,824
OH (g)	38,95	34,23	183,745	29,886
OH ⁻ (aq)	-229,994	-157,244	-10,75	-148,5
H ₂ O (l)	-285,830	-237,129	69,91	75,291
H ₂ O (g)	-241,818	-228,572	188,825	33,577
H ₂ O ₂ (l)	-187,78	-120,35	109,6	89,1
He (g)	0	0	126,150	20,786
Ne (g)	0	0	146,328	20,786
Ar (g)	0	0	154,843	20,786
Kr (g)	0	0	164,082	20,786
Xe (g)	0	0	169,683	20,786
F (g)	78,99	61,91	158,754	22,744
F ⁻ (aq)	-332,63	-278,79	-13,8	-106,7
F ₂ (g)	0	0	202,78	31,30
HF (g)	-271,1	-273,2	173,779	29,133
Cl (g)	121,679	105,680	165,198	21,840
Cl ⁻ (aq)	-167,159	-131,228	56,5	-136,4
Cl ₂ (g)	0	0	223,066	33,907
ClO ₄ ⁻ (aq)	-129,33	-8,52	182,0	
HCl (g)	-92,307	-95,299	186,908	29,12
HCl (aq)	-167,159	-131,228	56,5	-136,4
HCl у 100 H ₂ O	-165,925			

Напомене:

g – гасовито

l – течно

s – чврсто

aq – водени раствор

Додатак Е - наставак

Термодинамичке величине на 298,15 К и 1 бар-у

Супстанција	ΔH_f^o kJ mol ⁻¹	ΔG_f^o kJ mol ⁻¹	S_m^o J K ⁻¹ mol ⁻¹	$C_{P,m}^o$ J K ⁻¹ mol ⁻¹
HCl у 200 H ₂ O	-166,272			
Br (g)	111,884	82,396	175,022	20,786
Br- (aq)	-121,55	-103,96	82,4	-141,8
Br ₂ (l)	0	0	152,231	75,689
Br ₂ (g)	30,907	3,110	245,463	36,02
HBr (g)	-36,40	-53,45	198,695	29,142
I (g)	106,838	70,250	180,791	20,786
I- (aq)	-55,19	-51,57	111,3	-142,3
I ₂ (s)	0	0	116,135	54,438
I ₂ (g)	62,438	19,317	260,69	36,90
HI (g)	26,48	1,70	206,594	29,158
S (ромбични)	0	0	31,80	22,64
S (моноклинични)	0,33			
S (g)	278,805	238,250	167,821	23,673
S ₂ (g)	128,37	79,30	228,18	32,47
S ²⁻ (aq)	33,1	85,8	-14,6	
SO ₂ (g)	-296,830	-300,194	248,22	39,87
SO ₃ (g)	-395,72	-371,06	256,76	50,67
SO ₄ ²⁻ (aq)	-909,27	-744,53	2,01	-293
HS ⁻ (aq)	-17,6	12,08	62,8	
H ₂ S (g)	-20,63	-33,56	205,79	34,23
H ₂ SO ₄ (l)	-813,989	-690,003	156,904	138,91
H ₂ SO ₄ (aq)	-909,27	-744,53	20,1	-293
N (g)	472,704	455,563	153,298	20,786
N (g)	0	0	191,61	29,125
NO (g)	90,25	86,57	210,761	29,844
NO ₂ (g)	33,18	51,31	240,06	37,20
NO ₃ ⁻ (aq)	-205,0	-108,74	146,4	-86,6
N ₂ O (g)	82,05	104,20	219,85	38,45
N ₂ O ₄ (l)	-19,50	97,54	209,2	142,7
N ₂ O (g)	9,16	97,89	304,29	77,28
NH ₃ (g)	-46,11	-16,45	192,45	35,06
NH ₃ (aq)	-80,29	-26,50	111,3	
NH ₄ ⁺ (aq)	-132,51	-79,31	113,4	79,9
HNO ₃ (l)	-174,10	-80,71	155,60	109,87
HNO ₃ (aq)	-207,36	-111,25	146,4	-86,6
NH ₄ OH (aq)	-366,121	-263,65	181,2	
P (s, бео)	0	0	41,09	23,840
P (g)	314,64	278,25	163,193	20,786
P ₂ (g)	144,3	103,7	218,129	32,05
P ₄ (g)	58,91	24,44	279,98	67,15
PCl ₃ (g)	-287,0	-267,8	311,78	71,84
PCl ₅ (g)	-374,9	-305,0	364,58	112,8
C (графит)	0	0	5,74	8,527
C (дијамант)	1,895	2,900	2,377	6,113
C (g)	716,682	671,257	158,096	20,838
C ₂ (g)	0	-0,0330	144,960	29,196
CO (g)	-110,525	-137,168	197,674	29,116
CO ₂ (g)	-393,509	-394,359	213,74	37,11
CO ₂ (aq)	-413,80	-385,98	117,6	

Додатак Е - наставак

Термодинамичке величине на 298,15 К и 1 бар-у

Супстанција	ΔH_f° kJ mol ⁻¹	ΔG_f° kJ mol ⁻¹	S_m° J K ⁻¹ mol ⁻¹	$C_{P,m}^\circ$ J K ⁻¹ mol ⁻¹
CO ₃ ²⁻ (aq)	-677,14	-527,81	-56,9	
CH (g)	595,8			
CH ₂ (g)	392,0			
CH ₃ (g)	138,9			
CH ₄ (g)	-74,81	-50,72	186,264	35,309
C ₂ H ₂ (g)	226,73	209,20	200,94	43,93
C ₂ H ₄ (g)	52,26	68,15	219,56	43,56
C ₂ H ₆ (g)	-84,68	-32,82	229,60	52,63
HCO ₃ ⁻ (aq)	-691,99	-586,77	91,2	
HCHO (g)	-117	-113	218,77	35,40
HCO ₂ H (l)	-424,72	-361,35	128,95	99,04
H ₂ CO ₃ (aq)	-699,65	-623,08	187,4	
CH ₃ OH (l)	-238,66	-166,27	126,8	81,6
CH ₃ OH (g)	-200,66	-161,96	239,81	43,89
CH ₃ CO ₂ ⁻ (aq)	486,01	-369,31	86,6	-6,3
C ₂ H ₄ O (етиленоксид) (l)	-77,82	-11,76	153,85	87,95
CH ₃ CHO (l)	-192,30	-128,12	160,2	
CH ₃ CO ₂ H (l)	-484,5	-389,9	159,8	124,3
CH ₃ CO ₂ H (aq)	-485,76	-396,46	178,7	
C ₂ H ₅ OH (l)	-277,69	-174,78	160,7	111,46
C ₂ H ₅ OH (g)	-235,10	-168,49	282,70	65,44
(CH ₃) ₂ O (g)	-184,05	-112,59	266,38	64,39
C ₃ H ₆ (пропен) (g)	20,42	62,78	267,05	63,89
C ₃ H ₆ (циклопропан) (g)	53,30	104,45	237,55	55,94
C ₃ H ₈ (пропан) (g)	-103,89	-23,38	270,02	73,51
C ₄ H ₈ (1-бутен) (g)	-0,13	71,39	305,71	85,65
C ₄ H ₈ (2-бутен цис) (g)	-6,99	65,95	300,94	78,91
C ₄ H ₈ (2-бутен транс) (g)	-11,17	63,06	296,59	87,82
C ₄ H ₁₀ (бутан) (g)	-126,15	-17,03	310,23	97,45
C ₄ H ₁₀ (изобутан) (g)	-134,52	-20,76	294,75	96,82
C ₆ H ₆ (g)	82,93	129,72	269,31	81,67
C ₆ H ₁₂ (циклохексан) (g)	-123,14	31,91	298,35	106,27
C ₆ H ₁₄ (хексан) (g)	-167,19	-0,07	388,51	143,09
C ₇ H ₈ (толуен) (g)	50,00	122,10	320,77	103,64
C ₈ H ₈ (стирен) (g)	147,22	213,89	345,21	122,09
C ₈ H ₁₀ (етилбензен) (g)	29,79	130,70	360,56	128,41
C ₈ H ₁₈ (октан) (g)	-208,45	16,64	466,84	188,87
Si (s)	0	0	18,83	20,00
SiO ₂ (s, алфа)	-910,94	-856,64	41,84	44,43
Sn (s, бео)	0	0	51,55	26,99
Sn ²⁺ (aq)	-8,8	-27,2	-17	
SnO (s)	-285,8	-256,9	56,5	44,31
SnO ₂ (s)	-580,7	-519,6	52,3	52,59
Pb (s)	0	0	64,81	26,44
Pb ²⁺ (aq)	-1,7	-24,43	10,5	
PbO (s, жути)	-217,32	-187,89	68,70	45,77
PbO ₂ (s)	-277,4	-217,33	68,6	64,64
Al (s)	0	0	28,33	24,35
Al (g)	326,4	285,7	164,54	21,38
Al ₂ O ₃ (s, алфа)	-1675,7	-1582,3	50,92	79,04

Додатак Е - наставак

Термодинамичке величине на 298,15 К и 1 бар-у

Супстанција	ΔH_f^o kJ mol ⁻¹	ΔG_f^o kJ mol ⁻¹	S_m^o J K ⁻¹ mol ⁻¹	$C_{P,m}^o$ J K ⁻¹ mol ⁻¹
AlCl (s)	-704,2	-628,8	110,67	91,84
Zn (s)	0	0	41,63	25,40
Zn ²⁺ (aq)	-153,89	-147,06	-112,1	46
ZnO (s)	-348,28	-318,30	43,64	40,25
Cd (s, гама)	0	0	51,76	25,98
Cd ²⁺ (aq)	-75,90	-77,612	-73,2	
CdO (s)	-258,2	-228,4	54,8	43,43
CdSO ₄ ·(8/3)H ₂ O (s)	-1729,4	-1465,141	229,630	213,26
Hg (l)	0	0	76,02	27,983
Hg (g)	61,317	31,820	174,96	20,786
Hg ²⁺ (aq)	171,1	164,40	-32,2	
HgO (s, црвени)	-90,83	-58,539	70,29	44,06
Hg ₂ Cl ₂ (s)	-265,22	-210,745	192,5	
Cu (s)	0	0	33,150	244,35
Cu ⁺ (aq)	71,67	49,98	40,6	
Cu ²⁺ (aq)	64,77	65,49	-99,6	
Ag (s)	0	0	42,55	25,351
Ag ⁺ (aq)	105,579	77,107	72,68	21,8
Ag ₂ O (s)	-31,05	-11,20	121,3	65,86
AgCl (s)	-127,068	-109,789	96,2	50,79
Fe (s)	0	0	27,28	25,10
Fe ²⁺ (aq)	-89,1	-78,90	-137,7	
Fe ³⁺ (aq)	48,5	-4,7	-315,9	
Fe ₂ O ₃ (s, хематит)	-824,2	-742,2	87,40	103,85
Fe ₃ O ₄ (s, магнетит)	-1118,4	-1015,4	146,4	143,43
Ti (s)	0	0	30,63	25,02
TiO ₂ (s)	-939,7	-884,5	49,92	55,48
U (s)	0	0	50,21	27,665
UO ₂ (s)	-1084,9	-1031,7	77,03	63,60
UO ₂ ²⁺ (aq)	-1019,6	-953,5	-97,5	
UO ₃ (s, гама)	-1223,8	-1145,9	96,11	81,67
Mg (s)	0	0	32,68	24,89
Mg (g)	147,70	113,10	148,650	20,786
Mg ²⁺ (aq)	-466,85	-454,8	-138,1	
MgO (s)	-601,70	-569,43	26,94	37,15
MgCl ₂ (aq)	-801,15	-717,1	-25,1	
Ca (s)	0	0	41,42	25,31
Ca (g)	178,2	144,3	154,884	20,786
Ca ²⁺ (aq)	-542,83	-553,58	-53,1	
CaO (s)	-635,09	-604,03	39,75	42,80
CaCl ₂ (aq)	-877,13	-816,01	59,8	
CaCO ₃ (калцит)	-1206,92	-1128,79	92,9	81,88
CaCO ₃ (арагонит)	-1207,13	-1127,75	88,7	81,25
Li (s)	0	0	29,12	24,77
Li ⁺ (aq)	-278,49	-293,31	13,4	68,6
Na (s)	0	0	51,21	28,24
Na ⁺ (aq)	-240,12	-261,905	59,0	46,4
NaOH (s)	-425,609	-379,494	64,455	59,54
NaOH (aq)	-470,114	-419,150	48,1	-102,1
NaOH у 100 H ₂ O	-469,646			

Додатак Е - наставак

Термодинамичке величине на 298,15 К и 1 bar-у

Супстанција	ΔH_f^o kJ mol ⁻¹	ΔG_f^o kJ mol ⁻¹	S_m^o J K ⁻¹ mol ⁻¹	$C_{P,m}^o$ J K ⁻¹ mol ⁻¹
NaOH у 200 H ₂ O	-469.608			
NaCl (s)	-411.153	-384.138	72.13	50.50
NaCl (aq)	-407.27	-393.133	115.5	-90.0
NaCl у 100 H ₂ O	-407.066			
NaCl у 200 H ₂ O	-406.923			
K (s)	0	0	64.18	29.58
K ⁺ (aq)	-252.38	- 283.27	102.5	21.8
KOH (s)	-424.764	-379.08	78.9	64.9
KOH (aq)	-482.37	-440.50	91.6	-126.8
KOH у 100 H ₂ O	-481.637			
KOH у 200 H ₂ O	-481.742			
KCl (s)	-436.747	- 409.14	82.59	51.30
KCl (a)	-419.53	-414.49	159.0	-114.6
KCl у 100 H ₂ O	-419.320			
KCl у 200 H ₂ O	-419.191			
Rb (s)	0	0	76.78	10.148
Rb ⁺ (aq)	-251.17	- 283.98	121.50	
Cs (s)	0	0	85.23	32.17
Cs ⁺ (aq)	- 258.28	-292.02	133.05	-10.5

Додатак Ж

Термодинамичке величине на неколико температура и 1 bar-у преузете из JANAF – ових термодинамичких таблица

T K	$C_{p,m}^o$ J·mol ⁻¹ K ⁻¹	S_m^o J·mol ⁻¹ K ⁻¹	$H_m^o - H_{m,298}^o$ kJ·mol ⁻¹	ΔH_f^o kJ·mol ⁻¹	ΔG_f^o kJ·mol ⁻¹
C(графит)					
0	0,000	0,000	- 1,051	0,000	0,000
298	8,517	5,740	0,000	0,000	0,000
500	14,623	11,662	2,365	0,000	0,000
1000	21,610	24,457	11,795	0,000	0,000
2000	24,094	40,771	35,525	0,000	0,000
3000	26,611	51,253	61,427	0,000	0,000
C(g)					
0	0,000	0,000	-6,536	711,185	711,185
298	20,838	158,100	0,000	716,670	671,244
500	20,804	168,863	4,202	718,507	639,906
1000	20,791	183,278	14,600	719,475	560,654
2000	20,952	197,713	35,433	716,577	402,694
3000	21,621	206,322	56,689	711,932	246,723
CH ₄ (g)					
0	0,000	0,000	-10,024	-66,911	-66,911
298	35,639	186,251	0,000	-74,873	-50,768
500	46,342	207,014	8,200	-80,802	-32,741
1000	71,795	247,549	38,179	-89,849	19,492
2000	94,399	305,853	123,592	-92,709	130,802
3000	101,389	345,690	222,076	-91,705	242,332
CO(g)					
0	0,000	0,000	-8,671	- 113,805	- 113,805
298	29,142	197,653	0,000	-110,527	-137,163
500	29,794	212,831	5,931	-110,003	-155,414
1000	33,183	234,538	21,690	-111,983	-200,275
2000	36,250	258,714	56,744	- 118,896	-286,034
3000	37,217	273,605	93,504	-127,457	-367,816
CO ₂ (g)					
0	0,000	0,000	-9,364	-393,151	- 393,151
298	37,129	213,795	0,000	- 393,522	- 394,389
500	44,627	234,901	8,305	- 393,666	-394,939
1000	54,308	269,299	33,397	- 394,623	-395,886
2000	60,350	309,293	91,439	-396,784	- 396,333
3000	62,229	334,169	152,852	- 400,111	- 395,461
0	0,000	0,000	-10,024	-66,911	-66,911

Додатак Ж - наставак

Термодинамичке величине на неколико температура и 1 bar-у

T K	$C_{p,m}^o$ J·mol ⁻¹ K ⁻¹	S_m^o J·mol ⁻¹ K ⁻¹	$H_m^o - H_{m,298}^o$ kJ·mol ⁻¹	ΔH_f^o kJ·mol ⁻¹	ΔG_f^o kJ·mol ⁻¹
C ₂ H ₄ (g)					
0	0,000	0,000	-10,518	60,986	60,986
298	43,886	219,330	0,000	52,467	68,421
500	63,477	246,215	10,668	46,641	80,933
1000	93,899	300,408	50,665	38,183	119,122
C ₂ H ₆ (g)					
298	52,63	229,60	0,00	-84,68	-32,86
500	78,07	262,91	13,22	-93,89	4,96
1000	122,72	332,28	64,56	-105,77	109,55
C ₄ H ₁₀ (g)(n - бутан)					
298	97,45	310,23	0,00	- /26,15	-17,02
500	147,86	372,90	24,94	- 140,21	61,10
1000	226,86	502,86	120,96	-155,85	270,31
C ₆ H ₆ (g)					
298	81,67	269,31	0,00	82,93	129,73
500	137,24	325,42	22,43	73,39	164,29
1000	209,87	446,71	112,01	62,01	260,76
CH ₃ OH(g)					
298	43,89	239,81	0,00	-201,17	-162,46
500	59,50	266,13	10,42	-207,94	-134,27
1000	89,45	317,59	48,41	-217,28	-56,16
Cl(g)					
0	0,000	0,000	-6,272	119,621	119,621
298	21,838	165,189	0,000	121,302	105,306
500	22,744	176,752	4,522	122,272	94,203
1000	22,233	192,430	15,815	124,334	65,288
2000	21,341	207,505	37,512	127,058	5,081
3000	21,063	216,096	58,690	128,649	-56,297
HCl(g)					
0	0,000	0,000	-8,640	-92,127	-92,127
298	29,136	186,901	0,000	-92,312	-95,300
500	29,304	201,989	5,892	-92,913	-97,166
1000	31,628	222,903	21,046	-94,388	-100,799
2000	35,600	246,246	54,953	-95,590	-106,631
3000	37,243	261,033	91,478	-96,547	-111,968
Cl ₂ (g)					
0	0,000	0,000	-9,180	0,000	0,000
298	33,949	223,079	0,000	0,000	0,000
500	36,064	241,228	7,104	0,000	0,000
1000	37,438	266,764	25,565	0,000	0,000
2000	38,428	293,033	63,512	0,000	0,000
3000	40,075	308,894	102,686	0,000	0,000

Додатак Ж - наставак

Термодинамичке величине на неколико температура и 1 bar-y

T K	$C_{P,m}^o$ J·mol ⁻¹ K ⁻¹	S_m^o J·mol ⁻¹ K ⁻¹	$H_m^o - H_{m,298}^o$ kJ·mol ⁻¹	ΔH_f^o kJ·mol ⁻¹	ΔG_f^o kJ·mol ⁻¹
H(g)					
0	0,000	0,000	-6,197	216,035	216,035
298	20,786	114,716	0,000	217,999	203,278
500	20,786	125,463	4,196	219,254	192,957
1000	20,786	139,871	14,589	222,248	165,485
2000	20,786	154,278	35,375	226,898	106,760
3000	20,786	162,706	56,161	229,790	46,007
H ⁺ (g)					
0	0,000	0,000	- 6,197	1528,085	
298	20,786	108,946	0,000	1536,246	1516,990
500	20,786	119,693	4,196	1541,697	1502,422
1000	20,786	134,101	14,589	1555,084	1457,958
2000	20,786	148,509	35,375	1580,520	1350,840
3000	20,786	156,937	56,161	1604,198	1230,818
H ⁻ (g)					
0	0,000	0,000	-6,197	143,266	
298	20,786	108,960	0,000	139,032	132,282
500	20,786	119,707	4,196	136,091	128,535
1000	20,786	134,114	14,589	128,692	123,819
2000	20,786	148,522	32,375	112,557	125,012
3000	20,786	156,950	56,161	94,662	135,055
HI(g)					
0	0,000	0,000	-8,656	28,535	28,535
298	29,156	206,589	0,000	26,359	1,560
500	29,736	221,760	5,928	-5,622	-10,088
1000	33,135	243,404	21,641	-6,754	-14,006
2000	36,623	267,680	56,863	-7,589	-21,009
3000	37,918	282,805	94,210	-10,489	- 27,144
H ₂ (g)					
0	0,000	0,000	- 8,467	0,000	0,000
298	28,836	130,680	0,000	0,000	0,000
500	29,260	145,737	5,883	0,000	0,000
1000	30,205	166,216	20,680	0,000	0,000
2000	34,280	188,418	52,951	0,000	0,000
3000	37,087	202,891	88,740	0,000	0,000
H ₂ O(g)					
0	0,000	0,000	-9,904	- 238,921	- 238,921
298	33,590	188,834	0,000	-241,826	-228,582
500	35,226	206,534	6,925	- 243,826	-219,051
1000	41,268	232,738	26,000	-247,857	-192,590
2000	51,180	264,769	72,790	- 251,575	-135,528
3000	55,748	286,504	126,549	- 253,024	-77,163

Додатак Ж - наставак

Термодинамичке величине на неколико температура и 1 bar-у

T K	$C_{p,m}^o$ J·mol ⁻¹ K ⁻¹	S_m^o J·mol ⁻¹ K ⁻¹	$H_m^o - H_{m,298}^o$ kJ·mol ⁻¹	ΔH_f^o kJ·mol ⁻¹	ΔG_f^o kJ·mol ⁻¹
I(g)					
0	0,000	0,000	-6,197	107,164	107,164
298	20,786	180,786	0,000	106,762	70,174
500	20,786	191,533	4,196	75,990	50,203
1000	20,795	205,942	14,589	76,937	24,039
2000	21,308	220,461	35,566	77,992	- 29,410
3000	22,191	229,274	57,332	77,406	-82,995
I ₂ (g)					
0	0,000	0,000	-10,116	65,504	65,504
298	36,887	260,685	0,000	62,421	19,325
500	37,464	279,920	7,515	0,000	0,000
1000	38,081	306,087	26,407	0,000	0,000
2000	42,748	332,521	66,250	0,000	0,000
3000	44,897	351,615	110,955	0,000	0,000
N(g)					
0	0,000	0,000	-6,197	470,820	470,820
298	20,786	153,300	0,000	472,683	455,540
500	20,786	164,047	4,196	473,923	443,584
1000	20,786	178,454	14,589	476,540	412,171
2000	20,790	192,863	35,375	479,990	346,339
3000	20,963	201,311	56,218	482,543	278,946
NO(g)					
0	0,000	0,000	- 9,192	89,775	89,775
298	29,845	210,758	0,000	90,291	86,606
500	30,486	226,263	6,059	90,352	84,079
1000	33,987	248,536	22,229	90,437	77,775
2000	36,647	273,128	57,859	90,494	65,060
3000	37,466	288,165	94,973	89,899	52,439
NO ₂ (g)					
0	0,000	0,000	-10,186	35,927	35,927
298	36,974	240,034	0,000	33,095	51,258
500	43,206	260,638	8,099	32,154	63,867
1000	52,166	293,889	32,344	32,005	95,779
2000	56,441	331,788	87,259	33,111	159,106
3000	57,394	354,889	144,267	32,992	222,058
N ₂ (g)					
0	0,000	0,000	- 8,670	0,000	0,000
298	29,124	191,609	0,000	0,000	0,000
500	29,580	206,739	5,911	0,000	0,000
1000	32,697	228,170	21,463	0,000	0,000
2000	35,971	252,074	56,137	0,000	0,000
3000	37,030	266,891	92,715	0,000	0,000

Додатак Ж - наставак

Термодинамичке величине на неколико температура и 1 bar-у

T K	$C_{p,m}^o$ J·mol ⁻¹ K ⁻¹	S_m^o J·mol ⁻¹ K ⁻¹	$H_m^o - H_{m,298}^o$ kJ·mol ⁻¹	ΔH_f^o kJ·mol ⁻¹	ΔG_f^o kJ·mol ⁻¹
N ₂ O ₄ (g)					
0	0.000	0.000	-16.398	18.718	18.718
298	77.256	304.376	0.000	9.079	97.787
500	97.204	349.446	17.769	8.769	158.109
1000	119.208	425.106	72.978	15.189	305.410
2000	129.030	511.743	198.518	33.110	588.764
3000	131.200	564.555	328.840	49.178	862.983
NH ₃ (g)					
0	0.000	0.000	-10.045	- 38.907	- 38.907
298	35.652	192.774	0.000	-45.898	-16.367
500	42.048	212.659	7.819	-49.857	4.800
1000	56.491	246.486	32.637	-55.013	61.910
2000	72.833	291.525	98.561	-54.833	179.447
3000	78.902	322.409	174.933	-50.433	295.689
O(g)					
0	0.000	0.000	-6.725	246.790	246.790
298	21.911	161.058	0.000	249.173	231.736
500	21.257	172.197	4.343	250.474	219.549
1000	20.915	186.790	14.860	252.682	187.681
2000	20.826	201.247	35.713	255.299	121.552
3000	20.937	209.704	56.574	256.741	54.327
O'(g)					
0	0.000	0.000	-6.571	105.814	105.814
298	21.692	157.790	0.000	101.846	91.638
500	21.184	168.860	4.318	98.926	85.532
1000	20.899	183.426	14.817	90.723	75.219
2000	20.816	197.878	35.661	72.545	66.619
3000	20.800	206.314	56.467	53.146	67.810
O ₂ (g)					
0	0.000	0.000	- 8.683	0.000	0.000
298	29.376	205.147	0.000	0.000	0.000
500	31.091	220.693	6.084	0.000	0.000
1000	34.870	243.578	22.703	0.000	0.000
2000	37.741	268.748	59.175	0.000	0.000
3000	39.884	284.466	98.013	0.000	0.000
e ⁻ (g)					
0	0.000	0.000	-6.197	0.000	0.000
298	20.786	20.979	0.000	0.000	0.000
500	20.786	31.725	4.196	0.000	0.000
1000	20.786	46.133	14.584	0.000	0.000
2000	20.786	60.541	35.375	0.000	0.000
3000	20.786	68.969	56.161	0.000	0.000