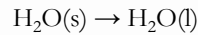


## SPONTANOST HEMIJSKIH REAKCIJA

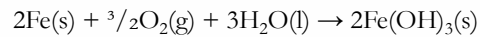
### SPONTANI PROCESI

~ bez uticaja spoljašnjeg faktora ili sile. Nije potrebno dovođenje energije.

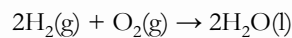
- ❖ Topljenje leda na sobnoj temperaturi:



- ❖ Rđanje gvožđa na vazduhu u prisustvu vlage:



- ❖ Eksplozivna reakcija vodonika i kiseonika inicirana varnicom:



- Ako je neka reakcija spontana, suprotna reakcija nije spontana.

- ❖ Voda se ne razlaže spontano na vodonik i kiseonik: ali se često može izvesti uz dovođenje energije.



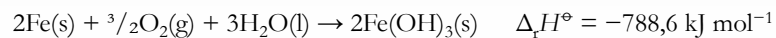
## SPONTANOST HEMIJSKIH REAKCIJA

### SPONTANI PROCESI

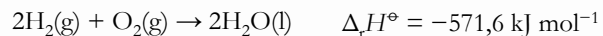
#### ▪ ENERGETSKI FAKTOR

- Mnogi spontani procesi su egzotermni, tj. odvijaju se uz sniženje energije.

- ❖ Rđanje gvožđa na vazduhu u prisustvu vlage:



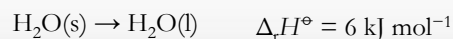
- ❖ Eksplozivna reakcija vodonika i kiseonika inicirana varnicom:



- Skoro sve egzotermne reakcije su spontane na  $p^\circ$  i 25 °C.

#### ALI

- ❖ Topljenje leda na sobnoj temperaturi:



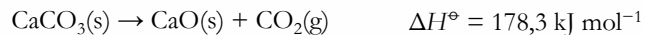
## SPONTANOST HEMIJSKIH REAKCIJA

### SPONTANI PROCESI

#### ENERGETSKI FAKTOR

- Endotermne reakcije koje nisu spontane na sobnoj  $t$ , često postaju spontane na povišenoj temperaturi.

❖ Razlaganje krečnjaka:



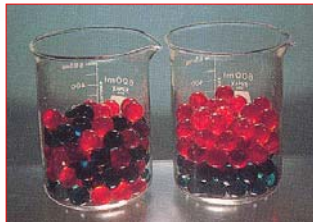
- “ENERGETSKI FAKTOR” tj. egzotermnost ili endotermnost procesa **nije merilo** spontanosti procesa.
- Smer spontane promene nije uvek određen težnjom sistema ka stanju niže energije.

## SPONTANOST HEMIJSKIH REAKCIJA

### SPONTANI PROCESI

#### FAKTOR VEROVATNOĆE (NEUREĐENOSTI)

- U prirodi postoji težnja za spontanim prelaskom iz stanja manje **verovatnoće** u stanje veće verovatnoće.

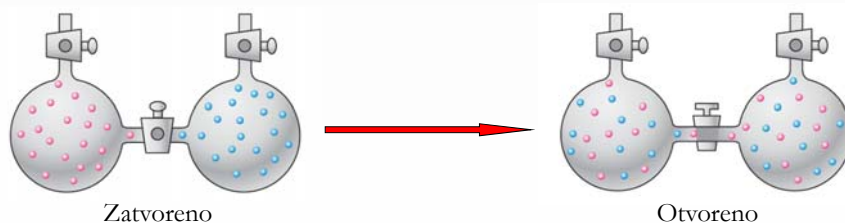


- Nasumična raspodela kuglica je verovatnija od vrlo sređene raspodele.

## SPONTANOST HEMIJSKIH REAKCIJA

### SPONTANI PROCESI

#### ▪ FAKTOR VEROVATNOĆE (NEUREĐENOSTI)



- Molekuli različitih gasova su se spontano izmešali i ravnomerno raspodelili jer je ta raspodela verovatnija od početne.
- Sistem je prešao iz stanja veće uređenosti u manje uređeno stanje (haotično).
- U prirodi postoji težnja za spontanim prelaskom iz stanja veće **uređenosti** u stanje većeg nereda.

## SPONTANOST HEMIJSKIH REAKCIJA

### ENTROPIJA

- Faktor verovatnoće (neuređenosti) može se kvantifikovati pomoću termodinamičke veličine:

**Entropija –  $S$**

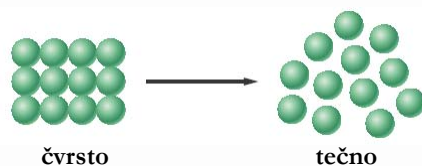
- Merilo neuređenosti sistema. Što je sistem manje uređen, entropija je veća.

$$\Delta S = S_{\text{krajnje}} - S_{\text{početno}}$$

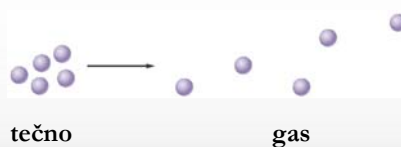
## SPONTANOST HEMIJSKIH REAKCIJA

### ENTROPIJA

- Velike promene u entropiji sistema se javljaju pri faznim promenama:
- ❖ Topljenje - tečnost ima veću entropiju nego čvrsta supstanca od koje je nastala.



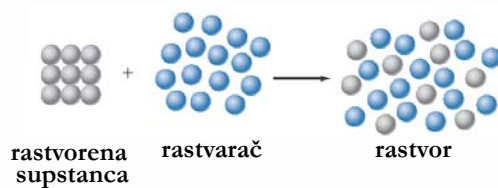
- ❖ Isparavanje - gas ima veću entropiju nego tečnosti od koje je nastao.



## SPONTANOST HEMIJSKIH REAKCIJA

### ENTROPIJA

- Pri rastvaranju čvrste supstance entropija se povećava.



- S povećanjem temperature entropija supstance se povećava.
  - povećava se kinetička energija molekula i time njihova sloboda kretanja.

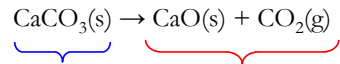
## SPONTANOST HEMIJSKIH REAKCIJA

### STANDARDNA PROMENA ENTROPIJE REAKCIJE

 $\Delta S^\circ$ 

- Standardna molarna entropija –  $S^\circ$ . Jedinica –  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ .

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ(\text{proizvoda}) - \sum S^\circ(\text{reaktanata})$$



**proizvodi**                      **reaktanti**

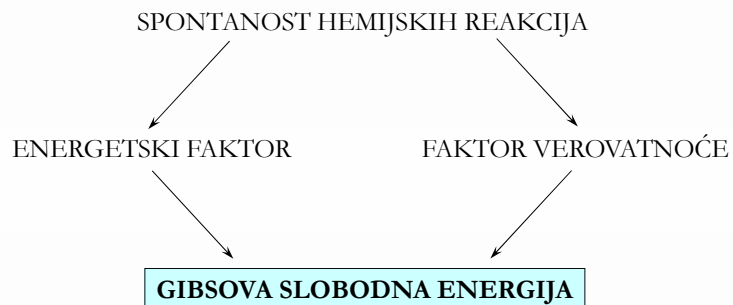
$$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{CaO, s}) + S^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) - S^\circ(\text{CaCO}_3, \text{s})$$

$$\Delta S^\circ = 39,8 + 213,7 - 92,9 = 160,6 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

- $\Delta S^\circ > 0$  za reakcije koje se odvijaju uz povećanje količine gasovitih supstanci, kao i povećanje broja čestica.

## SPONTANOST HEMIJSKIH REAKCIJA

### SLOBODNA ENERGIJA



$$G = H - TS$$

$$\Delta G = G_{\text{krajnje}} - G_{\text{početno}}$$

## SPONTANOST HEMIJSKIH REAKCIJA

### SLOBODNA ENERGIJA

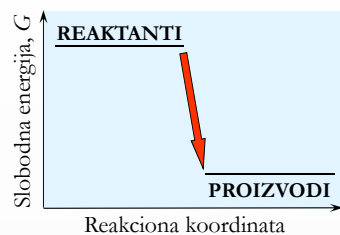
- **Predznak** promene slobodne energije predstavlja **kriterijum spontanosti** odigravanja reakcije pri konstantnoj temperaturi i pritisku:
  - ❖  $\Delta G$  negativno – reakcija je spontana.
  - ❖  $\Delta G$  pozitivno – reakcija nije spontana.
  - ❖  $\Delta G$  jednako nuli – sistem je u ravnoteži.
- Na konstantnom pritisku i temperaturi reakcije se odvijaju u onom smeru u kome dolazi do smanjenja slobodne energije sistema.

## SPONTANOST HEMIJSKIH REAKCIJA

### SLOBODNA ENERGIJA

Spontani proces

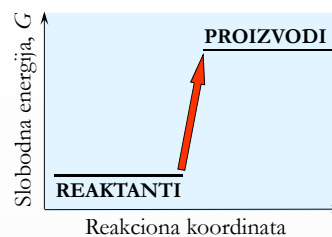
$$\Delta G < 0$$



$$G_{\text{proizvoda}} < G_{\text{reaktanata}}$$

Nespontani proces

$$\Delta G > 0$$



$$G_{\text{proizvoda}} > G_{\text{reaktanata}}$$

## SPONTANOST HEMIJSKIH REAKCIJA

### VEZA IZMEĐU $\Delta G$ , $\Delta H$ i $\Delta S$

$$G = H - TS$$

Gibbs-Helmholcova jednačina

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

#### ENERGETSKI FAKTOR

Egzotermne reakcije ( $\Delta H < 0$ )  
imaju veću šansu da budu spontane.

#### FAKTOR VEROVATNOĆE

Reakcije u kojima su proizvodi u stanju veće  
neuređenosti od reaktanata ( $\Delta S > 0$ )  
imaju veću šansu da budu spontane.

## SPONTANOST HEMIJSKIH REAKCIJA

### STANDARDNA PROMENA SLOBODNE ENERGIJE

$$\Delta G^\circ$$

Gibbs-Helmholcova jednačina za standardne uslove

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

$$p^\circ = 101325 \text{ Pa}$$

$$c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$$

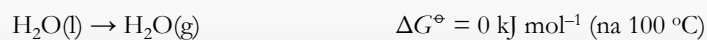
1.  $\Delta G^\circ$  negativno – reakcija je spontana pri standardnim uslovima.



2.  $\Delta G^\circ$  pozitivno – reakcija nije spontana. Spontana je suprotna reakcija.



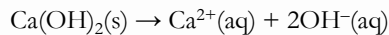
3.  $\Delta G^\circ$  jednako nuli – sistem je u ravnoteži.



## SPONTANOST HEMIJSKIH REAKCIJA

### STANDARDNA PROMENA SLOBODNE ENERGIJE

1. Izračunati standardnu promenu slobodne energije  $\Delta G^\circ$  za reakciju:



$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta_f H^\circ[\text{Ca(OH)}_2, \text{aq}] - \Delta_f H^\circ[\text{Ca(OH)}_2, \text{s}] = \\ &= -1002,82 - (-986,09) = -16,73 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= S^\circ[\text{Ca(OH)}_2, \text{aq}] - S^\circ[\text{Ca(OH)}_2, \text{s}] = \\ &= -74,5 - 83,39 = -157,89 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = \\ &= -16,73 \text{ kJ mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot (-0,15789 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 28,9 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

❖  $\text{Ca(OH)}_2$  se ne rastvara u vodi toliko da nastane rastvor konc.  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ .  
Suprotan proces je spontan.

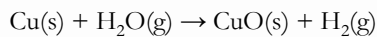
## SPONTANOST HEMIJSKIH REAKCIJA

### UTICAJ TEMPERATURE NA SPONTANOST REAKCIJE

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

|    | $\Delta H^\circ$ | $\Delta S^\circ$ | $\Delta G^\circ$ | Komentar                                      |
|----|------------------|------------------|------------------|-----------------------------------------------|
| I  | $< 0$            | $> 0$            | uvek $< 0$       | Reakcija je spontana na svim temperaturama.   |
| II | $> 0$            | $< 0$            | uvek $> 0$       | Reakcija nije spontana na svim temperaturama. |

■ Kada  $\Delta H^\circ$  i  $\Delta S^\circ$  imaju suprotni predznak, temperatura nema uticaj na spontanost reakcije.



$$\Delta H^\circ = +84,5 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta S^\circ = -0,0487 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 84,5 \text{ kJ mol}^{-1} - T \cdot (-0,0487 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) > 0$$



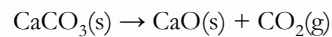
## SPONTANOST HEMIJSKIH REAKCIJA

### UTICAJ TEMPERATURE NA SPONTANOST REAKCIJE

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

|     | $\Delta H^\circ$ | $\Delta S^\circ$ | $\Delta G^\circ$                            | Komentar                                                                                                  |
|-----|------------------|------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| III | $> 0$            | $> 0$            | $> 0$ na niskim $t$<br>$< 0$ na visokim $t$ | Reakcija <b>nije</b> spontana na niskim temperaturama;<br>postaje <b>spontana</b> na višim temperaturama. |
| IV  | $< 0$            | $< 0$            | $< 0$ na niskim $t$<br>$> 0$ na visokim $t$ | Reakcija <b>je</b> spontana na niskim temperaturama;<br>na višim temperaturama nije više spontana.        |

- Kada  $\Delta H^\circ$  i  $\Delta S^\circ$  imaju isti predznak, temperatura ima uticaj na spontanost reakcije.



$$\Delta H^\circ = +178,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = +0,1606 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 178,3 \text{ kJ mol}^{-1} - T \cdot (0,1606 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

## SPONTANOST HEMIJSKIH REAKCIJA

### UTICAJ TEMPERATURE NA SPONTANOST REAKCIJE



$$\Delta H^\circ = +178,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = +0,1606 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 178,3 \text{ kJ mol}^{-1} - T \cdot (0,1606 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

- Na nižim temperaturama (298 K):

$$\Delta G^\circ = 178,3 - 47,9 = +130,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- Na visokim temperaturama (2000 K):

$$\Delta G^\circ = 178,3 - 321,2 = -142,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Na ovaj način se može objasniti i da su skoro sve egzotermne reakcije spontane na  $p^\circ$  i 25 °C: spontane su na niskim temperaturama, a na višim nisu više spontane.

## SPONTANOST HEMIJSKIH REAKCIJA

### UTICAJ TEMPERATURE NA SPONTANOST REAKCIJE



$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 178,3 \text{ kJ mol}^{-1} - T \cdot (0,1606 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

Na kojoj temperaturi  $\Delta G^\circ$  menja predznak?

$$\downarrow$$
$$\Delta G^\circ = 0$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 0 \longrightarrow T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}$$

$$\Delta H^\circ = 178,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = 0,1606 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

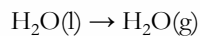
$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{178,3 \text{ kJ mol}^{-1}}{0,1606 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 1110 \text{ K}$$

## SPONTANOST HEMIJSKIH REAKCIJA

### UTICAJ TEMPERATURE NA SPONTANOST REAKCIJE

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}$$

❖ pokazuje temperaturu na kojoj je sistem u ravnoteži:



$$\Delta H^\circ = 44,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = 0,118 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

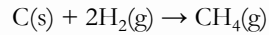
$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{44,0 \text{ kJ mol}^{-1}}{0,118 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 373 \text{ K} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$$

❖ Standardna temperatura ključanja vode – voda u tečnom stanju se nalazi u ravnoteži sa vodenom parom.

## SPONTANOST HEMIJSKIH REAKCIJA

### Primeri:

1. Izračunati standardnu promenu slobodne energije formiranja ( $\Delta_f G^\circ$ ) metana.



$$\Delta H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = -74,81 \text{ kJ mol}^{-1}$$

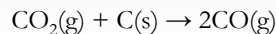
$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= S^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) - [S^\circ(\text{C}, \text{s}) + 2 \cdot S^\circ(\text{H}_2, \text{g})] = \\ &= 186,3 - 5,74 - 2 \cdot 130,7 = -80,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = \\ &= -74,81 \text{ kJ mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot (-0,0808 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = -50,7 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

- Standardnim slobodnim (Gibsovim) energijama stvaranja elemenata u najstabilnijem obliku pripisana je vrednost nula.

## SPONTANOST HEMIJSKIH REAKCIJA

2. Pokazati da li se sledeća reakcija spontano odigrava na  $p^\circ$  i 25 °C:



$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= 2 \cdot \Delta_f G^\circ(\text{CO}, \text{g}) - \Delta_f G^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = \\ &= 2 \cdot (-137,2) - (-394,4) = 120 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta G^\circ > 0 \longrightarrow \text{Reakcija nije spontana na } p^\circ \text{ i } 25^\circ \text{C.}$$

**Da li  $t$  ima uticaj na spontanost reakcije?**

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{CO}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = \\ &= 2 \cdot (-110,6) - (-393,5) = 172,3 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= 2 \cdot \Delta_f S^\circ(\text{CO}, \text{g}) - \Delta_f S^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta_f S^\circ(\text{C}, \text{s}) = \\ &= 2 \cdot 197,7 - 213,7 - 5,74 = 176 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

## SPONTANOST HEMIJSKIH REAKCIJA

$\Delta H^\circ > 0, \Delta S^\circ > 0$  imaju isti predznak  $\longrightarrow t$  ima uticaj na spontanost reakcije  
obe su pozitivne  $\longrightarrow$  reakcija postaje spontana na višim  $t$

Izračunati vrednost  $t$  (granične) iznad koje reakcija postaje spontana.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 0$$

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{172,3 \text{ kJ mol}^{-1}}{0,176 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 979 \text{ K}$$