

RAVNOTEŽA HEMIJSKIH REAKCIJA U HETEROGENOM SISTEMU

Heterogena hemijska ravnoteža, uspostavlja se u sistemu koji sadrži dve ili više faza. Posmatranje heterogenih ravnoteža biće ograničeno na sisteme u kojima faze u tečnom ili čvrstom stanju sadrže samo po jednu komponentu.

Jedan primer ravnoteže u heterogenom sistemu, u kome su zastupljene dve čvrste i jedna gasovita faza, je ona koja se uspostavlja u reakciji:



Promena Gibsove energije za ovu reakciju je:

$$\begin{aligned} \Delta G = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mu_{\text{B}} &= \mu^*(\text{CaO},\text{s}) + \mu^{\ominus}(\text{CO}_2,\text{g}) + \\ &+ RT \ln \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^{\ominus}} \right) - \mu^*(\text{CaCO}_3,\text{s}) \end{aligned}$$

Pošto je za čiste supstance u čvrstom ili tečnom stanju $\mu^{\ominus} \approx \mu^*$ (vidi jednačinu 8.43), može se napisati:

$$\Delta G = \mu^{\ominus}(\text{CaO},\text{s}) + \mu^{\ominus}(\text{CO}_2,\text{g}) - \mu^{\ominus}(\text{CaCO}_3,\text{s}) + RT \ln \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^{\ominus}} \right)$$

Suma prva tri člana desne strane jednačine čini standardnu promenu Gibsove energije reakcije, ΔG^\ominus . U stanju ravnoteže, $\Delta G = 0$ i iz ovog uslova proističe:

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus} \right)$$

S obzirom da je $\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$, standardna konstanta ravnoteže za ovaj proces je:

$$K^\ominus = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus}$$

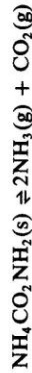
U sastav standardne konstante ravnoteže za posmatrani heterogeni proces, u sistemu gde se čvrste faze sastoje samo od jedne komponente, osim konstante p^\ominus , ulazi samo pritisak gasovite faze.

Do istog zaključka bi se došlo posmatranjem ravnoteža u drugim heterogenim sistemima opisane vrste. U opštem slučaju, konstanta ravnoteže u heterogenom sistemu može se izraziti na sledeći način:

$$K^\ominus = \prod_{\text{B}_g} \left(\frac{p_{\text{B}}}{p^\ominus} \right)^{\nu_{\text{B}}} \quad (16.56)$$

Dok standardna konstanta ravnoteže sadrži od podataka koji se tiču učesnika reakcije, samo parcijalne pritiske učesnika koji su u sistemu u gasovitoj fazi, standardna promena Gibsove energije reakcije sadrži hemijske potencijale svih učesnika u procesu. Zbog toga, sistem u kome se posmatra heterogena ravnoteža mora biti kompletan i sadržati sve učesnike u reakciji. U napred datom primeru, samo u prisustvu sva tri učesnika reakcije: CaO (s), CaCO_3 (s) i CO_2 (g), u ravnoteži na datoj temperaturi pritisak ugljen-dioksida će biti konstantan i jednak: $p_{\text{CO}_2} = K^\ominus p^\ominus$ (Pa).

Jedan primer heterogene ravnoteže reakcije u kojoj se mol čvrste supstance razlaže na tri mola gasa, je razlaganje amonijum-karbamata:



Standardna konstanta ravnoteže ove reakcije je:

$$K^\ominus = \left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p^\ominus} \right)^2 \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus} \right)$$

Zbog konstantnosti proizvoda s desne strane znaka jednakosti, povišenjem pritiska CO_2 , ili još mnogo efikasnije, povišenjem pritiska NH_3 u sistemu, može se suzbiti razlaganje karbamata.

Primer heterogene ravnoteže u kojoj su reaktanti i proizvodi reakcije raspoređeni u fazama koje su u tri agregatna stanja, ima se u reakciji:



za koju je standardna konstanta ravnoteže:

$$K^\ominus = \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\ominus} \right)^{1/2}$$

Od velikog tehničkog značaja je heterogena reakcija, koja se u metalurškim pećima odigrava po jednačini koju je dao Boudouar (Boudouar):

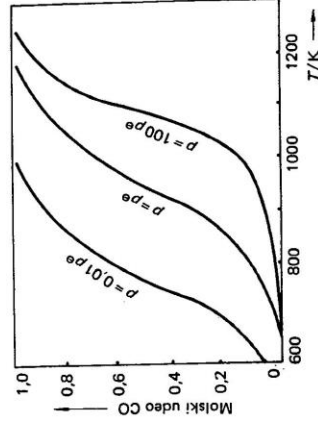


Od ravnoteže ove reakcije zavisi kako će se po pojedinim temperaturnim zonama peći odigravati proces redukcije oksidnih ruda metala.

Standardna konstanta ravnoteže ove reakcije može se na jedan način izraziti po jednačini (16.56). No ako je x - molski udeo ugljen-monoksida u ravnotežnoj gasnoj smeši a p - ukupni pritisak smeše, važe odnosi: $p_{\text{CO}} = x \cdot p$ i $p_{\text{CO}_2} = x_{\text{CO}_2} \cdot p = (1-x)p$. Stoga se može napisati:

$$K^\ominus = \frac{(p_{\text{CO}}/p^\ominus)^2}{p_{\text{CO}_2}/p^\ominus} = \frac{x^2}{(1-x)} \frac{p}{p^\ominus}$$

Molski udeo CO u gasnoj smeši zavisi od ukupnog pritiska smeše i od temperature. Na sl. 16.2. prikazana je zavisnost sastava ravnotežne smeše od temperature, pri tri različita pritiska. Ako je na primer pritisak



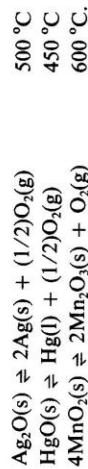
Sl. 16.2. Molski udeo CO u ravnoteži reakcije (16.57) kao funkcija pritiska i temperature.

$p = p^\ominus = 101,3 \text{ kPa}$, na temperaturama iznad 1200 K ravnotežna smeša sadrži gotovo samo CO , dok ispod 700 K u smeši apsolutno dominira CO_2 . Na sobnoj temperaturi u prisustvu ugljenika, ugljen-monoksid je termodinamički nestabilan i sistem ga može sadržati više od teorijske količine jedino usled velike sporosti reakcije $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ pri ovim uslovima. Na priloženoj slici vidi se da povećanje pritiska ravnotežne smeše pomera ravnotežu reakcije (16.57) ulevo, u smislu smanjivanja ukupne zapremine sistema, a u skladu sa Lešateljje-Braunovim principom.

Pritisak razlaganja. Govoreći o primerima heterogenih reakcija, moglo se primetiti da svakoj temperaturi reakcione smeše odgovara ravnotežni pritisak gasovite faze, koji zavisi od vrednosti standardne konstante ravnoteže. U primerima kada je u gasovitoj fazi samo jedna hemijska vrsta, njen pritisak u stanju ravnoteže na posmatranoj temperaturi potpuno je određen vrednošću standardne konstante ravnoteže.

Može se zamisliti da se pri spoljnom pritisku p^\ominus , polako zagreva $\text{CaCO}_3(\text{s})$; na svakoj novoj temperaturi, ako je zagrevanje dovoljno sporo, uspostaviće se stanje ravnoteže reakcije: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, sa parcijalnim pritiskom ugljen-doksida: $p_{\text{CO}_2} = K^\ominus p^\ominus$. Posmatrana reakcija je endotermna i K^\ominus sa temperaturom raste, što znači da će i ravnotežni pritisak CO_2 u sistemu rasti. Na 700°C , p_{CO_2} će biti svega $3 \cdot 10^{-2} p^\ominus$, na 800°C on je već $0,22 p^\ominus$, dok na 882°C , ravnotežni pritisak CO_2 postiže vrednost spoljnog pritiska, p^\ominus . Temperatura 882°C zove se temperatura razlaganja za CaCO_3 na pritisak p^\ominus ; na ovoj temperaturi će se pri daljem dovođenju toplote nastaviti razlaganje kalcijum-karbonata, koje prati povećanje zapremine sistema usled razvijanja gasovitog CO_2 . Niti će se temperatura, niti pritisak CO_2 moći da promeni, sve dok iz sistema potpuno ne nestane CaCO_3 . Kada se ovo dogodi, u sistemu će ostati samo CaO i CO_2 i temperatura će moći dalje da raste, ali se tada više ne može govoriti o posmatranoj ravnoteži, jer sistem više nije kompletan.

Na analogan način dešavaju se i reakcije razlaganja raznih oksida ili sulfida metala. Tako na primer na p^\ominus , pri razlaganju jedinjenja prema datim jednačinama, temperature razlaganja iznose:



Heterogena ravnoteža u neidealnom sistemu. U slučaju da su uslovi pri kojima se posmatra heterogena ravnoteža takvi da se gasovi koji učestvuju u hemijskom procesu ne ponašaju idealno, izraz za standardnu konstantu ravnoteže reakcije ima potpuno isti oblik, samo u njemu umesto parcijalnih pritiskaa gasova učestvuju njihovi fugaciteti, čime je uzeto u obzir odstupanje od idealnog ponašanja.

IZRAČUNAVANJE STANDARDNE KONSTANTE RAVNOTEŽE ZA NEKE REAKCIJE

Neposredna zavisnost standardne konstante ravnoteže od standardne promene Gibbsove energije:

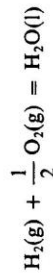
$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus \quad (16.58)$$

govori da i K^\ominus , kao i ΔG^\ominus , koja je funkcija stanja sistema, ne zavisi od puta kojim se proces odigrao. Jedna hemijska reakcija, od svog početnog do krajnjeg stanja može da se odigra jednim putem, ali put od istog početnog do istog krajnjeg stanja može da se promeni, na primer u prisustvu katalizatora, a da pri tome vrednost K^\ominus mora ostati ista. Kako se iz jednačine (16.3) može zaključiti konstanta ravnoteže predstavlja odnos dveju konstanti brzina za reaktivaciju učesnika reakcije u dva suprotna smeru: kada je u sistemu prisutan katalizator, obe konstante brzina menjaju se jednak broj puta, a da pri tome njihov količnik ostane konstantan. Na taj način u prisustvu katalizatora menja se jedino brzina postizanja ravnotežnog stanja, ali se neće promeniti ni jedina od termodinamičkih funkcija stanja sistema.

Vrednost standardne konstante ravnoteže K^\ominus , odnosi se na specifičnu reakciju, koja mora biti jasno definisana jednačinom. Tako na primer, jednačina po kojoj se iz vodonika i kiseonika stvara voda na nekoj temperaturi T , može da glasi:



sa odgovarajućom promenom standardne Gibbsove energije reakcije ΔG_1^\ominus i konstantom ravnoteže K_1^\ominus , koje su u relaciji (16.58). No isti hemijski proces može se izraziti i jednačinom:



ali će u ovom slučaju standardna promena Gibbsove energije, ΔG_2^\ominus , biti upola manja:

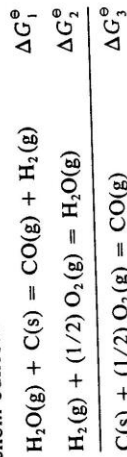
$$\Delta G_2^\ominus = \frac{1}{2} \Delta G_1^\ominus \quad (16.59)$$

Standardna konstanta ravnoteže za drugi slučaj, K_2^\ominus , sa konstantom ravnoteže u prvom slučaju biće u odnosu:

$$K_2^\ominus = (K_1^\ominus)^{1/2} \quad (16.60)$$

Ukoliko bi posmatrali dve hemijske reakcije i treću, koja predstavlja njihov zbir, kako će biti pokazano na jednom primeru, standardne promene

Gibsove energije i standardne konstante ravnoteže biće za posmatrane reakcije u određenom odnosu:



Pošto je na posmatranoj temperaturi T :

$$\Delta G_3^\ominus = \Delta G_1^\ominus + \Delta G_2^\ominus \quad (16.61)$$

što, kada se uzme u obzir jednačina (16.58) znači:

$$-RT \ln K_3^\ominus = -RT \ln K_1^\ominus - RT \ln K_2^\ominus,$$

sledi da su i konstante ravnoteže u odnosu:

$$K_3^\ominus = K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus \quad (16.62)$$

Relacije (16.61) i (16.62) mogu se korisno upotrebiti u dve značajne praktične situacije.

Prvo, ukoliko je Gibsova energija (odnosno konstanta ravnoteže) za neku reakciju nepoznata, ili je iz određenih razloga eksperimentalno nedostupna, ako se posmatrana reakcija može iskazati kao zbirna reakcija većeg broja drugih reakcija, promena Gibsove energije odnosno konstanta ravnoteže se shodno relacijama (16.61) i (16.62) nalazi kao zbir pojedinih promena Gibsove energije, odnosno proizvod njihovih konstanti ravnoteže.

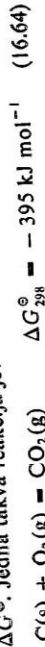
Drugo, poznato je da se u prirodnim uslovima neke reakcije odigravaju spontano samo ako se jednovremeno odigra i neki drugi proces, koji sa praktičnog stanovišta može da bude bez ikakvog značaja. Zahvaljujući ovakvim kuplovanim reakcijama moguće je da se spontano odigravaju mnogi značajni procesi koji pri tome troše deo Gibsove energije kuplovanе reakcije. Drugim rečima, ako glavni proces ima pozitivnu vrednost Gibsove energije (pa zbog toga nije spontan), a kuplovana reakcija negativnu vrednost i to brojčano veću od prethodne, zbirna reakcija će teći spontano, pošto je zbir njihovih promena Gibsove energije negativan.

Kao primer neka posluži reakcija:

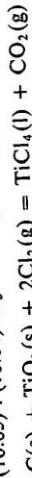


koja bi bila veoma poželjna, jer bi se njome mogao neposredno proizvoditi titan-hlorid iz rude titan-dioksida. Međutim, za ovu reakciju je $\Delta G_{298}^\ominus = -162 \text{ kJ mol}^{-1}$ i vrednost K^\ominus veoma mala, što znači da bi se u ravnotežnoj smeši postizali veoma mali prinosi proizvoda.

Ova reakcija međutim, može da se kombinuje sa nekom drugom reakcijom, kojom će se trošiti proizvod O_2 iz prve reakcije, a ima veoma negativnu promenu ΔG^\ominus . Jedna takva reakcija je:



Zbir reakcija (16.63) i (16.64) daje reakciju:



za koju je $\Delta G^\ominus = 162 - 395 = -233 \text{ kJ mol}^{-1}$. Standardna konstanta ravnoteže za zbirnu reakciju ima sada povoljnu vrednost sa aspekta dobijanja željenog proizvoda TiCl_4 . Sada postaje jasno zašto se ovaj, kao i neki drugi metalni oksidi ne mogu prevesti direktno u hloride, ali hlorovanje ide vrlo efikasno u prisustvu ugljenika.

Ima mnogo reakcija u metabolizmu živih organizama za koje je promena Gibsove energije pozitivna, ali se one događaju veoma efikasno, jer su kombinovane sa odgovarajućim reakcijama u zbirne procese sa zadovoljavajuće negativnim vrednostima promene Gibsove energije.