OSNOVE FIZIKALNE KEMIJE

Kemijska termodinamika

30. travnja 2026.

PROMJENA GIBBSOVE ENERGIJE SA SASTAVOM REAKCIJSKE SMJESE

Podsjetnik:

$$G = f(p, T, n_1, n_2, n_3, \ldots n_k)$$

$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} \mathrm{d}T + \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}} \mathrm{d}n_i$$

Ovisnost Gibbsove energije o dosegu reakcije:

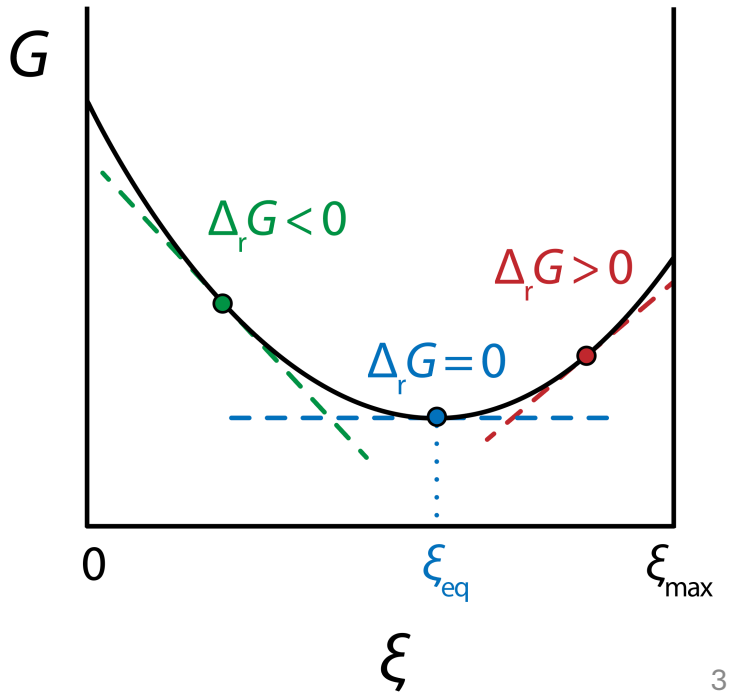
$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T + \sum_{i=1}^{k} \mu_i \mathrm{d}n_i$$

pri konstantnom tlaku i temperaturi

$$\mathrm{d}G_{p,T} = \sum_{i=1}^{k} \mu_i \mathrm{d}n_i$$

derivacija po dosegu reakcije

$$\frac{\mathrm{d}G_{p,T}}{\mathrm{d}\xi} = \Delta_\mathrm{r}G = \sum_{i=1}^{k} \nu_i \mu_i$$



Gibbsova energija i kemijske reakcije:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^{k} \nu_i \mu_i = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B \qquad \mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

$$\Delta_r G = \underbrace{\left(c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ\right)}_{\Delta_r G^\circ} + RT\left(c \ln a_C + d \ln a_D - a \ln a_A - b \ln a_B\right)$$

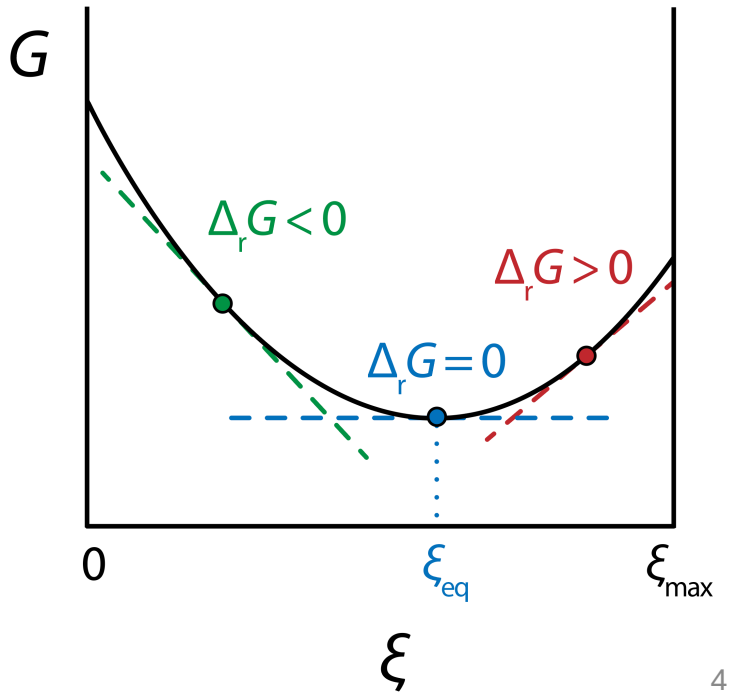
$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

Općenito:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$$



Ravnotežno stanje:

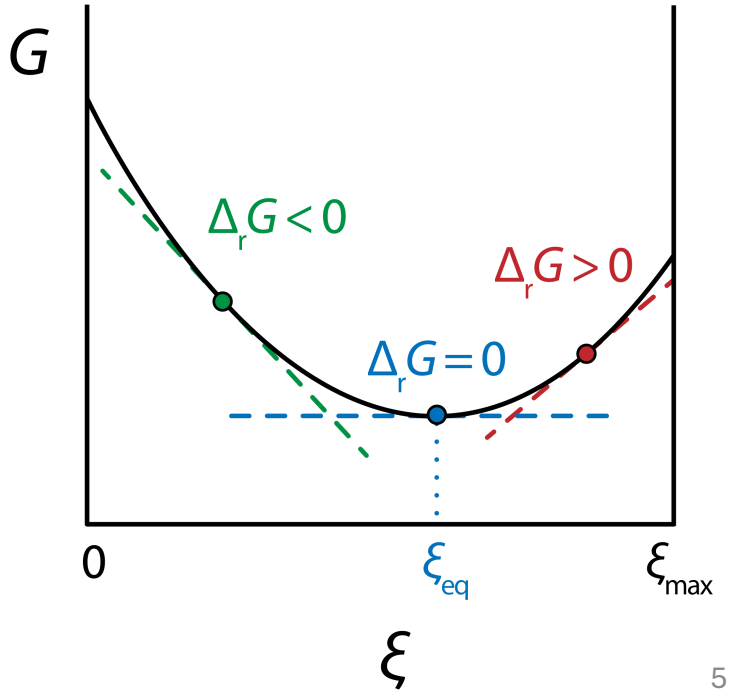
Nema promjene Gibbsove energije s dosegom $\longrightarrow \Delta_r G = 0$

$$\Delta_r G = 0$$

$$0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln \prod_i a_{i,\mathrm{eq}}^{\nu_i} \qquad \left(a_{i,\mathrm{eq}} = \text{ravnotežni aktivitet vrste } i \text{ u smjesi}\right)$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln \prod_i a_{i,\mathrm{eq}}^{\nu_i} \qquad \Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ \qquad K^\circ = \prod_i a_{i,\mathrm{eq}}^{\nu_i}$$

Standardna (termodinamička) konstanta ravnoteže (*K*°)



KONSTANTE RAVNOTEŽE

STANDARDNA (TERMODINAMIČKA) – ovisi samo o temperaturi!

$$K^\circ = \prod_i a_{i,\mathrm{eq}}^{\nu_i} \qquad \Delta_\mathrm{r} G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

EMPIRIJSKE – ovise o temperaturi i sastavu!

TLAČNA

$$K_p = \prod_i p_{i,\mathrm{eq}}^{\nu_i}$$

$2\ NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$

$$K_p = \frac{p(\mathrm{N_2O_4})}{p^2(\mathrm{NO_2})}$$

KONCENTRACIJSKA

$$K_c = \prod_i c_{i,\mathrm{eq}}^{\nu_i} = \prod_i [i]^{\nu_i}$$

$CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H^+(aq)$

$$K_c = \frac{\left[\mathrm{CH_3COO^-}\right]\left[\mathrm{H^+}\right]}{\left[\mathrm{CH_3COOH}\right]}$$

PRIMJERI*

1. Disocijacija vode

$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$

$$K^\circ = \frac{a(H^+)a(OH^-)}{a(H_2O)} = \frac{\frac{[H^+]}{c^\circ}\frac{[OH^-]}{c^\circ}}{x(H_2O)} = \frac{[H^+][OH^-]}{(c^\circ)^2} = K_w^\circ$$

$$K_w = [H^+][OH^-] \qquad K_w(298{,}15\ \mathrm{K}) \approx 10^{-14}\ \mathrm{mol}^2\ \mathrm{dm}^{-6}$$

Definicija pH: $\mathrm{pH} = -\log a(H^+)$

2. Otapanje kisika u vodi

$O_2(g) \rightleftharpoons O_2(aq)$

$$K^\circ = \frac{a(O_2(aq))}{a(O_2(g))} = \frac{\frac{[O_2]}{c^\circ}}{\frac{p(O_2)}{p^\circ}} = \frac{[O_2]p^\circ}{p(O_2)c^\circ}$$

$$K = \frac{[O_2]}{p(O_2)}$$

3. Otapanje srebrova klorida u vodi

$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$

$$K^\circ = \frac{a(Ag^+)a(Cl^-)}{a(AgCl)} = \frac{\frac{[Ag^+]}{c^\circ}\frac{[Cl^-]}{c^\circ}}{x(AgCl)} = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{(c^\circ)^2}$$

$$K_s = [Ag^+][Cl^-]$$

U raspisu aktiviteta pretpostavljeno je da se radi o idealnim sustavima, odnosno da je koeficijent aktiviteta (γ) približno jednak 1! **Kasnije: kako procijeniti koeficijente aktiviteta za ione u otopinama.**

Primjer

Izračunajte koncentraciju zasićenih otopina (topljivost) sljedećih soli:

AgCl $K_s(AgCl) = 1{,}8\times10^{-10}\ mol^2\ dm^{-6}$

$PbBr_2$ $K_s(PbBr_2) = 6{,}6\times10^{-6}\ mol^3\ dm^{-9}$

NaCl $K_s(NaCl) = 37{,}7\ mol^2\ dm^{-6}$

$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$

$K_s(AgCl) = [Ag^+][Cl^-] = s^2_{(AgCl)} \Rightarrow$ $s(AgCl) = \sqrt{K_s} = 1{,}34\cdot10^{-5}\ mol\ dm^{-3}$

$PbBr_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2Br^-(aq)$

$K_s(PbBr_2) = [Pb^{2+}][Br^-]^2 = s(PbBr_2)\cdot(2s(PbBr_2))^2 = 4s^3_{(PbBr_2)} \Rightarrow$ $s(PbBr_2) = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 0{,}012\ mol\ dm^{-3}$

$NaCl(s) \rightleftharpoons Na^+(aq) + Cl^-(aq)$

$K_s(NaCl) = [Na^+][Cl^-] = s^2_{(NaCl)} \Rightarrow$ $s(NaCl) = \sqrt{K_s} = 6{,}14\ mol\ dm^{-3}$

Primjer

Koncentracijska konstanta ravnoteže za reakciju 2 A + B ⇌ 3 M iznosi 0,028. Izračunajte ravnotežnu množinsku koncentraciju B ako je [A] = 0,2 mmol dm^{-3} i [M] = 35 μmol dm^{-3}.

$2A + B \rightleftarrows 3M$ $\quad K_c = \frac{[M]^3}{[A]^2[B]} = 0{,}028$

$[A] = 0{,}2\ \text{mmol dm}^{-3} = 2 \cdot 10^{-4}\ \text{mol dm}^{-3}$

$[M] = 35\ \mu\text{mol dm}^{-3} = 3{,}5 \cdot 10^{-5}\ \text{mol dm}^{-3}$

$[B] = ? \Rightarrow [B] = \frac{[M]^3}{[A]^2 K_c} = 3{,}83 \cdot 10^{-5}\ \text{mol dm}^{-3} = 38{,}3\ \mu\text{mol dm}^{-3}$

Primjer

Konstanta ravnoteže reakcije ugljikova(IV) oksida s vodikom pri čemu nastaju ugljikov(II) oksid i voda (svi reaktanti i produkti u plinovitom stanju) pri 1000 °C iznosi $K_p = 0{,}52$. Izračunajte parcijalni tlak ugljikova(II) oksida i ukupni tlak u reakcijskoj smjesi ako ravnotežni parcijalni tlakovi ugljikova(IV) oksida, vodika i vode redom 1,2 bar, 0,8 bar i 0,56 bar.

$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$ $\quad K_p(1000°C) = 0{,}52$

$p(CO_2) = 1{,}2$ bar
$p(H_2) = 0{,}8$ bar
$p(H_2O) = 0{,}56$ bar

$p(CO)$, $p_{uk} = ?$

$$K_p = \frac{p(CO)\,p(H_2O)}{p(CO_2)\,p(H_2)} \Rightarrow p(CO) = \frac{K_p\,p(CO_2)\,p(H_2)}{p(H_2O)} = 0{,}89 \text{ bar}$$

$$p_{uk} = \sum_i p_i = p(CO_2) + p(H_2) + p(CO) + p(H_2O)$$

$$p_{uk} = 3{,}45 \text{ bar}$$

Le Chatelierov princip

$$2\,NO_2(g) \rightleftarrows N_2O_4(g)$$

Dodatak reaktanta/produkta?

Dodatak katalizatora?

Promjena tlaka?

Temperatura?
Konstanta ravnoteže se mijenja s temperaturom!

vruća kupelj ledena kupelj

Primjer

Objasnite kako će povećanje tlaka utjecati na ravnotežni sastav za svaku od navedenih kemijskih reakcija:

a) $2\ H_2S(g) \rightleftarrows 2\ H_2(g) + S_2(g)$

b) $FeO(s) + CO(g) \rightleftarrows Fe(s) + CO_2(g)$

c) $3\ H_2(g) + N_2(g) \rightleftarrows 2\ NH_3(g)$

d) $2\ H_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2\ H_2O(g)$

e) $2\ H_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2\ H_2O(l)$

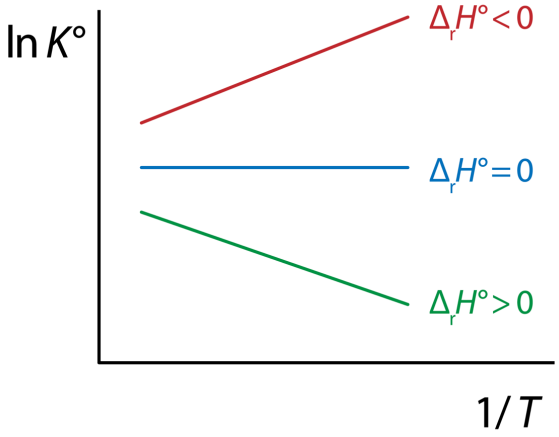
TEMPERATURNA OVISNOST STANDARDNE KONSTANTE RAVNOTEŽE

van’t Hoffova jednadžba

određivanje standardne reakcijske entalpije i entropije

$$\left.\begin{aligned}\Delta_r G^\circ(T) &= -RT\ln K^\circ(T)\\ \Delta_r G^\circ(T) &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ\end{aligned}\right\} \rightarrow \underbrace{\ln K^\circ(T)}_{y} = \underbrace{-\frac{\Delta_r H^\circ}{R}}_{a}\underbrace{\frac{1}{T}}_{x} + \underbrace{\frac{\Delta_r S^\circ}{R}}_{b}$$

van't Hoff



Na temelju temperaturne ovisnosti standardne konstante ravnoteže o temperaturi moguće je odrediti standardnu reakcijsku entalpiju i entropiju!

Navedeni izrazi i prikaz valjani su u slučaju kada reakcijska entalpija ne ovisi o T u proučavanom temperaturnom rasponu!

Jednadžba pravca kroz 2 točke:

$$\ln\left(\frac{K^\circ(T_2)}{K^\circ(T_1)}\right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\Delta_r H^\circ = -\frac{R\ln\left(\frac{K^\circ(T_2)}{K^\circ(T_1)}\right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

Na temelju vrijednosti koje fizikalne veličine je moguće zaključiti kako se mijenja topljivost plinova i soli u vodi s temperaturom?

Primjer

Standardna reakcijska entalpija za $3\ H_2(g) + N_2(g) \rightleftarrows 2\ NH_3(g)$ iznosi $-92{,}2\ kJ\ mol^{-1}$, a standardna reakcijska Gibbsova energija $-32{,}9\ kJ\ mol^{-1}$ pri 298 K.

a) Odredite standardnu reakcijsku Gibbsovu energiju pri 500 K i 1000 K.

b) Na koji način zagrijavanje utječe na reakciju stvaranja amonijaka?

$\Delta_r H^\ominus = -92{,}2\ kJ\ mol^{-1}$

$\Delta_r G^\ominus(298\,K) = -32{,}9\ kJ\ mol^{-1}$

$\Delta_r G^\ominus(500\,K) = ?$

$\Delta_r G^\ominus(1000\,K) = ?$

$\Delta_r G^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus$

pri 298 K: $\Delta_r G^\ominus(298\,K) = \Delta_r H^\ominus - 298\,K \cdot \Delta_r S^\ominus$

$\Delta_r S^\ominus = \frac{\Delta_r H^\ominus - \Delta_r G^\ominus(298\,K)}{298\,K} = -198{,}9\ J\,K^{-1}\,mol^{-1}$

pri 500 K: $\Delta_r G^\ominus(500\,K) = \Delta_r H^\ominus - 500\,K \cdot \Delta_r S^\ominus = -92200\ J\ mol^{-1} - 500\,K \cdot (-198{,}9\ J\,K^{-1}\,mol^{-1}) = +7{,}25\ kJ\ mol^{-1}$

pri 1000 K: $\Delta_r G^\ominus(1000\,K) = \Delta_r H^\ominus - 1000\,K \cdot \Delta_r S^\ominus = -92200\ J\ mol^{-1} - 1000\,K \cdot (-198{,}9\ J\,K^{-1}\,mol^{-1}) = +106{,}7\ kJ\ mol^{-1}$

Primjer

Dušikov(III) oksid disocira prema jednadžbi $N_2O_3(g) \rightleftarrows NO_2(g) + NO(g)$. Ako je početna množina N_2O_3 1 mol i ravnotežni doseg reakcije 0,3 mol pri 25 °C i tlaku od 1 bar, izračunajte $\Delta_r G°$ za navedenu reakciju pri toj temperaturi

$n(N_2O_3) = 1\ mol$

$\Delta\xi_{eq} = 0{,}3\ mol$

$\vartheta = 25\ °C \Rightarrow T = 298{,}15\ K$

$p = 1\ bar = 100\,000\ Pa$

$\Delta_r G°(298{,}15\ K) = ?$

$N_2O_3(g) \rightleftarrows NO_2(g) + NO(g)$

$\xi = \frac{\Delta n(N_2O_3)}{-1}$ ($\Delta n(N_2O_3) = n_0(N_2O_3) - n_{eq}(N_2O_3)$)

$\xi_{eq} = -(n_0(N_2O_3) - n_{eq}(N_2O_3)) = 0{,}3\ mol$ ($n_0 = 1\ mol$, $n_{eq} = ?$)

$n_{eq}(N_2O_3) = 0{,}7\ mol$

$\xi = \frac{\Delta n(NO_2)}{1}$ $\quad \xi_{eq} = n_{eq}(NO_2) = 0{,}3\ mol$

$\xi = \frac{\Delta n(NO)}{1}$ $\quad \xi_{eq} = n_{eq}(NO) = 0{,}3\ mol$

$p_{eq}(N_2O_3) = x_{N_2O_3} \cdot p_{uk}$ ($p_{uk} = 1\ bar$)

$= 0{,}538\ bar$

$x_{N_2O_3} = \frac{n_{eq}(N_2O_3)}{n_{uk}} = \frac{n_{eq}(N_2O_3)}{n_{eq}(N_2O_3) + n_{eq}(NO_2) + n_{eq}(NO)} = 0{,}538$

$p_{eq}(NO_2) = x_{NO_2}\, p_{uk}$

$= 0{,}231\ bar$

$x_{NO_2} = \frac{n_{eq}(NO_2)}{n_{uk}} = 0{,}231$

$p_{eq}(NO) = p_{eq}(NO_2) = 0{,}231\ bar$

(jer $n_{eq}(NO) = n_{eq}(NO_2)$)

$\Delta_r G°(T) = -RT \ln K°$; $K° = \frac{a_{eq}(NO_2)\, a_{eq}(NO)}{a_{eq}(N_2O_3)} \approx \frac{\frac{p_{eq}(NO_2)}{p°} \cdot \frac{p_{eq}(NO)}{p°}}{\frac{p_{eq}(N_2O_3)}{p°}} = \frac{p_{eq}(NO_2)\, p_{eq}(NO)}{p_{eq}(N_2O_3)\, p°} = 0{,}0992$

(koef. aktivnosti ≈ 1)

$= -8{,}314\ J\,K^{-1}\,mol^{-1} \cdot 298{,}15\ K \cdot \ln(0{,}0992)$

$\Delta_r G°(298{,}15\ K) = 5{,}727\ kJ\,mol^{-1}$

Primjer

Pri sobnoj temperaturi $NO_2(g)$ je u ravnoteži s $N_2O_4(g)$. Množina monomera i dimera prisutnih u ravnoteži mogu se odrediti na temelju parcijalnih tlakova plinova. Na temelju parcijalnih tlakova navedenih plinova pri dvije temperature izračunajte $K°$, $\Delta_r G°$, $\Delta_r S°$ i $\Delta_r H°$ reakcije dimerizacije pri 298 K.

T / K	$p(NO_2)$ / mmHg	$p(N_2O_4)$ / mmHg
298	46	23
305	68	30

$2\,NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$

$$K^\ominus = \frac{a_{N_2O_4}}{a^2_{NO_2}} \approx \frac{\frac{p(N_2O_4)}{p^\ominus}}{\frac{p^2(NO_2)}{p^{\ominus 2}}} = \frac{p(N_2O_4)\cdot p^\ominus}{p^2(NO_2)}$$

1 mmHg = 133,32 Pa

$$K^\ominus(298\,K) = \frac{(23\cdot 133{,}32\,Pa)\cdot 10^5\,Pa}{(46\cdot 133{,}32\,Pa)^2} = 8{,}15 \Rightarrow \text{označa } K^\ominus(T_1);\ T_1 = 298\,K$$

$$K^\ominus(305\,K) = \frac{(30\cdot 133{,}32\,Pa)\cdot 10^5\,Pa}{(68\cdot 133{,}32\,Pa)^2} = 4{,}86 \Rightarrow \text{označa } K^\ominus(T_2);\ T_2 = 305\,K$$

$$\Delta_r H^\ominus = \frac{-R\ln\frac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)}}{\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}} = \frac{-8{,}314\,J\,K^{-1}\,mol^{-1}\cdot\ln\frac{4{,}86}{8{,}15}}{\frac{1}{305\,K}-\frac{1}{298\,K}} = -55{,}8\,kJ\,mol^{-1}$$

$$\Delta_r G^\ominus(T_1) = -RT_1\ln K^\ominus(T_1) = -8{,}314\,J\,K^{-1}\,mol^{-1}\cdot 298\,K\cdot\ln 8{,}15 = -5{,}19\,kJ\,mol^{-1}$$

$$\Delta_r S^\ominus = \frac{\Delta_r H^\ominus - \Delta_r G^\ominus(T_1)}{T_1} = \frac{-55{,}8\,kJ\,mol^{-1} + 5{,}19\,kJ\,mol^{-1}}{298\,K} = -0{,}170\,kJ\,K^{-1}\,mol^{-1} = -170\,J\,K^{-1}\,mol^{-1}$$

Pitanja za ponavljanje

1. Ovisnost Gibbsove energije o dosegu reakcije.
2. Veza standardne reakcijske Gibbsove energije i standardne konstante ravnoteže.
3. Što su empirijske konstante ravnoteže, a što standardna (termodinamička) konstanta ravnoteže?
4. O čemu ovisi standardna konstanta ravnoteže?
5. Utjecaj temperature na topljivost plinova.
6. Utjecaj temperature na topljivost soli.