Kemijska termodinamika
3. dio

Seminar

31.3.2025.

1. Izračunajte promjenu Gibbsove energije pri 298 K kada se 1 mol vodika:

a) komprimira izotermno s tlaka od 1 atm na tlak od 100 atm,

b) pusti da ekspandira izotermno s volumena V_1 = 0,5 dm^3 na V_2 = 1 dm^3 . Pretpostavite da se vodik ponaša kao idealan plin.

$dG = Vdp - SdT$

T = konst. $\rightarrow dG = Vdp$

Za izotermnu ekspanziju/kompresiju idealnog plina

$$\Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

a) $\Delta G = nRT \ln(p_2/p_1) = 11\,410$ J = 11,41 kJ

b) $\Delta G = nRT \ln(V_1/V_2) =$ - 1,717 kJ

2. Izračunajte promjenu Gibbsove energije 20 g tekućeg metanola, ako mu pri temperaturi od 15 °C tlak poraste s 1 na 20 bara. Gustoća metanola pri toj temperaturi iznosi 0,79 g/mL.

Idealne kondenzirane faze pri konst. T

$$\Delta G = V\ \Delta p$$

$$\Delta G = \frac{m(\mathrm{CH_3OH})}{\rho(\mathrm{CH_3OH})}(p_2 - p_1) = \frac{20\ \mathrm{g}}{7{,}9 \cdot 10^5\ \mathrm{g\,m^{-3}}} \cdot 1{,}9 \cdot 10^6\ \mathrm{Pa} = 48{,}1\ \mathrm{J}$$

3. Izračunajte standardnu Gibbsovu energiju stvaranja vode u plinovitom i tekućem stanju pri temperaturi od 298 K. Pri tome koristite sljedeće podatke:

Tablica 1. Standardne entalpije stvaranja i standardne entropije nekih kemijskih vrsta pri 298 K

	$\Delta_f H^\ominus$ / kJ mol^{-1}	$S_m^\ominus$ / J K^{-1} mol^{-1}
$H_2O(g)$	−241,818	188,825
$H_2O(l)$	−285,830	69,910
$H_2(g)$	0	130,684
$O_2(g)$	0	208,138

$$\Delta_f G^\ominus = \Delta_f H^\ominus - T \cdot \Delta_f S^\ominus$$

$$\Delta_f S^\ominus = \sum_i \nu_i \cdot S_m^\ominus$$

Stvaranje vode u plinovitom stanju

$$\mathrm{H_2(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{H_2O(g)}$$

$$\Delta_\mathrm{f} G^\mathrm{o}\left(\mathrm{H_2O(g)}\right) = \Delta_\mathrm{f} H^\mathrm{o}\left(\mathrm{H_2O(g)}\right) - T \cdot \Delta_\mathrm{f} S^\mathrm{o}\left(\mathrm{H_2O(g)}\right)$$

$$\Delta_\mathrm{f} S^\mathrm{o}\left(\mathrm{H_2O(g)}\right) = S^\mathrm{o}_\mathrm{m}\left(\mathrm{H_2O(g)}\right) - S^\mathrm{o}_\mathrm{m}\left(\mathrm{H_2(g)}\right) - \frac{1}{2} S^\mathrm{o}_\mathrm{m}\left(\mathrm{O_2(g)}\right) = -45{,}93\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$$

$$\Delta_\mathrm{f} G^\mathrm{o}\left(\mathrm{H_2O(g)}\right) = -228{,}1\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

Stvaranje vode u tekućem stanju

$$\mathrm{H_2(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{H_2O(l)}$$

$$\Delta_\mathrm{f} G^\mathrm{o}\left(\mathrm{H_2O(l)}\right) = \Delta_\mathrm{f} H^\mathrm{o}\left(\mathrm{H_2O(l)}\right) - T \cdot \Delta_\mathrm{f} S^\mathrm{o}\left(\mathrm{H_2O(l)}\right)$$

$$\Delta_\mathrm{f} G^\mathrm{o}\left(\mathrm{H_2O(l)}\right) = -236{,}7\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

4. Standardna entalpija za reakciju

$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightarrow 2\ NH_3(g)$

iznosi -92,2 kJ mol^{-1}, a standardna reakcijska Gibbsova energija -32,9 kJ mol^{-1} pri 298 K. Izračunajte standardnu reakcijsku Gibbsovu energiju pri 500 i 1000 K, uz pretpostavku da je standardna reakcijska entalpija konstantna u zadanom temperaturnom intervalu.

$$\Delta_r G^o(T_1) = \Delta_r H^o - T_1 \cdot \Delta_r S^o$$

$$\Delta_r G^o(T_2) = \Delta_r H^o - T_2 \cdot \Delta_r S^o$$

$$\Delta_r S^o = \frac{\Delta_r H^o - \Delta_r G^o(T_1)}{T_1}$$

$$\Delta_r G^o(T_2) = \Delta_r H^o - \frac{T_2\left(\Delta_r H^o - \Delta_r G^o(T_1)\right)}{T_1}$$

$\Delta_r G^o(500\ \text{K}) = 7{,}3\ \text{kJ mol}^{-1}$

$\Delta_r G^o(1000\ \text{K}) = 106{,}8\ \text{kJ mol}^{-1}$

5. Za reakciju $Zn(g) + H_2O(g) \rightarrow ZnO(s) + H_2(g)$ standardna reakcijska entalpija iznosi 224 kJ mol^{-1}, a standardna reakcijska Gibbsova energija iznosi 33 kJ mol^{-1} pri 1280 K. Pretpostavite da je $\Delta_r H^o$ neovisna o temperaturi te odredite temperaturu na kojoj pri standardnim uvjetima reakcija postaje spontana.

$\Delta_r G^{\ominus} < 0$ za spontan proces

$\rightarrow$ temp. pri kojoj reakcija prelazi iz nespontane u spontanu (T_x) je temp. pri kojoj je $\Delta_r G^{\ominus} = 0$

$$\Delta_r H^o = T_x \cdot \Delta_r S^o \rightarrow T_x = \frac{\Delta_r H^o}{\Delta_r S^o} = \frac{\Delta_r H^o}{\frac{(\Delta_r H^o - \Delta_r G^o(1280\,\mathrm{K})}{1280\,\mathrm{K}}} = 1501\,\mathrm{K}$$

6. Standardna reakcijska Gibbsova energija hidrolize ATPa:

$$\mathrm{ATP(aq)} \rightarrow \mathrm{ADP(aq)} + \mathrm{P_i(aq)}$$

iznosi – 31 kJ mol^{-1} pri 37 °C. U tipičnim bakterijskim stanicama koncentracije ATP, ADP i fosfata iznose redom: 8 mmol dm^{-3}, 1 mmol dm^{-3} i 8 mmol dm^{-3}. Koliko iznosi reakcijska Gibbsova energija pri navedenim uvjetima?

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

$$\Delta_r G = \Delta_r G^{o} + RT \ln \frac{a(\mathrm{ADP}) \cdot a(\mathrm{P_i})}{a(\mathrm{ATP})}$$

Pri niskim koncentracijama – približno idealne otopine

$$\Delta_r G = \Delta_r G^{o} + RT \ln \frac{\frac{c(\mathrm{ADP})}{c^{o}} \cdot \frac{c(\mathrm{P_i})}{c^{o}}}{\frac{c(\mathrm{ATP})}{c^{o}}}; \; c^{o} = 1\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

$$\Delta_r G = -48{,}8\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$