

Kemijska termodinamika:
Kemijski potencijal, konstante ravnoteže

Seminar
14.4.2025.

1. Izračunajte promjenu kemijskog potencijala molekula vode u smjesi, ako se njihov množinski udio s 0,8 smanjio na 0,7 pri standardnom tlaku i temperaturi od 298 K. Pretpostavite da se smjesa ponaša idealno.

Kemijski potencijal sastojka
u idealnoj smjesi
tekućina/krutina pri
standardnom tlaku

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln x_B$$

Poništi se u
razlici
potencijala

$$\begin{aligned}\Delta\mu &= \mu_2 - \mu_1 = RT \ln(x_2(\text{H}_2\text{O})) - RT \ln(x_1(\text{H}_2\text{O})) \\ &= RT \ln \frac{x_2(\text{H}_2\text{O})}{x_1(\text{H}_2\text{O})}\end{aligned}$$

2. Izračunajte promjenu kemijskog potencijala molekula vode u čistoj vodi ako se tlak od početne vrijednosti od dva bara povećao na tri bara. Temperatura je 20 °C, a gustoća vode na toj temperaturi je 0,9982 g/cm³. Pretpostavite idealno ponašanje, tj. nestlačivost tekuće vode.

Kemijski potencijal sastojka
u idealnoj smjesi
tekućina/krutina pri tlaku
različitom od standardnog

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln x_B + V_m(p - p^\ominus)$$

Kemijski potencijal čiste
tekućina/krutine ($x_B = 1$) pri
tlaku različitom od
standardnog

$$\mu_B^* = \mu_B^\ominus + V_m(p - p^\ominus)$$

$$\Delta\mu = \mu_2^* - \mu_1^* = V_m \left(p_2 - p^\ominus \right) - V_m \left(p_1 - p^\ominus \right)$$

$$= V_m \left(p_2 - p_1 \right) = \frac{M}{\rho} \left(p_2 - p_1 \right)$$

$$= \frac{18,016 \text{ g mol}^{-1}}{9,982 \cdot 10^5 \text{ g m}^{-3}} \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1,8 \text{ J mol}^{-1}$$

3. Koeficijent aktiviteta natrijevih iona u nekoj otopini pri 20 °C iznosi 0,8. Izračunajte promjenu kemijskog potencijala natrijevih iona u zamišljenom procesu pri standardnom tlaku u kojem natrijevi ioni iz idealnog stanja prelaze u realno.

Otopljena tvar u idealnoj otopini pri standardnom tlaku

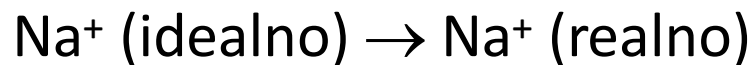
$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{c_B}{c^\ominus}$$

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

Otopljena tvar u realnoj otopini pri standardnom tlaku

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{c_B \cdot \gamma_B}{c^\ominus}$$

$$\gamma(\text{Na}^+) = 0,8$$



$$\Delta\mu = \mu(\text{realno}) - \mu(\text{idealno}) = RT \ln a - RT \ln \left(\frac{c}{c^\ominus} \right)$$

$$= RT \ln \left(\frac{c}{c^\ominus} \cdot \gamma \right) - RT \ln \left(\frac{c}{c^\ominus} \right) = RT \ln \gamma$$

$$= -543,8 \text{ J mol}^{-1}$$

4. Izračunajte kemijski potencijal nekog plina XY pri 298 K ako njegov množinski udio u plinskoj smjesi iznosi 15,5 %, koeficijent fugaciteta 0,92, a ukupni tlak plinske smjese 13 bara. Standardni kemijski potencijal plina pri istoj temperaturi iznosi $3,2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Kemijski potencijal sastojka u plinskoj smjesi

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{f_B}{p^\ominus} \quad \leftarrow \text{Aktivitet kod plinova}$$

Kemijski potencijal sastojka u idealnoj plinskoj smjesi

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} \quad p^\ominus = 1 \text{ bar}$$

Kemijski potencijal sastojka u realnoj plinskoj smjesi

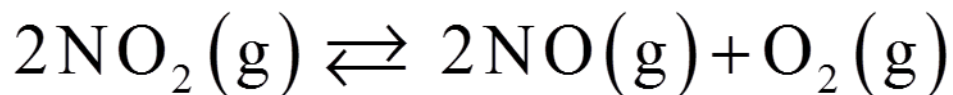
$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{\phi_B p_B}{p^\ominus}$$

$$\mu(\text{xy}) = \mu^{\ominus}(\text{xy}) + RT \ln \frac{\varphi(\text{xy}) \cdot p(\text{xy})}{p^{\ominus}}$$

$$= \mu^{\ominus}(\text{xy}) + RT \ln \frac{\varphi(\text{xy}) \cdot x(\text{xy}) \cdot p_{\text{uk}}}{p^{\ominus}}$$

$$= 4729 \text{ J mol}^{-1} = 4,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

5. Izračunajte koncentracijsku konstantu ravnoteže navedene reakcije pri 1000 K, ako tlačna konstanta ravnoteže pri toj temperaturi iznosi $1,6 \cdot 10^7$ Pa. Pretpostavite idealno ponašanje plinova.



$$K_p = \frac{p^2(\text{NO}) \cdot p(\text{O}_2)}{p^2(\text{NO}_2)}; \quad pV = nRT; \quad p = cRT$$

$$K_c = \frac{c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)}{c^2(\text{NO}_2)}$$

$$K_p = \frac{c^2(\text{NO}) \cdot R^2 \cdot T^2 \cdot c(\text{O}_2) \cdot R \cdot T}{c^2(\text{NO}_2) \cdot R^2 \cdot T^2} = R \cdot T \frac{c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)}{c^2(\text{NO}_2)} \longrightarrow K_c$$

$$K_c = \frac{K_p}{RT} = 1924 \text{ mol m}^{-3} = 1,924 \text{ mol dm}^{-3}$$

6. Izračunajte parcijalni tlak amonijaka nastalog dekompozicijom NH_4Cl pri 298 K. Pri računu koristite podatke:

Tablica 1. Standardne Gibbsove energije stvaranja nekih spojeva pri 298 K

	$\text{NH}_4\text{Cl(s)}$	$\text{NH}_3\text{(g)}$	HCl(g)
$\Delta_f G^\ominus (298 \text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$	-202,87	-16,45	-95,30



$$\begin{aligned} \Delta_r G^\ominus &= -\Delta_f G^\ominus (\text{NH}_4\text{Cl}) + \Delta_f G^\ominus (\text{NH}_3) + \Delta_f G^\ominus (\text{HCl}) \\ &= 91,12 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

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

U RAVNOTEŽI $\Delta_r G = 0 \rightarrow \Delta_r G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$

$$K^\ominus = \frac{a(\text{NH}_3) \cdot a(\text{HCl})}{a(\text{NH}_4\text{Cl})} = \frac{p(\text{NH}_3)}{p^\ominus} \cdot \frac{p(\text{HCl})}{p^\ominus} = \frac{p(\text{NH}_3) \cdot p(\text{HCl})}{(p^\ominus)^2}$$

Po definiciji 1 za čiste
krutine i tekućine

$$p \sim n$$

$$n(\text{NH}_3) = n(\text{HCl}) \rightarrow p(\text{NH}_3) = p(\text{HCl})$$

$$K^{\ominus} = \frac{p^2(\text{NH}_3)}{(p^{\ominus})^2} \rightarrow p(\text{NH}_3) = \sqrt{K^{\ominus} \cdot (p^{\ominus})^2}$$

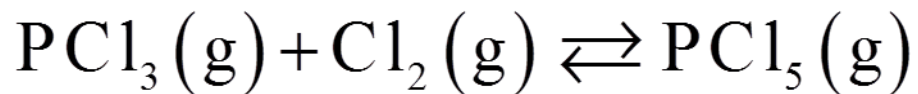
$$K^{\ominus} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^{\ominus}}{RT}\right) = 1,06 \cdot 10^{-16}$$

$$p(\text{NH}_3) = \sqrt{1,06 \cdot 10^{-16} \text{ bar}^2} = 1,03 \cdot 10^{-8} \text{ bar}$$

$$= 1,03 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$$

7. Izračunajte ravnotežni dosež i parcijalni tlak PCl_5 u ravnoteži pri ukupnom tlaku od 1 bar i temperaturi od 400 K za navedenu reakciju ako početna reakcijska smjesa sadrži 1 mol PCl_3 i 2 mola Cl_2 . Za tu reakciju pri 400 K standardna reakcijska Gibbsova energija iznosi -3533 J mol^{-1} .

$$p(\text{uk}) = 1 \text{ bar} \rightarrow \text{ravnoteža}$$



	POČETAK	RAVNOTEŽA
$n(\text{PCl}_3)$	1 mol	1 mol - x
$n(\text{Cl}_2)$	2 mol	2 mol - x
$n(\text{PCl}_5)$	0	x

$$\begin{aligned}
 n(\text{uk, rav}) &= \\
 &1 \text{ mol} - x + 2 \\
 &\text{mol} - x + x = \\
 &\mathbf{3 \text{ mol} - x}
 \end{aligned}$$

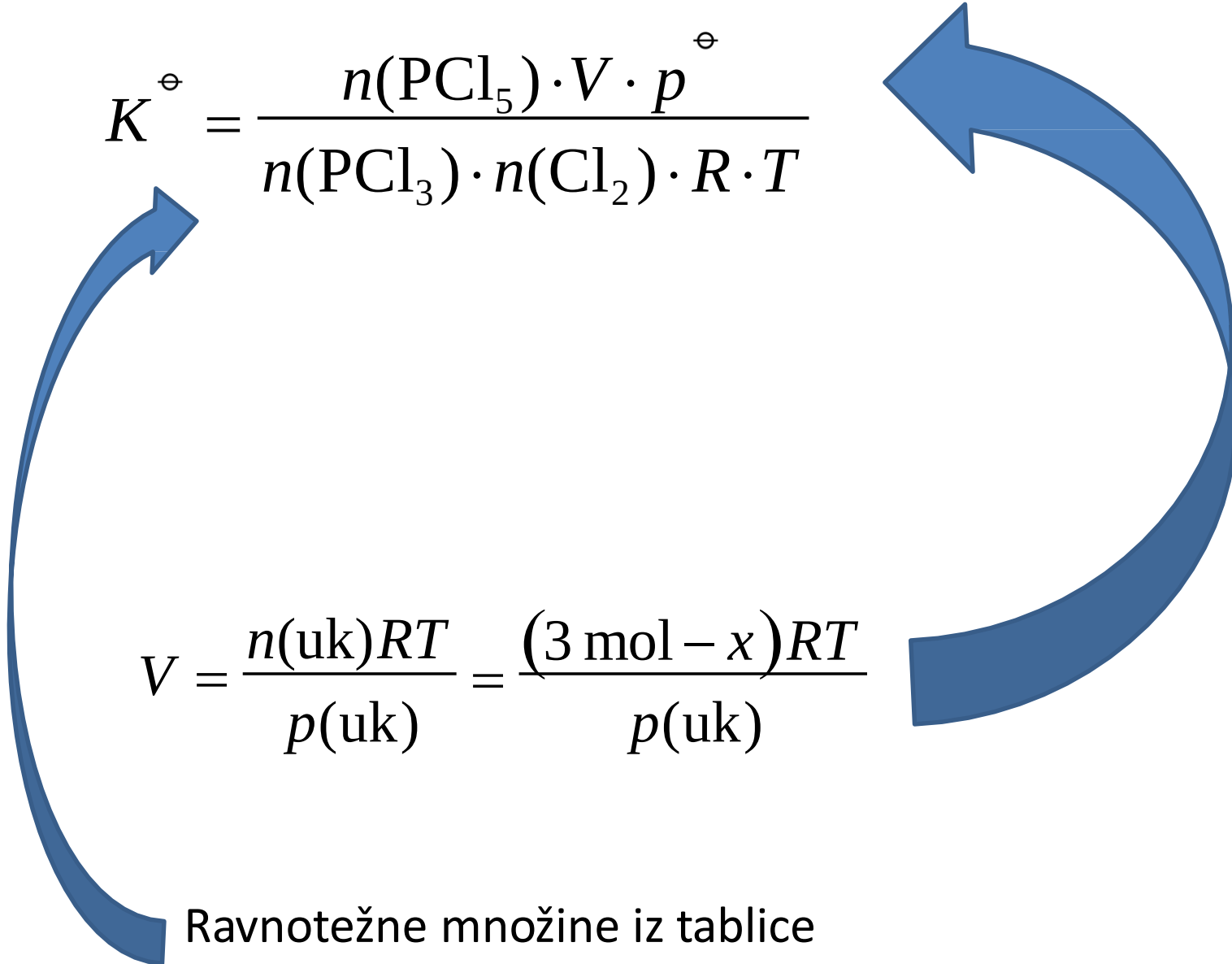
x – množina izreagiranih reaktanata, odnosno nastalog produkta prema stehiometriji

$$K^\ominus = \frac{\frac{p(\text{PCl}_5)}{p^\ominus}}{\frac{p(\text{PCl}_3)}{p^\ominus} \cdot \frac{p(\text{Cl}_2)}{p^\ominus}} = \frac{p(\text{PCl}_5) \cdot p^\ominus}{p(\text{PCl}_3) \cdot p(\text{Cl}_2)}; p = \frac{nRT}{V}$$

$$K^{\ominus} = \frac{n(\text{PCl}_5) \cdot V \cdot p^{\ominus}}{n(\text{PCl}_3) \cdot n(\text{Cl}_2) \cdot R \cdot T}$$

$$V = \frac{n(\text{uk})RT}{p(\text{uk})} = \frac{(3 \text{ mol} - x)RT}{p(\text{uk})}$$

Ravnotežne množine iz tablice
(izraženo preko x)



$$p(\text{uk}) = p^{\ominus} = 1 \text{ bar}$$

Sređivanjem dobijemo kvadratnu jednačbu:

$$(K^{\ominus} + 1) \textcolor{red}{x}^2 - (K^{\ominus} \cdot 3 \text{ mol} + 3 \text{ mol}) \cdot \textcolor{red}{x} + K^{\ominus} \cdot 2 \text{ mol}^2 = 0$$

$$K^{\ominus} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^{\ominus}}{RT}\right) = 2,893$$

~~$$x_1 = 2,37 \text{ mol}$$~~

$$x_2 = 0,626 \text{ mol}$$

Ravnotežni dosež

$$\Delta \xi = \frac{\Delta n(\text{PCl}_5)}{\nu(\text{PCl}_5)} = \frac{x - 0}{1} = x = 0,626 \text{ mol}$$

$$p(\text{PCl}_5) = x(\text{PCl}_5) \cdot p(\text{uk}) = \frac{n(\text{PCl}_5)}{n(\text{uk})} \cdot p(\text{uk})$$

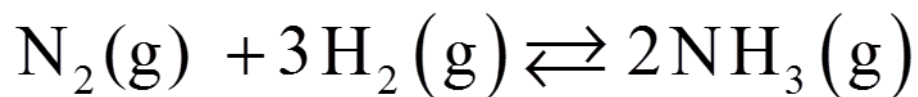
$$= 0,264 \text{ bar}$$

8. Standardna konstanta ravnoteže za navedenu reakciju iznosi $6 \cdot 10^5$ pri 298 K, a standardna entalpija stvaranja amonijaka pri toj temperaturi je

$$\Delta_f H^\ominus (\text{NH}_3, \text{g}, 298 \text{ K}) = -46,1 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Izračunajte vrijednost standardne konstante ravnoteže za navedenu reakciju pri temperaturi od 500 K.

Pretpostavite da standardna reakcijska entalpija i entropija nisu ovisne o temperaturi.



$$K^\ominus (298 \text{ K}) = 6 \cdot 10^5$$

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

Reakcija stvaranja amonijaka odgovara gornjoj jednadžbi podijeljenoj s 2, što znači da je entalpija navedene reakcije dvostruko veća!

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

$$\Delta_r G^\ominus (T_1) = -RT_1 \ln K^\ominus (T_1) = \Delta_r H^\ominus - T_1 \cdot \Delta_r S^\ominus$$

$$\Delta_r G^\ominus (T_2) = -RT_2 \ln K^\ominus (T_2) = \Delta_r H^\ominus - T_2 \cdot \Delta_r S^\ominus$$

$$\Delta_r S^\ominus = \frac{\Delta_r H^\ominus + RT \ln K^\ominus (T_1)}{T_1} \quad \longrightarrow \quad \text{Iz prve
jednadžbe}$$

$$\ln K^\ominus (T_2) = \frac{-\Delta_r H^\ominus}{RT_2} + \frac{1}{R} \cdot \frac{\Delta_r H^\ominus + RT \ln K^\ominus (T_1)}{T_1}$$

$$= -1,7297$$

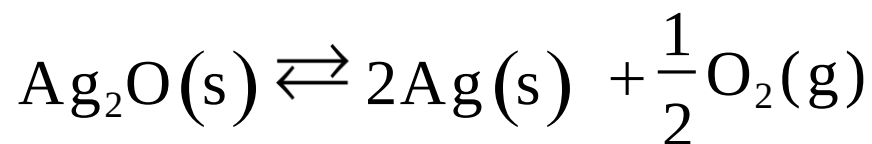
$$K^\ominus (500 \text{ K}) = 0,177$$

9. Ravnotežni tlak kisika pri različitim temperaturama za reakciju raspada srebrova oksida dan je u sljedećoj tablici:

Tablica 1. Ovisnost ravnotežnog tlaka kisika o temperaturi za reakciju raspada $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	150,0	173,0	183,1	191,2	200,0
p / mmHg	182	422	605	790	1050

Odredite standardnu reakcijsku entalpiju i entropiju navedene reakcije uz pretpostavku da one ne ovise o temperaturi u zadanom temperaturnom intervalu.

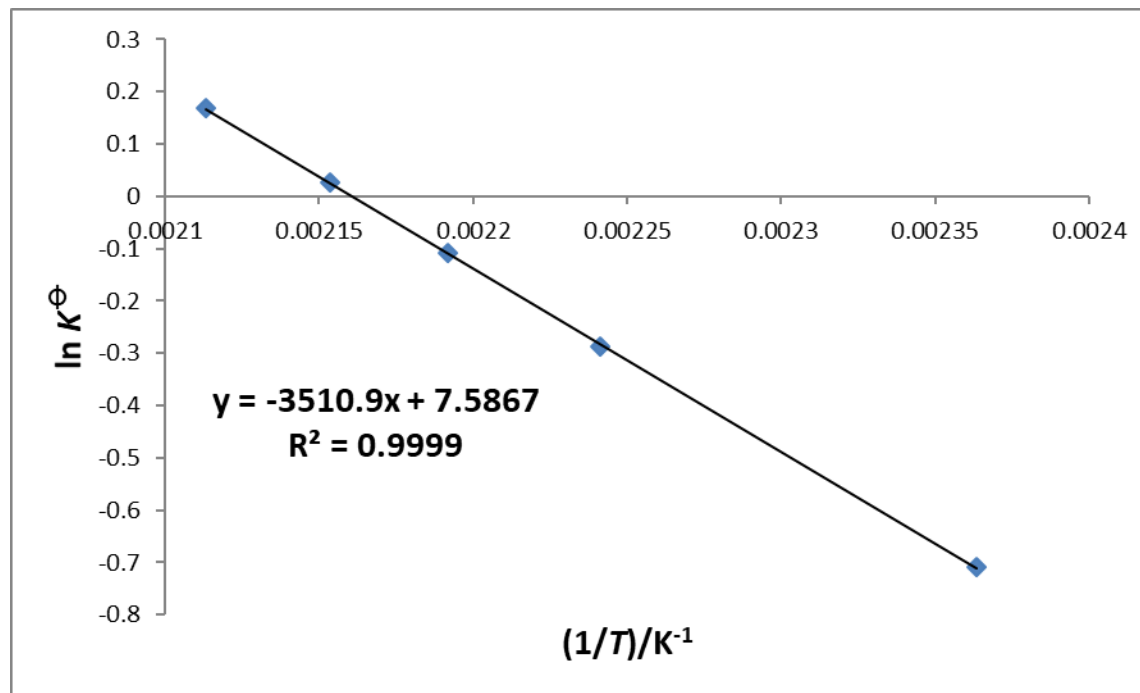


$$\ln K^{\ominus} = -\frac{\Delta_r H^{\ominus}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^{\ominus}}{R}$$

$(1/T)/K^{-1}$	0.002363	0.002241	0.002192	0.002154	0.002113
$\ln K$	-0.70816	-0.28766	-0.10755	0.025855	0.168111

$$K^{\ominus} = \frac{a^2(\text{Ag}) \cdot \left(\frac{p(\text{O}_2)}{p^{\ominus}} \right)^{\frac{1}{2}}}{a(\text{Ag}_2\text{O})} = \left(\frac{p(\text{O}_2)}{p^{\ominus}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$1 \text{ mm Hg} = 133,3 \text{ Pa} = 1 \text{ Torr}$$



$$-\frac{\Delta_r H^{\ominus}}{R} = -3510,9 \text{ K} \rightarrow \Delta_r H^{\ominus} = 29,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\frac{\Delta_r S^{\ominus}}{R} = 7,5867 \rightarrow \Delta_r S^{\ominus} = 63,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$