

8. Gibbsova-Helmholtzova rovnice, závislost ΔG na tlaku

Vztahy:

$$\text{Gibbsova-Helmholtzova rovnice: } \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta_r H}{T^2}$$

$$\text{závislost } G \text{ na tlaku: } G(p_2) = G(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} V dp$$

Konstanty:

$$\text{Molární plynová konstanta } R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

1. Při 25 °C pro reakci $2 \text{ CO (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{ CO}_2 \text{ (g)}$ platí:

$$\Delta_f G^0(\text{CO}_2, \text{g}) = -394,36 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta_f G^0(\text{CO}, \text{g}) = -137,17 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta_f H^0(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,51 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ \Delta_f H^0(\text{CO}, \text{g}) = -110,53 \text{ kJ mol}^{-1}. \text{ Vypočítejte } \Delta_r G^0 \text{ dané reakce při teplotě } 102 \text{ °C. Jak změna} \\ \text{teploty ovlivňuje tuto reakci?}$$

Řešení:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2} \quad / \cdot dT$$

$$d \left(\frac{\Delta_r G^0}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2} dT \quad / \int$$

$$\Delta \left(\frac{\Delta_r G^0}{T} \right) = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^0}{T^2} dT \approx -\Delta_r H^0 \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} = \Delta_r H^0 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{předpokládáme, že } \Delta_r H^0 = \text{konst.}$$

$$\frac{\Delta_r G^0(T_2)}{T_2} - \frac{\Delta_r G^0(T_1)}{T_1} \approx \Delta_r H^0 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad / + \frac{\Delta_r G^0(T_1)}{T_1} \cdot T_2$$

$$\Delta_r G^0(T_2) = \frac{T_2}{T_1} \Delta_r G^0(T_1) + \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \Delta_r H^0(T_1)$$

$$\Delta_r G^0(T_1) = 2\Delta_f G^0(\text{CO}_2, \text{g}) - 2\Delta_f G^0(\text{CO}, \text{g}) = [2(-394,36) - 2(-137,17)] \text{ kJ mol}^{-1} = -514,38 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^0(T_1) = 2\Delta_f H^0(\text{CO}_2, \text{g}) - 2\Delta_f H^0(\text{CO}, \text{g}) = [2(-393,51) - 2(-110,53)] \text{ kJ mol}^{-1} = -565,96 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^0(102 \text{ °C}) = \left[\frac{375,15}{298,15}(-514,38) + \left(1 - \frac{375,15}{298,15} \right)(-565,96) \right] \text{ kJ mol}^{-1} = \underline{\underline{-501 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$

U exotermní reakce zvýšení teploty vede k posílení vratné reakce.

2. 🏠 Při 25 °C pro reakci $\text{N}_2 \text{ (g)} + 3 \text{ H}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{ NH}_3 \text{ (g)}$ platí: $\Delta_f G^0(\text{NH}_3, \text{g}) = -16,45 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $\Delta_f H^0(\text{NH}_3, \text{g}) = -46,11 \text{ kJ mol}^{-1}$. Vypočítejte $\Delta_r G^0$ dané reakce při teplotě

(i) 227 °C.

(ii) 727 °C.

Jak změna teploty ovlivňuje tuto reakci?

Řešení:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2} \rightarrow \Delta_r G^0(T_2) = \frac{T_2}{T_1} \Delta_r G^0(T_1) + \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \Delta_r H^0(T_1) \quad \text{viz předchozí příklad}$$

$$\Delta_r G^0(T_1) = 2\Delta_f G^0(\text{NH}_3, \text{g}) = 2(-16,45) \text{ kJ mol}^{-1} = -32,90 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^0(T_1) = 2\Delta_f H^0(\text{NH}_3, \text{g}) = 2(-46,11) \text{ kJ mol}^{-1} = -92,22 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(i) \Delta_r G^0(227 \text{ °C}) = \left[\frac{500,15}{298,15}(-32,90) + \left(1 - \frac{500,15}{298,15} \right)(-92,22) \right] \text{ kJ mol}^{-1} = \underline{\underline{7,29 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$

$$(ii) \Delta_r G^0(727 \text{ °C}) = \left[\frac{1000,15}{298,15}(-32,90) + \left(1 - \frac{1000,15}{298,15} \right)(-92,22) \right] \text{ kJ mol}^{-1} = \underline{\underline{106,77 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$

U exotermní reakce zvýšení teploty vede k posílení vratné reakce.

3. 2,5 mmol Ar (g) zaujímá při teplotě 25 °C 72 dm³ a expanduje na 100 dm³. Vypočítejte změnu Gibbsovy energie pro tento proces.

Řešení:

$$G(p_2) = G(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} V dp \Rightarrow G(p_2) - G(p_1) = \Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V dp$$

$$pV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{p} \Rightarrow$$

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p} dp = nRT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = nRT [\ln p]_{p_1}^{p_2} = nRT (\ln p_2 - \ln p_1) = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\text{Boylův-Mariottův zákon: } p_1 V_1 = p_2 V_2 \Rightarrow \frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1}{V_2}$$

$$\Delta G = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = 0,0025 \cdot 8,314 \cdot 298 \ln \frac{72}{100} \text{ J} = \underline{-2,0 \text{ J}}$$

4. 🏠 Vypočítejte změnu molární Gibbsovy energie ideálního plynu, když se jeho tlak při teplotě 50 °C izotermicky zvýšil z 92,0 kPa na 252,0 kPa.

Řešení:

$$G(p_2) = G(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} V dp \rightarrow \Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad \text{viz příklad 3}$$

$$\text{Chceme změnu } \mathbf{molární} \text{ Gibbsovy energie } \Rightarrow \Delta G_m = RT \ln \frac{p_2}{p_1} = 8,314 \cdot 323 \ln \frac{252}{92} \text{ J} = \underline{2,71 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

5. 🏠 Vypočítejte změnu molární Gibbsovy energie ideálního plynu, když se jeho tlak při teplotě 17 °C izotermicky snížil z 2100 kPa na 1428 kPa.

Řešení:

$$G(p_2) = G(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} V dp \rightarrow \Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad \text{viz příklad 3}$$

$$\text{Chceme změnu } \mathbf{molární} \text{ Gibbsovy energie } \Rightarrow \Delta G_m = RT \ln \frac{p_2}{p_1} = 8,314 \cdot 290 \ln \frac{1428}{2100} \text{ J} = \underline{-0,93 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

6. 🏠 Vypočítejte změnu molární Gibbsovy energie ideálního plynu, když se jeho tlak při 227 °C izotermicky zvýšil z 50,0 kPa na 100,0 kPa.

Řešení:

$$G(p_2) = G(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} V dp \rightarrow \Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad \text{viz příklad 3}$$

$$\text{Chceme změnu } \mathbf{molární} \text{ Gibbsovy energie } \Rightarrow \Delta G_m = RT \ln \frac{p_2}{p_1} = 8,314 \cdot 500 \ln \frac{100}{50} \text{ J} = \underline{2,88 \text{ kJ mol}^{-1}}$$