

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij

Martina Jakovljević

Gibbsova energija

Završni rad

Mentorica: Martina Medvidović-Kosanović

Osijek, 2019.

Sažetak:

U ovom završnom radu opisana je slobodna Gibbsova energija, koje su karakteristike i kako se ponaša pri određenim uvjetima. Slobodna Gibbsova energija dobila je ime po američkom fizičaru i kemičaru Josiah Willard Gibbs. Gibbs je proučavao kemijske reakcije te odnos sustava reakcije i okoline. Uočio je što je slobodna energija, koji su kriteriji spontanosti reakcija te pri kojim uvjetima se može izračunati promjena slobodne energije. Za poznavanje Gibbsove energije potrebno je poznavati uvijete u kojima se reakcija odvija te entropiju i entalpiju sustava koji su u radu ukratko objašnjeni. Standardne Gibbsove energije imaju konstantne vrijednosti, ali se podaci mogu prilagoditi drugim uvjetima te izračunati promjenu Gibbsove energije pri drugoj temperaturi i tlaku. U radu je objašnjena poveznica između konstante ravnoteže i Gibbsove energije kao i aktiviteta otopina.

Ključne riječi: Gibbova energija, entalpija, entropija, temperatura, tlak

Abstract:

This final work describes the free Gibbs energy, what are the characteristics and how it behaves under certain conditions. Free Gibbs energy is named after American physicist and chemist Josiah Willard Gibbs. Gibbs studied chemical reactions and the relationship between reaction systems and the environment. He noticed what free energy is, what are the criteria for spontaneity of reactions and under what conditions the change in free energy can be calculated. In order to calculate Gibbs energy, it is necessary to know the conditions under which the reaction takes place, and the entropy and enthalpy of the systems, which are briefly explained in the paper. The standard Gibbs energies have constant values, but the data can be adjusted to other conditions and the Gibbs energy change can be calculated at a different temperature and pressure. The relationship between the equilibrium constant and Gibbs energy as well as the activity of the solutions is explained in the paper.

Key words: Gibbs energy, enthalpy, entropy, temperature, pressure

Sadržaj

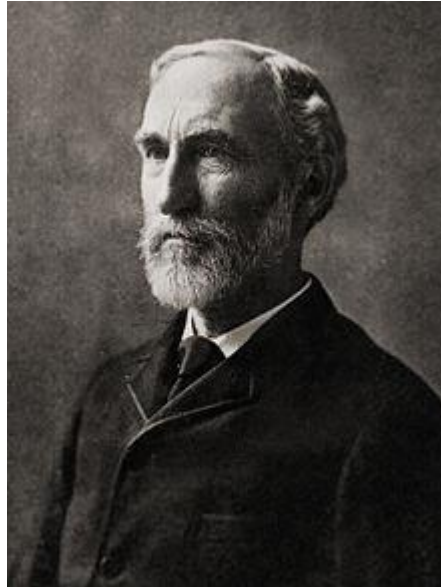
1. Uvod.....	4
2. Josiah Willard Gibbs	5
3. Entalpija	6
4. Entropija	7
5. Gibbsova slobodna energija	8
5.1. Spontane reakcije	9
5.2. Kriteriji ravnoteže reakcije.....	12
5.3. Izračun Gibbsove slobodne energije	13
5.4. Maksimalni rad bez ekspanzije sustava	15
5.5. Reakcijska Gibbsova energija	15
5.6. Kemijski potencijal	16
5.6.1. Standardno stanje za plinove	17
5.6.2. Standardno stanje za tekućine i krutine	18
5.7. Standardna Gibbsova energija nastajanja.....	18
5.7.1. Standardna Gibbsova energija solvatacije.....	19
5.8. Utjecaj tlaka na Gibbsovu energiju	20
5.9. Utjecaj temperature na Gibbsovu energiju.....	22
5.10. Poveznica konstante ravnoteže i standardne Gibbsove energije.....	23
6. Zaključak.....	26
7. Literatura	27

1. Uvod

Slobodna energija je termodinamička funkcija stanja koja opisuje maksimalnu količinu rada koju sustav može obaviti pri stalnoj temperaturi i tlaku. Gibbs i Helmholtz su znanstvenici koji su proučavali slobodnu energiju pri različitim reakcijama na različiti način. Proučavajući slobodnu energiju pri određenom tlaku i temperaturi, može se predvidjeti hoće li se reakcija odvijati spontano i izmjeriti potrebne vrijednosti pomoću entalpije i entropije sustava. Poznavanjem slobodne Gibbsove energije mogu se predvidjeti uvjeti koji su najpogodniji da bi reakcija bila u ravnoteži. Pri konstantnom tlaku u reverzibilnoj reakciji maksimalan rad jednak je Gibbsovoj energiji. Reakcijska Gibbsova energija razlika je Gibbsovih energija produkata i reaktanata, a može se izračunati pomoću kemijskog potencijala koji je različit za plinove, tekućine i krutine. Svaka tvar ima standardnu Gibbsovu energiju nastajanja. Gibbsova energija se mijenja s promjenom uvjeta pri kojima se odvija reakcija, kao što su tlak i temperatura. Pomoću standardne Gibbsove energije može se izračunati promjenu Gibbsove energije pri bilo kojoj drugoj temperaturi te se dobiveni podaci mogu koristiti za računanje konstante ravnoteže reakcije pri odgovarajućim temperaturama.

2. Josiah Willard Gibbs

Josiah Willard Gibbs je američki matematički inženjer, kemičar i teorijski fizičar. Rođen je 11. veljače 1839. godine. Gibbs je diplomirao 1863. godine inženjerstvo na Yaleu, a iste godine objavio je prvu doktorsku disertaciju pod nazivom „Oblik zubaca kotača u zupčaniku“. Uveo je „pravilo faze“ koje objašnjava u koliko faza se može pojaviti neka tvar pri određenoj temperaturi i tlaku. Pridonio je razvoju fizikalne kemije, a najviše u području kemijske termodinamike. U području matematike pridonio je u razvijanju vektorske analize. Godine 1873. povezao je fizikalne zakone termodinamike s grafičkim prikazom pomoću analitičkih formula. Gibbsov najveći doprinos u području fizikalne kemije nalazi se u zbirci radova pod nazivom „O ravnoteži heterogenih supstanci“ gdje je Gibbs primijenio termodinamiku kako bi objasnio fizikalno-kemijske procese. Neki od značajnijih tema zbirke su: pojmovi kemijskog potencijala, slobodna energija i Gibbsov ansambl. Uveo je znak \times za simbol množenja dva vektora te objasnio vezu između diferencijalnog, integralnog računa i vektora. Osim navedenih područja, Gibbs se bavio statističkom mehanikom te je postavio temelje za kvantnu teoriju i Maxwellove teorije. Prvi je primijenio drugi zakon termodinamike zbog čega je nagrađen Copleyjevom medaljom Kraljevskog društva u Londonu. Prvi je uočio važnost promjene entropije, entropije okoline i entropije sustava. Gibbs je bio profesor na Yaleu te je opisan na sljedeći način: „U njegovim kasnijim godinama bio je visok, dostojanstven gospodin, sa zdravim korakom i crvenkastom kožom, izvodeći svoj udio kućanskih poslova, pristupačan i ljubazan (ako nije razumljiv) studentima. Gibbs je bio vrlo cijenjen od strane svojih prijatelja, ali američka znanost bila je previše zaokupljena praktičnim pitanjima kako bi iskoristila svoju duboku teorijsku djelatnost za života. Živio je svoj miran život na Yaleu, duboko se divio nekolicini sposobnih studenata, ali nije odmah impresionirao američku znanost u skladu s njegovim genijem (Crowther, 1969)“ [1]. Gibbs je umro 28. travnja 1903. godine u New Havenu.



Slika 1. Portret Josiah Willard Gibbsa [2].

3. Entalpija

Entalpija je termodinamička funkcija stanja ravnoteže nekog sustava. Označava se sa slovom H , a mjerna jedinica je J (džul). Računa se kao zbroj unutrašnje energije sustava (U) i umnoška tlaka (p) i volumena (V) sustava:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \quad (3.1)$$

Pri konstantnom tlaku vrijedi da je promjena entalpije sustava jednaka prenesenoj toplini (q):

$$\Delta H = q \quad (3.2)$$

Endotermne reakcije su one kod kojih pri konstantnom tlaku toplina prelazi iz okoline u sustav, tj. toplina se dovodi sustavu i entalpija sustava raste.

Egzotermne reakcije su one kod kojih pri konstantnom tlaku toplina prelazi iz sustava u okolinu, tj. toplina napušta sustav i entalpija sustava pada.

Povećanjem unutrašnje energije sustava povećava se njegova temperatura, a time i entalpija. Fizikalna veličina koja objašnjava promjenu entalpije u ovisnosti o promjeni

temperature pri stalnom tlaku naziva se toplinski kapacitet te se on definira kao promjena entalpije i promjene temperature sustava [3]:

$$C = \frac{\Delta H}{\Delta T} \quad (3.3)$$

4. Entropija

Reakcije se mogu odvijati spontano i nespontano. U reakcijama koje se ne odvijaju spontano potrebno je uložiti rad da bi se pokrenule. Kod reakcija koje se odvijaju spontano nije potrebno uložiti rad te je ukupna energija u reakciji očuvana. To pravilo je nazvano 1. zakon termodinamike. Kako bi reakcija bila spontana potrebna je sila koja pokreće raspršenje tvari i energije. Fizikalna veličina koja govori o raspršenju tvari i energije naziva se entropija. Entropija je funkcija stanja, oznaka je S , a mjerna jedinica je J/K. Promjena entropije tvari je omjer reverzibilno prenesene topline (q) i temperature (T) pri kojoj se prijenos topline odvija:

$$\Delta S = \frac{q}{T} \quad (4.1)$$

Pomoću entropije je definiran drugi zakon termodinamike koji govori da entropija izoliranog sustava ima tendenciju porasta.

Pri ekspanziji idealnih plinova, entropija se mijenja od početnog volumena V_i do konačnog volumena V_f sustava. Za izračun entropije uvodi se jednadžba stanja idealnih plinova, te tada formula za entropiju glasi:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (4.2)$$

gdje je n količina plina, a R opća plinska konstanta, $R = 8,314 \text{ J / K mol}$. Pri izračunu entropije okoline, zbog velike površine promatranog područja, zanemaruje se tlak. Tada je količina toplina prenesena iz sustava jednaka količini topline koja je prešla u okolinu, a ta vrijednost je jednaka promjeni entalpije okoline [4].

5. Gibbsova slobodna energija

Gibbsova slobodna energija je energija koja se apsorbira ili emitira tijekom kemijske reakcije. Ranije se u nekim državama koristio naziv termodinamički potencijal. Gibbsova energija je funkcija stanja što znači da ovisi samo o početnom i konačnom stanju. Apsolutna vrijednost Gibbsove energije nije poznata, ali se može izračunati promjena Gibbsove energije. Gibbs je zaključio da je promjena slobodne energije jednaka razlici promjene entalpije i umnoška promjene temperature i promjene entropije:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1) \quad (5.1)$$

Pri konstantnoj temperaturi Gibbsova energija glasi:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.2)$$

Pri kemijskoj reakciji G_1 označava Gibbsovu energiju reaktanata, a G_2 Gibbsovu energiju produkata. Promjena Gibbsove energije može se računati razlikom maksimalnog rada (w_m) koji sustav može vršiti i volumnog rada (w_0) koji sustav vrši. Volumni rad je:

$$w_0 = -p\Delta V \quad (5.3)$$

te je tada promjena Gibbsove energije:

$$\Delta G = -(w_m - p\Delta V) \quad (5.4)$$

Jednadžbom (5.4.) se može izračunati koristan rad koji je energija koja se oslobodi ili apsorbira tijekom kemijske reakcije. Preuređenjem jednadžbe (5.4.) može se dobiti izraz za smanjenje Gibbsove energije ($E_{T,p}$):

$$E_{T,p} = (w_m - pV) = -\Delta G = G_1 - G_2 \quad (5.5)$$

Pri konstantnoj temperaturi i tlaku, promjena entalpije jednaka je promjeni energije sustava. Kada bi se tlak i temperatura promatrali kao nezavisne varijable, tada se može zapisati funkcija:

$$dG = f(T, p) \quad (5.6)$$

Uvođenjem parcijalne derivacije se dobije:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp \quad (5.7)$$

Preuređivanjem izraza (5.7.) se dobije promjena Gibbsove energije pri stalnom tlaku što predstavlja $-SdT$ i pri stalnoj temperaturi što predstavlja Vdp :

$$dG = -SdT + Vdp \quad (5.8)$$

Smanjivanjem entalpije i povećanjem entropije pri konstantnom tlaku i temperaturi dolazi do smanjenja Gibbsove energije, što pogoduje spontanim reakcijama, tj. spontane reakcije su one pri kojima promjena Gibbsove energije sadrži negativan predznak [4].

5.1. Spontane reakcije

Zagrijavanjem sustava pri konstantnom volumenu gdje se ne vrši rad, promjena topline se može izjednačiti s promjenom unutrašnje energije. Tada je razlika entropije prije i nakon zagrijavanja veća ili jednaka nuli:

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0 \quad (5.1.1)$$

Znak nejednakosti izražava kriterij za spontanu promjenu u promjeni faza sustava. Nejednakost se može zapisati na sljedeći način:

$$TdS \geq dU \quad (5.1.2)$$

Ako je unutarnja energija konstantna, odnosno $dU = 0$, tada slijedi da je:

$$TdS \geq 0 \quad (5.1.3)$$

Kako temperatura mora biti veća od 0, tada se izraz može zapisati kao:

$$dS_{U,V} \geq 0 \quad (5.1.4)$$

U izoliranim sustavima, uz uvjet da su temperatura i unutarnja energija konstantne, spontana reakcija označava povećanje entropije, te se može reći da vrijedi drugi zakon termodinamike.

U slučaju prijenosa topline bez dodatnog rada osim ekspanzije, pri konstantnom tlaku, vrijedi da je promjena topline jednaka promjeni entalpije. U tom slučaju vrijedi nejednakost:

$$TdS \geq dH \quad (5.1.5)$$

Kada su entalpija i tlak konstantni, vrijedi da je:

$$TdS \geq 0 \quad (5.1.6)$$

Temperatura mora biti veća od nula te se tada izraz (5.1.6.) može zapisati na sljedeći način:

$$dS_{H,p} \geq 0 \quad (5.1.7)$$

Uvjet ove nejednakosti je da entropija sustava mora rasti pri konstantnom tlaku i konstantnoj entalpiji.

Nejednakost koja objašnjava uvjete odvijanja spontanijih reakcija pri konstantnom tlaku i temperaturi je formula Gibbsove energije (5.2.). Pri konstantnom volumenu vrijedi da je $TdS \geq dU$, a pri konstantnom tlaku vrijedi $TdS \geq dH$. Tada vrijedi da je uvjet spontane reakcije:

$$\Delta G_{T,p} \leq 0 \quad (5.1.8)$$

Kada je reakcija u ravnoteži, tada vrijedi da je $\Delta G_{T,p} = 0$, a kada reakcija nije spontana, tada vrijedi da je $\Delta G_{T,p} \geq 0$.

U endotermnim reakcijama u kojima raste entalpija sustava, smanjuje se Gibbsova energija što karakterizira spontanu reakciju. Smanjenje Gibbsove energije moguće je jer se entropija sustava povećava puno više od entalpije, te je vrijednost umnoška temperature i entropije sustava veća od vrijednosti entalpije. U endotermnim reakcijama dolazi do prelaska topline iz okoline u sustav zbog čega dolazi do smanjenja entropije. Povećanjem entropije u sustavu u kojem se odvija endotermna reakcija pogoduje reakciji da se spontano odvija. Egzotermne reakcije su većinom spontane jer je njihova entalpija negativna, a time i Gibbsova energija.

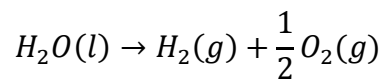
Kada se dvije komponente miješaju pri konstantnom tlaku i temperaturi, tada vrijedi relacija:

$$\Delta G = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (5.1.9)$$

gdje su: n količina tvari, x_A ; x_B množinski udjeli tvari A i B. Množinski udjeli su manji od 1, a prirodni logaritmi su negativni te dolazi do negativne vrijednosti Gibbsove energije što dokazuje da je miješanje spontani proces [5].

Primjer 1.

Izračunajte slobodnu Gibbsovu energiju sljedeće reakcije pri 25°C i tlaku od 1 bara. Je li reakcija spontana [5]?



1.način rješavanja primjera 1.

$$\Delta G^\circ(25^\circ) = G_{H_2(g)}^\circ + \frac{1}{2}G_{O_2(g)}^\circ - G_{H_2O(l)}^\circ$$

$$\Delta G^\circ(25^\circ) = 0 + 0 - (-237,18 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta G^\circ(25^\circ) = 237,18 \text{ kJ/mol}$$

2.način rješavanja primjera 1.

$$\Delta H^\circ = H_{H_2(g)}^\circ + \frac{1}{2}H_{O_2(g)}^\circ - H_{H_2O(l)}^\circ$$

$$\Delta H^\circ = 0 + 0 - (-285,8 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta H^\circ = 285,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ = S_{H_2(g)}^\circ + \frac{1}{2}S_{O_2(g)}^\circ - S_{H_2O(l)}^\circ$$

$$\Delta S^\circ = 130,7 \text{ J/molK} + \frac{1}{2} * 205,15 \text{ J/molK} - 69,9 \text{ J/molK}$$

$$\Delta S^\circ = 163,38 \text{ J/molK}$$

$$\Delta S^\circ = 0,163 \text{ kJ/molK}$$

Za standardnu Gibbsovu energiju vrijedi promjena Gibbsove energije pri standardnim uvjetima:

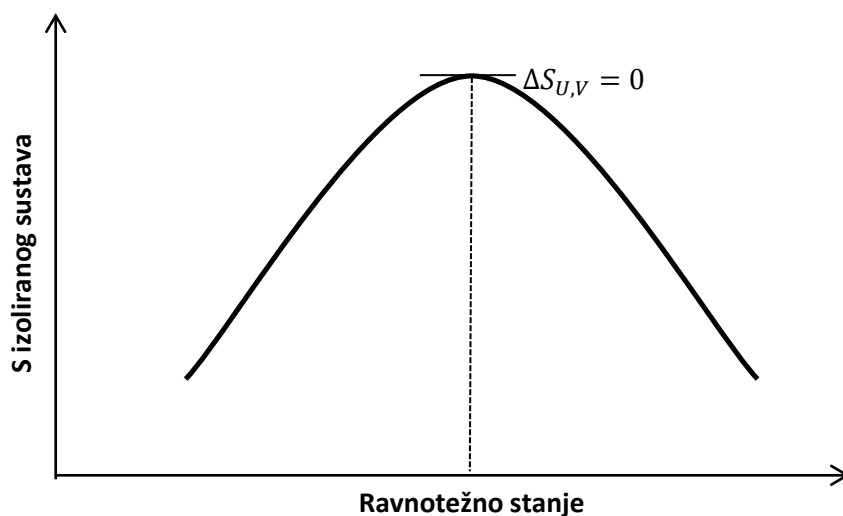
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = 285,84 \text{ kJ/mol} - 298\text{K} * 0,163 \text{ kJ/molK}$$

$$\Delta G^\circ = 237,23 \text{ kJ/mol}$$

5.2. Kriteriji ravnoteže reakcije

Pri uvjetima stalne unutarnje energije i volumena vrijedi da je promjena entropije jednaka nuli. Tada entropija izoliranog sustava postiže svoj maksimum (Slika 2) te vrijedi drugi zakon termodinamike.

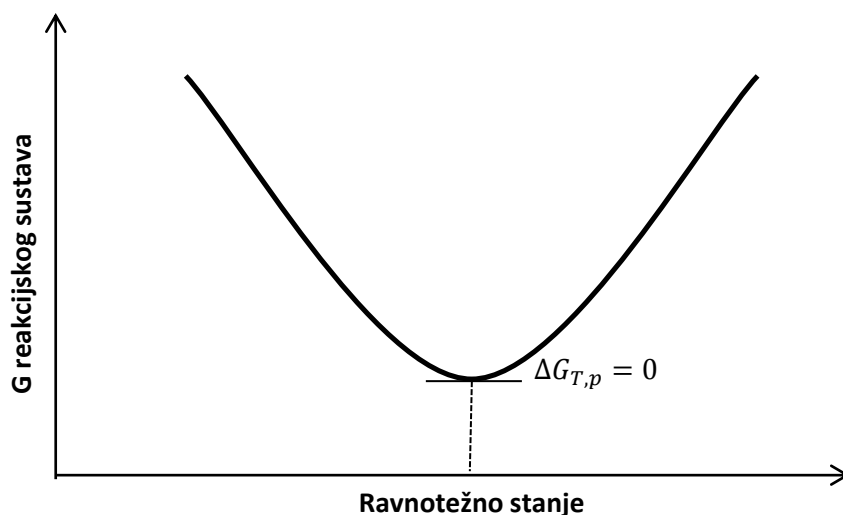


Slika 2. Prikaz promjene entropije izoliranog sustava tijekom reakcije [4].

Prilikom odvijanja fizikalnog procesa u izoliranom sustavu, moguće je postići konstantnu unutarnju energiju i volumen sustava, dok je pri kemijskoj reakciji takve uvjete teško postići. U egzotermnim reakcijama sudjeluju reaktanti s većom unutarnjom energijom, a nastaju produkti s manjom unutarnjom energijom. Kada je reakcija u ravnoteži, unutarnja energija ostaje u sustavu i doseže svoj maksimalan iznos. Kod endotermnih reakcija dolazi do stalnog smanjivanja temperature te ako se promatra samo sustav nije moguće odrediti

ravnotežu sustava. Tada je potrebno promatrati izmjenu energije sustava i okoline. Promatra se entropija izolirane okoline i sustava, koja u ravnoteži postiže svoj maksimum. [4]

Pri uvjetima stalne temperature i tlaka vrijedi da je promjena Gibbsove energije jednaka nuli i tada Gibbsova energija postiže minimalnu vrijednost (Slika 3).



Slika 3. Promjena Gibbsove energije reakcijskog sustava tijekom reakcije [4].

Ravnotežno stanje reakcije je kada entropija postiže maksimum, a tada Gibbsova energija postiže minimum.

Kriteriji pomoću kojih se može promatrati je li sustav u ravnoteži i koji se odnose samo na sustav su stalna temperatura i stalni tlak [4].

5.3. Izračun Gibbsove slobodne energije

Poznato je da se promjena Gibbsove energije pri konstantnoj temperaturi može dobiti iz entalpije i entropije. Ako znamo konstantne vrijednosti standardne molarne entalpije, molarne entalpije nastajanja, standardne molarne entropije i/ili vrijednosti molarne

standardne slobodne energije nastajanja¹, te vrijednosti možemo upotrijebiti za izračun entalpije i entropije, a time i Gibbsove energije pri temperaturi od 25 °C i tlaku od 1 bara.

Iz jednakosti (5.2) može se vidjeti da Gibbsova energija ovisi o temperaturi. Kada temperatura mjerenog sustava nije 25°C, tada se Gibbsova energija računa na sljedeći način:

$$\Delta G(T) = \Delta H(25^\circ\text{C}) - T * \Delta S(25^\circ\text{C}) \quad (5.3.1)$$

Vrijednosti entalpije i entropije pri 25°C mogu se koristiti za računanje približne vrijednosti Gibbsove energije reakcija pri drugim temperaturama.

Razlika Gibbsove energije pri određenoj temperaturi i pri standardnim uvjetima može se izračunati pomoću izraza:

$$\Delta G(T) - \Delta G(25^\circ\text{C}) = - (T - 298) * \Delta S(25^\circ\text{C}) \quad (5.3.2)$$

Izraz (5.3.2) pokazuje kako promjena entropije utječe na promjenu Gibbsove energije s temperaturom. Ako je promjena entropije negativna, tada Gibbsova energija raste s porastom temperature.

Uvrštavanjem jednadžbe (5.3.2) za razliku Gibbsove energije pri određenoj temperaturi i Gibbsove energije pri standardnoj temperaturi u formulu za Gibbsovu energiju (5.2) dobivena je sljedeća jednakost:

$$\frac{\Delta G(T)}{T} - \frac{\Delta G(25^\circ\text{C})}{298} = \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) * \Delta H(25^\circ\text{C}) \quad (5.3.3)$$

koja se može koristiti za računanje temperature, entalpije ili entropije u ovisnosti o Gibbsovoj energiji. Kada infinitesimalna promjena temperature utječe na promjenu entalpije i promjenu entropije, tada se u formulu uvodi integral i takva formula zove se Gibbs-Helmholtz-ova formula [6]:

$$\frac{\Delta G(T_2)}{T_2} - \frac{\Delta G(T_1)}{T_1} = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H(T)}{T^2} \quad (5.3.4)$$

¹ Molarna standardna slobodna energija nastajanja – slobodna energija stvaranja 1 mol bilo kojeg spoja pri tlaku od 1 bara

5.4. Maksimalni rad bez ekspanzije sustava

Kada se u izraz za entalpiju (3.1) uvrsti izraz za promjenu unutarnje energije $dU = dq + dw$, tada se promjena entalpije može zapisati na sljedeći način:

$$dH = dq + dw + d(pV) \quad (5.4.1)$$

Uvrštavanjem u formulu za Gibbsovu energiju (5.2.) dobije se formula:

$$dG = dH - TdS - SdT = dq + dw + d(pV) - TdS - SdT \quad (5.4.2)$$

Ako se reakcija odvija pri izotermalnoj promjeni tada je $dT = 0$, odnosno promjenu Gibbsove energije možemo zapisati kao:

$$dG = dq + dw + d(pV) - TdS \quad (5.4.3)$$

Pri povratnoj reakciji vrijedi da su rad i toplina koji izlaze iz sustava jednaki radu i toplini koja se vraća u sustav, odnosno: $dw = dw_{rev}$; $dq = dq_{rev} = TdS$. Tada se promjena Gibbsove energije može zapisati kao:

$$dG = TdS + dw_{rev} + d(pV) - TdS = dw_{rev} + d(pV) \quad (5.4.4)$$

Rad pri ekspanziji se može zapisati izrazom $dw = -pdV + dw_{add,rev}$, gdje je $dw_{add,rev}$ dodatni rad koji se može vršiti unutar sustava. $d(pV)$ se može zapisati izrazom $pdV + Vdp$ te je tada promjena Gibbsove energije:

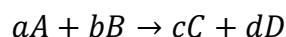
$$dG = -pdV + dw_{add,rev} + pdV + Vdp = dw_{add,rev} + Vdp \quad (5.4.5)$$

Pri konstantnom tlaku $dp = 0$ te tada vrijedi da je promjena Gibbsove energije jednaka maksimalnom dodanom radu ($dw_{add,maks}$) [5]:

$$dw_{add,maks} = dG \quad (5.4.6)$$

5.5. Reakcijska Gibbsova energija

Reakcijska Gibbsova energija je razlika umnoška kemijskih potencijala produkata i reaktanata i njihovih stehiometrijskih koeficijenata. Za reakciju:



vrijedi izraz (5.5.1) za reakcijsku Gibbsovu energiju ($\Delta_r G$):

$$\Delta_r G = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) \quad (5.5.1)$$

Standardna reakcijska Gibbsova energija je razlika sume standardnih molarnih Gibbsovih energija produkata i sume standardnih molarnih Gibbsovih energija reaktanata pri navedenom tlaku i temperaturi:

$$\Delta_r G^\circ = \sum_{\text{produkti}} \nu \Delta_m G^\circ - \sum_{\text{reaktanti}} \nu \Delta_m G^\circ \quad (5.5.2)$$

Standardna reakcijska Gibbsova energija je:

$$\Delta_r G^\circ = [cG_m^\circ(C) + dG_m^\circ(D)] - [aG_m^\circ(A) + bG_m^\circ(B)] \quad (5.5.3)$$

a reakcijska Gibbsova energija je jednaka:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT[(c \ln a_C + d \ln a_D) - (a \ln a_A + b \ln a_B)] \quad (5.5.4)$$

Standardne reakcijske entropije i entalpije mogu se koristiti za izračun standardne reakcijske Gibbsove energije ($\Delta_r G^\circ$) koja glasi:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad (5.5.5)$$

Dogovoreno je da je standardna entalpija nastajanja H^+ iona u vodi nula kao i apsolutna entropija H^+ iona. Posljedica toga je iznos standardne Gibbsove energije nastajanja H^+ iona koji je nula [7].

5.6. Kemijski potencijal

Molarna Gibbsova (G_m) energija pri određenoj temperaturi T može se izračunati sumom standardne molarne Gibbsove energije i umnoškom opće plinske konstante, temperature i prirodnog logaritma aktiviteta:

$$G_m = G_m^\circ + RT \ln a \quad (5.6.1)$$

Aktivitet neke tvari je omjer fugaciteta² neke tvari i fugaciteta u standardnom stanju:

$$a = \frac{f}{f^\circ} \quad (5.6.2)$$

Drugi naziv za molarnu Gibbsovu energiju je kemijski potencijal (μ) te se tada može zapisati:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a \quad (5.6.3)$$

gdje je μ° kemijski potencijal pri standardnim uvjetima [4].

5.6.1. Standardno stanje za plinove

Da bi se odredila molarna Gibbsova energija plinova, potrebno je za fugacitet (f) u standardnom stanju koristiti tlak od 1 bara. Zatim slijedi:

$$G_m = G_m^\circ + RT \ln \frac{f}{1 \text{ bar}} \quad (5.6.1.1)$$

Za idealne plinove vrijedi da je fugacitet jednak tlaku:

$$\lim_{p \rightarrow 0} (f/p) = 1 \quad (5.6.1.2)$$

I tada vrijedi da je molarna Gibbsova energija:

$$G_m = G_m^\circ + RT \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right) \quad (5.6.1.3)$$

Idealne plinove možemo smatrati one koji su teže ukapljivi jer se tada oni gotovo uvijek ponašaju kao pri standardnom tlaku. Za plin koji se ne ponaša idealno uvodi se koeficijent fugaciteta γ . Veći koeficijent fugaciteta znači i veće odstupanje realnog plina od idealnog plina:

$$f = \gamma p \quad (5.6.1.4)$$

² „Fugacitet (f) je termodinamička funkcija koja se koristi umjesto parcijalnih tlakova kod reakcija u kojima sudjeluju realni plinovi. Za neku komponentu smjese definiran je kao

$$d\mu = RT(\ln f)$$

gdje je μ kemijski potencijal“ [8]

Koeficijent aktiviteta može se izraziti pomoću poznatog tlaka, volumena i temperature. Potrebno je uvesti odstupanje mjenenog volumena od volumena dobivenog računom prema relaciji:

$$\alpha = \frac{V-RT}{p} \quad (5.6.1.5)$$

gdje α oznaka za odstupanje realnog volumena od idealnog. Tada vrijedi jednakost:

$$\ln \gamma = \frac{1}{RT} \int_0^p \alpha dp \quad (5.6.1.6)$$

gdje je γ koeficijent aktiviteta [4].

5.6.2. Standardno stanje za tekućine i krutine

Standardno stanje čistih krutina i tekućina je ono u kojemu se tvari nalaze pri tlaku od 1 bara. Tada vrijedi da je aktivitet 1, a molarna Gibbsova energija je jednaka standardnoj molarnoj Gibbsvoj energiji [5].

5.7. Standardna Gibbsova energija nastajanja

Standardnu Gibbsovu energiju nastajanja ($\Delta_f G^\circ$) nekog spoja može se izračunati iz njegovih elemenata u standardnom stanju jer je reakcija nastajanja reakcija nultog reda. U tablici se nalaze podaci za standardne Gibbsove energije nastajanja pri temperaturi od 298 K.

Tablica 1. Standardna Gibbsova energija nastajanja pri 298K [5].

SPOJ	$\Delta_f G^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$
Dijamant, C(s)	2,9
Benzen, C ₆ H ₆ (l)	124,3
Metan, CH ₄ (g)	-50,7
Ugljikov dioksid, CO ₂ (g)	-394,4

Voda, H ₂ O(l)	-237,1
Amonijak, NH ₃ (g)	-16,5
Natrijev klorid, NaCl(s)	-384,1

Standardne Gibbsove energije nastajanja iona plinova nisu poznate, ali se mogu računati pomoću energije i afiniteta elektrona uključujući pretpostavku da se Gibbsova energija kationa koja je dobivena iz entalpije i entropije, poništava pri dobivanju aniona. Dobivena vrijednost standardne entalpije nastajanja iona određena je i disocijacijom, ionizacijom i solvatacijom. Termodinamički stabilne tvari su one čija je standardna Gibbsova energija nastajanja negativna te se takve tvari nazivaju egzergoni. Termodinamički nestabilne tvari su one čija je standardna Gibbsova energija nastajanja pozitivna i nazivaju se endogeni [5].

5.7.1. Standardna Gibbsova energija solvatacije

Standardna Gibbsova energija solvatacije se može izračunati pomoću metode u kojoj se solvatacija promatra kao elektrostatičko svojstvo. U modelu je ion nabijena sfera, otapalo kontinuirani medij, a ion i otapalo se promatraju kao točkasti naboji. Glavni korak metode je pronaći razliku u energijama između sustava i okoline, odnosno iona i otapala te rad prijenosa iona iz otopine u otapalo. Rad prijenosa iona se dobije razlikom količine naboja iona u otopini i količinom naboja istog iona u vakuumu. Potencijalna energija dva točkasta naboja računa se pomoću Coulombovog zakona koji govori da je elektrostatska sila jednaka umnošku naboja Q_1 i Q_2 odvojenih za udaljenost r u mediju s permitivnosti ϵ :

$$V(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon r} \quad (5.7.1.1)$$

Pomoću Coulombovog zakona može se izraziti potencijal točkastog naboja:

$$\phi(r_i) = \frac{q}{4\pi\epsilon r_i} \quad (5.7.1.2)$$

Potencijal točkastog naboja jednak je izrazu za naboj iona u mediju. Potencijal na površini područja unutar radijusa i i naboj površine jednak je potencijalu u središtu površine.

Umnoškom potencijala i naboja možemo izračunati ukupni rad unutar površine te se uvodi integral s granicama od 0 do $z_i e$ što predstavlja umnožak broja iona i elementarni naboj.

$$w = \int_0^{z_i e} \phi(r_i) dQ = \frac{1}{4\pi\epsilon r_i} \int_0^{z_i e} Q dQ = \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon r_i} \quad (5.7.1.3)$$

Množenjem dobivenog rada i Avogadrove konstante N_A dobivena je molarna Gibbsova energija za nabijene ione u mediju.

Da bi se dobila vrijednost standardne Gibbsove energije solvatacije, potrebno je izračunati rad iona u vakuumu. Razlika između rada u vakuumu i rada u mediju je dodatna permitivnost medija (ϵ_r) koja o njemu ovisi. Prema tome, formule za rad (w) u vakuumu i mediju su:

$$w(\text{vakuum}) = \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \quad (5.7.1.4)$$

$$w(\text{medij}) = \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_r \epsilon_0 r_i} \quad (5.7.1.5)$$

Zatim slijedi da je standardna Gibbsova energija solvatacije ($\Delta_{solv} G^\circ$) jednaka razlici molarne Gibbsove energije u mediju i molarne Gibbsove energije u vakuumu:

$$\Delta_{solv} G^\circ = \frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon r_i} - \frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r_i} = \frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_r \epsilon_0 r_i} - \frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r_i} \quad (5.7.1.6)$$

$$\Delta_{solv} G^\circ = -\frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right) \quad (5.7.1.7)$$

Standardna Gibbsova energija solvatacije se još naziva Bornovom jednakosti. Otapanje slabo nabijenih iona u mediju s visokom relativnom permitivnošću je vrlo povoljno zbog jako negativne vrijednosti $\Delta_{solv} G^\circ$ [4].

5.8. Utjecaj tlaka na Gibbsovu energiju

Gibbsova energija se ne oslobađa ili apsorbira jednako pri različitim tlakovima. Promjena Gibbsove energije s tlakom pri konstantnoj temperaturi proporcionalna je volumenu. Pri infinitenzimalnim promjenama, razlika Gibbsovih energija definirana je relacijom (5.8.1):

$$G(p_2) - G(p_1) = \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad (5.8.1)$$

Utjecaj tlaka na Gibbsovu energiju drugačije se promatra ako su reaktanti i produkti tekućine i/ili otopine i ako su reaktanti i produkti plinovi.

Kod reakcija u tekućem stanju, promjena volumena je neovisna o tlaku te tada možemo zanemariti integral i koristiti relaciju (5.8.2):

$$G(p_2) - G(p_1) = V * (p_2 - p_1) \quad (5.8.2)$$

Kada promatramo sustav u kojemu su čestice u plinovitom stanju, tada se volumen promatra kao funkcija tlaka. Pri idealnim plinovima jednadžba stanja idealnih plinova:

$$pV = nRT \quad (5.8.3)$$

uvrštava se u formulu za razliku Gibbsovih energija pri različitim tlakovima (5.8.1) te se dobiva relacija (5.8.4):

$$G(p_2) - G(p_1) = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p} dp = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (5.8.4)$$

Pri računanju utjecaja tlaka na Gibbsovu energiju kemijskih reakcija u kojima su svi reaktanti i produkti tekućine ili otopine, tada se volumen računa kao razlika volumena produkta i volumena reaktanata:

$$\Delta V = V(\text{produkti}) - V(\text{reaktanti}) \quad (5.8.5)$$

Ako je volumen produkata veći od volumena reaktanata ($\Delta V > 0$), tada se povećanjem tlaka povećava Gibbsova energija, što potvrđuje konačni izraz koji glasi:

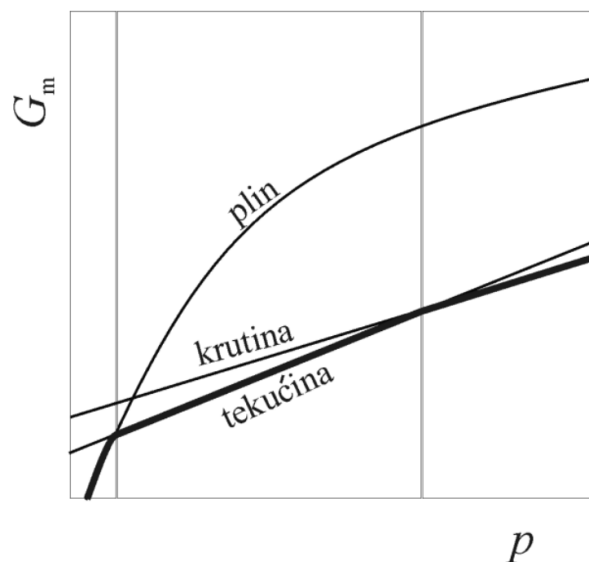
$$\Delta G(p_2) - \Delta G(p_1) = \Delta V * (p_2 - p_1) \quad (5.8.6)$$

Ako je u reakciju uključen barem jedan plinoviti reaktant ili barem jedan plinoviti produkt, tada možemo zanemariti volumen otopina ili tekućina. U tom slučaju računa se razlika molova plina produkata i molova plina reaktanata:

$$\Delta n = n(\text{produkti}) - n(\text{reaktanti}) \quad (5.8.7)$$

Konačna formula glasi [4]:

$$\Delta G(p_2) - \Delta G(p_1) = \Delta n RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (5.8.8)$$



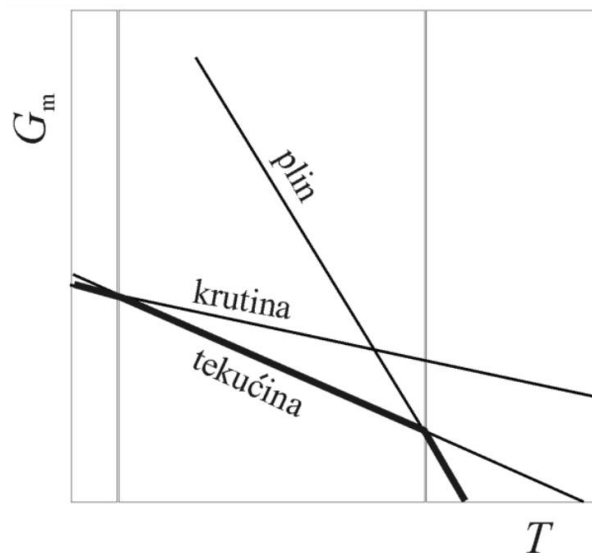
Slika 4. Prikaz molarne Gibbsove energije plinovitih, tekućih i čvrstih tvari kao funkcije tlaka. Deblja linija označava stanje najniže Gibbsove energije [9].

5.9. Utjecaj temperature na Gibbsovu energiju

Pri promjeni temperature odvijanja reakcije pomiče se stanje ravnoteže. Kod egzotermnih reakcija ravnoteža će se pomaknuti prema reaktantima, a kod endotermnih reakcija ravnoteža će se pomaknuti prema produktima. Promjena temperature utječe na promjenu Gibbsove energije. Ako pretpostavimo da se reakcijska entropija i reakcijska entalpija znatno ne mijenjaju promjenom temperature, tada iz izraza (5.5.5) slijedi:

$$\Delta_r G^\circ = -(\Delta T)\Delta_r S^\circ \quad (5.9.1)$$

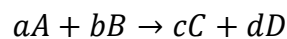
Na slici 5 prikazana je promjena Gibbsove energije kao funkcija temperature. Iz slike je vidljivo da se pri danim temperaturnim uvjetima (uz konstantni tlak) tvar nalazi u onom agregacijskom stanju kojem odgovara najniža Gibbsova energija (najstabilnije stanje) [4].



Slika 5. Prikaz molarne Gibbsove energije plinovitih, tekućih i čvrstih tvari kao funkcije temperature. Deblja linija označava stanje najniže Gibbsove energije [9].

5.10. Poveznica konstante ravnoteže i standardne Gibbsove energije

Za kemijsku reakciju:



promjena Gibbsove energije vrijedi:

$$\Delta G = (cG_{mC} + dG_{mD}) - (aG_{mA} + bG_{mB}) \quad (5.10.1)$$

Gibbsova energija svakog sudionika u reakciji može se izraziti relacijom:

$$G_m = G_m^\circ + RT \ln a \quad (5.10.2)$$

gdje je a aktivitet sudionika reakcije. Povezivanjem promjene Gibbsove energije i molarne Gibbsove energije za svakog sudionika u reakciji dobije se reakcijska izoterma:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{aC^c aD^d}{aA^a aB^b} \quad (5.10.3)$$

Kada je aktivitet svih sudionika u reakciji 1, tada vrijedi da je promjena Gibbsove energije jednaka promjeni standardne Gibbsove energije:

$$\Delta G = \Delta G^\circ \quad (5.10.4)$$

Kada ne vrijedi takav slučaj tada se za standardnu Gibbsovu energiju reakcije može napisati:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (5.10.5)$$

Konstanta ravnotežnih aktiviteta K_a za danu reakciju glasi:

$$K_a = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (5.10.6)$$

te se tada promjena standardne Gibbsove energije može zapisati na sljedeći način:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a \quad (5.10.7)$$

Konstanta ravnoteže reakcije ovisi o temperaturi. Pomoću standardne Gibbsove energije može se izračunati promjenu Gibbsove energije pri bilo kojoj drugoj temperaturi te dobiveni podaci mogu koristiti za računanje konstante ravnoteže reakcije pri tim temperaturama.

Kod plinova vrijedi da je aktivitet jednak umnošku parcijalnog tlaka plina (p_i) i koeficijenta aktiviteta tog plina (γ_i):

$$a_i = \gamma_i p_i \quad (5.10.8)$$

Tada vrijedi da je konstanta ravnoteže reakcije jednaka umnošku konstante ravnoteže reakcije za plinove (K_p) i konstanta koeficijenata aktiviteta (K_γ):

$$K_a = K_p K_\gamma \quad (5.10.9)$$

Konstanta ravnoteže reakcije za plinove (K_p) i konstanta koeficijenta aktiviteta (K_γ) se mogu izraziti na sljedeći način:

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \quad (5.10.10)$$

$$K_\gamma = \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b} \quad (5.10.11)$$

Uz pretpostavku da se plinovi ponašaju kao idealni plinovi tada je vrijednost koeficijenta aktiviteta za pojedini plin $\gamma = 1$, odnosno konstanta koeficijenta aktiviteta $K_\gamma = 1$. Tada vrijedi da je $K_a = K_p$ te za promjenu Gibbsove energije vrijedi relacija:

$$\Delta G = -RT \ln K_p \quad (5.10.12.) [4]$$

6. Zaključak

Gibbsova slobodna energija je ona koja se apsorbira ili emitira tijekom kemijske reakcije. Gibbsova energija jednaka je razlici promjene entalpije i umnoška promjene temperature i promjene entropije. Spontane reakcije su one kod kojih je promjena Gibbsove energije manja od nule te kod kojih dolazi po povećanja entropije sustava, pri čemu vrijedi drugi zakon termodinamike. Sustav je u ravnoteži kada pri uvjetima stalne temperature i tlaka Gibbsova energija postiže minimum, a entropija sustava postiže svoj maksimum. Pri konstantnom tlaku vrijedi da je promjena Gibbsove energije jednaka maksimalno dodanom radu. Reakcijska Gibbsova energija je razlika umnoška kemijskih potencijala produkata i reaktanata i njihovih stehiometrijskih koeficijenata. Drugi način računanja reakcijske Gibbsove energije je pomoću standardnih reakcijskih entropija i entalpija. Standardna reakcijska Gibbsova energija je razlika sume standardnih molarnih Gibbsovih energija produkata i sume standardnih molarnih Gibbsovih energija reaktanata pri navedenom tlaku i temperaturi. Molarna Gibbsova energija pri određenoj temperaturi može se izračunati sumom standardne molarne Gibbsove energije i umnoškom opće plinske konstante, temperature i prirodnog logaritma aktiviteta. Standardna Gibbsova energija nastajanja može se izračunati iz njihovih elemenata u standardnom stanju. Termodinamički stabilne tvari su one čija je standardna Gibbsova energija nastajanja negativna. Promjena Gibbsove energije s tlakom pri konstantnoj temperaturi proporcionalna je volumenu.

7. Literatura

- [1] https://www.newworldencyclopedia.org/entry/Josiah_Willard_Gibbs (20. 7. 2019.)
- [2] https://www.google.com/search?q=gibbs+biography&rlz=1C1EJFA_enHR784HR784&sxsrf=ACYBGNRTuhiDBQv6P4cmXm8wFs_5HV5kQ:1569306234322&tbm=isch&source=iu&ictx=1&fir=QT6puXenpS07DM%253A%252CpNwX2gjHRCv-6M%252C_&vet=1&usg=AI4_-kTQVSF7v1a27rRMCDt9461CqW-cg&sa=X&ved=2ahUKEwjp0Y-16ejkAhUKr6QKHRaED0AQ9QEwAHoECAQQAw#imgrc=QT6puXenpS07DM:&vet=1 (20.7.2019.)
- [3] R. Brdička, *Osnove fizikalne kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1969.
- [4] I. Mekjavić, *Fizikalna kemija 1*, Školska knjiga, Zagreb, 1996.
- [5] P. Atkins, J. Keeler, J. de Paula, *Atkins Physical Chemistry*, Oxford, Oxford, 2018.
- [6] I. Tinaco, Jr., K. Sauer, J. C. Wang, *Physical chemistry*, Prentice-Hall, New Jersey, 1978.
- [7] V. R. Williams, H. B. Williams, *Basic physical chemistry for the life science*, W. H. Freeman and company, San Francisco, 1973.
- [8] <https://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=fugacitet> (27.7.2019.)
- [9] https://www.pmf.unizg.hr/_download/repository/OFK_2011%5B2%5D.pdf (23.7.2019.)