<u>תרמודינאמיקה-פתרון תרגיל כיתה 9</u>

שאלה 1:

$$\frac{1}{2}A_2 + \frac{1}{2}B_2 \leftrightarrow AB$$

$$\begin{array}{lccc}
\text{begining} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\
\text{reaction} & -\frac{1}{2}\xi & -\frac{1}{2}\xi & \xi \\
\text{end} & \frac{1}{2}(1-\xi) & \frac{1}{2}(1-\xi) & \xi
\end{array}$$

כעת נחשב את האנרגיה החופשית של הריאקציה המתקבלת משני גורמים:

1. התרומה האנרגטית של התגובה.
2. תרומת אנטרופית הערבוב.

$$G = \sum_i n_i\mu_i = n_A\mu_A + n_B\mu_B + n_{AB}\mu_{AB}$$

$$n_A = \frac{1}{2}(1-\xi) \quad n_B = \frac{1}{2}(1-\xi) \quad n_{AB} = \xi$$

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT\ln\left(\frac{P_A}{P^0}\right) = \mu_A^0 + RT\ln\left(\frac{P_A}{P}\frac{P}{P^0}\right) = \mu_A^0 + RT\ln\left(\frac{P_A}{P}\right) + RT\ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT\ln\left(\frac{P_B}{P}\right) + RT\ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

$$\mu_{AB} = \mu_{AB}^0 + RT\ln\left(\frac{P_{AB}}{P}\right) + RT\ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

ideal gas: $\frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{n_{tot}}$ our case: $n_{tot} = 1mole$

$$\Delta G = G_f - G_i$$

$$G_f = n_A{}^f\mu_A{}^f + n_B{}^f\mu_B{}^f + n_{AB}{}^f\mu_{AB}{}^f$$

$$= \frac{1}{2}(1-\xi)\left[\mu_A^0 + RT\ln\left(\frac{n_A}{n_{tot}}\right) + RT\ln\left(\frac{P}{P^0}\right)\right] + \frac{1}{2}(1-\xi)\left[\mu_B^0 + RT\ln\left(\frac{n_B}{n_{tot}}\right) + RT\ln\left(\frac{P}{P^0}\right)\right]$$

$$+\xi\left[\mu_{AB}^0 + RT\ln\left(\frac{n_{AB}}{n_{tot}}\right) + RT\ln\left(\frac{P}{P^0}\right)\right]$$

$$= \frac{1}{2}(1-\xi)\mu_A^0 + \frac{1}{2}(1-\xi)\mu_B^0 + \xi\mu_{AB}^0 + RT\left[(1-\xi)\ln\left(\frac{1}{2}(1-\xi)\right) + \xi\ln\xi + \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)\right]$$

$$G_i = \frac{1}{2}\mu_A^0 + \frac{1}{2}\mu_B^0 + RT\ln\frac{1}{2} + RT\ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

$$\Rightarrow \Delta_r G = \underbrace{-\frac{1}{2}\xi\mu_A^0 - \frac{1}{2}\xi\mu_B^0 + \xi\mu_{AB}^0}_{\xi\Delta_r G^0} + \underbrace{RT\left[(1-\xi)\ln\left(\frac{1}{2}(1-\xi)\right) + \xi\ln\xi - \ln\frac{1}{2}\right]}_{\Delta_{mix}G}$$

$$\Delta_{mix}G = \Delta_{mix}G^f - \Delta_{mix}G^i$$

סה"כ האנרגיה הינה:

$$\Delta_r G = \xi\Delta_r G_{500}^{\circ} + TR[(1-\xi)\ln(\frac{1}{2}(1-\xi)) + \xi\ln\xi - \ln\frac{1}{2}]$$

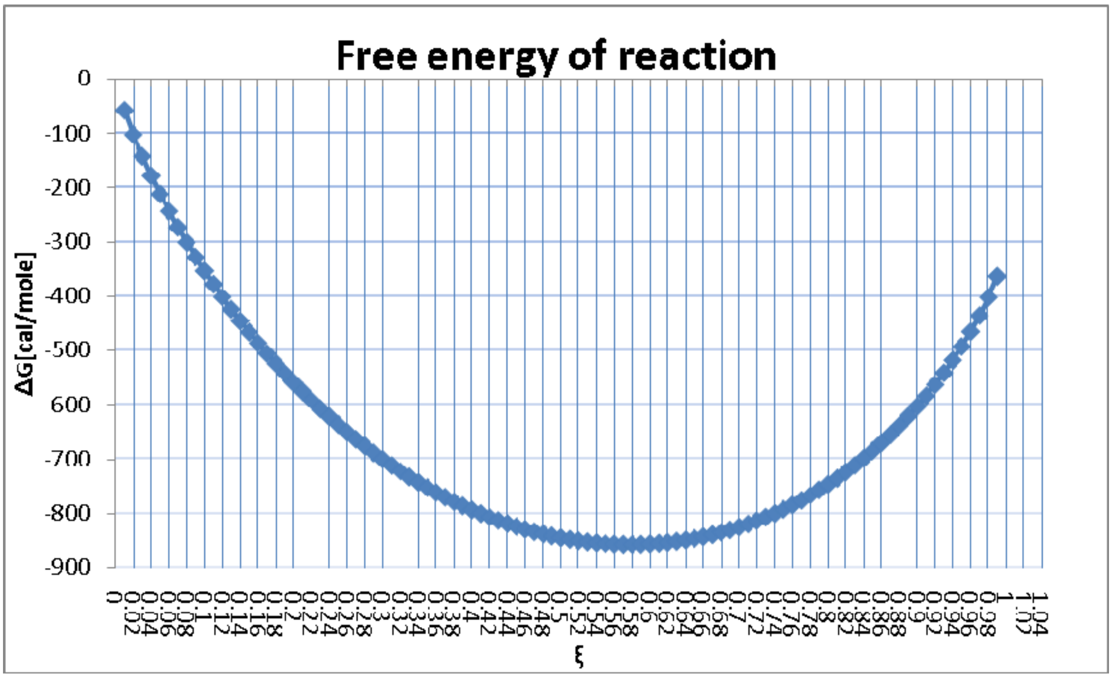
נמצא מינימום:

$$\frac{\partial\Delta_r G}{\partial\xi} = \Delta_r G_{500}^{\circ} + TR[-\ln(\frac{1}{2}(1-\xi)) + \ln\xi] = \Delta_r G_{500}^{\circ} + TR\ln(\frac{2\xi}{1-\xi}) \overset{!}{=} 0$$

$$\Rightarrow \frac{2\xi}{1-\xi} = \exp(\frac{-\Delta_r G^{\circ}}{RT}) = \exp(\frac{1000\frac{cal}{mole}}{1.987\frac{cal}{moleK}500K}) = 2.72$$

$$2.72(1-\xi) = 2\xi$$

$$\xi = \frac{2.72}{2+2.72} = 0.576$$



שאלה 2:

נרצה לחשב את הנצילות של התגובה:

$$CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \rightarrow CH_3OH_{(g)} \quad T = 573K \;\; P = 300atm$$

שהיא בעצם מידת התקדמות הריאקציה ξ עד לש"מ.

לפי חוק הס:

$$\Delta_r H^0 = \sum \upsilon_i \Delta H^{\circ}_{i\,f}$$

$$\Delta H^{\circ}_f\left(T_2\right) = \Delta H^{\circ}_f\left(T_1\right) + \int_{T_1}^{T_2} C_p(T)dT$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^0\left(T_2\right) = \sum \upsilon_i \Delta H^{\circ}_{i\,f}\left(T_1\right) + \sum \upsilon_i \int_{T_1}^{T_2} C_{i\,p}(T)dT = \sum \upsilon_i \Delta H^{\circ}_{i\,f}\left(T_1\right) + \int_{T_1}^{T_2} \sum \upsilon_i C_{i\,p}(T)dT$$

נתחיל בחישוב האנתלפיה והאנטרופיה לטמפרטורה של 298K מתוך הנתונים:

$$\Delta H^{\circ}_{298} = \Delta H^{\circ}_f(CH_3OH_{(g)}) - \Delta H^{\circ}_f(CO_{(g)}) = -201.3\frac{kJ}{mol} + 110.5\frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -90.8\frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta S^{\circ}_{298} = \Delta S^{\circ}(CH_3OH_{(g)}) - \Delta S^{\circ}(CO_{(g)}) - 2\Delta S^{\circ}(H_{2(g)}) = 237.6\frac{J}{mol} - 197.9\frac{J}{mol} - 2\cdot 130.6\frac{J}{mol}$$

$$\Delta S^{\circ}_{298} = -221.5\frac{J}{mol}$$

נחשב את הגדלים הללו ל- 573K:

$$C_P^{\,tot}\left(T\right) = C_P(CH_3OH_{(g)}) - C_P(CO_{(g)}) - 2C_P(H_{2(g)}) =$$

$$(4.39 - 6.34 - 2\cdot 6.95) + (24.27 - 1.84 + 2\cdot 0.20)\cdot 10^{-3}T + (-68.55 - 2.8 - 2\cdot 4.8)\cdot 10^{-7}T^2\,\frac{cal}{K\cdot mol} =$$

$$= (-15.85 + 22.83\cdot 10^{-3}T - 80.95\cdot 10^{-7}T^2)\frac{cal}{K\cdot mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_{573} = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^{573} C_P^{\,tot}(T)dT = -90.8\cdot 10^3\frac{J}{mol} +$$

$$4.18\frac{J}{cal}[(-15.85(573-298) + 22.83\cdot 10^{-3}(573^2 - 298^2) - 80.95\cdot 10^{-7}(573^3 - 298^3))\frac{cal}{mol}]$$

$$\Delta H^{\circ}_{573} \approx -99400\frac{J}{mol}$$

$$\Delta S^{\circ}_{573} = \Delta S^{\circ}_{298} + \int_{298}^{573} \frac{C_P^{\,tot}(T)}{T}dT$$

$$= -221.5\frac{J}{mol} + 4.18\frac{J}{cal}[(-15.85\ln(\frac{573}{298}) + 22.83\cdot 10^{-3}(573-298) - 80.95\cdot 10^{-7}(573^2 - 298^2))\frac{cal}{K\cdot mol}]$$

$$\Delta S^{\circ}_{573} \approx -242.6\frac{J}{K\cdot mol}$$

נחשב את האנרגיה החופשית בש"מ:

$$\Delta_r G^\circ_{573} = \Delta H^\circ_{573} - T\Delta S^\circ_{573} = -99400\frac{J}{mol} - 573K\cdot(-242.6\frac{J}{K\cdot mol}) = 39600\frac{J}{mol}$$

נחשב כעת את קבוע ש"מ:

$$K_P = \exp\{\frac{39600\frac{J}{mol}}{8.314\frac{J}{K\cdot mol}\cdot 573K}\} = 2.5\cdot 10^{-4}$$

נחשב כעת את הנצילות:

$$CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \rightarrow CH_3OH_{(g)}$$

	$CO_{(g)}$	$2H_{2(g)}$	$CH_3OH_{(g)}$
n_0	1	2	0
n_ξ	1-ξ	2-2ξ	ξ
y_ξ	$\frac{1-\xi}{3-2\xi}$	$\frac{2-2\xi}{3-2\xi}$	$\frac{\xi}{3-2\xi}$

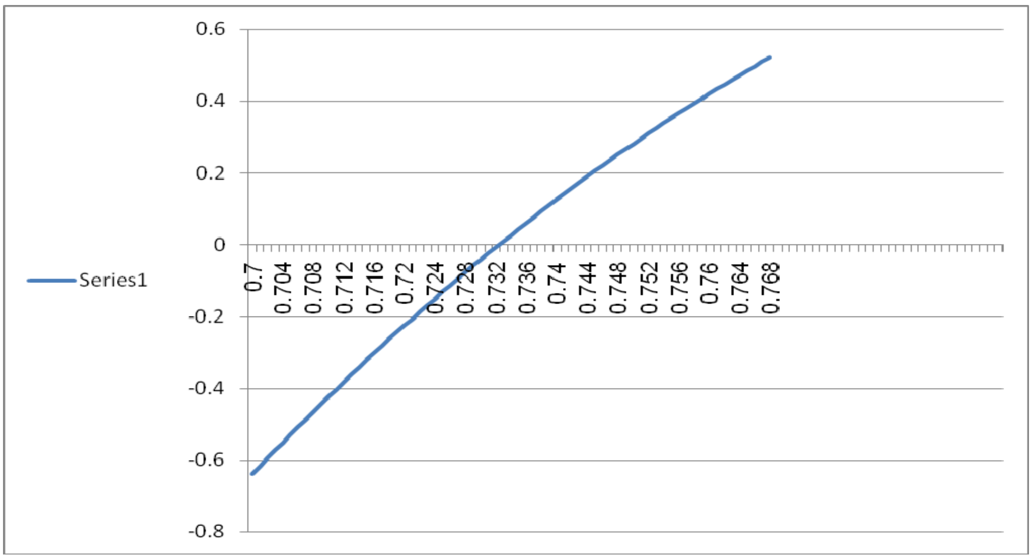
מכאן נקבל:

$$K_P = \frac{\frac{\xi}{3-2\xi}\frac{P}{P^0}}{(\frac{1-\xi}{3-2\xi}\frac{P}{P^0})(\frac{2-2\xi}{3-2\xi}\frac{P}{P^0})^2} = 2.5\cdot 10^{-4}$$

$$\frac{P}{P^0} \approx 300$$

$$\frac{\xi(3-2\xi)^2}{4(1-\xi)^3} = 22.5$$

מהמשוואה שקיבלנו מתקבל : $\xi \approx 0.732$ מפתרון גרפי:



שאלה 3:

$$N_{2(g)}+3H_{2(g)}\leftrightarrow 2NH_{3(g)}$$

n_0	1	1	0	
n_ξ	1-ξ	1-3ξ	2ξ	total 2-2ξ
y_ξ	$\frac{1-\xi}{2-2\xi}$	$\frac{1-3\xi}{2-2\xi}$	$\frac{2\xi}{2-2\xi}$	

מכאן נקבל:

$$K_{400}=\frac{(\frac{2\xi}{2\text{-}2\xi}\frac{P}{P^0})^2}{(\frac{1\text{-}\xi}{2\text{-}2\xi}\frac{P}{P^0})(\frac{1\text{-}3\xi}{2\text{-}2\xi}\frac{P}{P^0})^3}=\frac{16\xi^2(1-\xi)}{(1\text{-}3\xi)^3(\frac{P}{P^0})^2}$$

$$\xi=0.10\quad ;\ \mathrm{K}_{400}=1.60\cdot 10^{-4}$$

$$\frac{P}{P^0}=\sqrt{\frac{0.1^2 16(1-0.1)}{1.60\cdot 10^{-4}(1\text{-}3\cdot 0.1)^3}}=51.2\qquad ;P=51.2P^0=51.2bar$$

שאלה 4:

א. ע"מ לחשב את קבוע ש"מ עלינו למצוא מהם הלחצים החלקיים של כל רכיב. נתונים לנו הלחץ ההתחלתי הכולל והלחץ הסופי הכולל. אנו עוסקים בגזים אידיאלים ולכן $n=P\frac{V}{RT}$

$$3A\rightleftarrows B+C$$

n_0	0	3	2	
n_ξ	3ξ	3-ξ	2-ξ	total 5+ξ

$$n_{tot}^{initial}=\sum n_i^{initial}=P_{tot}^{initial}\frac{V}{RT}=5atm\frac{V}{RT}$$

$$\sum n_i^{initial}=\left(3+2\right)mole=5mole$$

$$\Rightarrow\frac{V}{RT}=1mole/atm$$

$$n_{tot}^{final}=5+\xi=P_{tot}^{final}\frac{V}{RT}=6atm\cdot 1mole/atm=6mole$$

$$\Rightarrow\xi=1mole$$

$$P_A^{eq}=n_A^{eq}\frac{RT}{V}=3atm$$

$$P_B^{eq}=n_B^{eq}\frac{RT}{V}=2atm$$

$$P_C^{eq}=n_C^{eq}\frac{RT}{V}=1atm$$

$$P^0=1atm$$

$$K = \frac{\frac{P_B^{eq}}{P^0}\frac{P_C^{eq}}{P^0}}{\left(\frac{P_A^{eq}}{P^0}\right)^3} = \frac{2\cdot 1}{27} = 0.074$$

ב. חישוב $\Delta_r G^0$ הוא מיידי:

$$\Delta_r G^\circ = -RT\ln K = -8.314J/(moleK)300K\ln(0.074) = 6.495kJ/mole$$

ובמונחים של פוטנציאלים כימיים:

$$\Delta_r G^\circ = \sum \upsilon_i \mu_i^0 = \mu_B^0 + \mu_C^0 - 3\mu_A^0$$

ג. ע"מ לחשב את $\Delta_r G$ נשתמש בהגדרה הבסיסית דרך פוטנציאלים כימיים

$$\Delta_r G = G_f - G_i$$
$$G_i = n_B^i \mu_B + n_C^i \mu_C + n_A^i \mu_A$$
$$\mu_i = \mu_i^0 + RT\ln\frac{P_i}{P^0}$$
$$G_f = 2\mu_B + \mu_C + 3\mu_A =$$
$$= 2\mu_B^0 + 2RT\ln 2 + \mu_C^0 + RT\ln 1 + 3\mu_A^0 + 3RT\ln 3$$
$$= 2\mu_B^0 + \mu_C^0 + 3\mu_A^0 + 2RT\ln 2 + 3RT\ln 3$$
$$G_{init} = 3\mu_B + 2\mu_C$$
$$= 3\mu_B^0 + 3RT\ln 3 + 2\mu_C^0 + 2RT\ln 2$$
$$\Rightarrow \Delta_r G = -\mu_B^0 - \mu_C^0 + 3\mu_A^0 = -\Delta_r G^0 = -6.495kJ/mole$$

ד. כדי לקבל מקסימום של A הרי שכל C היה חייב להגיב עם B .ואז:

$$n_B^{final} = 1mole \quad n_C^{final} = 0mole \quad n_A^{final} = 6mole$$
$$G_f = \mu_B + 6\mu_A =$$
$$= \mu_B^0 + RT\ln 1 + 6\mu_A^0 + 6RT\ln 6$$
$$= \mu_B^0 + 6\mu_A^0 + 6RT\ln 6$$
$$G_{init} = 3\mu_B + 2\mu_C$$
$$= 3\mu_B^0 + 3RT\ln 3 + 2\mu_C^0 + 2RT\ln 2$$
$$\Rightarrow \Delta_r G = -2\mu_B^0 - 2\mu_C^0 + 6\mu_A^0 + 6RT\ln 6 + 3RT\ln 3 + 2RT\ln 2$$
$$= -2\Delta_r G^0 + RT\ln(6^6 3^3 2^2) = -25.5kJ/mole$$