25/1/2009

תרמודינאמיקה – פתרון תרגיל מספר 12

1. א. $I = \frac{1}{2}\sum m_i z_i^2 = \frac{1}{2}\left[m \cdot 1^2 + m \cdot 1^2\right] = m = 0.24\text{mol/kg}$

ב. $I = \frac{1}{2}\sum m_i z_i^2 = \frac{1}{2}\left[2m \cdot 1^2 + m \cdot 2^2\right] = 6m = 0.24 \Rightarrow m = 0.08\text{mol/kg}$

ג. $I = \frac{1}{2}\sum m_i z_i^2 = \frac{1}{2}\left[m \cdot 2^2 + m \cdot 2^2\right] = 4m = 0.24 \Rightarrow m = 0.06\text{mol/kg}$

2. הפתרון:

א. ציור התא

$Zn_{(s)} | Zn^{+2}_{(aq)} || Cu^{+2}_{(aq)} | Cu_{(s)}$

ב. התגובות בחצי תא:

$Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{+2}_{(aq)} + 2e^-$

$Cu^{+2}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$

ב. התגובה הכללית

$Zn_{(s)} + Cu^{+2}_{(aq)} \rightarrow Zn^{+2}_{(aq)} + Cu_{(s)}$

ג. מתח התא בסטנדרט

$E^0 = 0.3394 - (-0.763) = 1.102V$

ד. קבוע שיווי משקל ב- 298 K:

$K = \exp(-\Delta G/RT) = \exp\left(-\frac{-2 \cdot 96485 \cdot 1.102}{8.314 \cdot 298}\right) = \exp(+85.9)$

$= 1.95 \cdot 10^{37}$

קלאודיה ורטש אורלי קלטניק – אורנשטיין 206, טלפון: 03-6407229.
e-mail: sztrumcl@post.tau.ac.il kletenik@post.tau.ac.il

3. הפתרון:

א.

$$Cu_{(s)} + Zn^{(+2)}_{(aq)} \rightarrow Cu^{+2}_{(aq)} + Zn_{(s)}$$

$$E^\circ = -0.763 - (0.3394) = -1.1024\ V$$

$$\Delta G^\circ = -|\nu| F E^\circ = 2 \cdot 96485 \cdot 1.1024 = +212.73\ kJ/mol$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = e^{\left(-212.73 \cdot 10^3 / 8.314 \cdot 298\right)} = 5.13 \cdot 10^{-38}$$

ב.

$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2HCl_{(aq)}$$

$$E^\circ = 0 + 1.3604 = 1.3604$$

$$\Delta G^\circ = -|\nu| F E^\circ = -1 \cdot 96845 \cdot 1.3604 = -131.26\ kJ/mol$$

זה נכון עבור יצירת מול אחד של HCl, עבור המשוואה כפי שנתונה

$$\Delta G^\circ = 2 \cdot -131.26\ kJ = -262.52\ kJ$$

$$K = e^{-(\Delta G^\circ/RT)} = \exp\left(+262.52 \cdot 10^3 / 8.314 \cdot 298\right) = 1.04 \cdot 10^{46}$$

ג.

$$\frac{1}{2} Cl_{2(g)} + Br^-_{(aq)} \rightarrow Cl^-_{(aq)} + \frac{1}{2} Br_{2(g)}$$

$$E^\circ = 1.36 - 1.08 = 0.28\ V$$

$$\Delta G^\circ = -|\nu| F \cdot E^\circ = -1 \cdot 96485 \cdot 0.28 = -27.26\ kJ$$

$$K = \exp\left(+27.26 \cdot 10^3 / RT\right) = 61.0$$

ד.

$$Ag^+_{(aq)} + Fe^{+2}_{(aq)} \rightarrow Ag_{(s)} + Fe^{+3}_{(aq)}$$

$$E^\circ = 0.7992 - 0.771 = 0.0282$$

$$\Delta G^\circ = -|\nu| F E^\circ = -96.485 \cdot 0.0282 = -2721\ kJ/mol$$

$$K = \exp(-\Delta G^\circ/RT) = \quad 3.0$$

קלאודיה ורטש   אורלי קלטניק – אורנשטיין 206,   טלפון: 03-6407229.
e-mail: sztrumcl@post.tau.ac.il kletenik@post.tau.ac.il

4. מדרישת ניטרליות נקבל $\frac{m_+}{p}=\frac{m_-}{q}=m$

בהצבה בנוסחה של הפוטנציאל הכימי

$$\mu=\mu^0+RT\ln(\gamma_+^{\nu_+}m_+^{\nu_+}\gamma_-^{\nu_-}m_-^{\nu_-})=\mu^0+RT\ln(\gamma_+^{p}m_+^{p}\gamma_-^{q}m_-^{q})=\mu^0+RT\ln[\gamma_+^{p}(mp)^{p}\gamma_-^{q}(mq)^{q}]=$$
$$\mu^0+RT\ln[p^pq^q\gamma_+^{p}\gamma_-^{q}m^{p+q}]$$

נגזור את a מתוך ההגדרה:

$$\mu^0+RT\ln[p^pq^q\gamma_+^{p}\gamma_-^{q}m^{p+q}]\equiv\mu^0+RT\ln a$$

כלומר

$$a=p^pq^q\gamma_+^{p}\gamma_-^{q}m^{p+q}=p^pq^q\left(\gamma_+^{p}\gamma_-^{q}\right)^{(p+q)/(p+q)}m^{p+q}=p^pq^q\gamma_\pm^{p+q}m^{p+q}$$

5. $$E^o=E_{\mathrm{Ag}}+\frac{\Delta_rG}{|\nu|F}=E_{\mathrm{Ag}}+\frac{RT\ln K}{|\nu|F}\approx 0.799V+\frac{8.314\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K\cdot mol}}298\mathrm{K}\cdot\ln(8.2\cdot10^{-17})}{1\cdot96485\mathrm{C/mol}}=-0.152V$$

קלאודיה ורטש אורלי קלטניק – אורנשטיין 206, טלפון: 03-6407229.
e-mail: sztrumcl@post.tau.ac.ilkletenik@post.tau.ac.il

6. הפתרון:

(2)

$$\frac{1}{2}H_{2(g)} + AgCl_{(s)} \rightarrow H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + Ag_{(s)}$$

.1c

ב. נשתמש במשוואת נרנסט:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F}\ln\left\{\frac{[H^+][Cl^-]}{P_{H_2}^{1/2}}\right\} =$$

$$= E^\circ - \frac{RT}{F}\ln\left\{\frac{[Cl^-]\cdot K_w}{P_{H_2}^{1/2}[OH^-]}\right\}$$

$$\Rightarrow E - E^\circ + \frac{RT}{F}\ln\left\{\frac{[Cl^-]}{P_{H_2}^{1/2}[OH^-]}\right\} = -\frac{RT}{F}\ln(K_w)$$

$$\Rightarrow \ln(K_w) = \frac{(E^\circ - E)F}{RT} + \ln\left\{\frac{P_{H_2}^{1/2}[OH^-]}{[Cl^-]}\right\}$$

ב- $25^\circ C$ מתקיים: $E^\circ = 0,22240V$ $6.457\cdot10^{-4}(25^\circ C - 25^\circ C)V =$

$= 0.22240V$

ולכן:

$$\ln(K_w^{25^\circ C}) = \frac{(0.22240 - 1.04864)V \cdot 96,485\frac{C}{mol}}{8.314\frac{J}{mol\cdot K}\cdot 298.15K} + \ln\left[\frac{1^{1/2}\cdot 0.01\frac{mol}{kg}}{0.01125\frac{mol}{kg}}\right] =$$

$$= -32.28$$

$$\Rightarrow K_w = 9.6\cdot10^{-15}$$

ג. נשתמש בקשר:

$$\frac{\partial\ln(K)}{\partial T} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

ונחשב את $\ln(K_w)$ בטמפרטורות $20^\circ C$ ו- $30^\circ C$:

$$\ln(K_w^{20^\circ C}) = \frac{(0.22240 - 1.04774)\cdot F}{8.314\cdot 293.15} + \ln\left[\frac{1^{1/2}\cdot 0.01}{0.01125}\right] = -32.79$$

$$\ln(K_w^{30^\circ C}) = \frac{(0.22240 - 1.04942)F}{8.314\cdot 303.15} + \ln\left[\frac{1^{1/2}\cdot 0.01}{0.01125}\right] = -31.78$$

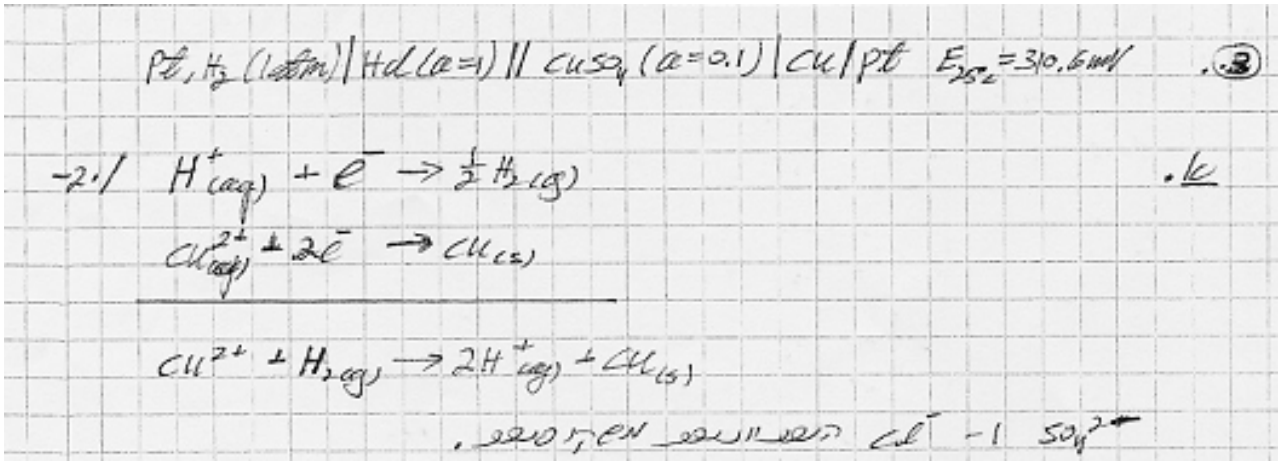
ולכן:

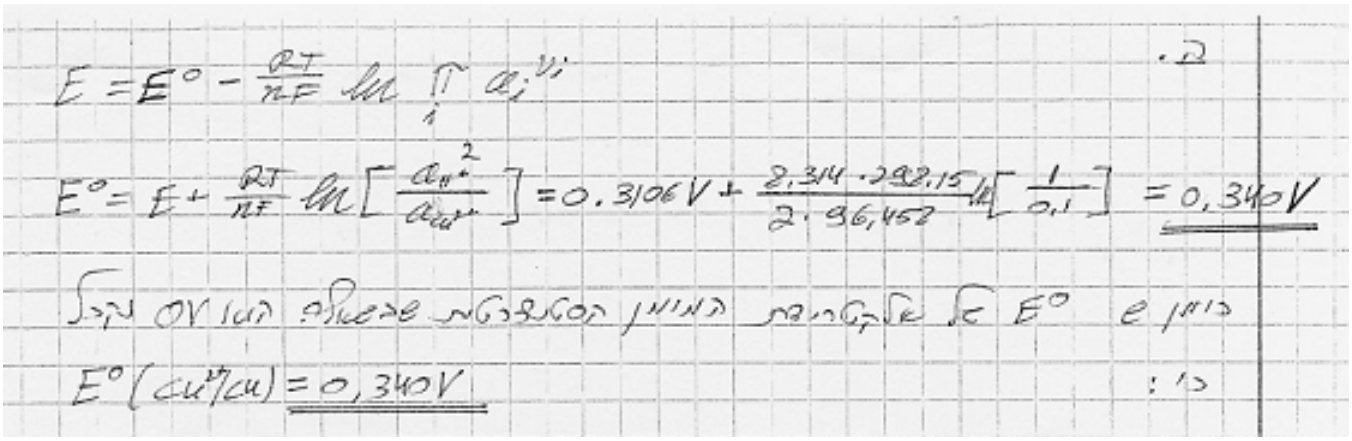
$$\Delta_r H^\circ \approx \frac{\Delta\ln(K)}{\Delta T}RT^2 = \frac{(-31.78 + 32.79)}{10}\cdot 8.314\cdot 298.15^2 = 74.6\frac{kJ}{mol}$$

קלאודיה ורטש אורלי קלטניק – אורנשטיין 206, טלפון: 03-6407229.
e-mail: sztrumcl@post.tau.ac.ilkletenik@post.tau.ac.il

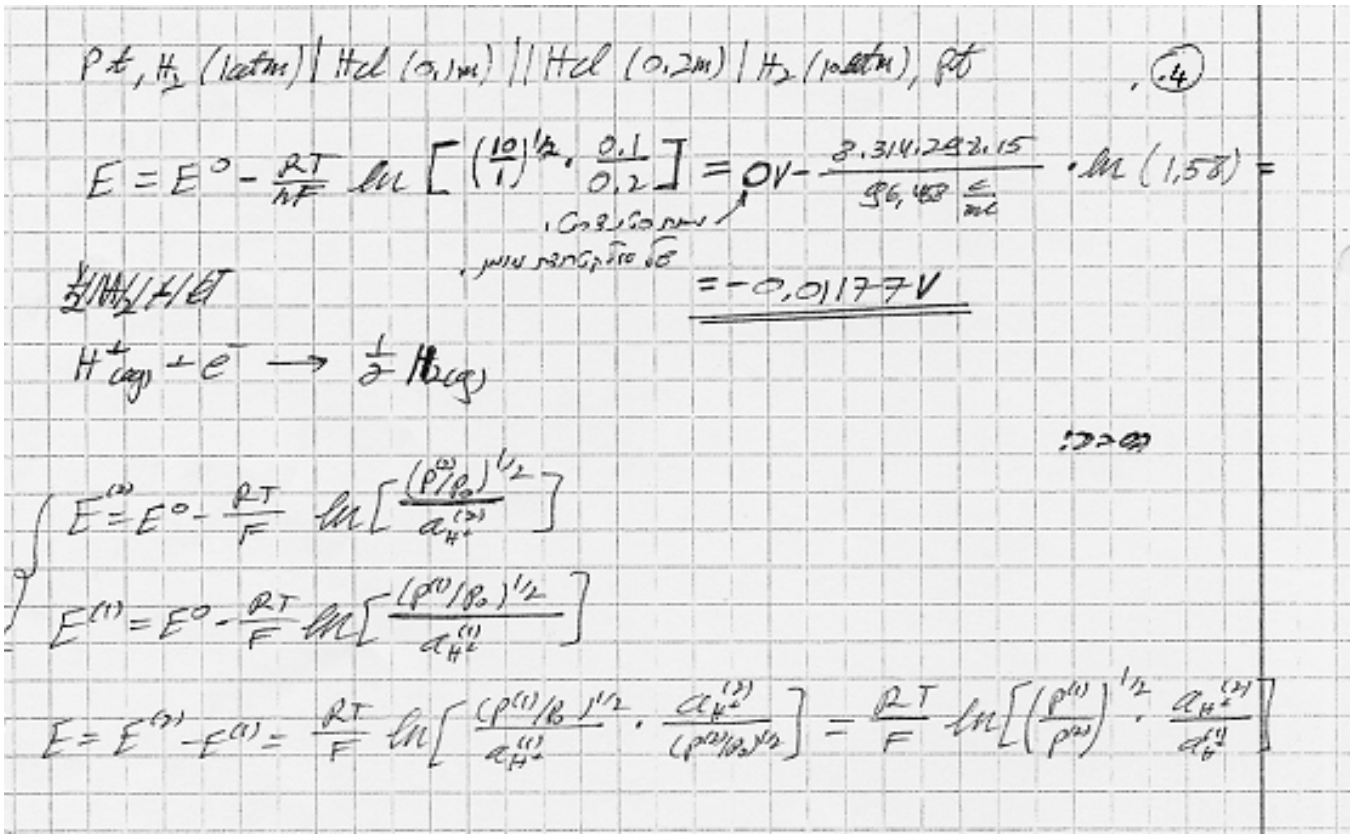
25/1/2009

7. הפתרון:



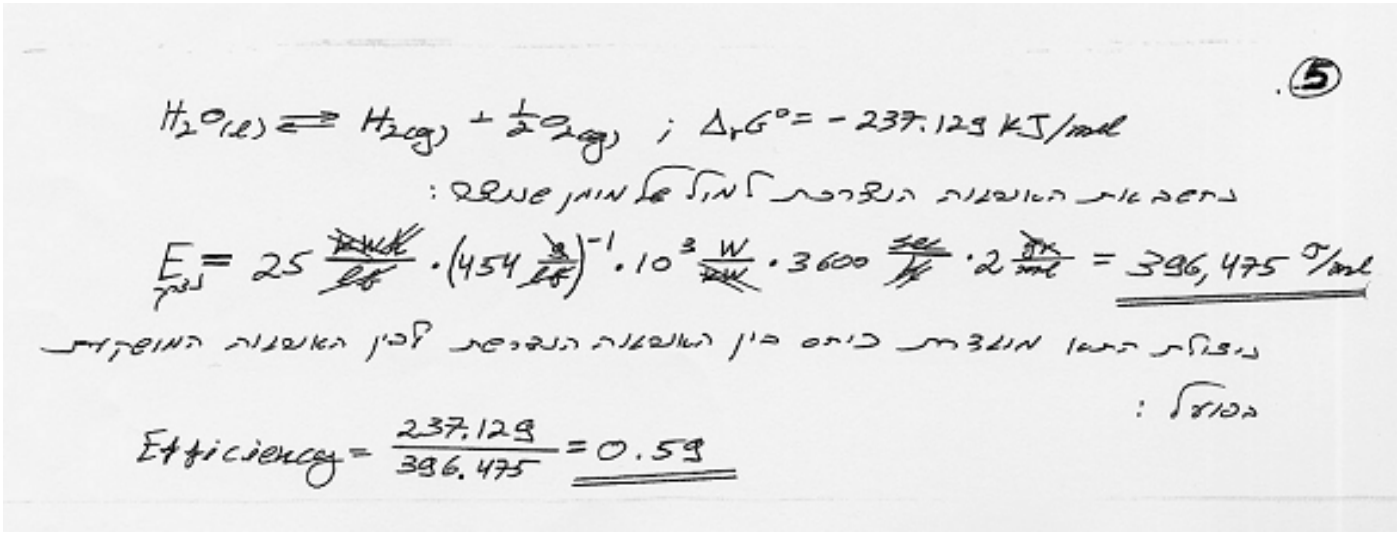


8. הפתרון:



קלאודיה ורטש אורלי קלטניק – אורנשטיין 206, טלפון: 03-6407229.
e-mail: sztrumcl@post.tau.ac.ilkletenik@post.tau.ac.il

9. הפתרון:



10. $\ln K = \frac{nFE^0}{RT} \approx \frac{2 \cdot 96485\text{C/mol} \cdot 3.4 \cdot 10^{-3}\text{V}}{8.314\frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} 298\text{K}} \approx 0.265 \approx \ln(1.30) \Rightarrow K = 1.3$

קלאודיה ורטש אורלי קלטניק – אורנשטיין 206, טלפון: 03-6407229.
e-mail: sztrumcl@post.tau.ac.ilkletenik@post.tau.ac.il