

תרמודינאמיקה – פתרון תרגיל מספר 9

1. נתחיל בתאור ההליך בכלי:

	$PCl_{5(g)} \leftrightarrow PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$			
initial	0.341	0	0	
eq.	$0.341 - \xi$	ξ	ξ	$total = 0.341 + \xi$
y_ξ	$\frac{0.341 - \xi}{0.341 + \xi}$	$\frac{\xi}{0.341 + \xi}$	$\frac{\xi}{0.341 + \xi}$	

מכאן שקבוע שיווי משקל הינו:

$$K = \frac{\left(\frac{\xi}{0.341 + \xi} \frac{P}{P^\circ}\right) \left(\frac{\xi}{0.341 + \xi} \frac{P}{P^\circ}\right)}{\left(\frac{0.341 - \xi}{0.341 + \xi} \frac{P}{P^\circ}\right)} = \frac{\xi^2 \left(\frac{P}{P^\circ}\right)}{(0.341 - \xi)(0.341 + \xi)} = \frac{\xi^2 \left(\frac{P}{P^\circ}\right)}{0.341^2 - \xi^2}$$

הלחץ הכללי של התגובה הוא לחץ כל הגזים המשתתפים בתגובה, ומתוך הנחת הגזים האידיאליים:

$$P_{reaction} = P_{PCl_5} + P_{PCl_3} + P_{Cl_2} = \frac{n_{tot} RT}{V}$$

כך שאם ניקח את הלחץ הנתון בשאלה במצב ש"מ ונוריד ממנו את לחץ הגז האינרטי החנקן נקבל את לחץ התגובה:

$$P_{reaction} = P_{total} - P_{N_2} = 29.33bar - \frac{0.233mol \cdot 0.08314 \frac{Lbar}{Kmol} \cdot 523K}{1L} = 19.20bar$$

$$P_{reaction} = \frac{(0.341 + \xi)mol \cdot 0.08314 \frac{Lbar}{Kmol} \cdot 523K}{1L} = 19.20bar$$

$$\xi = 0.1005$$

כעת כשמצאנו את מידת התקדמות הראקציה נוכל למצוא את קבוע שיווי המשקל:

$$K = \frac{0.1005^2 \left(\frac{19.2bar}{1bar}\right)}{0.341^2 - 0.1005^2} = 1.83$$

2. עבור מול אחד

$$\Delta(\bar{G}^\circ - \bar{H}_0^\circ) = \Delta\left(\frac{\bar{G}^\circ - \bar{H}_0^\circ}{T}\right) T \approx (-45.93 \cdot 2 - 37.17 \cdot 2 + 42.06 + 37.72 \cdot 4) \text{cal/K} \cdot 298K = 26.74 \cdot 298 \text{cal} = 7972 \text{cal}$$

$$\Delta\bar{H}_0^\circ \approx (0 \cdot 2 - 57.107 \cdot 2 + 0 + 22.019 \cdot 4) \text{kcal} = -26.138 \text{kcal}$$

$$\Delta\bar{G}^\circ = \Delta(\bar{G}^\circ - \bar{H}_0^\circ) + \Delta\bar{H}_0^\circ \approx (7.972 - 26.138) \text{kcal} = -18.166 \text{kcal} \approx -18166 \text{cal} \cdot 4.184 \text{J/cal} = 76008 \text{J}$$

$$\ln(K_p) = \frac{-\Delta\bar{G}^\circ}{RT} \Rightarrow K_p = \exp\left(\frac{-\Delta\bar{G}^\circ}{RT}\right) \approx \exp\left(\frac{-76008 \text{J}}{8.31 \text{J/K} \cdot 298 \text{K}}\right) \approx \exp(30.7) \approx 2 \cdot 10^{13}$$

$$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$$

התחלה	1	0	0
סיומו	1-ξ	ξ	ξ/2

3

14. 3

ננת כי המשפחה של המולות
היא אלה של אגז' ונתנו טבלת
המולות:

לכן הברור המולות הממוצעת נתונה זו

$$\begin{cases} \chi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1-\xi}{1-\xi+\xi+\xi/2} = \frac{1-\xi}{1+\xi/2} \\ \chi_{\text{H}_2} = \frac{\xi}{1+\xi/2} ; \chi_{\text{O}_2} = \frac{\xi/2}{1+\xi/2} \end{cases}$$

עבור אגז' אמצעית התקום כהתחלה התקום של הרכיב ז' הוא נותן זו
ולכן התקום התקום נתונה זו:

$$P_i = \chi_i P_{\text{tot}} \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = \left(\frac{1-\xi}{1+\xi/2}\right) P ; P_{\text{H}_2} = \left(\frac{\xi}{1+\xi/2}\right) P ; P_{\text{O}_2} = \left(\frac{\xi/2}{1+\xi/2}\right) P$$

נצטרך בטא קבוצ שיהא התקום:

$$K_p = \frac{(P_{\text{O}_2})^{1/2} \cdot (P_{\text{H}_2})}{(P_{\text{H}_2\text{O}})} = \frac{\left[\left(\frac{\xi/2}{1+\xi/2}\right) \cdot \frac{P}{P_0}\right]^{1/2} \cdot \left(\frac{\xi}{1+\xi/2}\right) \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right)}{\left(\frac{1-\xi}{1+\xi/2}\right) \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right)} = \frac{\xi^{3/2} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{1/2}}{\sqrt{2} (1-\xi)^{1/2} (1+\xi)}$$

נצטרך כעת את הערך ξ = 0,02 ולא התקום
ועתה:

$$K_p = \frac{0,02^{3/2} \cdot 1^{1/2}}{\sqrt{2} (1,01)^{1/2} \cdot 0,98} = \underline{\underline{2,03 \cdot 10^{-3}}}$$

ב. (i) הירידה התחלה תפוס את אופי התקום בקבוצים זקרון לה-טאליה יוצר ונתן
התקום זמנתי הנפת.

(ii) הוספת אגז' אמצעית (אמון) בתחילת קבוצ גורם להקטנת התחלה התקום של
התקום האמצעית הוואקצור ולכן הופקט בהתחלה של תחילת (i) ומצד
ההוואקצור תפוס.

(iii) הוספת אגז' אמצעית (אמון) בתחילת קבוצ התחלה התקום של הוואקצור
התחלה אמת מנתה של $P = \frac{nRT}{V}$ ו- n, T, V מומשמע ולכן אגז' התקום
אמת מנתה של כן.

(iv) הוספת הערך תוך שווה של אגז' כולו קבוצ בתחילת אגז' התקום אמת
את שווה התחלה ליוון התקום של כן זקרון לה-טאליה.

מתבדלים (i) ו- (ii) התחלה הוואקצור אגז' התקום של הוואקצור
הוואקצור.

4. התגובה היא : $BaCO_3 \leftrightarrow BaO + CO_2$

נחשב מהי הטמפרטורה בה מגיעים לשי"מ בלחץ אטמוספרי :

$$\Delta G_{298}^\circ = -94000 - 126000 + 272000 = 52 \frac{Kcal}{mol}$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -94000 - 133000 + 291000 = 64 \frac{Kcal}{mol}$$

$$\Delta S_{298}^\circ = \frac{1}{T} (\Delta H_{298}^\circ - \Delta G_{298}^\circ) = 40 \frac{cal}{K \cdot mol}$$

$$\Delta C_p = -2.3 \frac{cal}{K \cdot mol}$$

עבור טמפרטורה כללית נקבל :

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p(T') dT' = \Delta H_{298}^\circ + \Delta C_p (T - 298) =$$

$$64000 \frac{cal}{mol} - 2.3 \frac{cal}{K \cdot mol} (T - 298)K$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p(T')}{T'} dT' = \Delta S_{298}^\circ + \Delta C_p \ln \frac{T}{298} =$$

$$40 \frac{cal}{K \cdot mol} - 2.3 \frac{cal}{K \cdot mol} \ln \frac{T}{298}$$

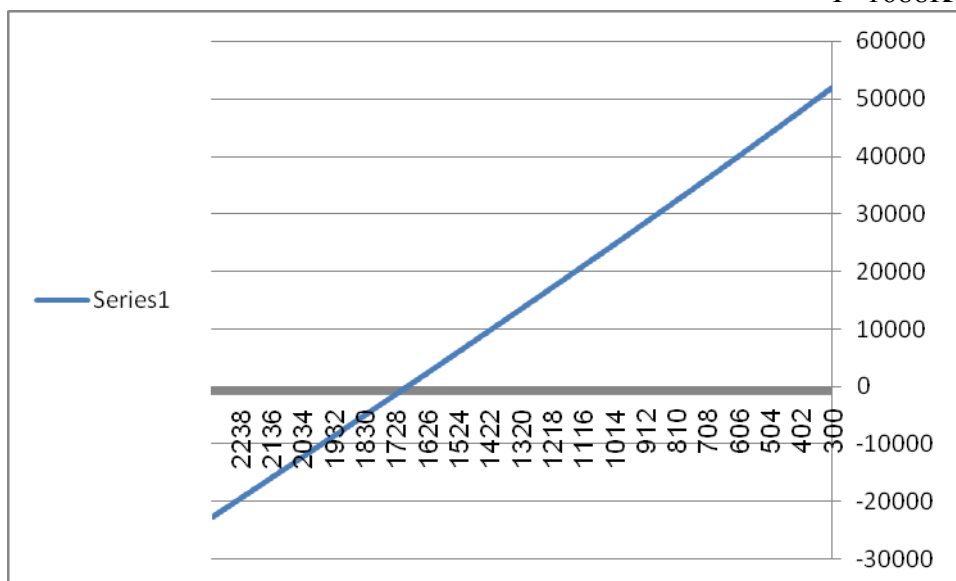
ולכן עבור הטמפרטורה בה מגיעים לשי"מ :

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ = 0$$

$$64000 \frac{cal}{mol} - 2.3 \frac{cal}{K \cdot mol} (T - 298)K = T \left(40 \frac{cal}{K \cdot mol} - 2.3 \frac{cal}{K \cdot mol} \ln \frac{T}{298} \right)$$

$$64685.4 - 42.3T + 2.3 \ln \frac{T}{298} = 0$$

ומתוך פתרון גרפי $T=1688K$



א. ע"מ לחשב את קבוע ש"מ עלינו למצוא מהם הלחצים החלקיים של כל רכיב. נתונים לנו הלחץ ההתחלתי הכולל

$$n = P \frac{V}{RT}$$

והלחץ הסופי הכולל. אנו עוסקים בגזים אידיאליים ולכן

$$A_{(g)} + 2B_{(s)} \leftrightarrow 2C_{(g)}$$

n_0	1	0	3	
n_ξ	$1+\xi$	2ξ	$3-2\xi$	total $4+\xi$

יש לקחת בחשבון גם את הגז האינרטי בחישוב הלחץ הכולל!

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

$$\sum n_i^{initial} = (3+1+1)mole = 5mole$$

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

$$n_{tot}^{final} (gas) = (1+\xi) + (3-2\xi) + 1 = P_{tot}^{final} \frac{V}{RT} = 4atm \cdot 1mole / atm = 4mole$$

$$\Rightarrow \xi = 1mole$$

$$P_A^{eq} = n_A^{eq} \frac{RT}{V} = 2atm$$

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

$$P^0 = 1atm$$

$$K = \frac{\left(\frac{P_C^{eq}}{P^0}\right)^2}{\frac{P_A^{eq}}{P^0}} = \frac{1^2}{2} = 0.5$$

ב. חישוב $\Delta_r G^0$ הוא מיידית:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -8.314J / (moleK) 300K \ln(0.5) = 1.73kJ / mole$$

ובמונחים של פוטנציאלים כימיים:

$$\Delta_r G^0 = 2\mu_C^0 - \mu_A^0 - 2\mu_B^0$$

ג. ע"מ לחשב את $\Delta_r G$ נשתמש בהגדרה הבסיסית דרך פוטנציאלים כימיים (שכן הלחץ והטמפרטורה קבועים ולכן אין צורך לחשב את תרומתם הרי שבהפרש הם יפלו!):

$$\Delta_r G = G_f - G_i$$

$$G_i = n_C^i \mu_C + n_B^i \mu_B + n_A^i \mu_A$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P^0}$$

4/1/2009

$$\begin{aligned}G_f &= 2\mu_A + 2\mu_B + \mu_C = \\&= 2\mu_A^0 + 2RT \ln 2 + 2\mu_B^0 + \mu_C^0 + RT \ln 1 \\&= 2\mu_A^0 + 2\mu_B^0 + \mu_C^0 + 2RT \ln 2 \\G_{init} &= \mu_A + 3\mu_C \\&= \mu_A^0 + RT \ln 1 + 3\mu_C^0 + 3RT \ln 3 \\&= \mu_A^0 + 3\mu_C^0 + 3RT \ln 3 \\&\Rightarrow \Delta_r G = \mu_A^0 + 2\mu_B^0 - 2\mu_C^0 + 2RT \ln 2 - 3RT \ln 3 \\&= -\Delta_r G^0 + 2RT \ln 2 - 3RT \ln 3 \\&= -6.5 \text{kJ / mole}\end{aligned}$$

ד. כדי שכל C יעלם נדרוש:

$$\begin{aligned}n_C^{final} &= 3 - 2\xi = 0 \\&\Rightarrow \xi = 1.5 \text{mole} \\&\Rightarrow n_A^{final} = 2.5 \text{mole} \quad n_B^{final} = 3 \text{mole} \\G_f &= 2.5\mu_A + 3\mu_B = \\&= 2.5\mu_A^0 + 2.5RT \ln 2.5 + 3\mu_B^0 \\G_{init} &= \mu_A + 3\mu_C \\&= \mu_A^0 + RT \ln 1 + 3\mu_C^0 + 3RT \ln 3 \\&= \mu_A^0 + 3\mu_C^0 + 3RT \ln 3 \\&\Rightarrow \Delta_r G = 1.5\mu_A^0 + 3\mu_B^0 - 3\mu_C^0 + 2.5RT \ln 2.5 - 3RT \ln 3 \\&= -1.5\Delta_r G^0 + RT \ln\left(\frac{2.5^{2.5}}{3^3}\right) = -5.1 \text{kJ / mole}\end{aligned}$$

כלומר התגובה אכן מעדיפה העלמת כל C. וזו התגובה הספונטנית.
ה. כדי לפתור שאלה זו נזכר בהגדרת G ונשתמש במשוואת ואן הוף:

$$\begin{aligned}\Delta_r G^0 &= \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 = -RT \ln K \\&\Rightarrow \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \\&\Rightarrow \Delta_r H^0 = R \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)^{-1} \ln \frac{K_2}{K_1} \\&\Delta_r H^0 = 8.314 \text{J / (moleK)} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{305} \right)^{-1} \ln \frac{2K}{K} = 105.5 \text{kJ / mole} \\&\Delta_r S^0 = -\frac{\Delta_r G^0 - \Delta_r H^0}{T} = -\frac{1.73 \text{kJ / mole} - 105.5 \text{kJ / mole}}{300 \text{K}} = 0.35 \text{kJ / (moleK)}\end{aligned}$$

1.

4/1/2009

אם הנפח הוקטן פי 2 אז :

$$\frac{V_{new}}{RT} = \frac{0.5V_{old}}{RT} = 0.5 \text{mole} / \text{atm}$$

$$P_A^{eq} = n_A^{eq} \frac{RT}{V_{new}} = 4 \text{atm}$$

$$P_C^{eq} = n_C^{eq} \frac{RT}{V_{new}} = 2 \text{atm}$$