

תרגול 9 – קשרי מאקסוול, פוגסיות, הפוטנציאל הכימי ואקטיביות

קשרי מאקסוול; תלות האנרגיה החופשית של גיבס בלחץ; פוגסיות ומקדם הפוגסיות; פוט' כימי; אקטיביות

קשרי מאקסוול:

$$dU = dq + dw \quad \text{מהחוק הראשון}$$

$$dU = dq - PdV \quad \text{ובמערכות בהן העבודה היא בהתפשטות גז בלבד:}$$

$$dq \leq TdS \quad \text{מהחוק השני:}$$

$$dU \leq TdS - PdV \quad \text{וביחד קיבלנו:}$$

$$dU = TdS - PdV \quad \text{בתהליך הפיך מתקיים השוויון:}$$

מהגדרת הדיפרנציאל השלם מקבלים כי:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$$

היות והאנרגיה הפנימית הינה פונקצית מצב מתקיים קריטריון אוילר, ואנו מקבלים

את היחסים הבאים, הנקראים גם יחסי מקסוול:

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

את קשרי מקסוול אנו מקבלים מהדיפרנציאלים הבאים:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP$$

הקשרים שפיתחנו עד כה:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

אם נציב קשרים אלה בדיפרנציאלים תוך כדאי שימוש בקריטריון אוילר ונקבל את ארבעת קשרי מאקסול הבאים:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

שאלה 1:

$$S = S(T, P)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

עבור טמפרטורה קבועה :

מתוך קשרי מאקסול וקבוע ההתפשטות התרמית:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -V\alpha$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{VP}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = -V\alpha dP = -\frac{nR}{P} dP$$

$$\Delta S = \int_{P_1}^{P_2} -\frac{nR}{P} dP = nR \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

שאלה 2:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -V\alpha$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -V\kappa$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -TV\alpha + PV\kappa$$

$$dU = V(P\kappa - T\alpha)dP$$

עבור גז אידאלי:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{VP} = \frac{1}{T}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{P}$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{nRT}{VP^2} = \frac{Z}{P} = \frac{1}{P}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{nRT}{P^2}$$

$$dU = V(P\kappa - T\alpha)dP = V\left(P\frac{1}{P} - T\frac{1}{T}\right)dP = V(1-1)dP = 0$$

וזו התשובה שציפינו לקבל עבור גז אידאלי בתהליך איזותרמי. משום שבמקרה זה חייב להיות השינוי באנרגיה הפנימית 0.

שאלה 3 (ממועד א תשס"ח):

א. מתוך קשרי מקסוול (המתקבלים מדיפרנציאל שני של A) אנו יודעים כי:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

נבודד את P ונחשב (עבור מול אחד):

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V - b}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{V - b}$$

$$S = \int ds = \int \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \int \frac{R}{V - b} dV = R \ln(V - b) + f(T)$$

שכן לקחנו את T להיות קבוע ולכן יש גורם נוסף באינטגרציה שנפל כשגזרנו לפי V תחת T קבוע.

ב. נתחיל עם הדיפרנציאל של U:

$$dU = TdS - PdV \quad /: dV; T = const$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{V - b}; P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{R}{V - b} - \frac{RT}{V - b} + \frac{a}{V^2} = \frac{a}{V^2}$$

מכור כי U פונקציה מצב, ולכן בעלת דיפרנציאל שלם, ומכאן שמקיימת את קריטריון אוילר:

$$C_v \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{a}{V^2}\right)\right)_V = 0$$

ג. נשתמש ברמז ונעזר בחישוב שביצענו בסעיף ב:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

$$\Rightarrow dU = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] dV$$

ד. התהליך איזותרמי ($dT=0$):

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \frac{a}{V^2} dV$$

$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} dV = -\frac{a}{V} \Big|_{V_1}^{V_2} = a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) = 18.53 J / mole$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P dV = -\int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) dV = -\left[RT \ln(V-b) + \frac{a}{V} \right]_{V_1}^{V_2}$$

$$= -RT \ln \left(\frac{V_2-b}{V_1-b} \right) - a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = -2727 J / mole$$

$$q = \Delta U - W = 2745.5 J / mole$$

$$\Delta S = \frac{q}{T} = 9.15 J / (mole K)$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + P_2 V_2 - P_1 V_1 =$$

$$\Delta U + V_2 \left(\frac{RT}{V_2-b} - \frac{a}{V_2^2} \right) - V_1 \left(\frac{RT}{V_1-b} - \frac{a}{V_1^2} \right) = 41.1 J / mole$$

שאלה 4:

- a. הקלציט יציב מן הארגוניט כי האנרגיה החופשית הנתונה בתנאי השאלה עבורו קטנה מ-0 ולכן כיוון התהליך הנתון הוא הספונטאני.
- b. בתנאים של טמפרטורה קבועה:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = \Delta V$$

$$\int_{-795}^0 d(\Delta G) = \int_{P_1}^{P_2} \Delta V dP$$

בכדי להגיע למצב שבו הארגוניט יותר יציב אנו צריכים למצוא את לחץ ההתהפכות של האנרגיה החופשית מעליו בכיוון התגובה היא הופכת חיובית ומכאן שהתגובה ההפוכה היא הספונטאנית.

$$(0 - \Delta G) = \Delta V(P_2 - P_1)$$

$$P_2 = \frac{-\Delta G}{\Delta V} + P_1 = \frac{795 \frac{\text{J}}{\text{mole}}}{2.75 \frac{\text{cm}^3}{\text{mole}}} + 1 \text{atm} = 289 \frac{\text{J}}{\text{cm}^3} \frac{(100 \text{cm})^3}{\text{m}^3} \frac{10^{-5} \text{atm}}{\frac{\text{J}}{\text{m}^3}} + 1 \text{atm} = 2891 \text{atm}$$

בשיעור שעבר הגדרנו את האנרגיה החופשית לפי גיבס (עבור מערכת סגורה):

$$dG = -SdT + VdP$$

נראה מה השפעת הלחץ על משוואת מצב זו.

אפקט הלחץ על G:

עבור גז אידיאלי בטמפרטורה קבועה וללא שינוי בכמות החומר:

$$\Delta G = \int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} \frac{nRT}{P} dP$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = G(T, P_2, n) - G(T, P_1, n)$$

$$\Rightarrow G_2 = G_1 + nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$P_2 = P_1 \exp\left(\frac{\Delta G}{nRT}\right)$$

יחס זה ניתן גם לביטוי כך:

נגדיר לחץ סטנדרטי $P^0 = 1 \text{ bar}$, ואנרגיית גיבס בלחץ הסטנדרטי $G^0 = G(P=P^0)$ ונקבל:

$$G = G^0 + nRT \ln \frac{P}{P^0}$$

פוגסיות (f):

תכונה הדומה ל- P עם אותן היחידות אך תקפה לכל סוגי הגזים, ובעזרתה נוכל להשתמש באנרגיה החופשית של גיבס עפ"י המצב הסטנדרטי לכל גז, כלומר:

$$G = G^0 + nRT \ln \frac{f}{P^0}$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1$$

כאשר הלחץ שואף לאפס, אנו מתקרבים לגבול של גז אידיאלי ואז הפוגסיות שווה ללחץ.

את ההבדל באנרגיה החופשית לפי גיבס בין גז ריאלי לגז אידיאלי בטמפרטורה קבועה, ניתן לחשב דרך האינטגרל מלחץ נמוך P^* כלשהו ללחץ המבוקש של הגז הריאלי:

$$\int_{P^*}^P (G - G^{ideal}) dG = \int_{P^*}^P (V - V^{ideal}) dP$$

$$(G - G^{id})_P - (G^* - G^{*id})_{P^*} = \int_{P^*}^P (V - V^{id}) dP$$

אם ניקח את הגבול $P^* \rightarrow 0$ אז $G^* \rightarrow G^{*id}$ ואנו מקבלים את השוויון:

$$(G - G^{id})_P = \int_0^P (V - V^{id}) dP$$

$$G^{real} = G^0 + nRT \ln \frac{f}{P^0}$$

$$G^{ideal} = G^0 + nRT \ln \frac{P}{P^0}$$

$$\Rightarrow G - G^{ideal} = G^0 + nRT \ln \frac{f}{P^0} - G^0 + nRT \ln \frac{P}{P^0}$$

$$= nRT \ln \frac{f}{P^0} + nRT \ln \frac{P}{P^0} = nRT \ln \left(\frac{f}{P^0} \frac{P}{P} \right) = nRT \ln \frac{f}{P}$$

$$\Rightarrow \ln \left(\frac{f}{P} \right) = \frac{1}{nRT} \int_0^P (V - V^{id}) dP = \frac{1}{nRT} \int_0^P \left(\frac{nRT}{P} \frac{P}{nRT} V - \frac{nRT}{P} \right) dP$$

$$Z = \frac{PV}{nRT}$$

$$\ln \left(\frac{f}{P} \right) = \frac{1}{nRT} \int_0^P \left(\frac{nRT}{P} Z - \frac{nRT}{P} \right) dP = \int_0^P \left(\frac{Z-1}{P} \right) dP \equiv \ln \phi$$

$$\phi = \frac{f}{P}$$

וכך נגדיר את מקדם הפוגסיות ϕ .

נזכור כי פקטור הקומפרסביליות עבור גז אידיאלי $Z=1$ ולכן האינטגרל מתאפס:

$$\int_0^P \left(\frac{1-1}{P}\right) dP = 0$$

$$\ln \phi = 0$$

$$\phi = \frac{f}{P} = 1$$

במילים אחרות פקטור הקומפרסביליות שווה ל-1 עבור גז אידיאלי, או הפוגסיות שווה ללחץ עבור גז אידיאלי כפי שכבר ציינו קודם.

שאלה 5:

a.

$$\left(P + \frac{a}{\bar{V}^2}\right)(\bar{V} - b) = RT$$

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2}$$

את Z קיבלנו עבור גז ואן דר ואלס דרך הפיתוח הויריאלי עד סדר שני.

$$Z = \frac{\bar{V}}{RT} P = 1 + \left[b - \frac{a}{RT}\right] \frac{P}{RT}$$

$$\ln \frac{f}{P} = \int_0^P \frac{Z-1}{P} dP = \frac{1}{RT} \int_0^P \left[b - \frac{a}{RT}\right] dP = \left[b - \frac{a}{RT}\right] \frac{P}{RT}$$

$$f = P \exp\left\{\left[b - \frac{a}{RT}\right] \frac{P}{RT}\right\}$$

ניתן לראות שלפוגאסיות יחידות של לחץ. בנוסף תמיד נקבל שה- f עבור גז ראלי קטן מזה של הגז האידיאלי.

הוכחנו שעבור גז אידיאלי $\frac{f}{P} = 1$. עבור גז ראלי $\frac{f}{P} < 1$.

b.

$$f = P \exp\left\{\left[b - \frac{a}{RT}\right] \frac{P}{RT}\right\} =$$

$$50 \text{ bar} \exp\left\{\left[0.03913 \frac{\text{L}}{\text{mole}} - \frac{1.408 \frac{\text{L}^2 \text{bar}}{\text{mole}^2}}{0.08314 \frac{\text{Lbar}}{\text{moleK}} 298 \text{K}}\right] \frac{50 \text{ bar}}{0.08314 \frac{\text{Lbar}}{\text{moleK}} 298 \text{K}}\right\} = 48.2 \text{ bar}$$

שאלה 6:

נתחיל בחישוב האנרגיה החופשית המולארית של גיבס:

$$\bar{G} = \bar{G}^0 + RT \ln \frac{f}{P^0} = \bar{G}^0 + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \exp \left[\left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{P}{RT} \right] \right) =$$

$$\bar{G}^0 + RT \ln \frac{P}{P^0} + RT \ln \left(\exp \left[\left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{P}{RT} \right] \right) =$$

$$\bar{G}^0 + RT \ln \frac{P}{P^0} + RT \left[\left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{P}{RT} \right] =$$

$$\bar{G}^0 + RT \ln \frac{P}{P^0} + \left(b - \frac{a}{RT} \right) P$$

כעת נמשיך בחישוב האנטרופיה המולרית:

$$\bar{S} = - \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T} \right)_{P, \{n_i\}} = - \left(\frac{\partial \bar{G}^0}{\partial T} \right) - R \ln \frac{P}{P^0} - \frac{a}{RT^2} P = \bar{S}^0 - R \ln \frac{P}{P^0} - \frac{a}{RT^2} P$$

וכעת נחשב את האנטלפיה המולרית:

$$\bar{H} = \bar{G} + T\bar{S} = \bar{G}^0 + RT \ln \frac{P}{P^0} + \left(b - \frac{a}{RT} \right) P + T\bar{S}^0 - RT \ln \frac{P}{P^0} - \frac{a}{RT} P$$

$$= \bar{G}^0 + T\bar{S}^0 + \left(b - \frac{2a}{RT} \right) P = \bar{H}^0 + \left(b - \frac{2a}{RT} \right) P$$

הפוטנציאל הכימי (μ_i):

μ_i , הפוטנציאל הכימי, הינה העלות האנרגטית של הוספת מול חלקיקים מהסוג ה- i

למערכת פתוחה, ללא שינוי בשאר המשתנים התרמודינמיים. לכן, הפוטנציאל הכימי

שווה לנגזרות הבאות:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,T,\{n_{j \neq i}\}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,\{n_{j \neq i}\}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{V,T,\{n_{j \neq i}\}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,\{n_{j \neq i}\}}$$

האחרונה היא השימושית ביותר מכיוון שאנו מדברים בד"כ על תהליכים בלחץ קבוע.

בש"מ כימי (כלומר בתהליך הפיך, כאשר אין כיוון מסוים מועדף) בלחץ וטמפרטורה

קבועים:

$$(dG)_{T,P} = 0$$

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,\{n_{j \neq i}\}} = \mu_i$$

$$\Delta G_i = \mu_i \Delta n_i$$

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

האקטיביות (a_i):

מכאן נוכל להגדיר את האקטיביות עבור גז אידיאלי:

$$a_i \equiv \frac{P_i}{P^0} = \exp\left(\frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT}\right)$$

וברור שהאקטיביות הסטנדרטית שווה לאחד.

בנוסף, עבור גז אידיאלי מתקיים משפט הלחצים החלקיים:

$$\frac{P_i}{P_{tot}} = \frac{n_i RT / V_{tot}}{n_{tot} RT / V_{tot}} = \frac{n_i}{n_{tot}} \equiv y_i$$

כאשר y_i הוא השבר המולי של הרכיב ה- i . ואז,

$$a_i = \frac{P_i}{P^0} = \frac{P_i}{P_{tot}} \cdot \frac{P_{tot}}{P^0} = y_i \frac{P_{tot}}{P^0}$$

עבור גז כללי:

$$a_i \equiv \frac{f_i}{P^0}$$
$$\Rightarrow \frac{f_i}{P^0} = \frac{e^{\mu_i/RT}}{e^{\mu_i^0/RT}}$$

נשתמש בזה בשבוע הבא כאשר נדון בשיווי משקל כימי.

שאלה 7:

ראינו קודם כי:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

$$a_i = \exp\left\{\frac{\mu_i - \mu_i^\circ}{RT}\right\}$$

עבור נוזל בטמפרטורה קבועה:

$$dG = -SdT + VdP = VdP$$

$$\Delta G = V\Delta P$$

$$\bar{G} = \bar{G}^\circ + \bar{V}(P - P^\circ)$$

$$\mu = \mu^\circ + \bar{V}(P - P^\circ)$$

$$a = \exp\left\{\frac{\mu - \mu^\circ}{RT}\right\} = \exp\left\{\frac{\bar{V}(P - P^\circ)}{RT}\right\}$$

נעת נחשב את האקטיביות ללחצים השונים:

$$\bar{V} = 0.018 \frac{Kg}{mole} = 0.018 \frac{L}{mole}$$

$$\rho_{H_2O} = 1 \frac{gr}{ml}$$

$$a_{P=1bar} = \exp\left\{\frac{0.018 \frac{L}{mole} (1-1)bar}{0.08314 \frac{Lbar}{moleK} 298K}\right\} = 1$$

$$a_{P=10bar} = \exp\left\{\frac{0.018 \frac{L}{mole} (10-1)bar}{0.08314 \frac{Lbar}{moleK} 298K}\right\} = 1.007$$

$$a_{P=100bar} = \exp\left\{\frac{0.018 \frac{L}{mole} (100-1)bar}{0.08314 \frac{Lbar}{moleK} 298K}\right\} = 1.075$$