

תרגול 10 – שיווי משקל כימי

מידת התקדמות תגובה ; קצב שינוי באנרגיה החופשית של גיבס בתגובה ; קבוע ש"מ; מנת ריאקציה
 אנרגיה חופשית של גיבס לערבוב ; עקרון לה שטלייה ; משוואת גיבס-הלמהולץ

$$G = \sum_i \left[G_i^\circ + n_i RT \ln \left(\frac{f_i}{P^\circ} \right) \right] = \underbrace{\sum_i n_i \mu_i^\circ}_G + \sum_i n_i RT \ln(a_i)$$

עבור ריאקציה כימית שמידת התקדמות הריאקציה שלה הינה ξ ,
 v_i - הוא המקדם הסטויכיומטרי של מרכיב i בתגובה, רושמים:

$$dn_i = v_i d\xi$$

$$dG = -SdT + VdP + \left(\sum_i \mu_i v_i \right) d\xi$$

בלחץ וטמפרטורה קבועים, קצב השינוי באנרגיה החופשית של גיבס עבור התגובה
 תלוי רק במידת ההתקדמות:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \sum_i \mu_i v_i$$

(הערה: הגזירה היא חלקית, כלומר גוזרים את התלות המפורשת של G ב ξ בלבד, ולא
 מתיחסים לכך שגם μ הוא פונקציה של ξ . ניתן להראות זאת גם דרך $G_{P,T} = \sum_i \mu_i n_i$)

באמצעות קשר גיבס-דוהם עבור dG)
 במצב של ש"מ כימי G הוא מינימאלי, ולכן הנגזרת מתאפסת, ומתקיים:

$$\sum_i \mu_i^{eq} v_i = 0$$

נהוג לסמן את קצב השינוי באנרגיה החופשית של גיבס בתגובה כך:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \sum_i \mu_i v_i = \sum_i (\mu_i^\circ + RT \ln a_i) v_i = \sum_i \mu_i^\circ v_i + RT \sum_i v_i \ln a_i = \Delta_r G^\circ + RT \ln \prod_i a_i^{v_i}$$

נהוג להגדיר את קבוע שיווי המשקל כמכפלת האקטיביות בשיווי משקל:

$$K = \prod_i a_{i,eq}^{v_i}$$

ומכאן בש"מ:

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

ואם נגדיר מנת ריאקציה (גם לא בש"מ):

$$Q = \prod_i a_i^{v_i}$$

נקבל, לכל שלב נתון,

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

אם בשלב מסוים $\Delta_r G < 0$ אז באותו שלב התקדמות הריאקציה היא ספונטאנית
 ואם $\Delta_r G > 0$ הריאקציה ההפוכה היא הספונטאנית.
 ש"מ כימי בשלב מסוים מתבטא בכך ש $\Delta_r G = 0$.

עבור גזים אידיאליים:

האקטיביות יחסית ללחץ החלקי, והלחץ החלקי יחסי לשבר המולי (ממשוואת המצב).

$$Q \equiv \prod_i a_i^{v_i} = \prod_i \left(\frac{P_i}{P^\circ} \right)^{v_i} = \prod_i \left(\frac{P_i}{P} \cdot \frac{P}{P^\circ} \right)^{v_i} = \prod_i \left(\frac{n_i}{n_{tot}} \cdot \frac{P}{P^\circ} \right)^{v_i} \equiv \prod_i \left(y_i \cdot \frac{P}{P^\circ} \right)^{v_i}$$

שאלה 1:

מטרתנו היא לנסח את התלות של האנרגיה החופשית בדרגת התקדמות התגובה, $\Delta G(\xi)$. נתחיל בכך שנצייר טבלה עבור התגובה, ובה כמות המולים של כל רכיב, כפונקציה של דרגת ההתקדמות, ξ :

| | | | | | |
|----------|-------------------------------|----------------------|----------------------|-------------------|-------|
| | | $\frac{1}{2}A_2$ | $+ \frac{1}{2}B_2$ | \leftrightarrow | AB |
| begining | $n_j(\xi=0)$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | | 0 |
| reaction | $\Delta n_j(\xi) = \nu_j \xi$ | $-\frac{1}{2}\xi$ | $-\frac{1}{2}\xi$ | | ξ |
| end | $n_j(\xi)$ | $\frac{1}{2}(1-\xi)$ | $\frac{1}{2}(1-\xi)$ | | ξ |

כעת נמצא את האנרגיה החופשית של הריאקציה.

אנו ניוכח שעבור גזים אידיאליים היא נובעת משני גורמים:

1. התרומה האנרגטית של התגובה, ΔG_{ener} .

2. התרומה האנטרופית של הערבוב (כלומר ערבוב התוצרים והמגיבים במצב של

$$\text{ש"מ}), \Delta_{mix}G = T\Delta_{mix}S.$$

נתחיל בחישוב הישיר של השינוי באנרגיה החופשית של גיבס בתגובה:

$$\Delta G = G_f - G_i$$

$$G_{T,P} = \sum_i n_i \mu_i = n_A \mu_A + n_B \mu_B + n_{AB} \mu_{AB}$$

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

בכדי לבטא את ΔG באמצעות ξ , נבטא את $n_i(\xi)$ ואת $\mu_i(P, n_i(\xi))$.

$$G(\xi) = n_A(\xi) \cdot \mu_A(P, n(\xi)) + n_B(\xi) \cdot \mu_B(P, n(\xi)) + n_{AB}(\xi) \cdot \mu_{AB}(P, n(\xi))$$

מהטבלה אנו יודעים לבטא את כמויות המולים באמצעות דרגת ההתקדמות:

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

כבר למדנו איך לבטא את הפוטנציאל הכימי של גז אידיאלי באמצעות הלחץ:

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

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

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

נשתמש בחוק הלחצים החלקיים עבור גזים אידיאליים $(\frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{n_{tot}})$ ונבטא את השינוי באנרגיה החופשית של גיבס לתגובה באמצעות דרגת ההתקדמות, ξ :

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

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

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

כעת, נשתמש בעובדה שבמקרה שלנו, $n_{tot} = \frac{1}{2}(1-\xi) + \frac{1}{2}(1-\xi) + \xi = 1 - \xi + \xi = 1$,

ואז:

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

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

לסיכום, השינוי באנרגיה החופשית של גיבס בתגובה הוא:

$$\Delta G = G_f - G_i = G(\xi) - G(\xi = 0)$$

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

התרומה האנרגטית:

$$\Delta G_{ener.} \equiv \xi \sum_i \mu_i^\circ \nu_i = \sum_i \mu_i^\circ \Delta n_i = \sum_i \Delta G_i^\circ$$

נשים לב שהשינוי באנרגיה החופשית של גיבס לתגובה כולה אינה שווה לסכום השינויים של האנרגיה החופשית של גיבס בעקבות השינוי בכמויות כל אחד מהרכיבים בנפרד:

$$\Delta G^\circ = \Delta G_{ener.}^\circ + \Delta_{mix}G^\circ \neq \Delta G_{ener.}^\circ = \sum_i \Delta G_i^\circ$$

ראינו שהשינוי בחלק האנרגטי של האנרגיה החופשית של גיבס לתגובה התקבל כליניארי במידת התקדמותה. עובדה זו נובעת מכך שהחומרים המשתתפים בתגובה הם גזים אידיאליים (כלומר חסרי אינטראקציות) ולכן האנרגיה האצורה בהם תלויה רק בכמות של כל אחד, **לחוד** (כפי שלמדנו מחוק הס), וניתנת לחישוב כך:

$$\Delta G_{ener.}^\circ = \sum_i \Delta H_i^\circ - T \sum_i \Delta S_i^\circ = \sum_i \left[\left(\overline{H}_f \right)_i \cdot \Delta n_i \right] - T \sum_i \left[\left(\overline{S}_f \right)_i \cdot \Delta n_i \right]$$

הנתון לגבי השינוי באנרגיה החופשית של גיבס ביצירת מול AB מתקבל מהתכונות של הרכיבים הנפרדים בלבד. כלומר, הנתון מתייחס ל

$$\Delta \overline{G}_{500K}^\circ = \Delta \overline{G}_{ener.,500K}^\circ = \sum_i \Delta G_{i,500K}^\circ = \mu_{500K}^\circ (AB) - \frac{1}{2} \mu_{500K}^\circ (A) - \frac{1}{2} \mu_{500K}^\circ (B)$$

הביטוי $\Delta \overline{G}_{500K}^\circ$ במובן זה כולל תכונות של החומרים הנקיים בלבד, כלומר הוא לא כולל רווח או עלות אנרגטית של האינטראקציות בין החומרים או את אנטרופיית הערבוב, ולכן לכשעצמו לא יכול לנבא את ספונטאניות התגובה ב- 500K ו- 1 bar. כעת נראה שהתרומה הנוספת שהתקבלה הינה תרומה של ערבוב.

אנטרופיית ערבוב:

הביטוי עבור אנטרופיית ערבוב של גז אידיאלי שמתחיל מנפח מסוים V_1 ומתפשט לנפח כללי הכולל את נפחם של כל הגזים המערבבים $V = V_1 + V_2 + \dots + V_n$ בתנאים של טמפרטורה ולחץ קבועים הינו (עבור הרכיב ה- i):

$$\Delta_{\text{expand}} S_i = -n_i R \ln \frac{V_i}{V} = -n_i R \ln \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots + n_N} = -n_i R \ln y_i$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = \sum_i \Delta_{\text{expand}} S_i = -R \sum_i n_i \ln y_i = -n_{\text{tot}} R \sum_i y_i \ln y_i$$

$$y_i \equiv \frac{n_i}{\sum_j n_j}$$

בתגובה שלנו :

$$n_{\text{tot}} = \sum_j n_j = \frac{1}{2}(1-\xi) + \frac{1}{2}(1-\xi) + \xi = 1 \quad \Rightarrow \quad y_i = n_i$$

יש לשים לב שבתגובה שלנו יש תרומה אנרגטית של ערבוב גם במצב ההתחלתי ("separation" entropy), שכן יש לנו כלי עם שני גזים (המגיבים) שמתערבבים זה עם זה, ולכן תרומת הערבוב לתגובה נטו:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} G &= -T \Delta_{\text{mix}} S = -T (\Delta_{\text{mix}} S^f - \Delta_{\text{mix}} S^i) \\ -T \Delta_{\text{mix}} S^f &= TR [n_{A_2} \ln n_{A_2} + n_{B_2} \ln n_{B_2} + n_{AB} \ln n_{AB}] \\ &= TR \left[\frac{1}{2}(1-\xi) \ln \left(\frac{1}{2}(1-\xi) \right) + \frac{1}{2}(1-\xi) \ln \left(\frac{1}{2}(1-\xi) \right) + \xi \ln \xi \right] \\ &= TR \left[(1-\xi) \ln \left(\frac{1}{2}(1-\xi) \right) + \xi \ln \xi \right] \\ -T \Delta_{\text{mix}} S^i &= TR \left[\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right] = TR \ln \frac{1}{2} \end{aligned}$$

$$\Delta_{\text{mix}} G = TR \left[(1-\xi) \ln \left(\frac{1}{2}(1-\xi) \right) + \xi \ln \xi - \ln \frac{1}{2} \right]$$

התרומה של הערבוב לשינוי באנרגיה החופשית בהחלט אינה ליניארית במידת ההתקדמות. כאמור, סה"כ האנרגיה החופשית של גיבס הינה:

$$\Delta G(\xi) = \Delta G_{\text{ener.}}(\xi) + \Delta G_{\text{mix}}(\xi) = \left(\mu_{AB}^\circ - \frac{1}{2} \mu_A^\circ - \frac{1}{2} \mu_B^\circ \right) \xi + RT \left[(1-\xi) \ln \left(\frac{1-\xi}{2} \right) + \xi \ln \xi - \ln \frac{1}{2} \right]$$

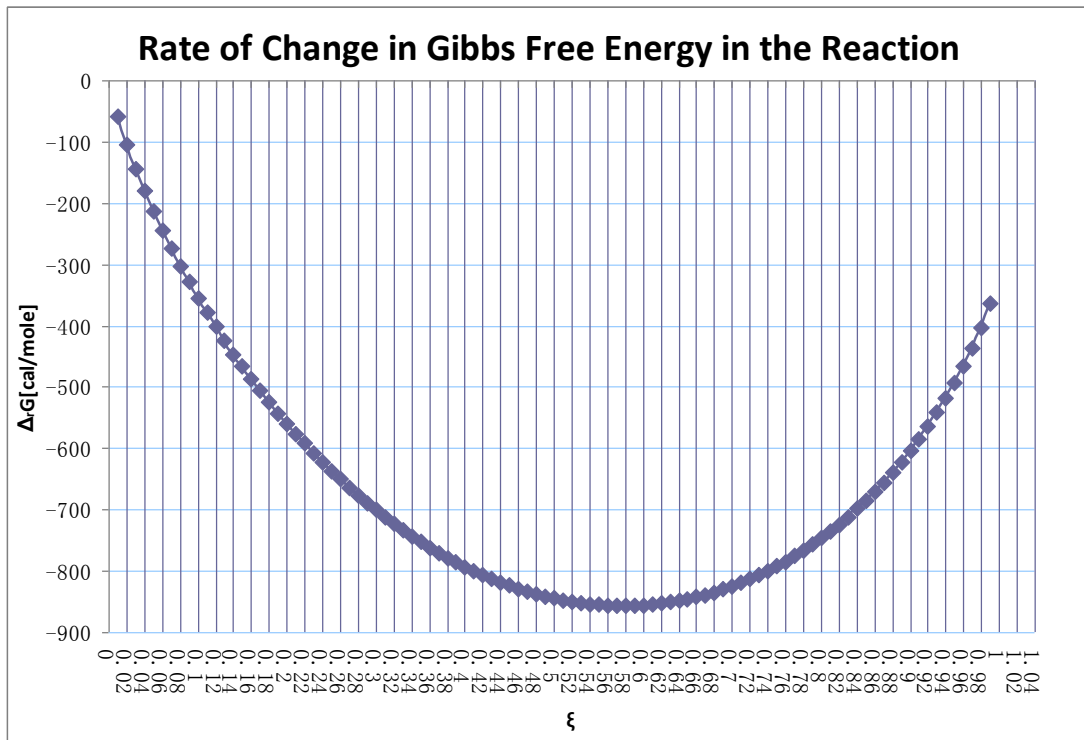
נמצא מינימום לקצב השינוי של האנרגיה החופשית של גיבס בתגובה, נראה שהמשוואה המתקבלת למציאת המינימום שקולה למשוואה $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$, ונפתור אותה.

$$0 = \frac{\partial \Delta G}{\partial \xi} = \Delta_r G = \Delta \bar{G}_{500}^\circ + TR \left[-\ln \left(\frac{1}{2}(1-\xi) \right) + \ln \xi \right] = \Delta_r G_{500}^\circ + TR \ln \left(\frac{2\xi}{1-\xi} \right)$$

$$\Rightarrow K = \frac{2\xi}{1-\xi} = \exp \left(\frac{-\Delta \bar{G}_{500}^\circ}{RT} \right) = \exp \left(\frac{1000 \frac{\text{cal}}{\text{mole}}}{1.987 \frac{\text{cal}}{\text{moleK}} \cdot 500\text{K}} \right) = 2.72$$

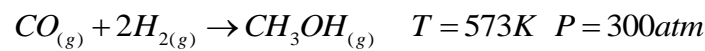
$$2\xi = 2.72(1-\xi)$$

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



שאלה 2:

נרצה לחשב את הניצולת של התגובה:



ומהי הניצולת? מידת התקדמות הריאקציה, עד לש"מ שהגיעה אליו, ביחס למידת ההתקדמות במקרה של תגובה מלאה (עד תום המגיבים).

בכדי למצוא אותה יש לחשב את קבוע שיווי המשקל. לשם כך יש לחשב את ΔG_{573K}° .

$$\eta \leftarrow \xi_{eq.} \leftarrow K_{573K}^\circ \leftarrow \Delta G_{573K}^\circ \leftarrow \Delta H_{573K}^\circ, \Delta S_{573K}^\circ \leftarrow \Delta H_{298K}^\circ, \Delta S_{298K}^\circ \leftarrow \Delta H_f^\circ(i), \Delta S_f^\circ(i)$$

נתחיל בחישוב האנתלפיה והאנטרופיה לטמפרטורה של 298K מתוך הנתונים:

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

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

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

$$\Delta S_{298}^\circ = -221.5 \frac{J}{mol \cdot K}$$

נחשב את הגדלים הללו ל-573K:

$$\begin{aligned} \Delta H_{573K}^\circ &= \Delta H_{573K}^\circ(CH_3OH) - \Delta H_{573K}^\circ(CO) - \Delta H_{573K}^\circ(H_2) \\ &= \Delta H_f^\circ(CH_3OH) + \int_{298K}^{573K} C_p(CH_3OH) dT - \Delta \bar{H}_f^\circ(CO) - \int_{298K}^{573K} \bar{C}_p(CO) dT - 2\Delta \bar{H}_f^\circ(H_2) - 2 \int_{298K}^{573K} \bar{C}_p(H_2) dT \\ &= \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{573} \Delta C_p dT \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta C_p(T) &= C_p(CH_3OH_{(g)}) - C_p(CO_{(g)}) - 2C_p(H_{2(g)}) = \\ &= (4.39 - 6.34 - 2 \cdot 6.95) + (24.27 - 1.84 + 2 \cdot 0.20) \cdot 10^{-3}T + (-68.55 - 2.8 - 2 \cdot 4.8) \cdot 10^{-7}T^2 \frac{cal}{K \cdot mol} \\ &= (-15.85 + 22.83 \cdot 10^{-3}T - 80.95 \cdot 10^{-7}T^2) \frac{cal}{K \cdot mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H_{573}^\circ &= \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{573} \Delta C_p(T) dT = -90.8 \cdot 10^3 \frac{J}{mol} + \\ &4.18 \frac{J}{cal} \left[-15.85 \cdot (573 - 298) + 22.83 \cdot 10^{-3} \frac{573^2 - 298^2}{2} - 80.95 \cdot 10^{-7} \frac{573^3 - 298^3}{3} \right] \frac{cal}{mol}\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}\Delta S_{573}^\circ &= \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^{573} \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT \\ &= -221.5 \frac{J}{mol} + 4.18 \frac{J}{cal} \left[-15.85 \ln\left(\frac{573}{298}\right) + 22.83 \cdot 10^{-3} (573 - 298) - 80.95 \cdot 10^{-7} \frac{573^2 - 298^2}{2} \right] \frac{cal}{K \cdot mol}\end{aligned}$$

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

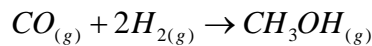
מכאן נחשב את האנרגיה החופשית ב 573K:

$$\Delta G_{573}^\circ = \Delta H_{573}^\circ - T \Delta S_{573}^\circ = -99400 \frac{J}{mol} - 573K \cdot \left(-242.6 \frac{J}{K \cdot mol}\right) = 39600 \frac{J}{mol}$$

נחשב כעת את קבוע ש"מ:

$$K_{573K}^\circ = \exp\left\{ \frac{39600 \frac{J}{mol}}{8.314 \frac{J}{K \cdot mol} \cdot 573K} \right\} = 2.5 \cdot 10^{-4}$$

נרצה לבטא את קבוע שיווי המשקל באמצעות הניצולת:



$$n_i(\xi=0) \quad 1 \quad 2 \quad 0$$

$$\Delta n_i(\xi) \quad -\xi \quad -2\xi \quad \xi$$

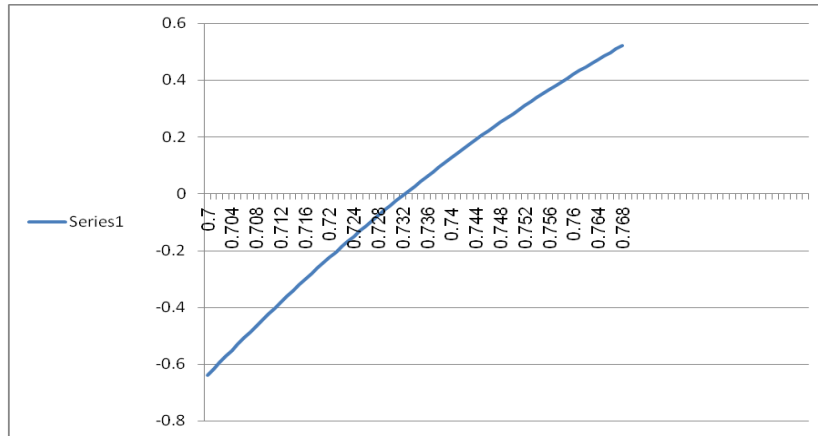
$$n_i(\xi) \quad 1-\xi \quad 2-2\xi \quad \xi$$

$$n_{tot.}(\xi) = \sum_i n_i(\xi) = 1 - \xi + 2 - 2\xi + \xi = 3 - 2\xi$$

$$y_i(\xi) \quad \frac{1-\xi}{3-2\xi} \quad \frac{2-2\xi}{3-2\xi} \quad \frac{\xi}{3-2\xi}$$

$$\begin{aligned}2.5 \cdot 10^{-4} &= K_{573K}^\circ = \frac{\frac{\xi}{3-2\xi} \frac{P}{P^0}}{\left(\frac{1-\xi}{3-2\xi} \frac{P}{P^0}\right) \left(\frac{2-2\xi}{3-2\xi} \frac{P}{P^0}\right)^2} \\ &\approx \frac{\xi(3-2\xi)^2}{4(1-\xi)^3 (300)^2}\end{aligned}$$

באמצעות פתרון גרפי של המשוואה מתקבל $\xi_{eq.} \approx 0.732$:



כעת נחשב את הניצולת. אין מגיב מגביל ולכן התגובה יכולה להתקדם עד תום. כפי שהגדרנו את ξ , תגובה עד תום מתקבלת עבור הערך $\xi_{completion} = 1$ (באופן כללי ייתכן אחרת), ולכן הניצולת היא $\eta = \xi_{eq.} / \xi_{completion} = \xi_{eq.} = 73.2\%$.

עקרון לה שטליה:

אם מערכת הנמצאת בש"מ, נחשפת להפרעה חיצונית המשנה את אחד הגורמים המשפיעים על ש"מ, תפעל המערכת להקטנת ההפרעה.

הגורמים המשפיעים:

$$1. \text{ טמפרטורה – לפי משוואת גיבס-הלמהולץ } \frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

| השפעה על K | כיוון התגובה שמתגברת | הפרעה | סוג התגובה הישירה |
|------------|----------------------|-------|-------------------|
| קטן | הפוכה | חימום | אקסותרמית |
| גדל | ישירה | קירור | אקסותרמית |
| גדל | ישירה | חימום | אנדותרמית |
| קטן | הפוכה | קירור | אנדותרמית |

2. לחץ/נפח:

- קיימת השפעה רק על הפאזה הגזית.
- להוספת גז אינרטי השפעה זהה להעלאת הלחץ בלחץ החלקי שתורם הגז האינרטי.

| כיוון התגובה שמתגברת | שינוי בלחץ | סוג התגובה הישירה |
|-----------------------|------------|-----------------------------|
| אין השפעה לשינוי בלחץ | | $\Delta n_{\text{gas}} = 0$ |
| ישירה | הגדלה | $\Delta n_{\text{gas}} < 0$ |
| הפוכה | הקטנה | |
| הפוכה | הגדלה | $\Delta n_{\text{gas}} > 0$ |
| ישירה | הקטנה | |

3. שינוי ריכוזים:

- הוספת מגיב/ סילוק תוצר – הגברת התגובה הישירה
- הוספת תוצר/ סילוק מגיב – הגברת התגובה ההפוכה
- שינויי ריכוזים לא משנה את ערכו של K.