

תרגול 8 – אנרגיה חופשית

מערכת פתוחה ; פוטנציאל כימי ; אנרגיה חופשית של המלהולץ ; אנרגיה חופשית של גיבס

חלק א': מערכות פתוחות ואנרגיות חופשיות

מערכת פתוחה:

מערכת פתוחה היא מערכת המחליפה חומר עם הסביבה. במקרה כזה נוספת עבודה כימית המולים של מרכיב זה. המולים של מרכיב זה. כעת האנרגיה הפנימית הינה:

$$dU = dQ + dW_{\text{gas expans.}} + dW_{\text{chem.}} = TdS - PdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

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

ולכן הגדרת הפוטנציאל הכימי הינה:

הגדרת האנתלפיה כעת:

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + VdP + PdV = TdS + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

$$H = H(S, P, \{n_i\}) \quad \text{e.g. } H(S, P_{\text{ext}}, \{n_i\})$$

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

האנרגיה החופשית של המלהולץ:

במקרה הזה אנו מדברים על מערכות מצומדות למאגר חום בהם שולטים על הנפח ועל כמות החומר.

$$A = U - TS \quad \text{האנרגיה החופשית על פי המלהולץ מוגדרת:}$$

(הערה: יש ספרים בהם מקובל לסמן אותה ב-F)

במערכת סגורה:

$$dA = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV$$

במערכת פתוחה:

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

$$A = A(T, V, \{n_i\}) \quad \text{e.g. } A(T_{\text{bath}}, V, \{n_i\})$$

בתהליכים הפיכים עבור מצב של טמפרטורה קבועה במערכת, זאת אומרת מערכת המצומדת למאגר חום,

$$\begin{aligned}(dA)_T &= [dU - d(TS)]_T = (dU - TdS - SdT)_T \\ &= \left(\cancel{TdS} - PdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i - \cancel{TdS} - SdT \right)_T \\ &= -PdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i = dW_{P-V} + dW_{chem.} = dW\end{aligned}$$

כלומר השינוי באנרגיה החופשית לפי הלמהולץ שווה לשינוי בעבודה.

בתהליכים ספונטאניים (כלומר, בלתי הפיכים):

$$\begin{aligned}dU &= dQ + dW < TdS + dW \\ dA &= d(U - TS) < -SdT + dW \\ dA_T &< dW\end{aligned}$$

ומכאן השם "אנרגיה חופשית": האנרגיה החופשית של המלהולץ מהווה חסם עליון על כמות העבודה שניתן לחלץ ממערכת. החסם מושג בדיוק רק בתהליך הפוך.

האנרגיה החופשית של גיבס:

בפונקציה זו משתמשים בדרך כלל במערכות בהם הלחץ הוא הגודל הנשלט.

$$G = H - TS = U - TS + PV$$

במערכת סגורה:

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP = -SdT + VdP$$

במערכת פתוחה:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

$$G = G(T, P, \{n_i\}) \quad \text{e.g. } G(T_{bath}, P_{ext.}, \{n_i\})$$

בתהליך ספונטאני (לא הפוך):

$$dG < -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

$$(dG)_{T,P,\{n_i\}} < 0$$

$$\Delta G < 0$$

זה שקול לקריטריון הכללי לספונטאניות $(\Delta S)_{isolated} > 0$, רק שהגבלנו את עצמנו למקרה בו כמויות המולים, הלחץ והטמפרטורה מוחזקים קבועים.

בתהליכים הפיכים, עבור מצב שבו הטמפרטורה והלחץ קבועים במערכת, העבודה שאינה עבודת לחץ-נפח (עבודת התפשטות של גז) שווה לשינוי באנרגיה החופשית על פי גיבס:

$$dG_{T,P} = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

$$(dG)_{T,P} = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

$$\Delta G = W_{nonPV} = W_{chem.}$$

ושבו, עבור תהליכים לא-הפיכים, האנרגיה החופשית של גיבס מהווה חסם עליון לעבודה זו.

חלק ב': קבועים תרמודינאמיים

הקבועים התרמו דינאמיים:

למדנו כבר על שניים מהם בתרגולים הקודמים: C_V קיבול החום בנפח קבוע ו C_p קיבול החום בלחץ קבוע. ישנם עוד שני קבועים:

מקדם ההתפשטות התרמית – מאפשר חישוב הנפח כתוצאה מהשינוי בטמפרטורה:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

זהו גודל חיובי בד"כ הנפח גדל עם הטמפרטורה חוץ ממקרים חריגים כגון

האנומליה של המים: בתחום שבין 0-4 מעלות צלסיוס גדל הנפח עם הירידה בטמפרטורה.

מקדם הדחיסות – מאפשר חישוב שינוי הנפח כתוצאה משינוי הלחץ:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

סימן המינוס מופיע כדיי שערך הקבוע יהיה חיובי, שכן כאשר הלחץ עולה

הנפח קטן, ולהפך.

שאלה 1:

א. מכיוון שמדובר בגז אידיאלי:

$$V = \frac{nRT}{P}$$
$$dV = -\frac{nRT}{P^2} dP$$

כעת נחשב את העבודה:

$$w = -\int P dV = \int P \frac{nRT}{P^2} dP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{nRT}{P} dP = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

אנו מדברים על גז אידיאלי בדחיסה איזותרמית ולכן:

$$\Delta U = 0$$

$$q = -w = -nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

ובתהליך הפיך:

$$\Delta S = \frac{-nRT \ln \frac{P_2}{P_1}}{T} = -nR \ln \frac{P_2}{P_1}$$

נחשב את השינוי באנתלפיה:

$$H = U + PV$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = 0 + \Delta(nRT) = 0$$

כעת נחשב את השינוי באנרגיה החופשית של הלמהולץ:

$$A = U - TS$$

$$dA = dU - d(TS) = C_v dT - SdT - TdS$$

$$\Delta A = -T\Delta S = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

כעת נחשב את השינוי באנרגיה החופשית של גיבס:

$$G = U - TS + PV$$

$$\Delta G = \Delta U + \Delta(PV) - \Delta(TS) = C_v \Delta T + \Delta(nRT) - \Delta(TS) = -T\Delta S = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

ב. רוב הגדלים הינם פונקציות מצב ולכן הם לא ישתנו. העבודה תשתנה: היא תגדל משום

שזהו תהליך דחיסה (עבודה הנעשית על המערכת). ערכה המדויק תלוי במסלול $V(P)$.

החום ישתנה בהתאם: הוא שווה ל $-W$.

שאלה 2 :

חשבו את $\Delta A, \Delta S, \Delta H, \Delta U$, עבור דחיסה של גז אידיאלי מטמפרטורה T_h ונפח V_1 , לטמפרטורה T_c ונפח V_2 . הניחו שהאנטרופיה ניתנת יחסית לאנטרופיה סטנדרטית בטמפרטורה T_0 כלשהיא, $S_{T_0}^\circ$.

פתרון:

היות ואנו צריכים למצוא את ערכיהן של פונקציות מצב בין המצב ההתחלתי לסופי, נוכל לחלק את התהליך לשלבים במסלול כרצוננו. לדוגמה, דחיסה איזותרמית עד לנפח הסופי V_2 ואז קירור איזוכורי עד לטמפרטורה הסופית.

שלב א':

$$\Delta U_a = \Delta U_{T=T_h} = 0$$

$$\Delta H_a = \Delta U_a - \Delta(PV)_a = -\Delta(nRT)_a = 0$$

$$\Delta S_a = \int \frac{dQ_a}{T_h} = \frac{\Delta Q_a}{T_h} = -\frac{\Delta W_a}{T_h} = \frac{1}{T_h} \int_{V_1}^{V_2} P dV = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Delta A_a = \Delta U_a - \Delta(TS)_a = \Delta U_a - T_h \Delta S_a = -nRT_h \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

שלב ב':

$$\Delta U_b = \frac{3}{2} nR \Delta T_b = \frac{3}{2} nR (T_c - T_h)$$

$$\Delta H_b = \frac{5}{2} nR \Delta T_b = \frac{5}{2} nR (T_c - T_h)$$

האנטרופיה מוגדרת ביחס לאנטרופיה בלחץ סטנדרטי וטמפרטורה T_0 :

$$\begin{aligned} S(T, V) - S_{T_0}^\circ &= S(T, V) - S \left(T_0, V_0 = \frac{nRT_0}{P^\circ} \right) \\ &= \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dU - dW}{T} = \int_{T_0}^T \frac{C_V dT}{T} - \int_{V_0}^V \frac{P dV}{V} \\ &= \frac{3}{2} nR \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} + nR \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = \frac{3}{2} nR \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \\ S(T, V) &= \frac{3}{2} nR \ln(T) + nR \ln(V) + S_{T_0}^\circ - \frac{3}{2} nR \ln(T_0) - nR \ln(V_0) \\ &= \frac{3}{2} nR \ln(T) + nR \ln(V) + \tilde{S}_{T_0}^\circ \\ \tilde{S}_{T_0}^\circ &\equiv S_{T_0}^\circ - \frac{3}{2} nR \ln(T_0) - nR \ln(V_0) \end{aligned}$$

$$\Delta S_b = S(T_c, V_2) - S(T_h, V_2) = \frac{3}{2} nR \ln\left(\frac{T_c}{T_h}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_2}\right)$$

או בחישוב ישיר:

$$\Delta S_b = \int \frac{dQ_b}{T} = \int_{T_h}^{T_c} \frac{C_V dT}{T} = \frac{3}{2} nR \ln\left(\frac{T_c}{T_h}\right)$$

האנרגיה החופשית של המלהולץ בתהליך איזוכורי והפוך:

$$dA_v = dU_v - d(TS) = TdS - P(dV)_v - SdT - TdS = -SdT$$

$$\begin{aligned} \Delta A_b &= -\int_{T_h}^{T_c} S(T, V_2) dT = -\int_{T_h}^{T_c} \left[\frac{3}{2} nR \ln(T) + nR \ln(V) + \tilde{S}_{T_0}^\circ \right] dT \\ &= -\frac{3}{2} nR \int_{T_h}^{T_c} \ln(T) dT - \left[\tilde{S}_{T_0}^\circ + nR \ln(V_2) \right] (T_c - T_h) \end{aligned}$$

הערה: לבדוק נקודה מעניינת –

$$\Delta A \square \ln(T_i) - \ln(T_f), \ln(V_i) - \ln(V_f) \quad \text{אבל} \quad \Delta S \square \ln(T_f) - \ln(T_i), \ln(V_f) - \ln(V_i)$$

כעת, נשתמש באינטגרציה בחלקים:

$$\begin{aligned} \int_{T_h}^{T_c} \ln(T) dT &= \int_{T_h}^{T_c} 1 \times \ln(T) dT = T \ln(T) \Big|_{T_h}^{T_c} - \int_{T_h}^{T_c} T \times \frac{1}{T} dT \\ &= T_c \ln(T_c) - T_h \ln(T_h) - T_c + T_h = T_c [\ln(T_c/e)] - T_h [\ln(T_h/e)] \end{aligned}$$

ומקבלים:

$$\begin{aligned} \Delta A_b &= -\frac{3}{2} nR \left\{ T_c [\ln(T_c/e)] - T_h [\ln(T_h/e)] \right\} - \left[\tilde{S}_{T_0}^\circ + nR \ln(V_2) \right] (T_c - T_h) \\ &= -\frac{3}{2} nR \left\{ T_c \ln(T_c) - T_h \ln(T_h) \right\} - \left[\tilde{S}_{T_0}^\circ + nR \ln(V_2) + \frac{3}{2} nR \right] (T_c - T_h) \end{aligned}$$

ועבור המסלול כולו נקבל

$$\Delta U_{a+b} = \frac{3}{2} nR (T_c - T_h)$$

$$\Delta H_{a+b} = \frac{5}{2} nR (T_c - T_h)$$

$$\Delta S_{a+b} = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + \frac{3}{2} nR \ln\left(\frac{T_c}{T_h}\right)$$

$$\begin{aligned}
\Delta A_b &= -nRT_h \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \\
&\quad - \frac{3}{2}nR\{T_c \ln(T_c) - T_h \ln(T_h)\} - \left[\tilde{S}_{T_0}^\circ + nR \ln(V_2) + \frac{3}{2}nR \right] (T_c - T_h) \\
&= -nRT_h \ln(V_2) + nRT_h \ln(V_1) - nR(T_c - T_h) \ln(V_2) \\
&\quad - \frac{3}{2}nR\{T_c \ln(T_c) - T_h \ln(T_h)\} - \tilde{S}_{T_0}^\circ (T_c - T_h) - \frac{3}{2}nR(T_c - T_h) \\
&= nRT_h \ln(V_1) - nRT_c \ln(V_2) \\
&\quad \frac{3}{2}nR\{T_c \ln(T_c) - T_h \ln(T_h)\} + \tilde{S}_{T_0}^\circ (T_h - T_c) - \frac{3}{2}nR(T_c - T_h) \\
&= \frac{3}{2}nR \left[T_h \left\{ 1 + \ln\left(T_h V_1^{2/3}\right) \right\} - T_c \left\{ 1 + \ln\left(T_c V_2^{2/3}\right) \right\} \right] + \tilde{S}_{T_0}^\circ (T_h - T_c)
\end{aligned}$$

שאלה 3 : 2007 – מועד ב':

נוזל המכיל בועות של גז A ונוזל המכיל בועות של גז B מתערבבים. הכלי כולו מוחזק בטמפרטורה $T = 25^\circ\text{C}$ ולחץ $P = 1 \text{ bar}$. הניחו ששני הגזים הם אידיאליים, ושהם כלואים בתוך הבועות ללא יכולת לפעפע החוצה. נתבונן בבועה של גז A ברדיוס 1 mm ובועה של גז B ברדיוס 2 mm.

א. כמה מולים של גז נמצאים בכל אחת מן הבועות?

עתה שתי הבועות נפגשות ומתלכדות לאחת.

ב. מהו רדיוס הבועה החדשה?

ג. מהו השינוי באנרגיה הפנימית הכוללת של הגז?

ד. מהו השינוי באנטרופיה של הגז מכל אחת מהבועות? מהו השינוי באנטרופיה הכוללת של הגז?

ה. מהו השינוי באנרגיה החופשית של גיבס הכוללת של הגז? האם התהליך ספונטאני? מתח הפנים מוסיף לכל בועה אנרגיה בשיעור γA , כאשר A הוא שטח הבועה, ו $\gamma = 0.072 \text{ N/m}$ הוא מתח הפנים בין הנוזל לגז. מהו השינוי באנרגית שטח הפנים? השוו לתוצאת סעיף ה' והסיקו מי הגורם המשפיע על תהליך ההתלכדות בדוגמא זאת – הגזים או מתח הפנים.

פתרון:

א. נשתמש במשוואת הגזים האידיאליים:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{P}{RT} 4\pi r^3$$

$$n_A = \frac{10^5 Pa}{8.314 \frac{J}{moleK} \cdot 298K} 4\pi (10^{-3} m)^3 \approx 1.69 \times 10^{-7} mole$$

$$\frac{n_A}{V_A} = \frac{P}{RT} = \frac{n_B}{V_B} \Rightarrow n_B = n_A \frac{r_B^3}{r_A^3} = 8n_A \approx 1.35 \times 10^{-6} mole$$

ב. מכיוון שהגזים אידיאליים, והלחץ והטמפרטורה נותרות קבועות, כפי שכמות המולים של הגזים נשמרת, כך גם הנפח הכולל נשמר:

$$V_f = \frac{(n_A + n_B)RT}{P} = V_A + V_B$$

$$(r_f)^3 = r_A^3 + r_B^3 \Rightarrow r_f = \sqrt[3]{1^3 + 2^3} mm = \sqrt[3]{9} \approx 2.08 mm$$

ג. מכיוון שהגזים אידיאליים, האנרגיה הפנימית יחסית לטמפרטורה ולכמות החלקיקים, והן נשארות קבועות עבור כל תת-מערכת. לדוגמה, $\Delta U_A = n_A R \Delta T = 0$, ובאופן זהה עבור B.

ד. תחילה נתייחס אל הגז שהתחיל בבועה A כמערכת נפרדת מהגז שהתחיל בבועה B. בהסתכלות זו, הגז עובר התפשטות איזותרמית[†]:

$$\Delta S_A = n_A R \ln \left(\frac{V_f}{V_A} \right) = n_A R \ln \left(1 + \frac{V_B}{V_A} \right) = n_A R \ln \left(1 + \frac{r_B^3}{r_A^3} \right) = n_A R \ln \left(1 + \frac{8}{1} \right)$$

$$= n_A R \ln 9 \approx 1.69 \times 10^{-7} mole \cdot 8.314 J mole^{-1} K^{-1} \cdot \ln 9 \approx 3.09 \times 10^{-6} J / K$$

כעת, עבור הגז שהתחיל בבועה B:

$$\Delta S_B = n_B R \ln \left(\frac{V_f}{V_B} \right) = n_B R \ln \left(1 + \frac{1}{8} \right) =$$

$$n_B R \ln \frac{9}{8} \approx 1.35 \times 10^{-6} mole \cdot 8.314 J mole^{-1} K^{-1} \cdot \ln \frac{9}{8} \approx 1.32 \times 10^{-6} J / K$$

ובסך הכל, עבור שתי תת-מערכות:

$$\Delta S_{A+B} = \Delta S_A + \Delta S_B \approx 4.41 \times 10^{-6} J / K$$

$$(\Delta S)_T = \frac{Q_{rev,T}}{T} = \frac{dU_{\infty dT=0} - W}{T} = -\frac{1}{T} \int_{V_i}^{V_f} P dV = -\frac{1}{T} \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = -nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nR \ln \left(\frac{V_i}{V_f} \right) \dagger$$

באופן דומה, אפשר פשוט להשתמש בביטוי של אנטרופיית ערבוב שראיתם בכיתה (מכיוון שהלחץ והטמפרטורה זהים עבור שתי הבועות, לפני ואחרי ההתלכדות):

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int dS = \int dS_A + \int dS_B = \int_{V_A}^{V_f} n_A R \frac{dV}{V} + \int_{V_B}^{V_f} n_B R \frac{dV}{V} \\ &= n_{A+B} x_A R \int_{V_A}^{V_f} \frac{dV}{V} + n_{A+B} x_B R \int_{V_B}^{V_f} \frac{dV}{V} \\ &= n_{A+B} R \sum_{i=A,B} x_i \int_{x_i V_i}^{x_i V_f} \frac{dV_i}{V_i} = nR \sum_{i=A,B} x_i \ln \left(\frac{V_f}{x_i V_i} \right) = -nR \sum_i x_i \ln x_i > 0 \end{aligned}$$

ה. כיצד נקבע אם התהליך ספונטאני? בשאלה הנוכחית הלחץ והטמפרטורה קבועים, לכן ניתן להשתמש באנרגיה החופשית של גיבס. שוב, נתייחס תחילה אל כל תת-מערכת בנפרד.

$$\begin{aligned} \Delta G_A &= \Delta H_A - \Delta(TS)_A = \frac{5}{2} n_A R \Delta T_A - \int S dT - T \Delta S_A = \\ &= -T \Delta S_A \approx -298K \cdot 3.09 \times 10^{-6} J / K = -9.21 \times 10^{-4} J \\ \Delta G_B &= -T \Delta S_B \approx -298K \cdot 1.32 \times 10^{-6} J / K = -3.93 \times 10^{-4} J \\ \Delta G_{A+B} &= \Delta G_A + \Delta G_B = -1.31 \times 10^{-4} J < 0 \end{aligned}$$

ומכיוון שהאנרגיה החופשית עבור כלל המערכת היא שלילית, התהליך יתרחש באופן ספונטאני.

ו. נחשב את הרווח האנרגטי מאיחוד שתי הבועות הקטנות לאחת גדולה:

$$\begin{aligned} \Delta E_S &= \gamma (A_f - A_A - A_B) = 4\pi\gamma (r_f^2 - r_A^2 - r_B^2) \\ &\approx 4\pi \cdot 0.072 N / m \cdot (0.00208^2 - 0.001^2 - 0.002^2) m^2 \approx -6.09 \times 10^{-7} J \square \Delta G \end{aligned}$$

ניתן לראות שעבור הפרמטרים הנתונים בשאלה, הגורם האנטרופי (ערבוב הגזים) לאיחוד הבועות מהווה מניע משמעותי יותר מהגורם האנרגטי (הנובע ממתח הפנים) בכשלושה סדרי גודל!

שאלה 4 : (קבועים תרמודינמיים):

$$P = P(T, V)$$

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

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT \Rightarrow \Delta P = \int \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T \quad \text{עבור נפח קבוע :}$$

והנחנו שמקדם הדחיסות לא משתנה הרבה עם שינוי בטמפרטורה.

ניזכר בקשר הציקלי:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{dx}{dy}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{dT}{dP}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -1$$

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left[\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right]^{-1} = -\frac{\alpha V}{-\kappa V} = \frac{\alpha}{\kappa}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\kappa V \quad \text{ופישטנו בשלב לפני האחרון באמצעות הזהויות}$$

$$\Delta T = 21^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C} = 1^\circ\text{C} = 1\text{K}$$

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T = \frac{\alpha}{\kappa} \Delta T = \frac{0.5 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{K}}}{0.18 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{atm}}} 1\text{K} = 278\text{atm}$$

גם כאן הנחנו שהקבועים התרמודינמיים לא משתנים הרבה בתחום הטמפרטורות הנדרש, והיות והתחום הוא של מעלה אחת, ההנחה הזו כנראה סבירה.

נתונים:

$$S^\circ = 36.3 + 47.9 \ln(T) \frac{J}{K \cdot mole}$$

$$P = 1 \text{ bar}, T_i = 298 \text{ K}, T_f = 348 \text{ K}$$

$$a. \Delta S = ?, b. \Delta H = ?, c. \Delta G = ?$$

צ"ל:

פתרון:

$$\Delta S = S(T_f) - S(T_i) = 47.9 \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = 47.9 \ln\left(\frac{348 \text{ K}}{298 \text{ K}}\right) = 7.4 \frac{J}{K \cdot mole} \quad \text{א. האנטרופיה}$$

$$\Delta H_p = Q_p = \int T dS \quad \text{ב. האנתלפיה:}$$

$$dS = 47.9 \frac{dT}{T} \quad \text{מהתלות הנתונה של האנטרופיה בטמפרטורה:}$$

כעת נשתמש בכך לפתרון האינטגרל:

$$\begin{aligned} \Delta H_p = Q_p &= \int_{T_i}^{T_f} T dS = \int_{T_i}^{T_f} T \times 47.9 \frac{dT}{T} = 47.9 (T_f - T_i) \\ &= 47.9 (348 \text{ K} - 298 \text{ K}) = 2395 \frac{J}{mole} \end{aligned}$$

ג. האנרגיה החופשית של גיבס:

$$\begin{aligned} \Delta G_p &= \Delta(H - TS)_p = \Delta H_p - \int T dS_p - \int S dT_p = \cancel{\Delta H_p} - \cancel{Q_p} - \int S dT_p \\ &= - \int_{T_i}^{T_f} S dT_p = - \int_{T_i}^{T_f} [36.3 + 47.9 \ln(T)] dT \end{aligned}$$

נשתמש בזהות

$$\begin{aligned} \int_{T_h}^{T_c} \ln(T) dT &= \int_{T_h}^{T_c} 1 \times \ln(T) dT = T \ln(T) \Big|_{T_h}^{T_c} - \int_{T_h}^{T_c} T \times \frac{1}{T} dT \\ &= T_c \ln(T_c) - T_h \ln(T_h) - T_c + T_h = T_c [\ln(T_c/e)] - T_h [\ln(T_h/e)] \end{aligned}$$

כעת נחשב את האינטגרל:

$$\begin{aligned} \Delta G_p &= - \int_{T_i}^{T_f} [36.3 + 47.9 \ln(T)] dT \\ &= -36.3(348 \text{ K} - 298 \text{ K}) - 47.9(348 \text{ K} \ln 348 - 298 \text{ K} \ln 298 - 348 \text{ K} + 298 \text{ K}) \\ &= -15.65 \frac{KJ}{mole} \end{aligned}$$

שאלה נוספת

$$PV = RT\left(1 + \frac{B}{V}\right) \text{ : לפניך משוואת מצב של גז}$$

שבה V הוא נפחו של מול אחד, וכן $B = -5 \frac{L}{mole}$. חשב את ΔA ו- ΔG להתפשטות איזותרמית

הפיכה של הגז בטמפרטורה $300K$ מנפח 20 ליטרים עד 60 ליטרים.

פתרון - שאלה נוספת

נשתמש בקשרים הכלליים הבאים, הנובעים מהדיפרנציאל השלם של האנרגיה החופשית:

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

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

מהקשרים האלה, ובהינתן כי אין שינוי בטמפרטורה והמערכת סגורה (למעבר חלקיקים) נקבל:

$$\Delta A = \int -PdV$$

$$\Delta G = \int VdP$$

משוואת המצב של הגז מאפשרת לבטא את P באמצעות V ו- T :

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{B}{\bar{V}}$$

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{BRT}{V^2}$$

$$dP = \left(-\frac{RT}{V^2} - \frac{2BRT}{V^3}\right)dV$$

ומכאן:

$$V_1 = 20L / mole$$

$$V_2 = 60L / mole$$

$$\Delta A = \int -\left(\frac{RT}{V} + \frac{BRT}{V^2}\right)dV = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} + BRT \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)$$

$$\Delta A = -8.314 \frac{J}{moleK} 1mole 300K \ln \frac{60 \frac{L}{mole}}{20 \frac{L}{mole}} - 5 \frac{L}{mole} 8.314 \frac{J}{moleK} 1mole 300K \left(\frac{1}{60 \frac{L}{mole}} - \frac{1}{20 \frac{L}{mole}} \right)$$

$$= -2740J + 416J = -2324J$$

$$\Delta G = \int V \left(-\frac{RT}{V^2} - \frac{2BRT}{V^3}\right)dV = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} + 2BRT \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)$$

$$\Delta G = -2740J + 2 * 416J = -1908J$$