



جلسه یازدهم

تعادل شیمیایی

تعریف اکتیویته

$$aA + bB = cC + dD$$

جای یک چیز داریم

$$dG = RT d \ln f$$

$$dG_A = RT d \ln f_A$$

$$\int_{G_A}^{G_A'} dG_A = \int_{f_A}^{f_A'} RT d \ln f_A$$

$$G_A - G_A' = RT \ln \left(\frac{f_A'}{f_A} \right) a_A$$

$$\Delta G = \Delta G' + RT \ln \frac{a_D^c a_C^d}{a_A^a a_B^b}$$

اکتیویته عبارت است از فوگاسیته چیز مورد نظر در حالت ایده‌آل

به فوگاسیته آن چیز در حالت استاندارد

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0}$$



اگر اجزا اکتیو باشند

اگر گاز بالای فاز کندانس، ایده آل فرض شود

اکتیویته به صورت فشار بخار در حالت غیر استاندارد (فانخالص) و فشار بخار

در حالت استاندارد (خالص) تعریف می‌گردد.

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^*}$$

اگر اجزا در فاز گازی باشد

اگر فاز گازی باشد چون شرایط استاندارد فشار یک فاز گازی، یک ایده‌آل

است. در این صورت می‌توان نوشت

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^*} = p_i$$

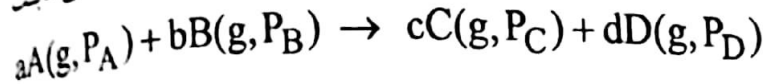
این «د» بدون بعد است

نکته اکتیویته بدون بعد است



واکنش‌های گازی

واکنش‌های گازی جزء واکنش‌های همگن محسوب می‌شوند؛ زیرا تمامی اجزای واکنش در یک فاز قرار دارند. واکنش گازی زیر را در فشار P و دمای ثابت T در نظر بگیرید:



در آن P_A, P_B, P_C, P_D فشارهای جزئی اجزای گازی A, B, C, D می‌باشند. با توجه به رابطه $G = G^\circ + RT \ln P$ می‌توان ΔG واکنش را حساب کرد.

$$\Delta G = G_r - G_l = (G_C + G_D) - (G_A + G_B) \Rightarrow \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

در حالت تعادل، $\Delta G = 0$ است، در نتیجه می‌توان نوشت:

هرگاه واکنشی در حال تعادل باشد، نسبت فشار محصولات به فشار مواد اولیه را در یک سیستم گازی، ثابت تعادل (k_p) می‌گویند.

$$k_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

ثابت تعادل فشاری

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

بنابراین ΔG° واکنش را می‌توان به این صورت نوشت:



تأثیر دما بر ثابت تعادل

با توجه به معادلهٔ گیبس - هلمهولتز داریم:

$$\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T} = \frac{-\Delta H}{T^2} \Rightarrow \frac{\partial\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right)}{\partial T} = \frac{-\Delta H^\circ}{T^2}$$

از طرفی $\Delta G^\circ = -RT \ln k_p$ که اگر این معادله را در رابطهٔ بالا قرار دهیم، خواهیم داشت:

$$\frac{\partial\left(\frac{-RT \ln k_p}{T}\right)}{\partial T} = \frac{-\Delta H^\circ}{T}$$

در نتیجه با خارج کردن ثابت R از داخل پرانتز، داریم:

$$-R \frac{\partial \ln k_p}{\partial T} = \frac{-\Delta H^\circ}{T^2} \Rightarrow \frac{\partial \ln k_p}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

اگر واکنش گرمازا باشد ($\Delta H^\circ < 0$) است در نتیجه با افزایش دما مقدار k_p کم می‌شود و همین‌طور با کاهش دما واکنش پیشرفت کرده و k_p افزایش می‌یابد. اما در واکنش‌های گرماگیر ($\Delta H^\circ > 0$) افزایش دما باعث پیشرفت واکنش می‌شود. با انتگرال‌گیری از رابطهٔ فوق داریم:

$$\ln k_p = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + C$$

اگر ثابت تعادل در دمای T_1 مقدار k_{p1} و در دمای T_2 مقدار k_{p2} را داشته باشد، آنگاه می‌توان نوشت:

$$\int_{k_{p1}}^{k_{p2}} d \ln k_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} \rightarrow \ln \frac{k_{p2}}{k_{p1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$



مثال ۱: برای واکنش $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$ ، مقدار ثابت تعادل برابر $1/64 \times 10^{-4}$ می باشد. مقدار ΔG° واکنش در دمای 673 درجه کلوین چقدر است؟

- (۱) $48/7 \text{ kJ}$ (۲) $54/1 \text{ kJ}$ (۳) 60 kJ (۴) $81/1 \text{ kJ}$

پاسخ: گزینه «۱» مطابق رابطه $\Delta G^\circ = -RT \ln k_p$ محاسبات را انجام می دهیم:

$$\Delta G^\circ = -8/314 \times 673 \ln(1/64 \times 10^{-4}) = 48766/8 \text{ J} = 48/7 \text{ kJ}$$



مثال ۴: برای اکسید سرب در تعادل با سرب مذاب و اکسیژن، واکنش تعادلی به صورت $Pb(L) + \frac{1}{2}O_2(g) = PbO(s)$ است. فشار جزئی اکسیژن تعادلی در 1000K چند اتمسفر است؟

$$\Delta G^\circ = -208700 + 19/75T \text{ j}$$

$$8/5 \times 10^{-11} \text{ (۴)}$$

$$-7 \times 10^{-13} \text{ (۳)}$$

$$5/54 \times 10^{-9} \text{ (۲)}$$

$$7/78 \times 10^{-7} \text{ (۱)}$$

پاسخ: گزینه «۳» در ابتدا ΔG° واکنش را در دمای 1000K محاسبه می‌کنیم:

$$\Delta G^\circ = -208700 + 91/75T \text{ j}$$

$$\xrightarrow{T=1000\text{K}} \Delta G^\circ = -116950 \text{ j}$$

با توجه به تغییرات انرژی آزاد گیبس تعادلی و دمای تعیین شده در صورت سؤال، $\ln k_p$ (ثابت تعادل) قابل محاسبه می‌باشد.

$$Pb(L) + \frac{1}{2}O_2 = PbO(s) \Rightarrow \Delta G^\circ = -RT \ln k_p \Rightarrow \ln k_p = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{116950}{8/314 \times 1000} \Rightarrow \ln k_p = 14/07$$

$$k_p = \frac{a_{PbO}}{a_{Pb} \cdot P_{O_2}^{1/2}}$$

از طرفی ثابت تعادل برابر است با:

$$P_{O_2} = 7 \times 10^{-13} \text{ atm}$$

با توجه به اینکه $PbO(s)$ و $Pb(l)$ خالص هستند، لذا اکتیویته این دو برابر یک است. در نتیجه داریم:



مثال ۶: معادله‌ی زیر را در نظر بگیرید. $P_{F(g)} = 2P_{r(g)}$

اگر در دمای 1000 K پس از تبدیل ۲۵ درصد P_r به P_f واکنش به تعادل رسیده باشد و ثابت تعادل 20 شده باشد، فشار کل در حالت تعادل چند اتمسفر خواهد بود؟

۷۵۰ atm (۴)

۷۵ atm (۳)

۴۰ atm (۲)

۷/۵ atm (۱)

پاسخ: گزینه «۳» رابطه‌ی ثابت تعادل برای واکنش $P_{F(g)} = 2P_{r(g)}$ به صورت روبرو است: $k_p = \frac{P_{P_f}^2}{P_{P_r}}$. رابطه‌ی فشار جزئی هر گاز یا فشار جزئی

مخلوط گازها بصورت روبرو است: $P_i = X_i \cdot P_t$ ، لذا برای گازهای P_r و P_f طبق واکنش مقدارشان را بر حسب P_t تعیین می‌کنیم. با فرض اینکه در تعادل مول P_r داشته‌ایم که ۲۵ درصد آن واکنش داده است. داریم:

	$P_f = 2P_r$		
قبل از واکنش	۱	۰	$\Rightarrow n_t = 1\text{ mol}$
بعد از واکنش	$1 - 0/25$	$0/5$	$\Rightarrow n_t = 1/25\text{ mol} \Rightarrow X_{P_f} = \frac{0/75}{1/25} = \frac{3}{5}, X_{P_r} = \frac{0/5}{1/25} = \frac{2}{5}$

پس فشار جزئی P_r و P_f برابر خواهد بود با:

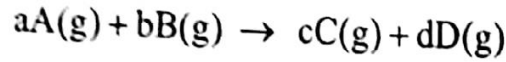
$$\begin{cases} P_{P_f} = X_{P_f} \cdot P_t = \frac{3}{5} P_t \\ P_{P_r} = X_{P_r} \cdot P_t = \frac{2}{5} P_t \end{cases}$$

با جایگذاری فشارهای جزئی در رابطه‌ی ثابت تعادل داریم:

$$k_p = \frac{(-P_t)^2}{(-P_t)} = 20 \Rightarrow \frac{4}{15} P_t = 20 \Rightarrow P_t = 75\text{ atm}$$

ثابت تعادل غلظتی (k_c)

مقدار این ثابت تعادل برابر است با نسبت غلظت محصولات به غلظت مواد اولیه به توان ضریبشان. واکنش گازی زیر را در نظر بگیرید:



ثابت تعادل برای این واکنش عبارتست از:

$$k_p = \frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b}$$

اگر گاز ایده‌آل باشد می‌توان نوشت $P_i = C_i RT$. در نتیجه با جایگذاری در رابطه بالا و فاکتور گیری از عبارت مشابه RT در مخرج کسر داریم:

$$k_p = \frac{(C_C RT)^c \cdot (C_D RT)^d}{(C_A RT)^a \cdot (C_B RT)^b} \Rightarrow k_p = \frac{(C_C)^c \cdot (C_D)^d}{(C_A)^a \cdot (C_B)^b} \cdot (RT)^{(d+c)-(a+b)} \Rightarrow k_p = k_c \cdot (RT)^{\Delta n}$$

اگر تعداد مول‌های مصرفی مواد اولیه با تعداد مول‌های محصولات با هم برابر باشد ($\Delta n = 0$)، در نتیجه $k_p = k_c$ است.

مثال ۸: برای واکنش $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ در دمای $800K$ رابطه بین k_c, k_p به چه صورت است؟

$$R = 8/314 \frac{j}{mol.K} = 1/978 \frac{cal}{mol.K}$$

$$k_c = 0/25 k_p \quad (4)$$

$$k_p = 0/5 k_c \quad (3)$$

$$k_p = 1/94 k_c \quad (2)$$

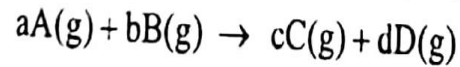
$$k_p = k_c \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۱» رابطه بین k_c, k_p به صورت $k_p = k_c (RT)^{\Delta n}$ است و با توجه به اینکه در این واکنش $\Delta n = 0$ است در نتیجه $k_p = k_c$ می‌باشد.



ثابت تعادل درصد مولی (k_x)

این ثابت تعادل برابراست با نسبت درصد مولی محصولات به درصد مولی مواد اولیه. واکنش گازی زیر را در نظر بگیرید:



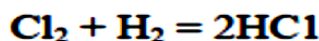
فشار جزئی یک گاز برابراست با $P_i = X_i P_t$ ، بنابراین با جایگذاری در رابطه k_p و فاکتور گیری از عبارت مشابه P_t می‌توان نوشت:

$$k_p = \frac{(X_C P_t)^c \cdot (X_D P_t)^d}{(X_A P_t)^a \cdot (X_B P_t)^b} \Rightarrow k_p = \frac{(X_C)^c \cdot (X_D)^d}{(X_A)^a \cdot (X_B)^b} \cdot (P_t)^{(d+c)-(a+b)} \Rightarrow k_p = k_x \cdot (P_t)^{\Delta n}$$

در صورتی که فشار کل سیستم یک اتمسفر باشد و یا اینکه تعداد مول‌های مواد اولیه و محصولات با هم برابر باشد، $k_p = k_x$ می‌شود.



مثال) برای محاسبه ثابت تعادل در واکنش گازی زیر مقدار a مول گاز H_2 و b مول گاز Cl_2 و c مول گاز HCl را در دمای T وارد محفظه ای کرده ایم، پس از برقراری تعادل، آزمایش نشان می دهد x مول از گاز H_2 مصرف شده است. ثابت تعادل را محاسبه نمائید.



پاسخ :

$$\left. \begin{array}{l} \text{بعد از تعادل} \\ (b-x)H_2 \\ (a-x)Cl_2 \\ (c+2x)HCl \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} n_t = (a-x) + (b-x) + (c+2x) \\ n_t = a+b+c \end{array}$$

$$X_{Cl_2} = \frac{n_{Cl_2}}{n_t} = \frac{a-x}{a+b+c}, X_{H_2} = \frac{b-x}{a+b+c}, X_{HCl} = \frac{c+2x}{a+b+c}$$

$$K_X = \frac{X_{HCl}^2}{X_{Cl_2} X_{H_2}} \Rightarrow K_X = \frac{\left(\frac{c+2x}{a+b+c}\right)^2}{\left(\frac{a-x}{a+b+c}\right)\left(\frac{b-x}{a+b+c}\right)} = \frac{(c+2x)}{(a-x)(b-x)} K_p = K_X (P)^{\Delta n} \Rightarrow \Delta n =$$

$$2-1-1=0 \Rightarrow K_p = K_X$$



مثال ۹: برای واکنش $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$ در دمای 800K و فشار کل ۵ اتمسفر، رابطه بین k_p و k_x به چه صورت است؟

$$k_x = 0.02 k_p \quad (۴)$$

$$k_p = 0.04 k_x \quad (۳)$$

$$k_x = 0.04 k_p \quad (۲)$$

$$k_p = 0.02 k_x \quad (۱)$$

پاسخ: گزینه «۳» رابطه $k_p = k_x (P_1)^{\Delta n}$ بین ثابت تعادل در صد مولی و فشاری برقرار است. در این واکنش داریم $\Delta n = -2$

$$k_p = k_x (\Delta)^{-2} \Rightarrow k_p = 0.04 k_x$$

بنابراین می توان نوشت:



سؤال ۱۰: در دمای ثابت با افزایش فشار روی سیستم، واکنش تجزیه آمونیاک چه تغییری خواهد کرد؟

(۱) درصد بیشتری از آمونیاک تجزیه خواهد شد.

(۲) درصد کمتری از آمونیاک تجزیه خواهد شد.

(۳) از آنجا که K_p فقط تابع دما است فشار روی تجزیه آمونیاک تأثیری نخواهد گذاشت.

(۴) باید حجم ظرفی که تجزیه در آن اتفاق می افتد نیز داده شود تا بتوان در این مورد اظهار نظر کرد.

پاسخ: گزینه «۲» با توجه به ثابت بودن دما، پس K_p واکنش ثابت خواهد بود. می دانیم رابطه‌ی بین ثابت تعادل فشاری با ثابت تعادل درصدی:

$$K_p = K_x \cdot (P_T)^{\Delta n}$$

$$\Delta n = \frac{2}{2} + \frac{1}{2} - 1 = 1$$

$$K_p = K_x \cdot (P_T)^{\Delta n}$$

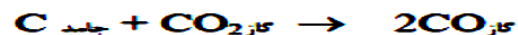
پس داریم: چون K_p ثابت است پس با افزایش فشار، K_x کاهش خواهد یافت، و کاهش K_x به معنی کاهش درصد مولی محصولات نسبت به واکنش دهنده‌ها است پس واکنش در جهت عکس (چپ) پیشروی می کند و تجزیه آمونیاک کاهش می یابد.



اصل لو شاتلیه

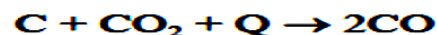
چنانچه یکی از عوامل موثر بر حالت تعادل در یک تحول تعادلی تغییر کند تعادل به سمتی منحرف میشود که اثر آن عامل را خنثی نماید.

(مثال)



تاثیر دما :

در صورتی که واکنش فوق گرماگیر باشد، داریم:



بنابراین افزایش دما واکنش را به سمتی پیش خواهد برد که اثر افزایش دما را خنثی نماید. یعنی به سمت راست و نیز کاهش دما واکنش را به سمت چپ پیش خواهد برد.

تاثیر فشار :

افزایش فشار واکنش را به سمت تعداد مول گازی کمتر پیش خواهد برد، در واکنش فوق در سمت چپ 1 مول و در سمت راست 2 مول گازی وجود دارد. بنابراین افزایش فشار واکنش را به سمت چپ و کاهش فشار به سمت راست هدایت می نماید .

نکته : کاتالیزورها جزء عوامل موثر بر تعادل نمی باشند .

نکته : باتوجه به اینکه افزایش فشار بر جامدات بی تاثیر و بر مایعات تاثیر جزئی دارد لذا اثر افزایش فشار فقط بر گازها بررسی می شود .

مثال ۱۱: واکنش $N_2(g) + 2O_2(g) = 2NO_2(g)$ دارای ثابت تعادل k_1 است. ثابت تعادل واکنش $NO_2(g) = \frac{1}{2}N_2(g) + O_2(g)$ بر حسب k_1 چقدر است؟

$$k_2 = \frac{1}{\sqrt{k_1}} \quad (2)$$

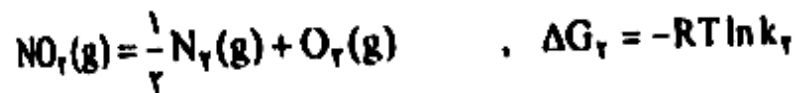
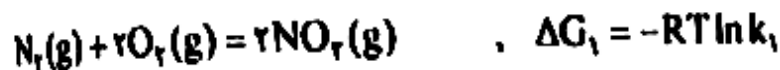
$$k_2 = \frac{1}{k_1} \quad (3)$$

$$k_2 = \frac{1}{2}k_1 \quad (4)$$

$$k_2 = k_1 \quad (1)$$

پاسخ: گزینه «۴» اگر واکنش اول را برعکس کرده و در $\frac{1}{2}$ ضرب کنیم، واکنش دوم حاصل می‌شود. برای اینکه معادله ΔG واکنش دوم را نیز

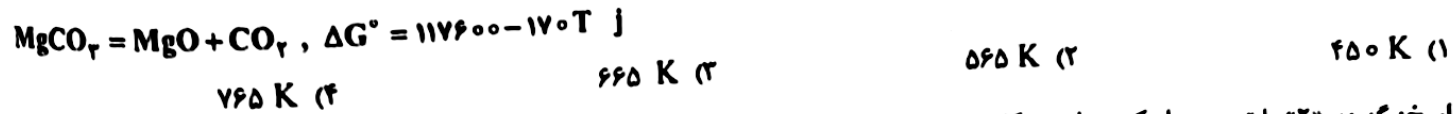
محاسبه کنیم می‌توان معادله ΔG واکنش اول را در $-\frac{1}{2}$ ضرب کرد. بنابراین می‌توان نوشت:



$$\Rightarrow \Delta G_2 = -\frac{1}{2}\Delta G_1 \Rightarrow -RT \ln k_2 = -\frac{1}{2}(-RT \ln k_1) \Rightarrow k_2 = \frac{1}{\sqrt{k_1}}$$



مثال ۱۲: حداقل درجه حرارت لازم برای تجزیه $MgCO_3$ در اتمسفری با $P_{CO_2} = 0.01 \text{ atm}$ چقدر است (فشار کل یک اتمسفر است)؟



✓ پاسخ: گزینه «۲» با توجه به اینکه تنها جزء گازی در واکنش، CO_2 می‌باشد، بنابراین $k_p = P_{CO_2}$ و در نتیجه تغییرات انرژی آزاد استاندارد برای واکنش به صورت زیر محاسبه می‌شود:

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

$$k_p = P_{CO_2} = 0.01 \Rightarrow \Delta G^\circ = -8.314 \times T \times \ln 0.01 = 38.29T \text{ J}$$

و از طرفی طبق صورت مسئله داریم: $\Delta G^\circ = 117600 - 170T$. حال اگر این دو معادله را مساوی یکدیگر قرار دهیم، حداقل درجه حرارت لازم برای تجزیه $MgCO_3$ به دست می‌آید:

$$117600 - 170T = 38.29T \Rightarrow T = 564.60 \text{ K}$$



مثال ۱۳: برای واکنشی مقادیر $\frac{\Delta H^\circ}{R} = 5000$, $\frac{\Delta S^\circ}{R} = 10$ موجود است، در چه دمایی ثابت تعادل ترمودینامیکی واکنش برابر ۱ است؟

۷۰۰ K (۴)

۶۰۰ K (۳)

۵۰۰ K (۲)

۴۰۰ K (۱)

☑ پاسخ: گزینه «۲» تغییرات انرژی آزاد گیبس برابر است با:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln k_p$$

$$k_p = 1 \Rightarrow \ln k_p = 0 \Rightarrow \Delta G^\circ = 0 \Rightarrow T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{5000R}{10R} = 500 \text{ K}$$



مثال ۱۴: در دمای ۳۰۰K مقدار ΔG° برای واکنش $AB(g) = A(g) + B(g)$ ، $\Delta G^\circ = -4016 \text{ J}$ است. هرگاه یک مول AB، یک مول B و یک مول A

را در ظرفی به حجم ۱۰۰ لیتر در دمای ۳۰۰K وارد کنیم، فشار جزئی گاز A بعد از برقراری تعادل چقدر است؟

۰/۰۴۰۷atm (۴)

۱atm (۳)

۰/۷۵atm (۲)

۰/۴۵atm (۱)

$$-4016 = -8/214 \times 300 \times \ln k_p \Rightarrow k_p = 5$$

پاسخ: گزینه «۱» ابتدا k_p را از معادله $\Delta G^\circ = -RT \ln k_p$ محاسبه می‌کنیم:

اگر گازهای C, B, A را ایده‌آل فرض کنیم می‌توان نوشت:

$$P_A = \frac{n_A RT}{V}, P_B = \frac{n_B RT}{V}, P_{AB} = \frac{n_{AB} RT}{V}$$

$$k_p = \frac{[P_A][P_B]}{P_{AB}} = \frac{n_A \cdot n_B}{n_{AB}} \cdot \frac{RT}{V}$$

با توجه به واکنش، در حالت اولیه از هر کدام از اجزای واکنش ۱ مول در ظرف واکنش موجود است. بعد از شروع واکنش و بعد از رسیدن به حالت تعادل فرض می‌کنیم که x مول از واکنش‌دهنده مصرف شده و بنابراین به اندازه x مول نیز از هر یک از محصولات تولید شده است، بنابراین برای واکنش داده شده برای قبل و بعد از حالت تعادل می‌توان نوشت:

$$\begin{array}{ccccccc} AB & = & A & + & B & & \\ 1 & & 1 & & 1 & \text{قبل از تعادل} & \\ 1-x & & 1+x & & 1+x & \text{بعد از تعادل} & \end{array} \quad \begin{array}{l} n_A = 1+x, n_B = 1+x, n_{AB} = 1-x \\ \text{با جایگذاری در رابطه } k_p \end{array} \rightarrow \frac{(1+x)(1+x)}{(1-x)} \cdot \frac{RT}{V} = k_p$$

با توجه به حجم و دمای مشخص و k_p محاسبه شده در قسمت قبل و با جایگذاری در معادله بدست آمده، یک معادله درجه دوم حاصل می‌شود که می‌توان

$$\frac{(1+x)(1+x)}{(1-x)} = 20/3 \Rightarrow x = 0/824 \text{ mole}$$

با حل این معادله مقدار x را محاسبه کرد:

اکنون با جایگذاری مقدار x در روابط، تعداد مول‌های A و سپس فشار جزئی آن را بدست می‌آوریم:

$$n_A = 1 + 0/824 = 1/824 \text{ mole} \Rightarrow P_A = 0/45 \text{ atm}$$



مثال ۱۵: تغییر انرژی آزاد استاندارد برای واکنش $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 2\text{H}_2$ به صورت $\Delta G^\circ = 54551 - 60/77T \text{ cal}$ می‌باشد، حداکثر میزان عوامل احیاء کننده تحت کدام یک از شرایط زیر تولید می‌شود؟

(۲) دمای پایین و فشار کل پایین گاز

(۱) دمای پایین و فشار کل بالای گاز

(۴) دمای بالا و فشار کل پایین گاز

(۳) دمای بالا و فشار کل بالای گاز

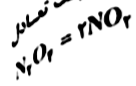
پاسخ: گزینه «۴» اگر فشار گاز کم باشد، واکنش به سمت تولید مقدار مول‌های بیشتر پیش می‌رود که برای تولید H_2 مفید می‌باشد. در دمای

۸۹۸K واکنش در حال تعادل است و با افزایش بیشتر دما $\Delta G^\circ < 0$ شده و واکنش به سمت راست پیش می‌رود.



حاشیه‌ها

مسئله ۱۶: در دمای 27°C و فشار کل 0.5 اتمسفر، 10% در صد مولی N_2O_4 تجزیه شده و طبق واکنش زیر گاز NO_2 تولید شده است. ثابت تعادل واکنش زیر چقدر است؟



0.02 (۴)

0.1 (۳)

0.22 (۲)

0.044 (۱)

پاسخ: گزینه «۴» با توجه به واکنش تجزیه N_2O_4 و با فرض اینکه در ابتدا یک مول از گاز N_2O_4 موجود بوده است. در این صورت 10% درصد مولی N_2O_4 اولیه تجزیه شده، برابر با 0.1 مول خواهد بود. در حالت اولیه 1 مول از N_2O_4 وجود دارد. بعد از انجام واکنش و رسیدن به حالت تعادل 0.1 مول از مواد اولیه مصرف می شود و در نتیجه با توجه به ضریب 2 محصول (NO_2) 0.2 مول از این ماده در ازای مصرف 0.1 مول از مواد اولیه حاصل می شود. لذا داریم:

	$\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$		
قبل از واکنش	۱	۰	$n_t = 1$
بعد از واکنش	$1 - 0.1$	0.2	$n_t = 1.1$

با توجه به تعداد مول هر کدام از اجزای واکنش داریم:

$$X_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{0.9}{1.1}, X_{\text{NO}_2} = \frac{0.2}{1.1}$$

$$P_i = X_i P_t$$

می دانیم رابطه‌ی بین فشار جزئی هر گازی در مخلوط گازها با فشار کل بصورت زیر است:

لذا فشار جزئی NO_2 و N_2O_4 برابر است با:

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{0.9}{1.1} \times 0.5 = 0.41 \text{ atm} \quad P_{\text{NO}_2} = \frac{0.2}{1.1} \times 0.5 = 0.091 \text{ atm}$$

رابطه‌ی ثابت تعادل واکنش تجزیه N_2O_4 بصورت زیر است:

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} \Rightarrow K_p = \frac{(0.091)^2}{(0.41)} = 0.02$$



مثال ۱۷: تغییرات انرژی آزاد استاندارد واکنش $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \Rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g})$ به صورت زیر موجود می‌باشد. با افزایش دمای مخلوط گازی واکنش به کدام سمت پیش می‌رود؟

$$\Delta G^\circ = 202420 - 22/25T \ln T - 77/11T$$

(۲) به سمت راست پیش می‌رود.

(۴) ابتدا به سمت چپ پیش می‌رود و سپس به تعادل می‌رسد.

(۱) به سمت چپ پیش می‌رود.
(۳) در حال تعادل است.

پاسخ: گزینه «۲» با توجه به معادله گیبس - هلمهولتز داریم:

$$\frac{\Delta G^\circ}{T} = \frac{202420}{T} - 22/25 \ln T - 77/11$$

در صورتی که با توجه معادله گیبس - هلمهولتز از رابطه حاصله نسبت به دما مشتق‌گیری کنیم برابر با $\frac{\Delta H^\circ}{T^2}$ خواهد بود. بنابراین می‌توان نوشت:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^\circ}{T} \right) = \frac{-202420}{T^2} - \frac{22/25}{T} = \frac{-\Delta H^\circ}{T^2} \Rightarrow \Delta H^\circ = 202420 + 22/25T \text{ J}$$

مما: طور که مشخص است عبارت ΔH° همواره مثبت است؛ بنابراین واکنش، گرماگیر است و با افزایش دما واکنش به سمت راست پیش می‌رود.



$$\Delta H_T^\circ = 24000 - 2/T \text{ cal } (298\text{K} - 850\text{K})$$

$$\Delta G_{298}^\circ = 11200 \text{ cal}$$

$$-2/5 \text{ kcal } (4)$$

$$8/27 \text{ kcal } (3)$$

ک سوال ۲۰: رابطه‌ی آنتالپی فلزی با دما بصورت مقابل است:

برای این فلز داریم:

انرژی آزاد این فلز را در دمای ۴۰۰k محاسبه کنید؟

$$-10/3 \text{ kcal } (2)$$

$$18/6 \text{ kcal } (1)$$

پاسخ: گزینه «۳» با توجه به رابطه گیبس - هلمهولتز داریم:

$$\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{T^2} \Rightarrow \frac{\Delta G}{T} = -\int \frac{\Delta H}{T^2} dT$$

با توجه به اینکه معادله تغییرات آنتالپی بر حسب دما مشخص است می‌توان عبارت داخل انتگرال $\left(\frac{\Delta H}{T^2}\right)$ را به صورت یک عبارت دمایی نوشت و با

انتگرال گیری از رابطه ΔG فلز مورد نظر، بر حسب دما بدست می‌آید. بنابراین می‌توان نوشت:

$$\Delta H_T^\circ = 24000 - 2/T \Rightarrow -\frac{\Delta H}{T^2} = \frac{2/1}{T} - \frac{24000}{T^2}$$

$$\int_{298}^T \left(-\frac{\Delta H}{T^2}\right) dT = 2/1 \ln T + \frac{24000}{T} + c \text{ cal}$$

برای یافتن ثابت C مقادیر زیر را در معادله‌ی روبرو جایگذاری می‌کنیم.

$$\frac{\Delta G_T^\circ}{T} = 2/1 \ln T + \frac{24000}{T} + c \text{ cal}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = 11200 \text{ cal}, \quad T = 298 \Rightarrow \boxed{c = -54/9}$$

داریم:

با جایگذاری دمای ۴۰۰K در این معادله تغییرات انرژی آزاد گیبس در این دما محاسبه می‌شود:

$$\frac{\Delta G_{400}^\circ}{400} = 17/68 \frac{\text{cal}}{\text{K}} \Rightarrow \Delta G_{400}^\circ = 7072/8 \text{ cal} = 707 \text{ kcal}$$





در درجه حرارت ۶۹۰K برابر ۱ است. مقدار انرژی آزاد سیستم

با ترکیب معادل چقدر است؟

$$X_{\text{CO}} = 0.25, \quad X_{\text{CO}_2} = 0.1$$

$$X_{\text{H}_2} = 0.16, \quad X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.105$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot X_{\text{CO}}}{X_{\text{CO}_2} \cdot X_{\text{H}_2}}$$

برای محاسبه ΔG° از رابطه ثابت تعادل با انرژی آزاد که برابر است

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad \text{است}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -1.987 \times 690 \times \ln(1) = 0$$

$$\Delta G^\circ = 2157 \text{ cal}$$

$$\Delta G = 2157 + 1.987 \times 690 \times \ln \frac{(0.105)(0.25)}{(0.1)(0.16)} = 1004 \text{ cal}$$



تخصیسات انرژی آزاد است. برای تعیین ماکول گاز لنت

باجه آن طبق رابطه زیر است؟

$$N_{\text{CO}_2} = 2 N_{\text{CO}} \Rightarrow \Delta G^\circ = 945000 - 114,9 T \text{ Joule}$$

فشار جزئی تکادلی گاز N_2 بر حسب اتمسفر در 4000 K

و فشار کل یک اتمسفر چقدر است؟

$$\Delta G_T = -RT \ln K_p \quad \Delta G_{T_{4000}}^\circ = 945000 - 114,9 \times 4000 \Rightarrow$$

$$= 400,000 \text{ J} \quad \Delta G_T = RT \ln \frac{P_{N_2}}{P_N} \quad \text{و} \quad -RT \ln \frac{P_N}{P_{N_2}}$$

$$P_N + P_{N_2} = 1 \Rightarrow P_{N_2} = 1 - P_N$$

$$\Delta G_{4000 \text{ K}}^\circ \Rightarrow R \times 4000 \times \ln \frac{P_N}{1 - P_N} \Rightarrow$$

$$400,000 = -244,44 \ln \frac{P_N}{1 - P_N} \Rightarrow P_N = 0,14 \times 10^{-2} \text{ atm}$$

