ترمودینامیک مواد 3.00

حل مجموعه سؤال 6

جواب 6.1

$$
\begin{aligned}
CH_4(g) = C(graphite) + 2H_2(g) \rightarrow \Delta G_1 &= 69120 - 22.25T logT + 65.35T \\
2CO(g) = 2C(graphite) + O_2(g) \rightarrow \Delta G_2 &= 223400 + 175.3T \\
CO_2(g) = C(graphite) + O_2(g) \rightarrow \Delta G_3 &= 394100 + 0.8T \\
H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(g) \rightarrow \Delta G_4 &= -246400 + 54.8T
\end{aligned}
$$

تعداد عناصر موجود در واکنش=3 (C,H,O) ، تعداد گونه های گازی در واکنش=6 (CO_2,CO,CH_4,H_2,O_2,H_2O) و بدون گرافیت). واکنش های بالا در تعادل هستند و می توانند در هر مرتبه ای مرتب شوند. دو راه برای حل این معادلات وجود دارد. راه اول ساده تر است. تعادل مول را در سیستم بررسی می کنیم. سیستم حاوی CO_2 ، CO، CH_4، H_2، O_2، H_2O (بدون گرافیت) و در نتیجه

$$n_C, \text{ the number of moles of C}, = n_{CH_4} + n_{CO_2} + n_{CO} \quad (1)$$

$$n_O, \text{ the number of moles of O}, = 2n_{CO_2} + n_{CO} + n_{H_2O} \quad (2)$$

$$n_H, \text{ the number of moles of H}, = 2n_{H_2} + 2n_{H_2O} + 4n_{CH_4} \quad (3)$$

در ابتدا، یک مول از CH_4 با یک مول از CO_2 ترکیب می شود، بنابر این در یک سیستم بسته،

www.iran-mavad.com
مرجع تخصصی مهندسی مواد و متالورژی

$$\frac{n_C}{n_O} = 1 \tag{4}$$

$$\frac{n_H}{n_O} = 2 \tag{5}$$

Using the above relations,

$$n_{H_2} + n_{H_2O} + 2n_{CH_4} = 2n_{CO_2} + n_{CO} + n_{H_2O} \tag{6}$$

or, as $n_i \propto p_i$ at constant P,

$$p_{H_2} + 2p_{CH_4} = 2p_{CO_2} + p_{CO} \tag{7}$$

and also,

$$n_{CH_4} + n_{CO_2} + n_{CO} = 2n_{CO_2} + n_{CO} + n_{H_2O} \tag{8}$$

or

$$p_{CH_4} = p_{CO_2} + p_{H_2O} \tag{9}$$

In addition,

$$P = p_{CH_4} + p_{CO_2} + p_{CO} + p_{H_2} + p_{H_2O} \tag{10}$$

اکنون می توان برای p_{H_2}، p_{H_2O} و P_{Co} در جملاتی از P و P_{CH_4} و P_{CO_2} با استفاده از معادله ی ؟؟ حل کرد.

واکنش(i) زیر یک تغییر وابسته به انرژی آزاد گیبس ΔG_i^0 و ثابت تعادل واکنش $K_{P,i}$ در T=1750k دارد.

$$p_{H_2O} = p_{CH_4} - p_{CO_2} \tag{11}$$

$$p_{CO} = \frac{1}{2}P - p_{CO_2} \tag{12}$$

$$p_{H_2} = \frac{1}{2}P - 2p_{CH_4} + p_{CO_2} \tag{13}$$

www.iran-mavad.com
مرجع تخصصی مهندسی مواد و متالورژی

The reaction (i) below has an associated change in Gibbs free energy of ΔG_i^0 and equilibrium reaction constant $K_{p,i}$ at T=1750K.

$$CH_4 + CO_2 = 2H_2 + 2CO \quad (14)$$

$$\Delta G_i^0 = 239820 - 22.25T\log T - 109.15T\,\text{Joules} \quad (15)$$

$$K_{p,i} = \exp[-\Delta G_i^0(1750K, 1atm)/1750R] = \exp[241953/1750 * 8.314] = 16679009 \quad (16)$$

$K_{p,i}$ is related to the partial pressures of the gases by

$$K_{p,i} = \frac{p_{CO}^2 p_{H_2}^2}{p_{CO_2} p_{CH_4}} \quad (17)$$

And the following reaction (ii) has an associated change in Gibbs free energy of ΔG_{ii}^0 and equilibrium reaction constant $K_{p,ii}$ at T=1750K.

$$H_2 + CO_2 = H_2O + CO \quad (18)$$

$$\Delta G_{ii}^0 = 36000 - 32.05T\,\text{Joules} \quad (19)$$

$$K_{p,ii} = \exp[-\Delta G_{ii}^0(1750K, 1atm)/1750R] = \exp[20088/1750 * 8.314] = 3711114 \quad (20)$$

$K_{p,ii}$ is related to the partial pressures of the gases by

$$K_{p,ii} = \frac{p_{CO} p_{H_2O}}{p_{CO_2} p_{H_2}} \quad (21)$$

The two equilibrium reaction constants, $K_{p,i}$ and $K_{p,ii}$ are related to the two independent variables,p_{CH_4} and p_{CO_2}, with $P = 1atm$ as

$$K_{p,i} = 16679009 = \frac{(\frac{1}{2}P - p_{CO_2})^2(\frac{1}{2}P - 2p_{CH_4} + p_{CO_2})^2}{p_{CO_2} p_{CH_4}} \quad (22)$$

$$K_{p,ii} = 3711114 = \frac{(\frac{1}{2}P - p_{CO_2})(p_{CH_4} - p_{CO_2})}{p_{CO_2}(\frac{1}{2}P - 2p_{CH_4} + p_{CO_2})} \quad (23)$$

حل همزمان این معادلات با P=1atm جواب مسأله را می دهد.

راه دیگری در زیر ارائه شده است. (چندین راه برای حل این مسأله وجود دارد که به واکنش هایی که انتخاب کردیم، بستگی دارد.

با ترکیب کردن سه معادله ی اول،

$$CH_4 + CO_2 = 2H_2 + 2CO \quad (24)$$

انرژی استاندارد تشکیل برای معادلات بالا برابر است با

www.iran-mavad.com
مرجع تخصصی مهندسی مواد و متالورژی

$$\Delta G_5 = \Delta G_1 + \Delta G_3 - \Delta G_2 = 77468.29J \qquad (25)$$

بدلیل اینکه سه معادله و چهار مجهول وجود دارند، یک متغیر مستقل را می توان به دست آورد، که ما $x = dn_{CH_4}$ بدست می آوریم.

$$4dn_{CH_4} + 2dn_{H_2} = 0 \qquad (26)$$
$$2dn_{CO_2} + dn_{CO} = 0 \qquad (27)$$
$$dn_{CH_4} + dn_{CO_2} + dn_{CO} = 0 \qquad (28)$$
$$(29)$$

Reaction	CH_4	CO_2	$\rightarrow$	$2H_2$	2CO
Initial	1	1	$\rightarrow$	0	0
Equilibrium change	1-x	1-x	$\rightarrow$	2x	2x

با ترکیب واکنش های 2و3

$$2CO_2 = 2CO + 0_2 \qquad (30)$$

تغییر در انرژی استاندارد برابر است با

$$\Delta G_6 = 2\Delta G_3 - \Delta G_2 = 435825J \qquad (31)$$

شرایط موجود در تعداد مول های گونه ها

$$2dn_{CO_2} + 2dn_{CO} + dn_{H_2O} = 0 \qquad (32)$$
$$2dn_{H_2} + 2dn_{H_2O} = 0 \qquad (33)$$

Reaction	$2CO_2$	$\rightarrow$	2CO	$2O_2$
Initial	1-x	$\rightarrow$	2x	0
Equilibrium change	1-x-2y	$\rightarrow$	2x+2y	y

From the last reaction equation

$$H_2 + 1/2O_2 = H_2O \qquad (34)$$

تغییر در انرژی آزاد استاندارد (برای T=1750K) داده شده در صورت مسأله

$$\Delta G_4 = -246400 + 54.8 * 1750J = -150500J \qquad (35)$$

www.iran-mavad.com
مرجع تخصصی مهندسی مواد و متالورژی

The constraint equations are,

$$2dn_{H_2} + 2dn_{H_2O} = 0 \quad (36)$$

$$2dn_{O_2} + dn_{H_2O} = 0 \quad (37)$$

Reaction	H_2	$1/2\ O_2$	$\rightarrow$	H_2O
Initial	2x	y	$\rightarrow$	o
Equilibrium change	2x-z	y-z/2	$\rightarrow$	z

در نتیجه در تعادل، با در نظر گرفتن همه ی واکنش های بالا

$n_{CH_4} = 1 - x$,$n_{CO_2} = 1 - x - 2y$, $n_{H_2} = 2x - z$, $n_{CO} = 2x + 2y$, $n_{H_2O} = z$, $n_{O_2} = y - z/2$ and $n_{tot} = 2 + 2x + y - z/2$.

در نتیجه، فشار جزئی گونه ها،

$$P_{CH_4} = \frac{1-x}{(2+2x+y-z/2)}P \quad (38)$$

$$P_{CO_2} = \frac{1-x-2y}{(2+2x+y-z/2)}P \quad (39)$$

$$P_{H_2} = \frac{2x-z}{(2+2x+y-z/2)}P \quad (40)$$

$$P_{CO} = \frac{2x+2y}{(2+2x+y-z/2)}P \quad (41)$$

$$P_{H_2O} = \frac{z}{(2+2x+y-z/2)}P \quad (42)$$

$$P_{O_2} = \frac{y-z/2}{(2+2x+y-z/2)}P \quad (43)$$

اکنون می توان فشار جزئی تمام گونه ها را محاسبه کرد. اگر واکنش ها در تعادل باشند، آنگاه روابط زیر صادق می باشند.

$$\frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{P_{CH_4}P_{CO_2}} = exp(\Delta G_{05}/RT)$$

$$\frac{(P_{CO})^2 P_{O_2}}{(P_{CO_2})^2} = exp(\Delta G_{06}/RT)$$

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}(P_{O_2})^{1/2}} = exp(\Delta G_{04}/RT)$$

با جایگزینی فشار جزئی گونه های مستقل در معادلات بالا،

www.iran-mavad.com
مرجع تخصصی مهندسی مواد و متالورژی

$$\frac{2(x+y)^2(2x-z)P^2}{(1-x)(1-x-2y)(2+2x+y-z/2)^2} = 207.14) \quad (44)$$

$$\frac{(2x+2y)^2(y-z/2)P}{(1-x-2y)(2+2x+y-z/2)} = 1.06*10^{13}) \quad (45)$$

$$\frac{z(2+2x+y-z/2)^{1/2}}{(2x-z)(y-z/2)^{1/2}} = 3.16*10^{-5}) \quad (46)$$

$$(47)$$

سه مجهول و سه معادله وجود دارد. طبق قاعده، حل همزمان سه مجهول ممکن است. حل اینگونه معادلات آسان نیست و چندین روش محاسباتی را باید برای حل همزمان این معادلات اقتباس کنیم.

با این وجود، با چندین تقریب ساده، یک حل عددی تقریبی می توان برای فشار جزئی بدست آورد. به عنوان اولین تقریب RHS واکنش 23 را برابر صفر قرار می دهیم. که z=0 بدست می آید و تعداد متغیرهایی که باید حل شوند را به دو متغیر x و y کاهش می دهد.

جواب 6.2

با دستکاری ساده ژاکوبین، میتوان حل کرد.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_v = \frac{\partial(G,V)}{\partial(T,V)} \quad (48)$$

$$= \frac{\frac{\partial(G,V)}{\partial(T,P)}}{\frac{\partial(T,V)}{\partial(T,P)}} \quad (49)$$

$$= \frac{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} \quad (50)$$

با جایگزینی عبارت هایی از α و k_T به جای $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ و $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$،

www.iran-mavad.com
مرجع تخصصی مهندسی مواد و متالورژی

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P + \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{51}$$

$$= -S + \frac{1}{V\kappa_T}V\alpha V \tag{52}$$

$$= -S + \frac{V\alpha}{\kappa} \tag{53}$$

www.iran-mavad.com
مرجع تخصصی مهندسی مواد و متالورژی