תגובה כימית בין גזים אידאליים ־ בצבר הקנוני

9 במאי 2013

1 הקדמה

שבוע שעבר עסקנו בגז אידאלי עם דרגת חופש פנימית שמייצגת שני מצבים כימיים שונים של אותו מולקולה. ראינו שהפרש האנרגיה בין שני המצבים קובע למעשה את יחסי הריכוזים של שני הגזים. במקרה שפתרנו שהמצב עם האנרגיה הגבוהה יותר היה תמיד פחות מאוכלס. היום נסתכל על מקרה מעט יותר מסובך וריאליסטי שבו גז של אטומים שיכול להתרכב למוקולות. כאן המצב המולקולרי של הגז עדיף מבחינה אנרגתית, אבל המצב האטומי שלו עדיף מבחינה אנטרופית (משום שכל שני אטומים הופכים למולקולה אחת). לכן בטמפ' גבוהות נראה יותר אטומים חופשיים (כפי שקורה במציאות), וככל שנוריד את הטמפ' האטומים יתרכבו למולקולות וריכוזן יעלה.

2 השאלה שאותה נפתור

קופסה בנפח V המצומדת לאמבט חום בטמפ' T מכילה גז אידאלי המורכב ממולקולות משני זנים, A ו־B, שיכולים לעבור את הראקציה הכימית

$$A + A \rightleftharpoons B$$

מערכת כזו ניתן למצוא לדוגמא בריאקציה בה $A = H$, הם אטומי מימן ו־ $B = \mathrm{H}_2$ הן מולקולות מימן. לכל מולקולות מסוג A אנרגיה כימית אפס ומסה m_A, ולמולקולות מסוג B אנרגיה כימית $-\epsilon$ ומסה m_B. בתחילה המערכת מונה $N_{A,\mathrm{initial}} = N_0$ מולקולות מסוג A ואין אף מולקולה מסוג B ($N_{B,\mathrm{initial}} = 0$).

1. על מנת למצוא את מספר המולקולות הממוצע מסוג B, הניחו בתחילה כי N_B מאולץ להיות מספר קבוע ונתון. חשבו את האנרגיה החופשית כתלות ב־N_B בלבד (שימו לב ליחס הקבוע בין N_A, N_B ו־N_0). לשם כך הראו תחילה ש־

$$\tilde{F}(T, V, N_0, N_B) = F^{(A)}_{i.g.}(T, V, N_A) + F^{(B)}_{i.g.}(T, V, N_B) - \epsilon N_B$$

והשתמשו בביטויים לאנרגיה החופשית של הגז אידאלי בצבר הקנוני, $F_{i.g.}(T, V, N)$,

$$F_{i.g.}(T, V, N) = -k_B T \log \mathcal{Z} = -N k_B T \left[\log\left(\frac{V}{N}\right) - \frac{3}{2}\log\left(\frac{h^2\beta}{2\pi m}\right)\right]$$

2. במערכת האמתית אין אילוץ על הערך של N_B. מצאו את הערך הממוצע $\langle N_B \rangle$ על ידי מציאת המינימום של האנרגיה החופשית $F(T, V, N_I, N_B)$. מומלץ לבטא את התוצאה באמצעות אורך הגל התרמי של החלקיקים מאחד הסוגים והפרמטר $\frac{m_B}{m_A}$.

3. הסבירו את התוצאה בגבול של טמפ' גבוהה ונמוכה (ביחס למה צריכה הטמפ' להיות גבוהה/נמוכה?)

3 פתרון

1. ההמילטוניאן של המערכת הוא

$$H\left(\{\vec{q}_i, \vec{p}_i\}, N_1\right) = \sum_{i=1}^{N_A} \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{j=1}^{N_B} \frac{\vec{p}_j^2}{2m} - \epsilon N_B$$

נחשב את פונקצית החלוקה של הגז ע"י אינטרגציה על כל המצבים עבור N_B קבוע. בגלל שכל זוג מולקולות A הופכות ל־B אנחנו מצפים ש

$$N_A = N_0 - 2N_B$$

ולכן $N = N_A + N_B = N_0 - N_B$.

$$\begin{aligned}
\tilde{Q}(\beta, V, N_0, N_B) = & \frac{1}{h^{3N} N_A! N_B!} \int d^3q_1 \dots d^3q_{N_A} d^3p_1 \dots d^3p_{N_A} e^{-\beta \sum_{i=1}^{N_A} \frac{\vec{p}_i^2}{2m_A}} \\
& \cdot \int d^3q_1 \dots d^3q_{N_B} d^3p_1 \dots d^3p_{N_B} e^{-\beta \sum_{i=1}^{N_A} \frac{\vec{p}_i^2}{2m_B} + \beta\epsilon N_B} = \\
& = Q_{i.g.}^{(A)}(\beta, V, N_A) Q_{i.g.}^{(B)}(\beta, V, N_B) e^{\beta\epsilon N_B} = Q_{i.g.}^{(A)}(\beta, V, N_0 - 2N_B) Q_{i.g.}^{(B)}(\beta, V, N_B) e^{\beta\epsilon N_B} \\
& = \left(\frac{V}{N_0 - 2N_B} \left(\frac{2\pi m_A}{h^2\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \right)^{N_I - 2N_B} e^{N_I - 2N_B} \left(\frac{V}{N_B} \left(\frac{2\pi m_A}{h^2\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \right)^{N_B} e^{\beta\epsilon N_B} e^{N_B}
\end{aligned}$$

התוספת של סימן הגל מעל לפונקצית החלוקה שאנו עוסקים במערכת דמיונית שבה N_B קבוע . האנרגיה החופשית היא

$$\tilde{F}(\beta, V, N_0, N_B) = -\frac{1}{\beta} \ln Q = -\frac{N_0 - 2N_B}{\beta} \ln \left[\frac{V}{N_I - 2N_B} \left(\frac{2\pi m}{h^2\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \right] - \frac{N_B}{\beta} \ln \left[\frac{V}{N_B} \left(\frac{2\pi m}{h^2\beta} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\beta\epsilon} \right] - \frac{N_I - N_B}{\beta}$$

נשים לב כאמור שכפי שאנו מצפים קיבלנו ש־

$$\tilde{F}(T, V, N_0, N_B) = F_{i.g.}^{(A)}(T, V, N_A) + F_{i.g.}^{(B)}(T, V, N_B) - \epsilon N_B$$

כאשר $N_A = N_0 - 2N_B$.

(א) כעת נרצה להסיר את האילוץ ש־N_B קבוע, כי במציאות הוא לא באמת קבוע. בואו נרשום את פונקצית החלוקה של המערכת הלא מאולצת

$$Q(\beta, V, N_0) = \sum_{N_B=0}^{N_0/2} \frac{1}{h^{3N} N_A! N_B!} \int d^3q_1 \dots d^3q_{N_A} d^3p_1 \dots d^3p_{N_A} e^{-\beta \sum_{i=1}^{N_A} \frac{\vec{p}_i^2}{2m_A}} = \sum_{N_B=0}^{N_0/2} \tilde{Q}(\beta, V, N_0, N_B)$$

ולכן

$$\begin{aligned}
Q(\beta, V, N_0) &= \max_{N_B} \tilde{Q}(\beta, V, N_0, N_B) \\
F(\beta, V, N_0) &= -k_B T \ln \left(\max_{N_B} e^{-\frac{1}{k_B T} \tilde{F}(\beta, V, N_0, N_B)} \right) \\
F(\beta, V, N_0) &= \min_{N_B} \tilde{F}(\beta, V, N_0, N_B)
\end{aligned}$$

זהו עקרון כללי ביותר. במערכת קנונית מאולצת, כאשר נסיר את האילוץ, המערכת תשאף להגיע לאנרגיה החופשית המינימלית. כעת נחשב בעזרת עקרון זה את הערך הממוצע של N_B במערכת הלא מאולצת.

$$0 = \frac{\partial \tilde{F}}{\partial N_B}|_{\bar{N}_B}$$

$$0 = \frac{1}{\beta}\left(2\ln\left[\frac{V}{N_0 - 2\bar{N}_B}\left(\frac{2\pi m_A}{h^2\beta}\right)^{\frac{3}{2}}\right] - \ln\left[\frac{V}{N_B}\left(\frac{m_B}{m_A}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{2\pi m_A}{h^2\beta}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\beta\epsilon}\right]\right)$$

$$1 = \frac{\bar{N}_B \frac{V}{\lambda_{T,A}^3}}{(N_0 - 2\bar{N}_B)^2 \left(\frac{m_B}{m_A}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\beta\epsilon}}$$

$$0 = 4\bar{N}_B^2 - (4N_0 + \frac{V}{\lambda_{T,A}^3}\left(\frac{m_A}{m_B}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta\epsilon})\bar{N}_B + N_0^2$$

$$\bar{N}_B = \frac{(4N_0 + \frac{V}{\lambda_{T,A}^3}\left(\frac{m_A}{m_B}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta\epsilon}) \pm \sqrt{(4N_0 + \frac{V}{\lambda_{T,A}^3}\left(\frac{m_A}{m_B}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta\epsilon})^2 - 16N_0^2}}{8} =$$

$$\bar{N}_B = \frac{(4N_0 + \frac{V}{\lambda_{T,A}^3}\left(\frac{m_A}{m_B}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta\epsilon}) \pm \sqrt{[\frac{V}{\lambda_{T,A}^3}\left(\frac{m_A}{m_B}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta\epsilon}]^2 + 8N_0\frac{V}{\lambda_{T,A}^3}\left(\frac{m_A}{m_B}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta\epsilon}}}{8}$$

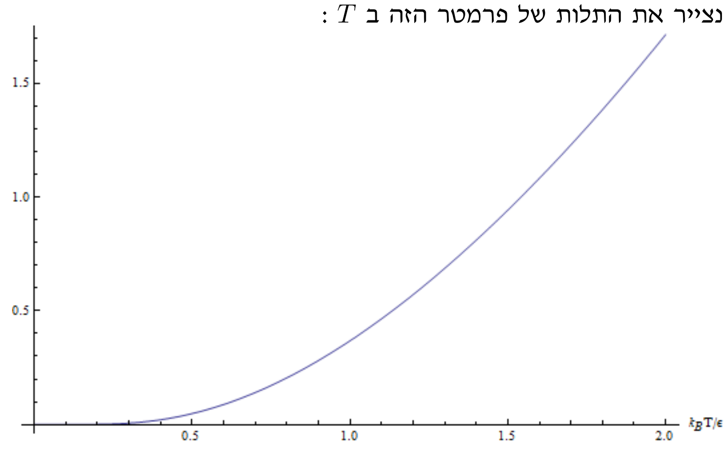
סה"כ קיבלנו פתרון מהצורה

$$\bar{N}_B = N_0\frac{(4+\alpha) \pm \sqrt{\alpha^2 + 8\alpha}}{8}$$

כאשר

$$\alpha(T) \equiv \frac{V}{\lambda_{T,A}^3}\left(\frac{m_A}{m_B}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta\epsilon} = V\left(\frac{2\pi}{h^2}\frac{m_A^2}{m_B}\right)^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}} e^{-\epsilon/k_BT}$$

נצייר את התלות של פרמטר הזה ב T :



2. בגבול של טמפ' נמוכות אנו מקבלים ב־ $\alpha(T) \to 0$ ולכן

$$\bar{N}_B = \frac{N_0}{2}$$

מצב זה מראה שכל מולקולות A התרכבו למולקולות B שהן עדיפות מבחינה אנרגטית. בגבול של טמפ' גבוהות נקבל ש־ $\alpha(T) \to \infty$.
נפתח את הביטוי שבתוך השורש ונקבל

$$\bar{N}_B = \alpha N_0 \frac{(\frac{4}{\alpha}+\alpha) - \sqrt{1+\frac{8}{\alpha}}}{8} = \alpha N_0 \frac{(\frac{4}{\alpha}+\alpha) - \left(1+\frac{4}{\alpha}-\frac{8}{\alpha^2}+O(\alpha^{-3})\right)}{8} = \frac{N_0}{\alpha} \to 0$$

$$\sqrt{1+rx} = 1 + \frac{rx}{2} - \frac{r^2x^2}{8} + O(x^3)$$

בטמפ' גבוהות אין משמעות לאנרגיה והמערכת שואפת למקסם את האנטרופיה שלה. במקרה כזה עדיף למערכת להיות במצב בו יש כמה שיותר חלקיקים, ולכן אין חלקיקים מסוג B כלל. כדי להבין מתי נראה את המעבר בין שתי ההתנהגויות נסתכל על הפרמטר α ,

$$\alpha(T) \equiv \frac{V}{\lambda_{T,A}^3}\left(\frac{m_A}{m_B}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta\epsilon}$$

מצד אחד $\frac{V}{\lambda_{T,A}^3}$ (המייצג את האנטרופיה כי הוא קשור לספירת המצבים) הוא מספר גדול מאוד, ומצב שני $e^{-\beta\epsilon}$ (המייצג את האנרגיה) יכול להיות מספר קטן מאוד. המעבר בין ההתנהגויות יהיה כאשר סך הכל נקבל $\alpha(T) \approx 1$.