

ריאקציות כימיות

21.5.15

1 הקדמה

ריאקציה כימית היא תהליך שבו מולקולות (הנקראות מגיבים) עוברות שינוי ויוצרות מולקולות אחרות (הנקראות תוצרים). הריאקציה יכולה להתרחש בשני הכיוונים. לפני ההגעה לשיווי משקל יהיה כיוון מועדף להתרחשות הריאקציה. בשיווי משקל, הריאקציה מתרחשת בקצב שווה בשני הכיוונים, כך שהמספר הממוצע של מולקולות מכל סוג הוא קבוע. אנו נדון כעת במצב שיווי המשקל, ולא בדינמיקה המובילה אליו.

2 ריאקציות כימיות בצבר הגרנד קנוני

2.1 ריאקציה פשוטה: $A \rightleftharpoons B$

ריאקציה זו מתארת חלקיק העובר בין 2 מצבים. למשל, 2 איזומרים של אותה מולקולה או מולקולה במצב היסוד ובמצב מעורר.

למצב B אנרגיה גדולה ב- ϵ מאשר למצב A . מהו היחס בין מספר המולקולות מסוג A למספר המולקולות מסוג B ?

נסתכל על המערכת כעל שתי מערכות מצומדות, אחת של מולקולות A ואחת של מולקולות B , שמולקולות יכולות לעבור ביניהן. בשיווי משקל, הפוטנציאלים הכימיים של שתי המערכות משתווים $\mu_A = \mu_B$. נחשב את הפוטנציאלים הכימיים של כל אחד משני הגזים ונדרוש שהם שווים כדי למצוא את היחס המבוקש.

עבור הגז של מולקולות A :

ההמילטוניאן של גז של N מולקולות A :

$$\mathcal{H}_A = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$$

פונקצית החלוקה הגרנד קנונית עבור גז A היא פונקצית החלוקה של גז אידיאלי:

$$\mathcal{L}_A = \sum_{N=0}^{\infty} z_A^N Q_N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{z_A V}{\lambda_T^3} \right)^N = \exp \left(\frac{z_A V}{\lambda_T^3} \right) = \exp \left(\frac{V}{\lambda_T^3} e^{\beta \mu_A} \right)$$

הפוטנציאל הגרנד קנוני:

$$\Omega_A = -\frac{1}{\beta} \log \mathcal{L}_A = -\frac{1}{\beta} \frac{V}{\lambda_T^3} e^{\beta \mu_A}$$

נגזור מכאן את מספר החלקיקים כפונקציה של הפוטנציאל הכימי:

$$N_A = -\frac{\partial \Omega_A}{\partial \mu_A} = \frac{V}{\lambda_T^3} e^{\beta \mu_A}$$

ומכאן שהפוטנציאל הכימי כפונקציה של מספר החלקיקים הוא:

$$\mu_A = \frac{1}{\beta} \log \left(\frac{N_A \lambda_T^3}{V} \right)$$

עבור הגז של מולקולות B :
ההמילטוניאן:

$$\mathcal{H}_B = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + N\epsilon$$

פונקצית החלוקה הקנונית של מערכת עם N חלקיקים:

$$\begin{aligned} Q_N &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int dp^{3N} dq^{3N} e^{-\beta\mathcal{H}(p,q)} \\ &= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \prod_{i=1}^N \prod_{j=x,y,z} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{i,j} \exp \left[-\beta \frac{p_{i,j}^2}{2m} \right] \cdot e^{-\beta N\epsilon} \\ &= \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)^N e^{-\beta N\epsilon} \end{aligned}$$

נציב את התוצאה הזו בחישוב פונקצית החלוקה הגרנד קנונית:

$$\mathcal{L}_B = \sum_{N=0}^{\infty} z_B^N Q_N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{z_B V e^{-\beta\epsilon}}{\lambda_T^3} \right)^N = \exp \left(\frac{z_B V e^{-\beta\epsilon}}{\lambda_T^3} \right) = \exp \left(\frac{V}{\lambda_T^3} e^{\beta(\mu_B - \epsilon)} \right)$$

הפוטנציאל הגרנד קנוני:

$$\Omega_B = -\frac{1}{\beta} \log \mathcal{L}_B = -\frac{1}{\beta} \frac{V}{\lambda_T^3} e^{\beta(\mu_B - \epsilon)}$$

נגזור מכאן את מספר החלקיקים כפונקציה של הפוטנציאל הכימי:

$$N_B = -\frac{\partial \Omega_B}{\partial \mu_B} = \frac{V}{\lambda_T^3} e^{\beta(\mu_B - \epsilon)}$$

ולכן:

$$\mu_B = \frac{1}{\beta} \log \left(\frac{N_B \lambda_T^3}{V} \right) + \epsilon$$

נדרוש שהפוטנציאלים הכימיים של הגז של מולקולות A ושל הגז של מולקולות B שווים:

$$\begin{aligned} \mu_A &= \mu_B \\ \Rightarrow \frac{1}{\beta} \log \left(\frac{N_A \lambda_T^3}{V} \right) &= \frac{1}{\beta} \log \left(\frac{N_B \lambda_T^3}{V} \right) + \epsilon \\ \Rightarrow \log \left(\frac{N_A}{N_B} \right) &= \beta\epsilon \\ \Rightarrow N_A &= N_B e^{\beta\epsilon} \end{aligned}$$

היחס בין מספרי החלקיקים נקבע ע"י הפרש האנרגיות ϵ . מספר החלקיקים האבסולוטי נקבע ע"י תנאי ההתחלה. מכיוון שישנו שימור חומר, $N_A + N_B = N$ קבוע ושווה לערכו ההתחלתי.

2.2 ריאקציה מסוג $A + A \rightleftharpoons B$

דוגמא לריאקציה כזו: $H + H \rightleftharpoons H_2$

שימור חומר: $N_0 \equiv N_A + 2N_B$ קבוע

נרצה למצוא קשר בין הפוטנציאלים הכימיים של הגז של מולקולות A והגז של מולקולות B .

עבור N_A נתון, האנרגיה החופשית של המהולץ: $F_{tot}(N_0, T, V, N_A) = F_A(T, V, N_A) + F_B(T, V, N_B(N_A))$
 כעת נאפשר לריאקציה להתרחש, כלומר ל- N_A להשתנות. בשיווי משקל F מינימלית לכך:

$$0 = \frac{\partial F_{tot}}{\partial N_A} = \frac{\partial F_A}{\partial N_A} + \frac{\partial F_B}{\partial N_B} \frac{\partial N_B}{\partial N_A} = \mu_A - \frac{1}{2}\mu_B$$

$$\Rightarrow 2\mu_A = \mu_B \quad (1)$$

כאשר במעבר האחרון השתמשנו בכך ש: $\frac{\partial N_B}{\partial N_A} = \frac{\partial(\frac{1}{2}(N_0 - N_A))}{\partial N_A} = -\frac{1}{2} \frac{\partial F}{\partial N} = \mu$
 נניח כעת שלמולקולות מסוג A יש מסה m_A ואנרגיה כימית 0, ולמולקולות מסוג B יש מסה m_B ואנרגיה כימית $-\epsilon$. נמצא את $\langle N_B \rangle$.
 כפי שראינו קודם, הפוטנציאל הכימי של גז אידיאלי עם אנרגיה ϵ הוא:

$$\mu_{i.g.}(\epsilon) = \frac{1}{\beta} \log \left(\frac{N \lambda_T^3}{V} \right) + \epsilon$$

כאשר

$$\lambda_T \equiv \sqrt{\frac{h^2 \beta}{2\pi m}} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

לכן כאן:

$$\mu_A = \frac{1}{\beta} \log \left(\frac{N_A \lambda_{T,A}^3}{V} \right) = \frac{1}{\beta} \log \left(\frac{(N_0 - 2N_B) \lambda_{T,A}^3}{V} \right)$$

$$\mu_B = \frac{1}{\beta} \log \left(\frac{N_B \lambda_{T,B}^3}{V} \right) - \epsilon$$

נדרוש שמתקיים (1):

$$\begin{aligned}
2\mu_A &= \mu_B \\
\Rightarrow 2 \log \left(\frac{(N_0 - 2N_B)\lambda_{T,A}^3}{V} \right) &= \log \left(\frac{N_B \lambda_{T,B}^3}{V} \right) - \beta\epsilon \\
\Rightarrow \log \left[\left(\frac{(N_0 - 2N_B)\lambda_{T,A}^3}{V} \right)^2 \frac{V}{N_B \lambda_{T,B}^3} \right] &= -\beta\epsilon \\
\Rightarrow \frac{\lambda_{T,A}^3}{V} \left(\frac{m_B}{m_A} \right)^{3/2} (N_0 - 2N_B)^2 &= e^{-\beta\epsilon} N_B \\
\Rightarrow 4N_B^2 - \left(4N_0 + \frac{V}{\lambda_{T,A}^3} \left(\frac{m_A}{m_B} \right)^{3/2} e^{-\beta\epsilon} \right) N_B + N_0^2 &= 0
\end{aligned}$$

קיבלנו משוואה ריבועית עבור N_B . פתרונה:

$$N_B = \frac{N_0}{8} \left[4 + \frac{\alpha}{N_0} \pm \sqrt{8 \frac{\alpha}{N_0} + \frac{\alpha^2}{N_0^2}} \right]$$

כאשר

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

הפתרון שאנחנו מחפשים הוא הפתרון עם ה-, מכיוון שהפתרון עם ה+ שואף לאינסוף ב- $T \rightarrow \infty$, בסתירה לכך ש- $N_B \leq \frac{N_0}{2}$. נסתכל על התוצאה בגבולות של טמפרטורה גבוהה ונמוכה: בגבול של טמפ' נמוכות אנו מקבלים ש- $\alpha(T) \rightarrow 0$ ולכן

$$N_B = \frac{N_0}{2}$$

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

$$N_B = \frac{N_0}{8} \left[4 + \frac{\alpha}{N_0} - \sqrt{8 \frac{\alpha}{N_0} + \frac{\alpha^2}{N_0^2}} \right] \approx \frac{N_0}{8} \left[4 + \frac{\alpha}{N_0} - \frac{\alpha}{N_0} - 4 + \frac{8N_0}{\alpha} \right] = \frac{N_0^2}{\alpha} \rightarrow 0$$

כדי לחשב את הגבול פיתחנו את N_B לסדר מוביל (הסדר הראשון שלא מתאפס) במשתנה הקטן $\frac{1}{\alpha}$ באמצעות טור טיילור:

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

בטמפ' גבוהות אין חשיבות להפרש האנרגיה 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 ,

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

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 $\alpha(T) \approx 1$.

3 חוק פעולת המסות

ריאקציה כימית כללית מתוארת ע"י המשוואה $\sum_i \nu_i A_i = 0$

כאשר A_i היא המולקולה ה- i המשתתפת בריאקציה ו- ν_i הוא המקדם הסטוכיומטרי המתאים, אותו נבחר להיות שלילי אם A_i הוא בצד אחד של הריאקציה, וחיובי אם בצד השני.

לדוגמה, בריאקציה $2H \rightleftharpoons H_2$, $A_1 = H$, $A_2 = H_2$, $\nu_1 = 2$, $\nu_2 = -1$.
 האנרגיה החופשית מינימלית בשיווי משקל: $\frac{\partial F}{\partial N_1} = \sum_i \frac{\partial F}{\partial N_i} \frac{\partial N_i}{\partial N_1} = \sum_i \mu_i \frac{\nu_i}{\nu_1}$

ולכן:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (2)$$

נתאר את המולקולות מכל סוג כגז אידיאלי. לכן הפוטנציאל הכימי של כל אחת מהמולקולות הוא מהצורה:
 $\mu_i = k_B T \log P_i + \chi_i(T)$, כאשר $P_i = c_i P$, $c_i = \frac{N_i}{\sum_j N_j}$, ו- $\chi_i(T)$ היא פונקציה של הטמפרטורה.

נסביר זאת:

- ראינו בתרגול שעבר שהפוטנציאל הכימי של גז אידיאלי נתון ע"י הקשר $e^{-\beta \mu} \equiv z^{-1} = \frac{k_B T}{\lambda_{T,i}^3 P}$.

- בהתאם לחישוב שביצענו של פוטנציאל כימי של מולקולה עם אנרגיה פנימית ϵ :

$$\chi_i(T) = k_B T \log \left(\frac{\lambda_{T,i}^3}{k_B T} \right) + \epsilon_i$$

(באופן כללי, מולקולה יכולה להימצא ברמות אנרגיה שונות, אך גם במקרה זה הפוטנציאל הכימי הוא מהצורה שכתבנו)

- מתקיים $P_i = c_i P$ מכיוון ש:

משוואת המצב של גז אידיאלי עבור המולקולה ה- i : $P_i = \frac{N_i k_B T}{V}$. נסמן $N = \sum_i N_i$ ונציב במשוואה את משוואת

המצב של הגז של כל המולקולות $\frac{k_B T}{V} = \frac{P}{N}$ כדי לקבל $P_i = \frac{N_i}{N} P$.

נציב את הפוטנציאל הכימי ב-(2):

$$0 = \sum_i \nu_i \mu_i = k_B T \sum_i \nu_i \log P_i + \sum_i \nu_i \chi_i(T) = k_B T \sum_i \nu_i \log(c_i P) + \sum_i \nu_i \chi_i(T)$$

ולכן

$$\begin{aligned} \sum_i \nu_i \log(c_i P) &= -\frac{1}{k_B T} \sum_i \nu_i \chi_i(T) \\ \Rightarrow \prod_i e^{\log(c_i P)^{\nu_i}} &= \exp \left(-\beta \sum_i \nu_i \chi_i(T) \right) \end{aligned}$$

נפתח את צד שמאל של המשוואה:

$$\prod_i e^{\log(c_i P)^{\nu_i}} = \prod_i (c_i P)^{\nu_i} = \prod_i c_i^{\nu_i} \cdot p^{\sum_i \nu_i}$$

נציב במשוואה ונעביר צדדים כדי לקבל:

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = p^{-\sum_i \nu_i} A(T) \equiv K(T, P) \quad (3)$$

כאשר: $A(T) = \exp\left(-\beta \sum_i \nu_i \chi_i(T)\right)$, $K(T, P)$ נקרא קבוע שיווי המשקל של הריאקציה. התוצאה (3) נקראת חוק פעולת המסות. משמעותה היא שבטמפרטורה ולחץ קבועים, $\prod_i c_i^{\nu_i}$ קבוע. נסתכל על כמה דוגמאות:

1. עבור הריאקציה $H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl$, חוק פעולת המסות (משמעות הסימון $[A]$ היא הריכוז של מולקולה A):

$$\frac{[H_2][Cl_2]}{[HCl]^2} = K(P, T) = A(T)$$

יחס הריכוזים בלתי תלוי בלחץ. לעומת זאת:

1. עבור הריאקציה $H + H \rightleftharpoons H_2$, חוק פעולת המסות:

$$\frac{[H]^2}{[H_2]} = \frac{A(T)}{P}$$

ככל שהלחץ גבוה יותר, ריכוז אטומי המימן הבודדים נמוך יותר. בלחץ גבוה, הגז מורכב בעיקרו ממולקולות H_2 . בלחץ נמוך, רוב האטומים אינם קשורים. באופן כללי, מגודלו של $K(T, P)$ נוכל לדעת האם בתמיסה יש דומיננטיות למגיבים או לתוצרים.