

סיכום שיעור - ספונטניות של ריאקציות

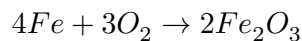
21:18:36 2025-01-27

תוכן העניינים

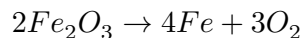
1	תהליך ספונטני
1	אנרגיה פנימית (U) ואנטלפיה (H)
2	אנטרופיה (S)
2	בולצמן
2	השפעת האנרגיה וגודל הסביבה על מספר המיקרו-מצבים
5	משוואת בולצמן
5	הערכה של אנטרופיה ושינויים באנטרופיה
5	רודולף קלאוזיוס והגדרת האנטרופיה
6	מעבר פאזות
7	שינוי אנטרופיה במעבר פאזות
7	בולצמן + קלאוזיוס = אנטרופיה מוחלטת
7	החוק השלישי של התרמודינמיקה - אנטרופיה מוחלטת (אבסולוטית)
8	קריטריון לשינוי ספונטני - החוק השני של התרמודינמיקה
8	אנרגיה חופשית (G)
9	אנרגיית גיבס סטנדרטית של תגובה (ΔG°)
10	קשר בין קבועי שיווי משקל (K) ובין אנרגיית גיבס (ΔG°)

תהליך ספונטני

ההגדרה היא תהליך שברגע שהתחיל לא נדרש כוח נוסף כדי לגרום לו להמשיך. תהליך ספונטני יכול להיות איטי מאוד. תהליך לא ספונטני לא יתרחש בלי שכוח חיצוי יושקע באופן עקבי. תהליך ספונטני:



תהליך לא ספונטני:



תהליך הופכי לתהליך ספונטני אינו ספונטני. זה לא אומר שאין תהליכים לא ספונטניים, רק שהם לא יתרחשו ללא כוח חיצוני.

אנרגיה פנימית (U) ואנטלפיה (H)

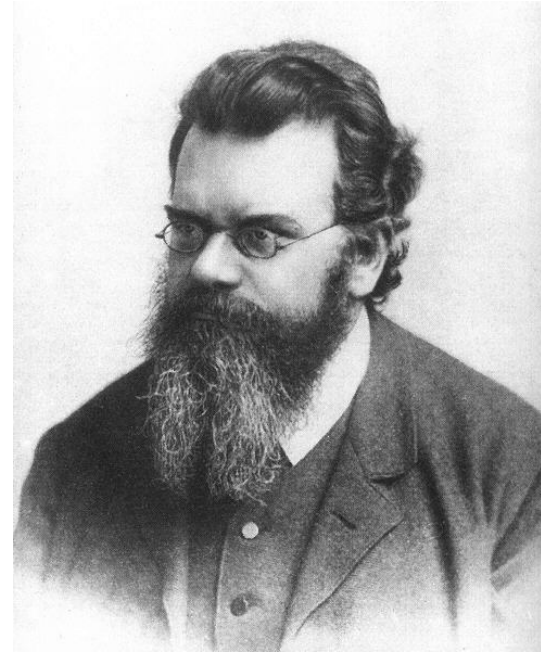
לא כל תהליך אקזותרמי הוא ספונטני ואנדותרמי אינו. למשל, המסה של קוביית קרח היא תהליך אנדותרמי שבמטמפרטורה מוסימת ספונטנית.

רוב הריאקציות של פיצוץ אכן אקזותרמיות ואכן ספונטניות אבל לא כולן. כלומר, $\Delta H < 0$ לא קובע ספונטניות. מה כן? אנטרופיה.

אנטרופיה (S)

הספר מגדיר אנטרופיה בתור התפזרות של אנרגיה.

בולצמן



איור 1: Boltzmann

מה שמניע תהליכים זה הגדלה של אי סדר. למשל, אם נתובנן בתיבה מהפרק של box, a in particle שבה חמישה חלקיקים, הם יכולים להיות מסודרים בצורות שונות כדי לקבל את סכום האנרגיה הכולל U . בספר מגדירים את מספר הסידורים הזה - סידורים ברמת המיקרו - בתור **microstates**.

בולצמן זיהה את הקשר בין מספר רמות האנרגיה האפשריות במערכת לבין מספר הסידורים האפשריים - שמסמן אותו בתור W . כמו שנראה בדוגמה הבאה, מספר המצבים האפשריים יכול להיות מושפע גם משינוי באנרגיה הכוללת של המערכת, וגם משינוי בגודל שלה.

נזכיר שבמערכת של חלקיקים בתוך קופסה, האנרגיה של כל חלקיק נקבעת לפי המשוואה:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

כאשר n הוא מספר קוונטי המתאר את רמת האנרגיה, h הוא קבוע פלאנק, m היא מסת החלקיק, ו- L הוא גודל הקופסה.

השפעת האנרגיה וגודל הסביבה על מספר המיקרו-מצבים

(א) כאשר $U = 5 \times \frac{h^2}{8mL^2}$, קיים רק מיקרו-מצב אחד שבו כל החלקיקים נמצאים ברמת האנרגיה הנמוכה ביותר.

חלקיק 1	חלקיק 2	חלקיק 3	חלקיק 4	חלקיק 5	energy Relative
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	$E_2 = 4$ $E_1 = 1$

תשומת הלב שרק ככה נקבל את סכום האנרגיה הנדרש.

(ב) כאשר $U = 8 \times \frac{h^2}{8mL^2}$, מספר המיקרו-מצבים עולה ל-5, כי רמות אנרגיה גבוהות יותר הופכות לזמינות, מה שמאפשר קומבינציות שונות של חלקיקים ברמות הקוונטיות האלה.

חלקיק 1	חלקיק 2	חלקיק 3	חלקיק 4	חלקיק 5	energy Relative
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	$E_2 = 4$ $E_1 = 1$

חלקיק 1	חלקיק 2	חלקיק 3	חלקיק 4	חלקיק 5	energy Relative
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	$E_2 = 4$ $E_1 = 1$

חלקיק 1	חלקיק 2	חלקיק 3	חלקיק 4	חלקיק 5	energy Relative
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	$E_2 = 4$ $E_1 = 1$

חלקיק 1	חלקיק 2	חלקיק 3	חלקיק 4	חלקיק 5	energy Relative
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	$E_2 = 4$ $E_1 = 1$

חלקיק 1	חלקיק 2	חלקיק 3	חלקיק 4	חלקיק 5	energy Relative
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	$E_2 = 4$ $E_1 = 1$

(ג) כאשר גודל הקופסה מוכפל ל- $2L$, מספר המיקרו-מצבים עבור $U = 5 \times \frac{h^2}{8mL^2}$ גדל ל-6, כיוון שהרמות מתקרבות זו לזו ויותר מצבים הופכים אפשריים.

חלקיק 1	חלקיק 2	חלקיק 3	חלקיק 4	חלקיק 5	energy Relative
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	$E_4 = 4$ $E_3 = \frac{9}{4}$ $E_2 = 1$ $E_1 = \frac{1}{4}$

חלקיק 1	חלקיק 2	חלקיק 3	חלקיק 4	חלקיק 5	energy Relative
	<input type="checkbox"/>				$E_4 = 4$
					$E_3 = \frac{9}{4}$
					$E_2 = 1$
<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	$E_1 = \frac{1}{4}$

חלקיק 1	חלקיק 2	חלקיק 3	חלקיק 4	חלקיק 5	energy Relative
		<input type="checkbox"/>			$E_4 = 4$
					$E_3 = \frac{9}{4}$
					$E_2 = 1$
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	$E_1 = \frac{1}{4}$

חלקיק 1	חלקיק 2	חלקיק 3	חלקיק 4	חלקיק 5	energy Relative
			<input type="checkbox"/>		$E_4 = 4$
					$E_3 = \frac{9}{4}$
					$E_2 = 1$
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	$E_1 = \frac{1}{4}$

חלקיק 1	חלקיק 2	חלקיק 3	חלקיק 4	חלקיק 5	energy Relative
				<input type="checkbox"/>	$E_4 = 4$
					$E_3 = \frac{9}{4}$
					$E_2 = 1$
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		$E_1 = \frac{1}{4}$

חלקיק 1	חלקיק 2	חלקיק 3	חלקיק 4	חלקיק 5	energy Relative
					$E_4 = 4$
					$E_3 = \frac{9}{4}$
					$E_2 = 1$
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	$E_1 = \frac{1}{4}$

מסקנות

- ככל שהאנרגיה הפנימית U עולה, יותר מיקרו-מצבים W אפשריים.
- הרחבת גודל הקופסה ל- $2L$ מגדילה את מספר המיקרו-מצבים עבור אותה אנרגיה, כיוון שהרמות מתקרבות זו לזו.
- ככל שיש יותר מיקרו-מצבים, כך האנטרופיה של המערכת גדלה לפי משוואת בולצמן:

$$S = k_B \ln W$$

כאשר W הוא מספר המיקרו-מצבים ו- k_B הוא קבוע בולצמן.

- כאשר האנרגיה עולה, החלקיקים יכולים להימצא ברמות אנרגיה גבוהות יותר, ולכן מספר הקונפיגורציות האפשריות גדל. **מסקנה עיקרית:** עליה באנרגיה או בנפח מגדילה את מספר המיקרו-מצבים, מה שמסביר את העלייה באנטרופיה של המערכת.

משוואת בולצמן

$$S = k_B \ln W$$

כאשר W היא מספר הסידרות האפשריות ו k_B הוא קבוע בולצמן.

קבוע בולצמן קשור לקבוע הגזים R ולמספר אבוגדרו N_A :

$$k_B = \frac{R}{N_A}$$

נציב $R = 8.314 \frac{J}{mol \cdot K}$ ו- $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ נקבל:

$$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \frac{J}{K}$$

כאשר יש במערכת מספר חלקיקים גדול, כמו מול חלקיקים, מספר המצבים האפשרי הוא עצום ($W = 10^{10^{23}}$). בולצמן וחוקרים נוספים כמו גיבס פיתחו ענף חדש בפיזיקה שנקרא פיזיקה סטטיסטית, שעוסק במערכות עם מספר גדול של חלקיקים.

הערכה של אנטרופיה ושינויים באנטרופיה

רודולף קלאוזיוס והגדרת האנטרופיה

המדען הגרמני קלאוזיוס הגדיר את מושג ההאנטרופיה עוד לפני שבוולצמן פיתח את משוואת בולצמן. קלאוזיוס ניסה לפתח מעגל תרמודינמי בשם cycle, Carnot שביקש למקסם את היעילות בהעברת חום לעבד. במהלך המחקר, הוא גילה תכונה תרמודינמית חדשה, או פונקציית מצב, S , שהוא קרא לה אנטרופיה.

קלאוזיוס הוכיח ששינויים ב S יכולים לנבוע מהעברת חום, בתנאי שהחום מועבר באופן "הפיך".

למשל, נתבונן בעלית הטמפרטורה מ T_i ל T_f , באופן הבא, כדי להבין מה המשמעות של הפיך:

$$T_i \xrightarrow{\delta q_{rev}} T_i + dT \xrightarrow{\delta q_{rev}} \dots \xrightarrow{\delta q_{rev}} \boxed{T \xrightarrow{\delta q_{rev}} T + dT} \xrightarrow{\delta q_{rev}} \dots \xrightarrow{\delta q_{rev}} T_f$$

An infinite number of intermediate states

בכל צעד ביניים הטמפרטורה משתנה מ T ל $T + dT$, והמערכת מקבלת כמות קטנה של חום δq_{rev} . כאשר המערכת מקבלת חום, היא משנה את האנטרופיה שלה בכמות $\frac{\delta q_{rev}}{T}$.

מכאן:

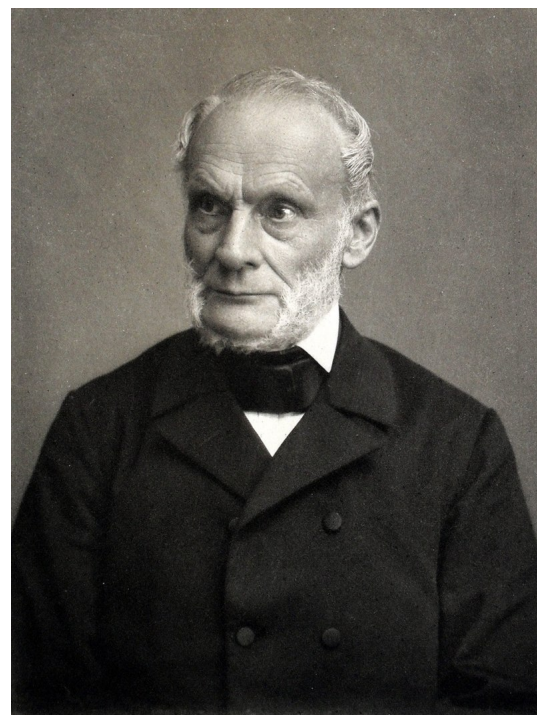
$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

סכום השינוי הכולל, מ- T_i ל- T_f , הוא:

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}$$

בספר מרחיבים מעט על השימוש במשוואה האינסופית לחישוב שינוי אנטרופיה סופי. בין היתר:

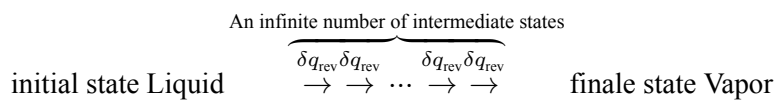
$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_i}^{T_f} \frac{dQ}{T} \\ &= \int_{T_i}^{T_f} \frac{C}{T} dT \\ &= C \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) \end{aligned}$$



איור 2: Clausius

מעבר פאזות

בטמפרטורה קבועה T , אנחנו יכולים להשתמש בזהות $dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$ כדי לחשב את האנטרופיה של מעבר פאזות. נניח שאנחנו מעבירים חומר מהפאזה הנוזלית לפאזה הגזית בטמפרטורה קבועה של T_{vap} גם במצב ההתחלתי וגם במצב הסופי זו הטמפרטורה ונניח שהלחץ הוא 1 בר.



שינוי האנטרופיה הכולל של האיזוי מתקבל על ידי סכימת ערכי $dS = \delta q_{rev}/T_{vap}$. בגלל שהטמפרטורה קבועה אפשר לסכום את המונים ואז לחלק הכל בטמפרטורה. בגלל שסכום המונים = החום שמועבר - הוא $q_{vap} = \Delta_{vap}H^\circ$, נקבל:

$$\Delta_{vap}S = \frac{q_{vap}}{T_{vap}} = \frac{\Delta_{vap}H^\circ}{T_{vap}}$$

באופן כללי, נכתוב:

$$\Delta_{tr}S = \frac{\Delta_{tr}H^\circ}{T_{tr}}$$

כאשר tr מסמן מעבר.

שינוי אנטרופיה במעבר פאזות

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

תהליך הספונטניות היא הגדלה של אי סדר: $\Delta S > 0$ קובע ספונטניות. מכאן, אנטרופיה הוא פרמטר תרמודינמי למצבים במערכת שקשורים לסדר.

בולצמן + קלאוזיוס = אנטרופיה מוחלטת

נחזור למשוואה $S = k_B \ln W$ אם $W = 1$, אז $S = 0$. כלומר, מצב אחד של חלקיקים מביא לאנטרופיה 0.

החוק השלישי של התרמודינמיקה - אנטרופיה מוחלטת (אבסולוטית)

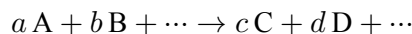
$S = 0$ בטמפרטורה אבסולוטית של 0 קלווין.

החוק השלישי היה ידוע עוד לפני בולצמן ושות', אבל בזכות הגישה של קלאוזיוס יש לנו כעת דרך לקבל אנטרופיה של כל חומר ב 298.15K. נזכיר שזה 25 מעלות צלזיוס בקלווין $298.15 \approx 298.2$. $25.0 + 273.15 = 298.15$.

הערה: לפעמים בספר משתמשים ב t עבור טמפרטורה בצלזיוס, וב- T עבור טמפרטורה ביחידות של קלווין.

האנטרופיה המוחלטת של חומר במצב סטנדרטי נקראת **אאנטרופיה מולרית סטנדרטית** ומסומנת ב- S° . ערך זה מייצג את האנטרופיה שיש למול של החומר ב 298 קלווין. הערכים האלה יכולים לסייע לחשב **אנטרופיית תגובה סטנדרטית** לריאקציה, שמסומנת $\Delta_r S^\circ$.

אם נתובנן למשל בתגובה:



נקבל:

$$\Delta_r S^\circ = \left[\underbrace{cS_C^\circ + dS_D^\circ + \dots}_{\text{Weighted sum of } S^\circ \text{ values for products}} \right] - \left[\underbrace{aS_A^\circ + bS_B^\circ + \dots}_{\text{Weighted sum of } S^\circ \text{ values for reactants}} \right]$$

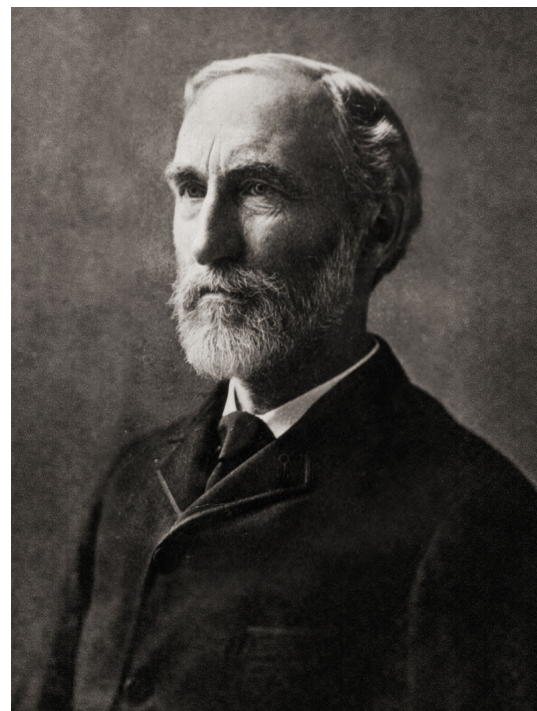
of number the as (i.e., increases complexity molecular as increases S° , entropy, molar Standard increases). molecule per atoms

קריטריון לשינוי ספונטני - החוק השני של התרמודינמיקה

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} > 0$$

ביקום .

אנרגיה חופשית (G)



איור 3: Gibbs

הקושי בשימוש בחוק השני של התרמודינמיקה כקריטריון לספונטניות הוא שהוא תלוי בסביבה, ולפעמים אנחנו מעוניינים לקבוע קריטריון רק על בסיס המערכת עצמה - בעיקר לתהליכים שמתרחשים בלחץ קבוע או בטמפרטורה קבוע כמו ריאקציות או מעברי פאזות.

בספר מראים כיצד ניתן לקבל משוואה כזו בעזת כמה הנחות ומתמטיקה:

$$T\Delta S_{\text{univ}} = T\Delta S_{\text{sys}} - \Delta H_{\text{sys}} = -(\Delta H_{\text{sys}} - T\Delta S_{\text{sys}})$$

נכפול ב-1 ונקבל:

$$-T\Delta S_{\text{univ}} = \Delta H_{\text{sys}} - T\Delta S_{\text{sys}}$$

בצד ימין של המשוואה כל המשתנים תלויים במערכת, כאשר בצד שמאל רק הסביבה. נוכל לראות שכאשר $\Delta S_{\text{univ}} > 0$, המערכת תהיה במצב ספונטני.

הצורה המקובלת יותר של משוואה מהסוג הזה היא פונציקה תרמודינמית שנקראת אנרגיית גיבס של המערכת, ומסומנת עם G :

$$G = H - TS$$

השינוי באנרגיית הגיבס, ΔG , תהליך בטמפרטורה קבועה T :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -T\Delta S_{\text{univ}}$$

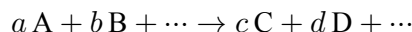
כדי לדעת אם ריאקציות הן ספונטניות, נוכל לחשב את ΔG ולראות אם היא גדולה מאפס או קטנה מאפס. תשומת הלב שכאשר היא קטנה מאפס אז האנטרופיה של הסביבה חיובית, ולכן התהליך יהיה ספונטני.

אם לא תנאים סטנדרדיים נעשה התאמות. חשוב לדעת את הקשר בין דלטה גי לקבוע שיווי המשקל.

- $\Delta G < 0$ - ריאקציה ספונטנית
- $\Delta G > 0$ - ריאקציה לא ספונטנית
- $\Delta G = 0$ - ריאקציה בשיווי משקל

אנרגיית גיבס סטנדרטית של תגובה (ΔG°)

עבור תגובה:



אפשר להראות כי:

$$\Delta G_r^\circ = \left[\underbrace{c \Delta_f G_C^\circ + d \Delta_f G_D^\circ + \dots}_{\text{Weighted sum of } \Delta_f G^\circ \text{ values for products}} \right] - \left[\underbrace{a \Delta_f G_A^\circ + b \Delta_f G_B^\circ + \dots}_{\text{Weighted sum of } \Delta_f G^\circ \text{ values for reactants}} \right]$$

כאשר $\Delta_f G^\circ$ הוא אנרגיית ההיווצרות הסטנדרטית של כל חומר.

נקודות חשובות בנוגע לשינוי גיבס:

1. ΔG° משנה סימן כאשר תהליך מתהפך.
2. ΔG° כולל יכול להתקבל בעזרת סכימת ערכי $\Delta_f G^\circ$ של כל שלב.
3. $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ שוויון זה שימושי במיוחד כאשר ידועים לנו ערכי ΔH° ו- ΔS° .

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

$$R = 8.314$$

קשר בין קבועי שיווי משקל (K) ובין אנרגיית גיבס (ΔG°)
 כאשר ריאקציה בשיווי משקל, ראינו כי $\Delta G = 0$ ולכן $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} = 0$. מכאן ש- $K_{eq} = 1$.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

אפשר לקשר בין קבוע שיווי המשקל לדלתה ג'י. באחד אטמוספירה וג'י סטנדרטי:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_{eq} = 0$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

אפשר להיעזר בטמפרטורות שונות.

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$