

תרמוכימיה – Thermochemistry

הגדרות:

מערכת - החלק אותו נבחר על-מנת לבצע מחקר. כלומר, כמות מוגדרת וידועה של חומר אחד או יותר המופרדת מהסביבה.

סביבה - החלק הנותר של היקום אשר נמצא מחוץ לגבולות המוגדרים של המערכת אשר איתה באה המערכת באינטראקציה.

גבולות - האזור המפריד בין המערכת והסביבה והמונע בעד מסה לחדור או לצאת דרכן.

ישנם שלוש סוגי מערכות נפוצות:

- **מערכת פתוחה** - הינה מערכת אשר מחליפה חום (אנרגיה) וחומר עם הסביבה.
- **מערכת סגורה** - הינה מערכת אשר מחליפה חום עם הסביבה אולם אינה מחליפה חומר איתה.
- **מערכת מבודדת** - הינה מערכת אשר גבולה מונע מער הן של חום והן של חומר עם הסביבה.

אנרגיה:

אנרגיה קינטית - הינה האנרגיה הנובעת מתנועתו של גוף.

אנרגיה פוטנציאלית - הינה נרגיה שנובעת ממצב הגוף קרי מיקומו או הרכבו.

אנרגיה תרמית - הינה אנרגיה שנובעת מהתנועה האקראית של מולקולות (נקבעת ע"י טמפרטורה - ככל שתנועת המולקולות נמרצות יותר במערכת כך בהתאמה הדגימה והאנרגיה התרמית שלה חמה יותר).

חום (q):

הינה אנרגיה המועברת בין המערכת וסביבתה כתוצאה מהבדלי הטמפרטורה ביניהם. אנרגייה, בצורתה כחום, עוברת מגוף בעל טמפ' גבוהה לגוף בעל טמפ' נמוכה.

מהבחינה המולקולרית, מולקולת במערכת בעלת הטמפ' הגבוהה יותר כתוצאה מהתנגשויות מאבדות אנרגיה קינטית לגוף בעל טמפ' נמוכה יותר. אנרגיה תרמית מועברת כלומר, חום מועבר עד שהאנרגיה הקינטית הממוצעת של שתי הגופים נהיות זהות כלומר, עד שהטמפ' שלהם שווה.

מעבר חום יכול לא רק לגרום לשינויי טמפ' אלא גם במקרים מסויימים לשנות מצבי צבירה. לדוגמא:

כאשר חומר מוצק מחומם המולקולות, האטומים, היונים של החומר המוצק נעים במהירות גדולה יותר ולבסוף שוברים את הקשרים ביניהם כאשר מהירות זו גוברת על כוחות הקשרים, כתוצאה מצב הצבירה משתנה.

קלוריה:

הינה כמות החום הדרושה כדי להעלות את הטמפ' של גרם מים ב- 1°C .

המרה מקלוריה לג'אול: $1_{cal} \rightarrow 4.18 \text{ joule}$

נכתב ע"י דניאל זימלר ורותם ירמנוק

קיבול חום (C):

קיבול חום הינו כמות החום הדרוש שיש לספק למערכת על מנת לעלות את הטמפרטורה שלה ב- $1^{\circ}C$.

קיבול חום ספציפי * מסת החומר = קיבול החום

$$C = m * \text{specific heat}$$

קיבול חום מולרי:

קיבול חום מולרי הינו כמות החום הדרוש שיש לספק למול של תרכובת על מנת לעלות את הטמפרטורה שלה ב- $1^{\circ}C$.

קיבול חום סגולי/ספציפי (S):

קיבול חום סגולי הינו כמות החום הדרוש שיש לספק ל-1 גרם של תרכובת כדי להעלות את הטמפרטורה שלה ב- $1^{\circ}C$. המונח המדויק הינו specific heat capacity.

השינוי בטמפרטורה * קיבול חום ספציפי * מסת החומר = חום

$$q = m * \text{specific heat} * \Delta T = C * \Delta T$$

$$\Delta T = T_F - T_I$$

מהשוואה כאשר הטמפ' של המערכת גדלה ($T_F > T_I$) כלומר, ΔT הינו חיובי, q הוא חיובי ופירושו שחום התקבל מהסביבה למערכת. לעומת זאת כאשר הטמפ' של המערכת קטנה ($T_F < T_I$) כלומר, ΔT הינו שלילי, q הוא שלילי ופירושו שחום יצא ממערכת לסביבה.

חוק שימור האנרגיה:

באינטראקציה בין הסביבה למערכת ולהפך האנרגיה הכוללת נשמרת. כלומר: חום "נרכש" למערכת הינו חום "הנאבד" מהסביבה ולהפך.

$$q_{\text{מערכת}} + q_{\text{סביבה}} = 0$$

$$q_{\text{מערכת}} = -q_{\text{סביבה}}$$

אנרגיה כימית:

הינה האנרגיה האגורה בקשרים הכימיים ובאינטראקציות הבין מולקולאריות. תגובה כימית הינה תגובה אשר קשרים כימיים בין המולקולות נשברים וקשרים כימיים אחרים נוצרים. כתוצאה חלים שינויים באנרגיה הכימית של המערכת. עקב שינויי האנרגיה הכימית במערכת ישנה פליטה או קבלה של חום.

חום התגובה:

חום של תגובה q_{rxn} הינה כמות החום המוחלפת בין המערכת והסביבה עקב התרחשות תגובה כימית בתוך המערכת בטמפ' קבועה.

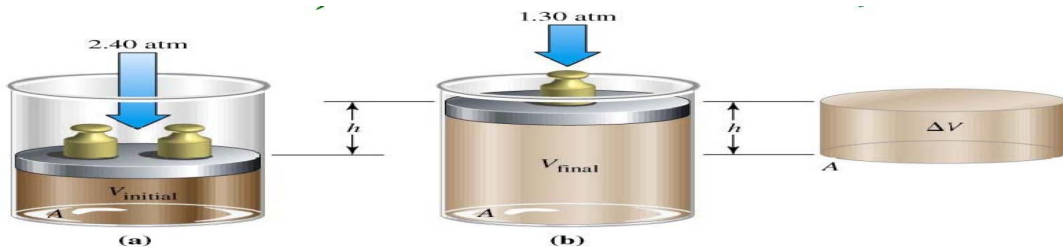
תגובה אקסותרמית:

הינה תגובה כימית אשר במערכת מבודדת מעלה את הטמפ' במערכת. במערכת פתוחה מתרחשת מסירת חום לסביבה כלומר, $q_{rxn} < 0$.

תגובה אנדותרמית:

הינה תגובה כימית אשר במערכת מבודדת מורידה את הטמפ' במערכת. במערכת פתוחה מתרחשת קבלת חום מהסביבה כלומר, $q_{rxn} > 0$.

עבודת התפשטות של גז (w):



עבודה מוגדרת ככוח שמופעל לאורך דרך. עבודה הנעשית בשני שלבים ערכה יהיה גדול יותר מאותו מצב סופי הנעשה בשלב אחד בלבד. כלומר עבודה אינה פונקצית מצב.

$$w = -F(\text{כוח}) * \Delta h = -P_{ext} * A(\text{שטח}) * \Delta h = -P_{ext} * \Delta V(\text{השינוי בנפח הגז})$$

המונח P_{ext} פירושו הלחץ החיצוני. כלומר הלחץ החיצוני שכנגדו המערכת מתפשטת או הלחץ החיצוני המופעל על המערכת הגורם להתכווצותה של זו.

כאשר גז מתפשט ΔV הינו חיובי והעבודה (w) הינה שלילית, כלומר מסמלת את העבודה שאנרגיה נאבדת לסביבה בצורת עבודה, ותכולת האנרגיה של המערכת קטנה!

לעומת זאת, כאשר גז נדחס במערכת ΔV הינו שלילי והעבודה (w) הינה חיובית, עובדה המסמלת שאנרגיה בצורת עבודה נכנסה למערכת ותכולת האנרגיה של המערכת גדלה!

יחידות הלחץ "P" הינן atm ויחידות הלחץ של הנפח "V" הינן liter. לכן עפ"י המשוואה המנוסחת הנ"ל יחידות העבודה "w" יהיו liter*atm. ההגדרה הסטנדרטית של יחידות העבודה הינן joule ולכן על מנת לקבל יחידה זו עלינו להמיר את התוצאה ע"י שימוש בקבוע הגזים R.

$$\text{המעבר אם כן יתבצע ע"י כפל התוצאה שקיבלנו מהמשוואה ב- } 101.33 \frac{J}{\text{liter} * \text{atm}}$$

נכתב ע"י דניאל זימלר ורותם ירמנוק

החוק הראשון של תרמודינאמיקה:

התרמודינאמיקה דנה בקשר שבין הצורות השונות של האנרגיה (כימית, חשמלית).

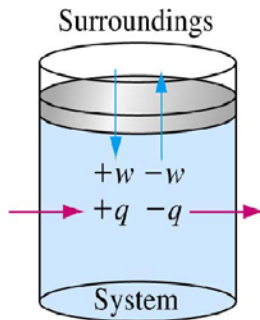
אנרגיה פנימית (U):

כאשר דנים באנרגיה של המערכת משתמשים במונח האנרגיה הפנימית שלה כלומר כלל אנרגיית המערכת הינה סכום של כלה אנרגיות: אנרגיה של תנועות ויברציה של אטומים, אנרגיה קינטית של מולקולות ואנרגיה פוטנציאלית האגורה בקשרים הכימיים.

מערכת מכילה אך ורק אנרגיה בצורה של אנרגיה פנימית כפי שפורטה מעלה, היא אינה מכילה אנרגיה בצורה של חום ועבודה. חום ועבודה אלו הם האמצעים בהם מערכת מחליפה אנרגיה עם הסביבה.

חום ועבודה קיימים אך ורק כאשר מתרחש שינוי במערכת.

היחס בין חום (q), עבודה (w) ושינויים באנרגיה הפנימית של מערכת מבוטא כחוק הראשון של תרמודינאמיקה:



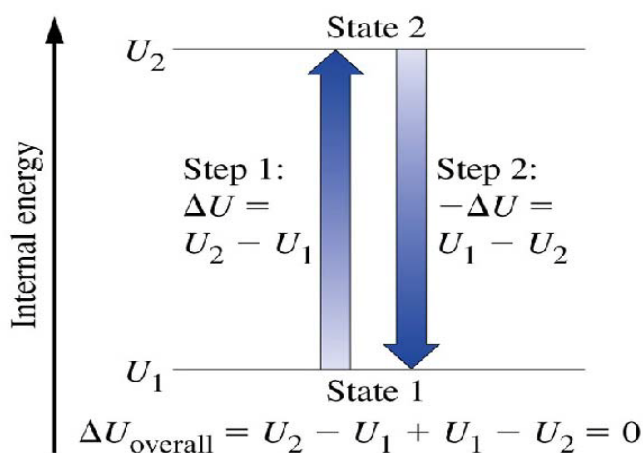
$$\Delta U = q + w$$

כידוע מערכת מבודדת אינה יכולה להחליף חום או עבודה עם סביבתה ולכן ניתן לומר כי $\Delta U_{\text{מערכת מבודדת}} = 0$ כלומר, האנרגיה של מערכת מבודדת הינה קבועה.

יש נשים לב ולזכור את הכללים הבאים:

- תוצאה של $\Delta U_{\text{מערכת מבודדת}} = 0$ היא שיש שיווי משקל כלומר, $\Delta U_{\text{סביבה}} = -\Delta U_{\text{מערכת מבודדת}}$.
- אנרגיה הנכנסת למערכת הינה בעלת סימן חיובי לכן אם חום נבלע ע"י המערכת מהסביבה, $q > 0$. אם עבודה נעשתה על המערכת ע"י הסביבה כלומר, המערכת נהייתה דחוסה יותר $w > 0$.
- אנרגיה היוצאת מהמערכת הינה בעלת סימן שלילי לכן אם חום נבלע ע"י הסביבה מהמערכת, $q < 0$. אם עבודה נעשתה ע"י המערכת כלומר, המערכת התפשטה ובצעה עבודה על הסביבה $w < 0$.
- בתגובות מסוימות יתכן שאנרגיה יצאה ונכנסה למערכת בצורת חום/עבודה. אם יותר אנרגיה יצאה מאשר נכנסה $\Delta U < 0$, ולהפך, אם יותר אנרגיה נכנסה למערכת מאשר יצאה $\Delta U > 0$.

האנרגיה הפנימית (U): פונקצית מצב:



במצב נתון יתכן אך ורק ערך ייחודי לתכונת מצב. בלתי תלוי בדרך שהתקבל.

כיוון שבמצב נתון הערך U הינו ייחודי, ל-ΔU גם כן ערך ייחודי. והוא שווה ל- $\Delta U = U_2 - U_1$, במעבר ממצב 1 למצב 2. השינוי באנרגיה הפנימית במעבר ממצב 2 למצב 1 הינו $-\Delta U$ כלומר, $\Delta U = U_2 - U_1$.

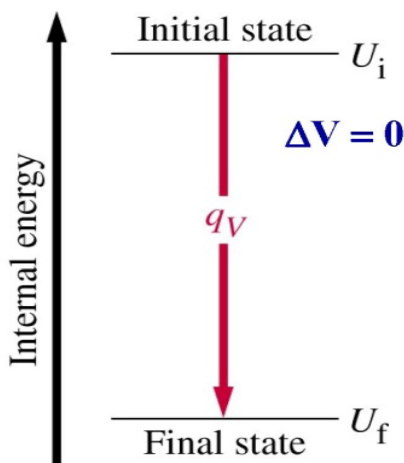
נבחין כי השינוי הכללי באנרגיה הפנימית במעבר ממצב 1 למצב 2 וחזרה הינו:

$$\Delta U + (-\Delta U) = (U_2 - U_1) + (U_1 - U_2) = 0$$

כתוצאה מהמעבר חזרה ממצב 2 למצב 1 נבחין כי האנרגיה הפנימית חוזרת למצבה ההתחלתי U_1 שכן זהו ערך ייחודי לתכונת מצב ספציפית.

!!! חשוב לשים לב כאשר אנו הופכים את כיוון התגובה הסימן של ΔU משתנה אף הוא.

חומי תגובה: ΔU ו- ΔH



יש לחשוב על המגיבים של תגובה מסוימת כמצב ההתחלתי של המערכת ועל התוצרים כמצב הסופי.

מגיבים U_i → תוצרים U_f

$$\Delta U = U_f - U_i$$

עפ"י החוק הראשון של תרמודינאמיקה נוכל לומר כי

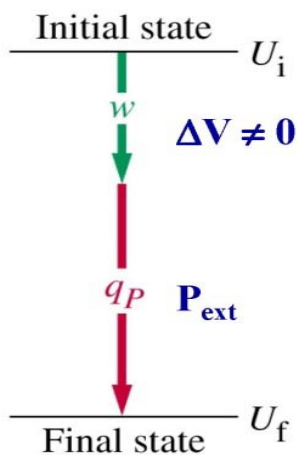
$$\Delta U = q_{rxn} + w$$

בתגובה המתרחשת תחת נפח קבוע כדוגמת הקלורימטר "פצצה" $\Delta V = 0$, ולא מתבצעת עבודה $w = -P\Delta V = 0$.

נסמן את החום הנוצר בתגובה אשר נפחה קבוע כ- q_v נבחין כי $\Delta U = q_v$. וזאת כיוון ש:

$$\Delta U = q_{rxn} + w = q_{rxn} + 0 = q_v$$

כלומר החום הנמדד בתגובה הנעשית בקלורימטר "פצצה" הינו שווה ל- ΔU .



תגובות כימיות אינן תמיד מבוצעות בקלורимטר "פצצה". לרוב הן מבוצעות בכלים מסוימים תחת לחץ קבוע.

בתגובות רבות המבוצעות תחת לחץ קבוע מתבצעת עבודה של התפשטות או דחיסתו של הגז. במקרים אלו החום של התגובה אותו נסמן כ- q_p שונה מ- q_v .

$$\Delta U = q_{rxn} + w = q_p + w$$

לאותה התגובה יש ΔU ייחודי בין אם מבוצעת תחת לחץ קבוע או תחת נפח קבוע. לכן ניתן להסיק מכך ש:

$$\Delta U = q_v = q_p + w$$

לכן אלא אם כן $w = 0$ ניתן להסיק כי $q_v \neq q_p$. העובדה ש- q_v שונה מ- q_p לאותה התגובה למרות ש- ΔU שווה נובע מהעובדה כי U הינה פונקציית מצב ייחודית קבועה ואילו q ו- w אינן.

מהיחס בין q_v ל- q_p ניתן להגיע לפונקציית מצב ייחודית אחרת הנקראת אנתלפיה.

$$q_v = q_p + w$$

ע"י שימוש במשוואות: $\Delta U = q_v$ ו- $w = -P\Delta V$ וסידור המשוואה מחדש נגיע ל:

$$\Delta U = q_p - P\Delta V$$

$$q_p = \Delta U + P\Delta V$$

כיוון ש- U, P, V כולם הם פונקציות קבועות ניתן לומר כי המשוואה שהתקבלה מעלה אף היא פונקציית מצב ייחודית. פונקציית מצב זו נקראת **אנתלפיה, H**, והיא הסכום של האנרגיה הפנימית של מערכת עם מכפלת הלחץ בנפח שלה.

$$H = \Delta U + P\Delta V$$

השינוי באנתלפיה מהמצב ההתחלתי למצב הסופי כתוצאה מתגובה במערכת מבוטאת ע"י:

$$\Delta H = H_f - H_i = (U_f + P_f V_f) - (U_i + V_i P_i)$$

$$\Delta H = (U_f - U_i) + (P_f V_f - V_i P_i)$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

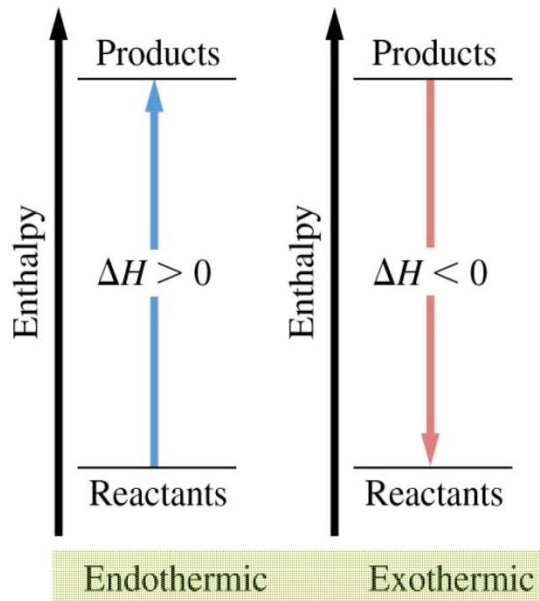
אם תגובה מבוצעת תחת טמפרטורה ולחץ קבועים כלומר, $P_i = P_f$, השינוי באנתלפיה כפי שחושב לעיל הינו:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

כלומר אנתלפיה הינה כמות החום המועבר בלחץ קבוע והינו:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = q_p$$

נכתב ע"י דניאל זימלר ורותם ירמנוק



כמו כן ממשואת הגזים היחסיים ניתן לומר
 כי $P\Delta V = RT(n_f - n_i)$.

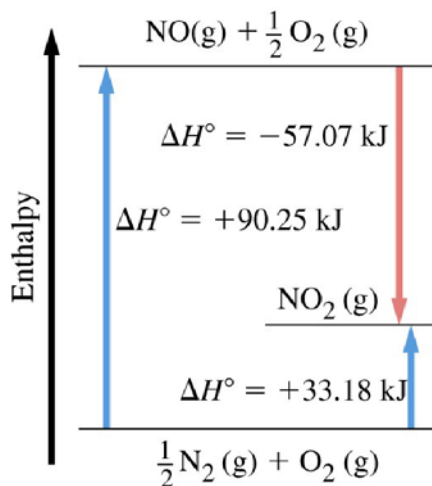
בגרף המצורף כאשר $\Delta H > 0$ פרוש הדבר
 כי אנתלפיית המגיבים גבוהה מאנתלפיית
 התוצרים ולכן האנתלפיה חיובית.
 אנתלפיה חיובית פירושה שחום נספג
 במערכת מהסביבה כלומר התגובה הינה
 אנדותרמית.

כאשר $\Delta H < 0$ פירוש הדבר כי אנתלפיית
 המגיבים נמוכה מאנתלפיית התוצרים ולכן
 האנתלפיה שלילית.
 אנתלפיה שלילית פירושה שחום עבר
 מהמערכת לסביבה כלומר התגובה הינה
 אקסותרמית.

קביעה עקיפה של ΔH - חוק הס (Hess):

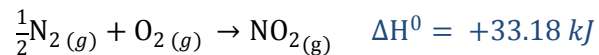
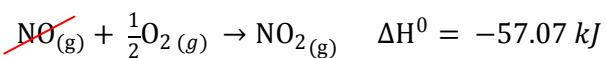
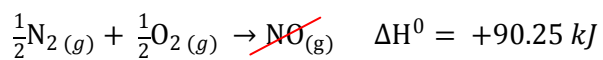
אם תהליך מתרחש במספר שלבים (גם אם באופן תיאורטי) שינו האנתלפיה בתהליך כולו, שווה לסכום
 שינויי האנתלפיות של כל השלבים הבודדים.

לדוגמא:



נבחין כי בין אם התגובה מתרחשת בשלב אחד
 עפ"י החץ הכחול ובין אם בשני שלבים, החיצים
 האדומים, השינוי באנתלפיה הינו שווה כלומר:

$$\Delta H^0 = +33.18 \text{ kJ}$$



מצב סטנדרטי ושינוי אנתלפיית סטנדרטי:

מדידת שינויי האנתלפיה של תגובה הינה בעלת ערך ייחודי, אם נגדיר בשלב ההתחלתי (המגיבים) ובשלב
 הסופי (התוצרים) שהם במצבם הסטנדרטי הרי שבתגובה בין המגיבים ליצירת התוצרים השינוי
 באנתלפיה הינו סטנדרטי ונגדירו ע"י הסימון ΔH^0 .

המצב הסטנדרטי (עבור חומר טהור):

- לחץ של 1 אטמ'.

נכתב ע"י דניאל זימלר ורותם ירמנוק

- מצב הצבירה בו נמצא החומר ב- 1 אטמ' בטמפ' הנידונה במקרה הספציפי (לכל לחומר).
- טמפ' החדר - $25^{\circ}C = 298K$.

אנתלפיית היווצרות (חום היווצרות):

כאמור המצב הסטנדרטי של יסוד/תרכובת הינו הצורה היציבה של היסוד בלחץ של 1 אטמ' ובטמפרטורה נתונה.

אנתלפיית ההיווצרות ל היסודות במצבם הסטנדרטי הנה אפס.

אנתלפיית היווצרות סטנדרטית ΔH_f^0 הינו השינוי באנתלפיה כאשר יוצרים 1 מול של תרכובת במצב הסטנדרטי מהיסודות המרכיבים אותה במצבם הסטנדרטי.

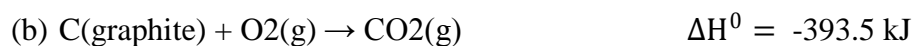
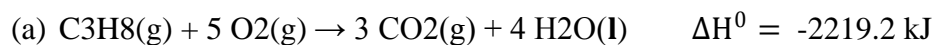
עבור התגובה הבאה: $aA + bB \rightarrow cC + dD$ - מקדם סטויכומטרי

A - זהות מולקולרית

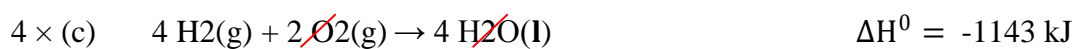
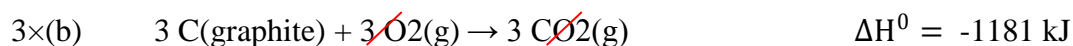
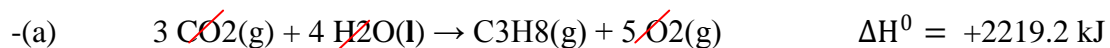
$$\Delta H_{\text{reaction}}^0 = \sum n_{\text{תוצרים}} \Delta H_f^0 - \sum n_{\text{מגיבים}} \Delta H_f^0$$

לדוגמא נוספת:

נתונים חומי הבעירה הסטנדרטים ΔH^0 , של התגובות הבאות ב- 298K.



חשב את חום התגובה ΔH^0 ב- 298K של: $C(\text{graphite}) + 4 H_2(g) \rightarrow C_3H_8(g)$



נכתב ע"י דניאל זימלר ורותם ירמנוק

