

Kīmiskā termodinamika

Ķīmiskā termodinamika ir fizikālās ķīmijas apakšnozare, kas nodarbojas ar enerģijas un tās pārejas ķīmiskajos procesos pētījumiem (nodarbojas g.k. ar makrosistēmu pētījumiem).

Galvenie pamatjautājumi ķīmiskajā termodinamikā ir:

- ⌘ ķīmisko procesu enerģijas novērtējums
- ⌘ procesu iespējamības novērtējums
- ⌘ līdzsvara nosacījumi

Sākumam nedaudz aplūkosim fizikas kusu par gāzu likumiem un enerģiju gāzu ķīmiskajās reakcijās ...

□ gāzu likumi

ideālas gāzes stāvokļa vienādojums: $pV = nRT$

ja viens no gāzi raksturojošajiem parametriem (p , V , T) ir nemainīgs, tad šādu procesu sauc par izoparametrisku:

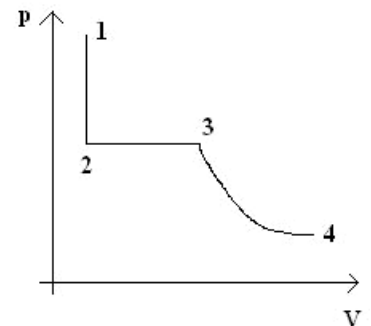
- ja $T = \text{const} \Rightarrow$ izotermisks process
- ja $p = \text{const} \Rightarrow$ izobārisks process
- ja $V = \text{const} \Rightarrow$ izohorisks process



Uzdevums.

Ar nemainīgu gāzes daudzumu veica procesu, kura gaitā gāzes parametri mainījās kā parādīts attēlā. Noteikt visu parametru maiņas (palielinās, samazinās, nemainās) un noteikt kādu izoparametrisko procesu realizēja katrā gadījumā! Atbildes apkopot tabulā!

process	p	V	T	nosaukums
1 \rightarrow 2				
2 \rightarrow 3				
3 \rightarrow 4				



Uz gāzu likumiem balstās viena no svarīgākajām fizikas un fizikālās ķīmijas likumībām – **pirmais termodinamikas likums**:

$Q = \Delta U + A$ jeb vārdiem – procesa siltuma daudzums ir vienāds ar sistēmas* iekšējās enerģijas izmaiņu un sistēmas pastrādāto darbu.

un tagad ... kā aprēķināt katru no lielumiem U , A ...?

Iekšējās enerģijas izmaiņa ir atkarīga no temperatūras izmaiņām (ΔT). Iekšējās enerģijas izmaiņas aprēķina pēc šādām formulām:

$$\Delta U = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot \Delta T \quad \text{vienatoma gāzēm}$$

$$\Delta U = \frac{5}{2} \cdot n \cdot R \cdot \Delta T \quad \text{divatomu gāzēm}$$

* termodinamiskā sistēma – ķermeņu kopa vai fizikālās pasaules daļa, kas no apkārtējās pasaules nošķirta ar reālu vai iedomātu robežu un starp kuras atsevišķām daļām var būt iespējama kā vielas tā enerģijas apmaiņa.

Termodinamiskās sistēmas iedala pēc dažādiem kritērijiem: piem., izolētas (nevar ar apkārtējo vidi apmainīties ne ar enerģiju, ne ar vielu), slēgtas (starp sistēmu un apkārtējo vidi var notikt tikai enerģijas apmaiņa) un vaļējas (starp sistēmu un apkārtējo vidi var notikt gan vielas, gan enerģijas apmaiņa). Tāpat sistēmas var iedalīt homogēnās un heterogēnās u.tml.

$$\Delta U = 3 \cdot n \cdot R \cdot \Delta T \quad \text{trīs un vairāk atomu gāzēm}$$

No uzrakstītajām formulām redzams, ka visos gadījumos, ja $\Delta T = 0$, tad iekšējās enerģijas izmaiņa arī ir vienāda ar nulli un procesa siltums ir vienāds ar padarīto darbu.

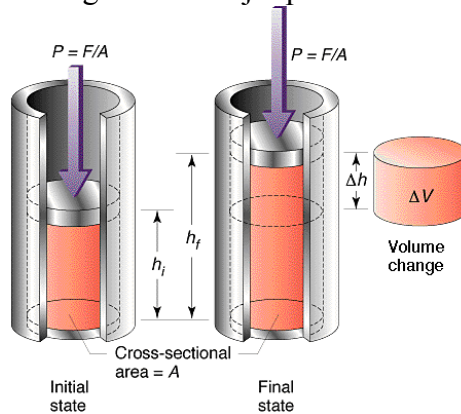
Darbu termodinamikā aprēķina vispārīgā veidā pēc formulas: $A = p \cdot \Delta V$

izohoriskā procesā: $\Delta V = 0$ un $A = 0$ (tātad izohoriskā procesā procesa siltums ir vienāds ar iekšējās enerģijas izmaiņu)

izobāriskā procesā: $A = p \cdot \Delta V = n \cdot R \cdot \Delta T$

izotermiskā procesā: $A = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_{\text{beigu}}}{V_{\text{sakuma}}}$

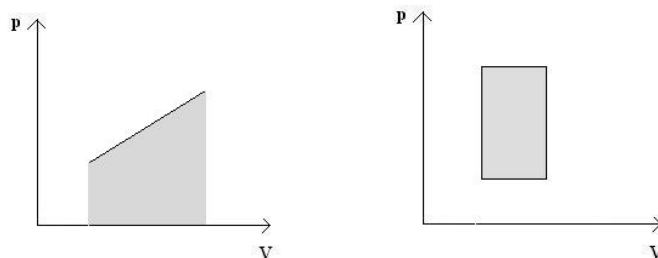
Ja darbu veic gāze $A > 0$, bet ja darbu ar gāzi veic ārējs spēks $A < 0$.



Gāzes izplešanās darbs.

Šāda situācija var būt novērojama, ja traukā ar virzuli notiek ķīmiskā reakcija, kurā izdalās liels daudzums gāzu vai arī gadījumā ja gāzi silda. Līdzīgs process notiek arī automašīnu iekšdedzes dzinējos, kur cilindrā sadegot benzīnam, rodas CO_2 , kas ceļ virzuli uz augšu tādējādi siltumenerģija tiek pārvērsta mehāniskajā enerģijā.

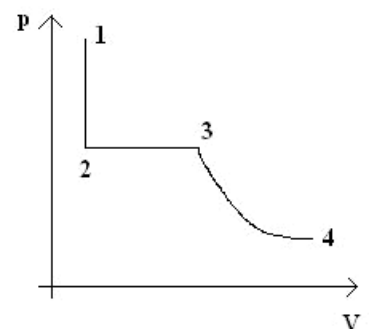
Darbu var aprēķināt arī attēlojot ar gāzi veiktos procesus pV koordinātās. Tad darbs ir vienāds ar figūras laukumu, kas veidojas starp Ox asi un procesa grafiku, bet cikliskos procesos tas ir vienāds ar laukumu starp procesa grafiku, piem.,



Uzdevums.

Ar nemainīgu gāzes daudzumu veica procesu, kura gaitā gāzes parametri mainījās kā parādīts attēlā. Noteikt kā mainās sistēmas iekšējā enerģija (palielinās, samazinās, nemainās), kas veic darbu – gāze vai ārējs spēks un kas notiek ar siltumu – to pievada vai aizvada! Atbildes apkopot tabulā!

process	U	A	Q
1 → 2			
2 → 3			
3 → 4			



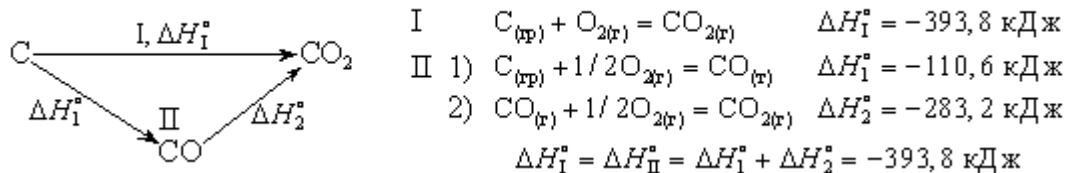
No fizikas ikvienam ir zināms enerģijas nezūdamības likums – procesos enerģija nerodas un nezūd un nerodas no jauna, tikai pāriet no viena veida citā. Ķīmijā lieto nedaudz savādāku šī likuma formulējumu, ko 1840. gadā radīja vācu ķīmiķis H.Hess.



H.Hess

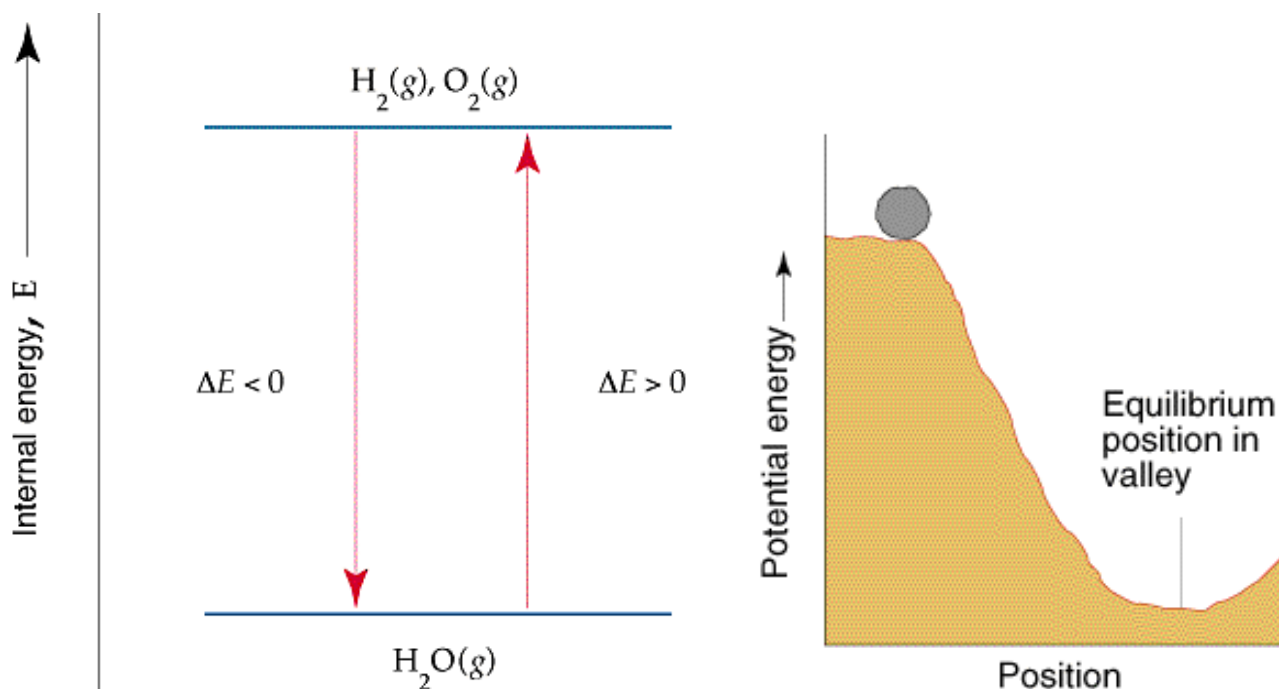
Hesa likums – ķīmiskās reakcijas siltumefekts (ķīmiskajā reakcijā izdalītais siltuma daudzums) pie konstanta spiediena vai konstanta tilpuma nav atkarīgs no tā pa kādu ceļu tiek realizēta reakcija, bet atkarīgs tikai no izejvielām un produktiem.

Piemēram, oglekļa sadegšanas reakcijas:



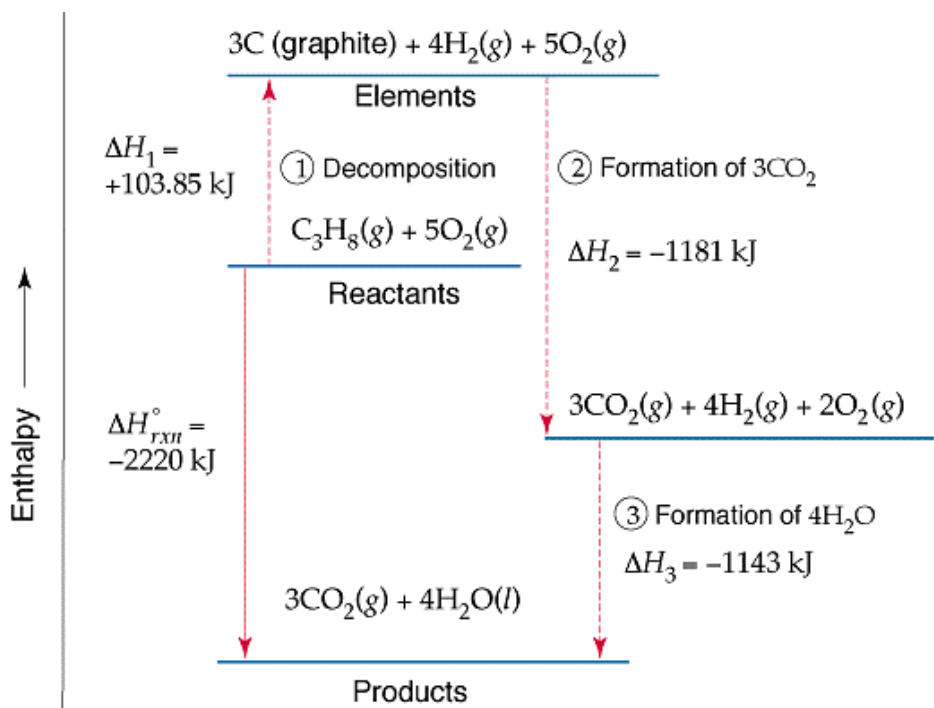
Hesa likumu izmanto ļoti daudzos termoķīmiskajos aprēķinos, vispirms, jau reakcijas siltumefekta aprēķināšanā.

Hesa likumu bieži vien izmanto arī grafiskā veidā summējot procesu siltumefektus. Lai to darītu zīmē grafiku E (enerģija) atkarībā no procesa, kur ar vertikālām bultām atliek reakciju siltumefektus. Ja enerģija izdalās tad bultu velk uz leju, jo iekšējā enerģija samazinās, ja tiek uzņemta – uz augšu, jo savienojuma iekšējā enerģija ir augstāka.



Ķīmiskās reakcijas entalpijas attēlošana grafiski. (attēlā parādīta iekšējā enerģija)

Varam minēt vēl vienu piemēru, šoreiz parādot grafisko paņēmieni Hesa likumam: (skat. attēlu nākamajā lappusē)



Termodinamiskās sistēmas stāvokli raksturo lielums, ko sauc par **entalpiju**. Tās izmaiņa procesā ar procesa siltumu ir saistīta ar šādu sakarību: $\Delta H = -Q$.

Ķīmiskās reakcijas entalpiju aprēķina pēc formulas:

$$\Delta H_{\text{reakc., 298K}} = \sum(\text{prod.} \Delta H_f^0) - \sum(\text{izejvielu} \Delta H_f^0)$$

ievērojot stehiometriskos koeficientus ķīmiskās reakcijas vienādojumā.

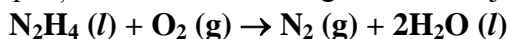
kur ΔH_f^0 - savienojuma veidošanās standartentalpija (no vienkāršām vielām – no to stabilākajām modifikācijām).

Vienkāršu vielu veidošanās entalpijas ir vienādas ar nulli (to stabilākajām alotropiskajām modifikācijām), izņemot gadījumus, kad eksistē vairākas alotropiskās modifikācijas. Tā, piemēram, grafīta veidošanās entalpija ir vienāda ar 0, bet dimantam tā ir >0.

Dažu savienojumu veidošanās standartentalpijas ΔH_f^0 :

Substance	Formula	ΔH_f^0 (kJ/mol)	Substance	Formula	ΔH_f^0 (kJ/mol)
Acetylene	$C_2H_2(g)$	-26.7	Hydrogen chloride	$HCl(g)$	-92.30
Ammonia	$NH_3(g)$	-46.19	Hydrogen fluoride	$HF(g)$	-268.6
Benzene	$C_6H_6(l)$	49.04	Hydrogen iodide	$HI(g)$	25.9
Calcium carbonate	$CaCO_3(s)$	-1207.1	Methane	$CH_4(g)$	-74.85
Calcium oxide	$CaO(s)$	-635.5	Methanol	$CH_3OH(l)$	-238.6
Carbon dioxide	$CO_2(g)$	-393.5	Propane	$C_3H_8(g)$	-103.85
Carbon monoxide	$CO(g)$	-110.5	Silver chloride	$AgCl(s)$	-127.0
Diamond	$C(s)$	1.88	Sodium bicarbonate	$NaHCO_3(s)$	-947.7
Ethane	$C_2H_6(g)$	-84.68	Sodium carbonate	$Na_2CO_3(s)$	-1130.9
Ethanol	$C_2H_5OH(l)$	-277.7	Sodium chloride	$NaCl(s)$	-411.0
Ethylene	$C_2H_4(g)$	52.30	Sucrose	$C_{12}H_{22}O_{11}(s)$	-2221
Glucose	$C_6H_{12}O_6(s)$	-1260	Water	$H_2O(l)$	-285.8
Hydrogen bromide	$HBr(g)$	236.23	Water vapor	$H_2O(g)$	-241.8

Piemēram, aprēķināsim hidrazīna degšanas reakcijas entalpiju:



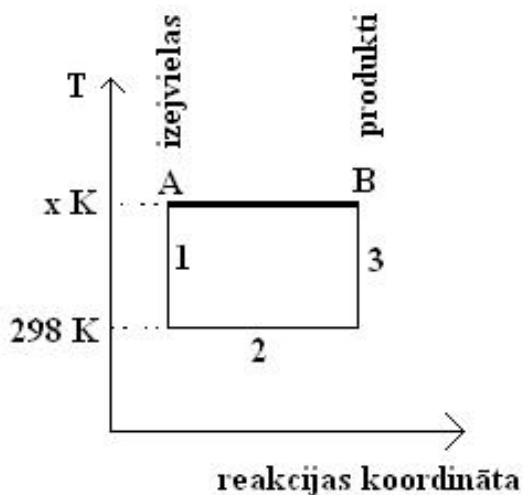
Atrod rokasgrāmatā, ka $\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}, l) = -285,8 \text{ kJ/mol}$ un $\Delta H_f^0(\text{N}_2\text{H}_4, l) = +50,6 \text{ kJ/mol}$:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{reakc.}}^0 &= 2 \cdot \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H_f^0(\text{N}_2) - \Delta H_f^0(\text{O}_2) - \Delta H_f^0(\text{N}_2\text{H}_4) = \\ &= 2 \cdot (-285,8) + 0 - 0 - 50,6 = -622,2 \text{ kJ} \end{aligned}$$

un reakcijas siltumefekts $Q = 622,2 \text{ kJ}$

Labi, tagad mēs protam aprēķināt reakcijas entalpiju pie 298 K (standartapstākļiem), bet kā aprēķināt reakcijas entalpiju pie citiem apstākļiem, pie citas temperatūras?

Tā kā mēs konstatējam, ka reakcijas entalpija nav atkarīga no reakcijas realizēšanas ceļa, tad mēs varam iztēloties, ka reakciju mēs realizējam pa šādu apkārtni:



Reakciju $A \rightarrow B$ var aplūkot, kā reakciju, ko veic atdzesējot izejvielas līdz 298 K temperatūrai (process 1), tad realizējot reakciju 298 K temperatūrā (process 2) un tad reakcijas produktus atkal sasildot līdz sākotnējai temperatūrai x .

Siltums izdalās un tiek patērēts arī procesos 1 un 3 un šie siltuma daudzumi nav vienādi, jo tiek sildīti un dzesēti dažādi savienojumi. Lai varētu aprēķināt šos siltuma daudzumus izmanto tādas fizikālas lielumus kā siltumkapacitātes C_p (pie konstanta spiediena) un C_v (pie konstanta tilpuma).*

Izšķir molārās siltumkapacitātes (rāda cik liels siltuma daudzums nepieciešams, lai sasildītu vienu molu vielas par vienu grādu) un īpatnējās siltumkapacitātes (rāda, cik liels siltuma daudzums ir nepieciešams, lai sasildītu vienu masas vienību vielas par vienu grādu). Tās abas viegli var pārvērst vienu otrā, attiecīgi izdalot vai pareizinot ar vielas molmasu. Siltumkapacitātes praktiski nav atkarīgas no temperatūras izmaiņām.

Kopējo reakcijas entalpiju šādos nestandarta apstākļos aprēķina summējot visu triju (1,2,3) procesu entalpijas. Vispārīgā gadījumā iegūstam šādu vienādojumu:

$$\Delta H_{\text{reakc.}} = \Delta H_{\text{reakc.}}^0 + \Delta T \left(\sum (\text{produktu } C) - \sum (\text{izejvielu } C) \right)^{**}$$

kur $\Delta T = T - 298$ (temperatūras starpība)

* Ideālām gāzēm abas siltumietilpības saista sakarība: $C_p = R + C_v$

** Summējot siltumkapacitātes, tāpat kā entalpijas tāpat jāievēro arī stehiometriskie koeficienti !!!!

Piemēram,
aprēķināsim reakcijas $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ siltumefektu 298 K un 500 K temperatūrā, ja vielu termodinamiskie dati ir šādi:

Vielas formula	$\Delta H_f^0, \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$C_p, \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
CH ₄	-74,85	35,71
CO ₂	-393,51	37,11
CO	-110,53	29,14
H ₂	0,0	28,83

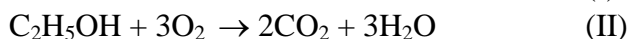
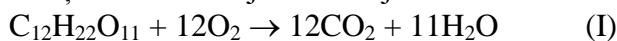
$$\Delta H_{\text{reakc.}}^0 = 2 \cdot (-110,53) - (-393,51) - (-74,85) = 247,30 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{\text{reakc.,500K}} = 247,30 + (500 - 298) \cdot (-0,03571 - 0,03711 + 2 \cdot 0,02914 + 2 \cdot 0,02883) = 256,01 \text{ kJ}^{**}$$

Piemēram vēl, aprēķināsim, kad cilvēka organismā ($t^0 = 36,6^\circ\text{C}^{***}$) izdalās lielāks siltuma daudzums - apēdot 100 gramus cukura vai izdzerot 100 gramus spirta. Zināmas vielu standartentalpijas un siltumkapacitātes:

Vielas formula	$\Delta H_f^0, \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$C_p, \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	-2222,12	425,00
C ₂ H ₅ OH	-276,98	111,96
H ₂ O	-285,83	73,30
CO ₂	-393,51	37,11

Uzrakstām ķīmisko reakciju vienādojumus:



$$(\text{I}) \Delta H_{\text{reakc.}}^0 = 12 \cdot (-393,51) + 11 \cdot (-285,83) - 2222,12 = -5644,13 \text{ kJ}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{M(cukuram)} = 342 \text{ g/mol} & \text{no 342g cukura} & -5644,13 \text{ kJ} \\ & \text{no 100g} & \underline{\hspace{1cm} x \text{ kJ}} \\ & \text{x} = & 1,6503 \text{ kJ} \end{array}$$

$$(\text{II}) \Delta H_{\text{reakc.}}^0 = 2 \cdot (-393,51) + 3 \cdot (-285,83) - (-276,98) = -1367,53 \text{ kJ}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{M(etanola)} = 46 \text{ g/mol} & \text{no 46 g etanola (spirta)} & -1367,53 \text{ kJ} \\ & \text{no 100 g} & \underline{\hspace{1cm} y \text{ kJ}} \\ & \text{y} = & -2,9729 \text{ kJ} \end{array}$$

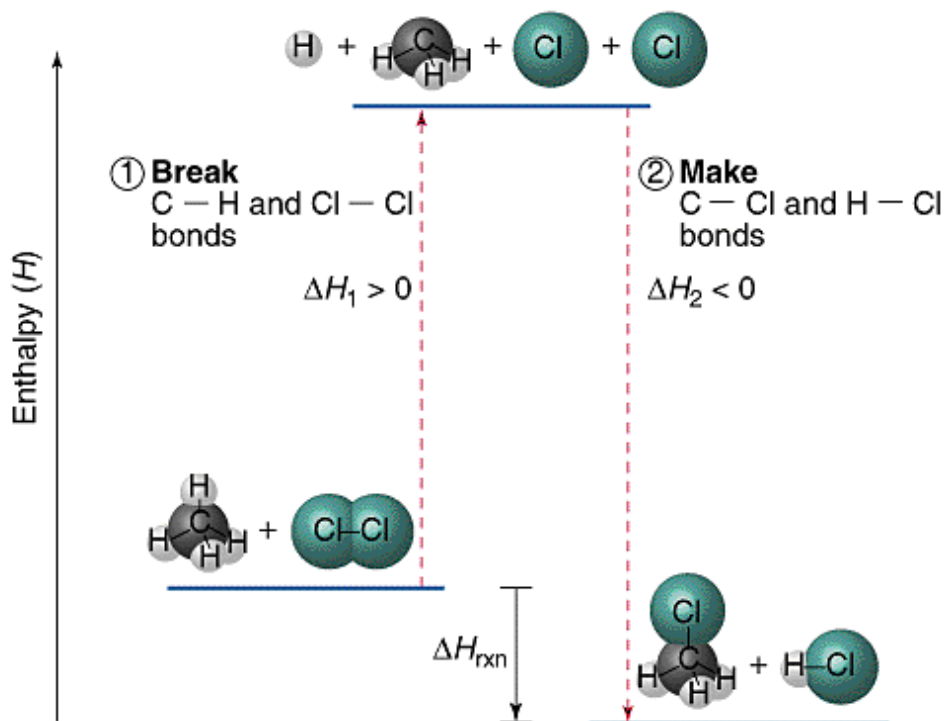
secinājums: Vairāk siltuma organismā izdalās pēc 100 g etanola izdzeršanas. ($\Delta H = -Q$)

Entalpija ir saistīta arī ar ķīmiskās reakcijas entalpiju saista ar ķīmiskās reakcijas līdzsvara konstantēm dažādos apstākļos. Šo saistību parāda šī formula:

$$\Delta H^0 = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_1 + T_2} \ln \frac{K_2^{\text{līdzs var a}}}{K_1^{\text{līdzs var a}}}$$

** var redzēt, ka lai gan temperatūras starpība ir visai ievērojama reakcijas entalpijas abās temperatūrās atšķiras ļoti nedaudz, tikai par kādiem 4%

*** tā kā cilvēka ķermeņa temperatūra no standartapstākļu temperatūras atšķiras pavisam nedaudz, tad ļai atrisinātu šo uzdevumu varam uzskatīt, ka reakcijas notiek standartapstākļos.



Hesa likuma izmantošana saišu ķīmiskās enerģijas aprēķinos.

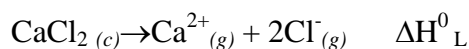
Tāpat Hesa likumu izmanto kristāliskā režģa entalpijas novērtēšanai. Šādu paņēmieni sauc par **Borna-Hābera liklu**.

Atomu saistības stipruma mēru cietvielās, kas ir analogs atsevišķu molekulu disociācijas enerģijai, enerģijai, sauc par kristāliskā režģa entalpiju

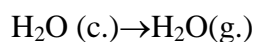
$$\Delta H_L^0 \quad L - \text{no angļu val. } lattice - \text{kristāliskais režģis}$$

Režģa entalpiju definē kā molārās entalpijas izmaiņas, kuras norisinās, notiekot pilnīgam cietvielas sastāvdaļu atdalīšanās procesam, proti, atdaloties joniem, ja cietviela ir joniska vai molekulām, ja cietviela ir molekulāra, noteiktos standartapstākļos.

Tādas joniskas cietvielas kā CaCl_2 režģa entalpija ir molārās standartentalpijas izmaiņa, kura notiek šāda procesa gaitā:



Ledus ir molekulāra cietviela, tādēļ tās režģa entalpija ir vienāda ar molārās standartentalpijas izmaiņām šādai pārejai:



Tā kā režģa entalpija vienmēr ir pozitīvs lielums, to parasti apzīmē bez (+) zīmes. Molekulāru cietvielu režģa entalpija ir skaitliski vienāda ar sublimācijas entalpiju. Metālu režģa entalpija ir vienāda ar to atomizācijas entalpiju. Jo lielāka ir režģa entalpija, jo stiprāka ir atomu saistība cietvielā. Tas nozīmē, ka jāpievada lielāks enerģijas daudzums siltuma veidā, lai atrautu jonus vai molekulas citu no citas, pārvēršot tos gāzē.

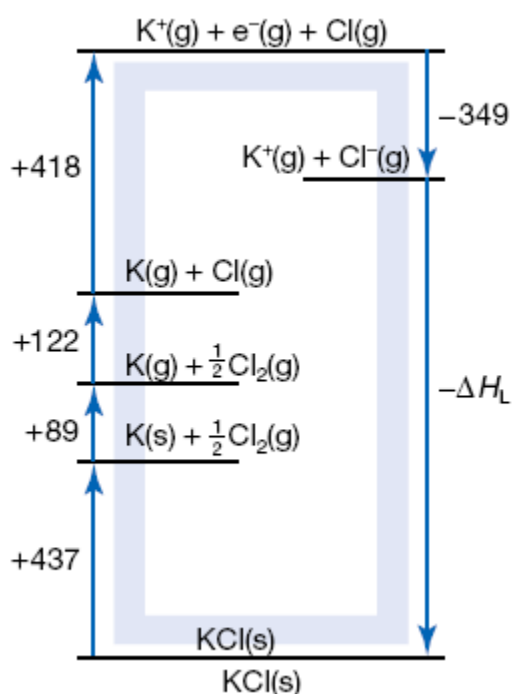
Vairumam vielu režģa entalpijas vērtība ir ar kārtu 10^3 kJ/mol un var stipri atšķirties dažādām kristāliskām vielām. Joniskām cietvielām režģa entalpijas ir daudz lielākas nekā molekulārām, kas norāda, ka mijiedarbības spēki starp joniem ir lielāki par cita veida pievilkšanās spēkiem. Tā – sausā ledus – CO_2 režģa entalpija ir tikai 25 kJ/mol, bet ledum, kurā ir stipras ūdeņraža saites, 50 kJ/mol. (Raksturīgi, ka molekulārām cietvielām, kurās ir ūdeņraža saites, piemīt lielāka režģa entalpija, nekā cietvielām, kurās H-saites nav.)

Dažu jonisku savienojumu kristāliskā režģa entalpijas:

Compound	Lattice Energy (kJ/mol)	Compound	Lattice Energy (kJ/mol)
LiF	1030	MgCl ₂	2326
LiCl	834	SrCl ₂	2127
LiI	730		
NaF	910	MgO	3795
NaCl	788	CaO	3414
NaBr	732	SrO	3217
NaI	682		
KF	808	ScN	7547
KCl	701		
KBr	671		
CsCl	657		
CsI	600		

Īpaši lielas režģa entalpijas vērtības ir joniskām cietvielām, kas sastāv no maza izmēra joniem, bet ar lieliem lādiņiem. Tāds ir Al₂O₃ ar milzīgu režģa entalpijas vērtību.

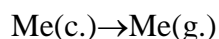
Režģa entalpiju nosaka eksperimentāli, lietojot Borna- Hābera ciklu, kas ir secīgu stadiju noslēgts ceļš (cikls), kas ietver režģa veidošanos kā vienu no stadijām. Režģa entalpija ir vienīgais nezināmais izvēlētajā ciklā, tādēļ to var atrast, jo noslēdzoties ciklam, tās vērtībai jābūt vienādai ar "0". Tipisku ciklu joniskam savienojumam var attēlot šādi:



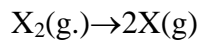
Borna – Hābera cikls kristāliskā režģa entalpijas noteikšanai.

Borna-Hābera cikls vienas nezināmas entalpijas noteikšanai, kas parasti ir kristāliskā režģa entalpija. Augšupejošās bultas apzīmē pozitīvās entalpijas izmaiņas, lejupejošās – negatīvās. Visām stadijām jānotiek pie vienādas temperatūras.

Dažas entalpijas izmaiņas vērtības, kas nepieciešamas cikla noslēgšanai ir nedaudz maskētā formā. Piemēram, metāliskā elementa atomizācijas entalpija faktiski ir sublimācijas entalpija pārejai:



Savukārt, divatomu gāzveida elementa atomizācijas entalpija faktiski ir disociācijas entalpija:



Piemērs, aprēķināsim KCl režģa entalpiju $\Delta H^0_L(KCl, c.)$, lietojot Borna- Hābera ciklu.

Vispirms jāizveido cikls, kas ietver elementu atomizāciju, jonizāciju un cietās vielas režģa veidošanos. Stadijai (cieta viela) \rightarrow (to veidojošie elementi) jālieto vielas rašanās entalpija. Entalpiju izmaiņu summa cikla gaitā ir 0. Pēc tam, vienādojumā jāievieto skaitļi, jāpielīdzina nullei un jāatrisina vienādojums ar vienu nezināmo, kas arī būs režģa entalpija. Visu procesu jāiedala šādās stadijās:

	ΔH^0 (kJ/mol)
1. Cietā K sublimācija (atomizācija) $K(c.) \rightarrow K(g)$	+89
2. Cl_2 molekulu disociācija atomos $1/2Cl_2 \rightarrow Cl(g)$	+122
3. K atomu jonizācija gāzes fāzē $K(g.) \rightarrow K^+(g.) + e^-(g.)$	+418
4. Hloru jonu veidošanās no atomiem $Cl(g) + e^-(g) \rightarrow Cl^-(g)$	-349
5. Kristāliskas vielas veidošanās $K^+(g) + Cl^-(g) \rightarrow KCl(c.)$	$-\Delta H^0_L$
6. <u>$KCl(c.)$ sadalīšanās elementos $KCl(c.) \rightarrow K(c.) + 1/2Cl_2$</u>	<u>+437</u>

Saskaitot $+89+122+418-349-\Delta H^0_L+437=0$, iegūst, ka $\Delta H^0_L = 719$ kJ/mol

Galvenais mijiedarbību veids jonu režģī ir kuloniskā pievilkšanās starp joniem.

Jonu kristāliskā režģa enerģiju var aprēķināt arī pēc formulas:

$$E = \frac{k \cdot Q_1 \cdot Q_2}{d}$$

kur k – saites spēka konstante

Q_1 un Q_2 – attiecīgie lādiņi

d – starpkodolu attālums

Otrais termodinamikas likums – entropija* patvaļīgos procesos pieaug.

Piemēram, ieliekot akmeņu kaudzē vienu karstu akmeni var novērot, tas atdziest, bet pārējie akmeņi sasilst, bet nekad nav novērojams process, kad akmeņu kaudzē kāds no akmeņiem patvaļīgi kļūtu ļoti karsts, bet pārējie atdzistu. Tāpat arī istabā "bardaks" rodas patvaļīgi, bet istabas kārtošana ir nepatvaļīgs process.

Atgriezeniskos procesos, piem., kušanā, iztvaikošanā u.c. fāžu pārejās, apkārtējās vides entropijas izmaiņa ir vienāda ar procesa siltuma izmaiņu, kas attiecināta pret temperatūru, t.i.,

$$\Delta S_{\text{sst.}} = \frac{\Delta H}{T}, \text{ kur } T \text{ ir procesa vidējā temperatūra}$$

Kopējā entropijas maiņa ir: $\Delta S_{\text{kop.}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{vide}}$, kur $\Delta S_{\text{vide}} = \frac{Q}{T_{\text{vide}}}$

Sistēmas entalpijas maiņa:

$$\Delta S_{\text{sst.}} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} - \text{ideālās gāzes izotermiska izplešanās}$$

$$\Delta S_{\text{sst.}} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} - \text{izobāriskā sildīšanā}$$

ķīmiskajās reakcijās entropijas izmaiņu aprēķina līdzīgi kā entalpijas maiņu:

* **entropija ir sistēmas nesakārtotības mērs**, tas liecina cik haotiski atrodas daļiņas. Katram ķīmiskajam savienojumam raksturīga sava entropijas vērtība

$$\Delta S^0_{reakc.} = \sum(\text{produktu entropijas}) - \sum(\text{izejvielu entropijas})$$

šādā veidā rēķina reakcijas entropijas izmaiņas standartapstākļos. Pie citām temperatūrām reakcijas entropijas maiņu var aprēķināt izmantojot šādu vienādojumu:

$$\Delta S_{reakc.} = \Delta S^0_{reakc.} + \left(\sum \text{produktu } C_p - \sum \text{izejvielu } C_p \right) \cdot \ln \frac{T}{298}$$

Entropijai ir nozīme raksturojot ķīmisko procesu iespējamību, jo kopā ar entalpiju tā nosaka vai ķīmiskā reakcija vai jebkurš cits process ir iespējams vai arī nav.

Dažu savienojumu molārās standartentalpijas.

Substance	$S^0, \text{J/mol-K}$
Gases	
H ₂ (g)	130.6
H ₂ O(g)	188.8
N ₂ (g)	191.5
NH ₃ (g)	192.5
C ₆ H ₆ (g)	269.2
Liquids	
H ₂ O(l)	69.9
C ₆ H ₆ (l)	172.8
Solids	
Fe(s)	27.2
Ca(OH) ₂ (s)	83.4



J.V.Gibbs

Procesu iespējamības raksturošanai vistiešākajā veidā izmanto lielumu, ko sauc par procesa Gibbsa enerģiju. Šo termodinamisko lielumu ir ieviesis ASV matemātikas profesors J.V.Gibbs.

Notiek tikai tādi procesi, kuros Gibbsa enerģija samazinās, t.i., $\Delta G < 0$.

Jebkura procesa Gibbsa enerģiju var aprēķināt izmantojot sakarību:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Reakcijas Gibbsa enerģiju var aprēķināt arī līdzīgi kā reakcijas entalpiju un entropiju, ja vien izdodas atrast tādas tabulas, kurās būtu norādītas savienojumu standarta Gibbsa enerģijas.

Gibbsa enerģija ir saistīta arī ar reakcijas līdzsvara konstanti ar galvaniskā elementa EDS:

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot EDS$$

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K$$

Termodinamiskā līdzsvara gadījumā procesa Gibbsa enerģija ir vienāda ar 0.

Piemēram, aprēķināsim reakcijas C₃H₈ (g) → C₃H₆ (g, propēns) + H₂ (g) entalpiju, entropiju un Gibbsa enerģiju standartapstākļos, 600 K un 1200 K temperatūrā. Pie cik lielas temperatūras ir iestājies ķīmiskais līdzsvars? Attēlot grafiski reakcijas ΔG atkarībā no temperatūras! *Pieņemt, ka reakcijas entropija no temperatūras nav atkarīga!* Zināmas ir vielu termodinamiskās konstantes:

Viela	$\Delta H_f^0, \frac{kJ}{mol}$	$S, \frac{J}{mol \cdot K}$	$C_p, \frac{J}{mol \cdot K}$
C ₃ H ₈	-103,85	269,91	73,51
C ₃ H ₆	20,41	266,94	63,89
H ₂	-	130,52	28,83

$$1) \Delta H_{reakc.}^0 = 20,41 - (-103,85) = 124,26 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = 130,52 + 266,94 - 269,91 = 127,55 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 86,25 \text{ kJ}$$

$$2) \Delta H_{reakc.,600} = 124,26 + 302 \cdot \frac{19,21}{1000} = 130,10 \text{ kJ} \quad \Delta G = 53,57 \text{ kJ}$$

$$3) \Delta H_{reakc.,1200} = 141,59 \text{ kJ} \quad \Delta G = -11,47 \text{ kJ}$$

4) līdzsvara apstākļos reakcijas Gibbsa enerģija ir vienāda ar 0:

$$\Delta G = 0 = \Delta H - T\Delta S$$

$$0 = (124,26 + T \cdot \frac{19,21}{1000}) - T \cdot 0,12755$$

$$T = 1147 \text{ K}$$

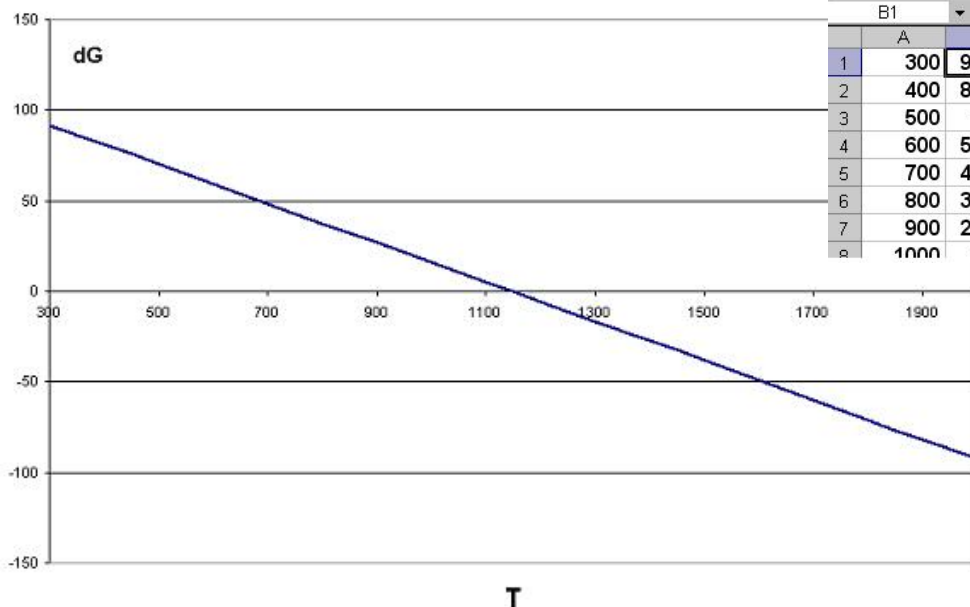
Microsoft Excel - Book1

File Edit View Insert Format Tools Data Window Help

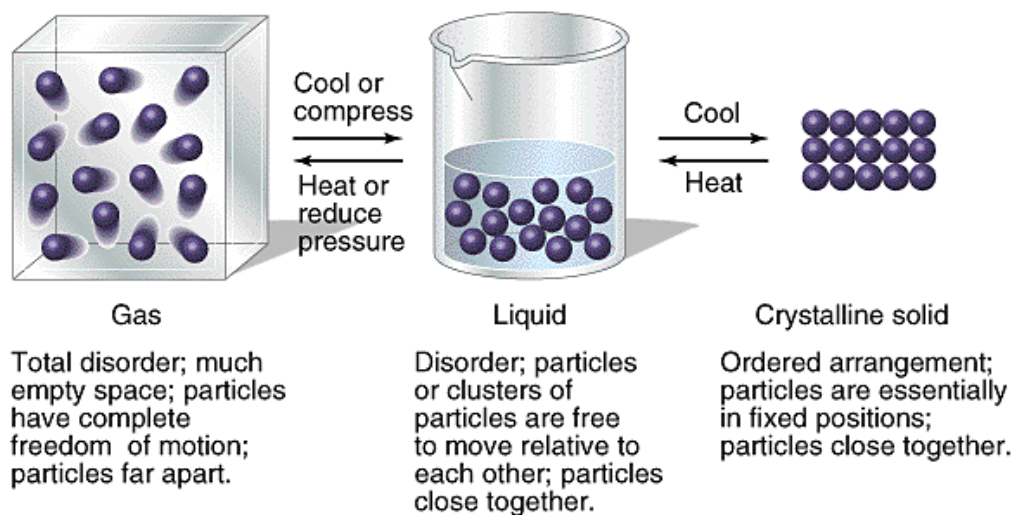
Arial 12 B

B1 =124,26+A1*0,01921-0,12755*A1

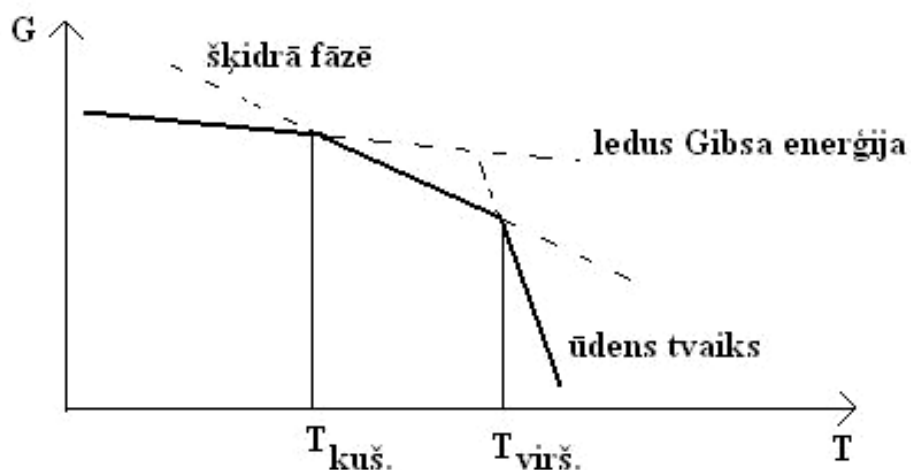
	A	B	C	D	E	F
1	300	91,758				
2	400	80,924				
3	500	70,09				
4	600	59,256				
5	700	48,422				
6	800	37,588				
7	900	26,754				
8	1000	15,92				



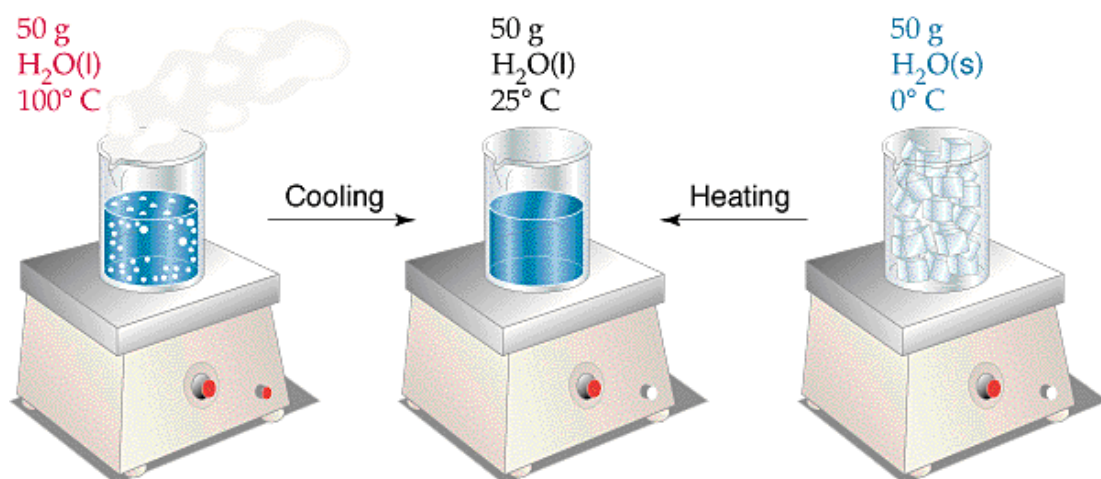
Fāzu pārejas.



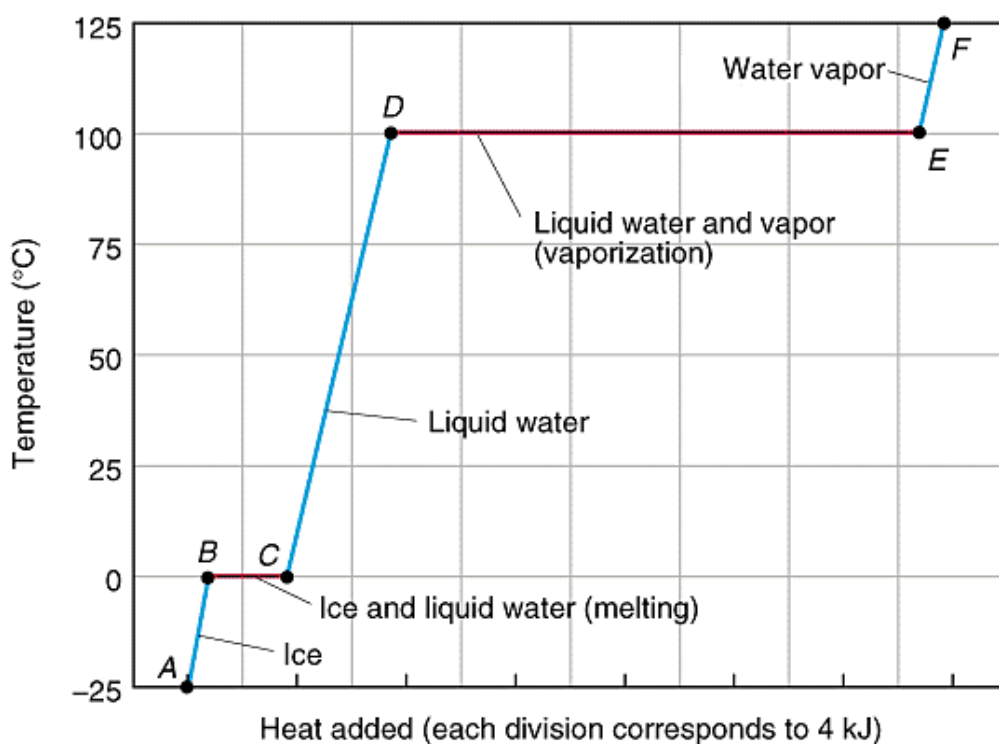
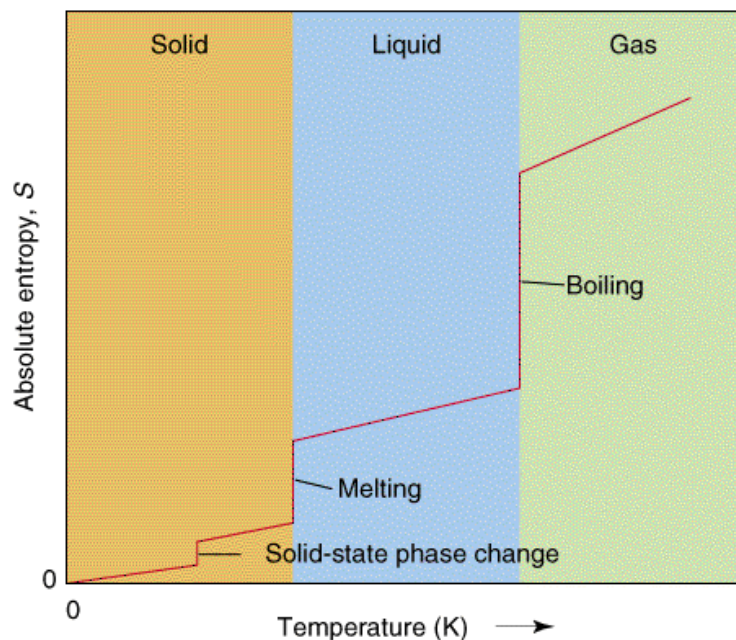
Ja viela dotajos apstākļos teorētiski var pastāvēt vairākās modifikācijās, tad vienmēr tā eksistēs tajā modifikācijā, kurai dotajos apstākļos būs viszemākā Gibbsa enerģija. Piemēram, ūdens agregātstāvokļu Gibbsa enerģijas atkarībā no temperatūras var attēlot ar šādu zīmējumu:



Uz neilgu laiku iespējamas arī situācijas, kad viela ir stāvoklī ar lielāku Gībsa enerģiju. Tas iespējams, piemēram, pārdzesējot vai pārvārot šķidrums. Taču šāds process nevar turpināties bezgalīgi. Vienā brīdī notiek momentāna kristalizācija vai iztvaikošana.



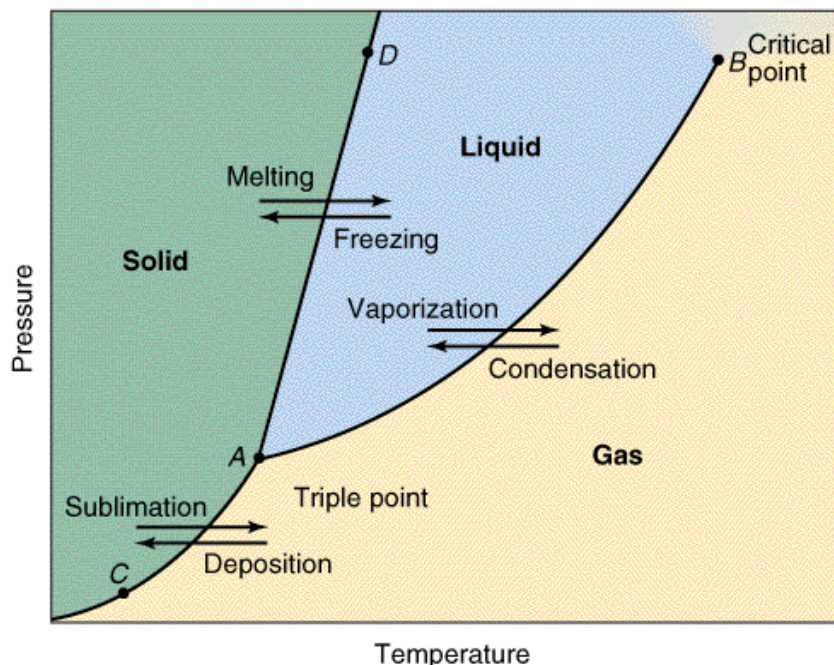
Fāžu pārejas tāpat kā visi ķīmiskie un fizikālie procesi ir saistītas ar entropijas izmaiņu reakcijas gaitā. Īpaši liela entropijas izmaiņa novērojama gadījumā, ja viela pāriet no šķidra stāvokļa gāzveida stāvoklī, jo šajā gadījumā vielas nesakārtotība dramatiski palielinātos.



Vielas stāvokļa diagramma:

Vielas stāvokļa diagramma ir grafiks, kas parāda vielas kušanas, viršanas un sublimācijas temperatūru atkarību no spiediena un temperatūras. No šīs diagrammas mēs, piemēram, varam secināt, ka vielas kušanas temperatūra praktiski nav atkarīga no spiediena, bet vielas viršanas temperatūra ir ļoti atkarīga no spiediena.

Vispārīgā veidā vielas stāvokļa diagramma ieņem šādu formu:



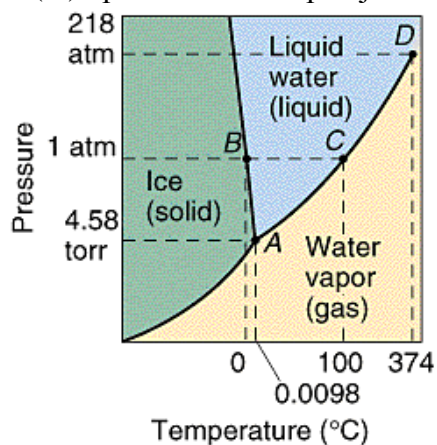
A – vielas trīskāršais punkts, kurā līdzsvarā ir vielas visi trīs agregātstāvokļi, to Gibbsa enerģijas ir vienādas

B – kritiskais punkts – punkts, pie kura paaugstinot temperatūru vai spiedienu izzūd atšķirība starp vielas šķidro un gāzveida fāzi, gāze vairs nav sašķidrīnāma

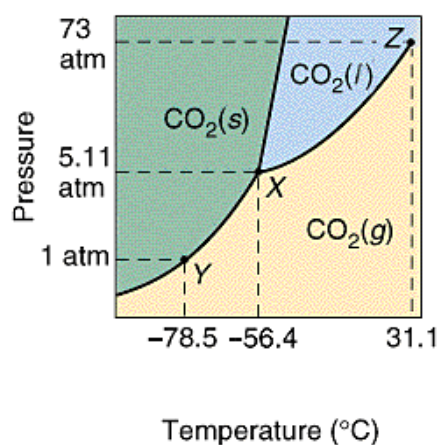
kušanas līknes slīpums – ļoti neliels, praktiski šī līkne ir gandrīz vertikāla

a) negatīvs (\backslash) – vielām, kurām cietās fāzes blīvums ir mazāks par šķidrās fāzes blīvumu. Šādas vielas ir, piemēram, H_2O , čuguns un bismuts.

b) pozitīvs ($/$) – praktiski visām pārējām vielām



(a)



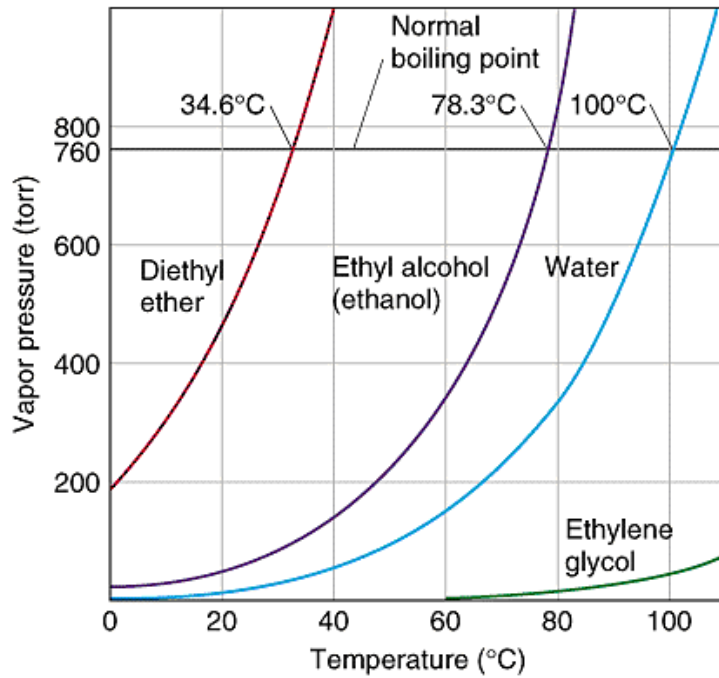
(b)

Ūdens (a) un ogļskābās gāzes (b) stāvokļa diagrammas.
(pievērsiet uzmanību kušanas līknes slīpumam)

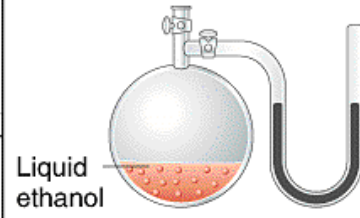
sublimācijas līkne – apraksta vienādojums: $p = p_o \cdot e^{-\frac{\Delta H_{\text{sublimācijas}}}{R \cdot T}}$ *

viršanas līkne – apraksta vienādojums: $p = p_o \cdot e^{-\frac{\Delta H_{\text{viršanas}}}{R \cdot T}}$

* e – konstants skaitlis, līdzīgi kā π , naturālā logaritma bāze, līdzīgi kā decimāllogarīta bāze ir 10. Šī skaitļa aptuvenā vērtība ir 2,718... (tas tāpat kā π ir iracionāls skaitlis)

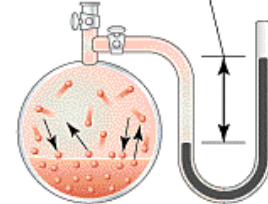


Dažādu šķidrumu (dietilētera, etilspirta, ūdens un etilēnglikola) viršanas līknes.



(a)

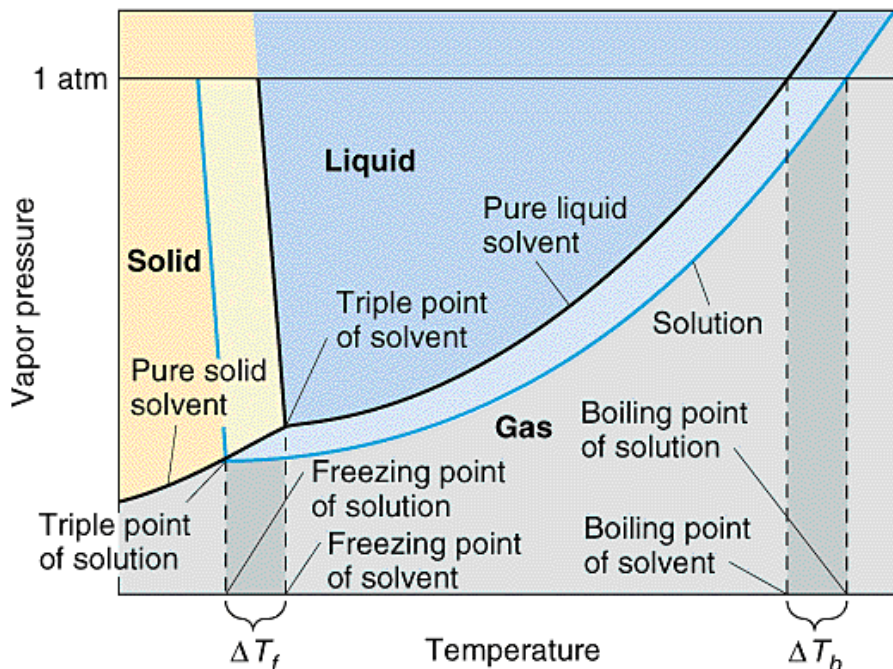
$P_{\text{gas}} = \text{Equilibrium}$
vāpor pressure



(b)

Ja šajā diagrammā novelk taisni, kas paralēla OT asij, kas atbilst normālam atmosfēras spiedienam iegūstam krustpunktus ar kušanas un viršanas līknēm (dažām vielām arī ar sublimācijas līkni, tā tas ir tām vielām, kas normālos apstākļos neveido šķidro fāzi, piem., jodam), kas atbilst normālajai vielas kušanas un viršanas temperatūrai.

Līdzīgā veidā var uzzīmēt stāvokļa diagrammas šķīdumiem.



Ar gaišāku līniju šajā zīmējumā parādīta šķīduma stāvokļa diagramma. Nolasot no šīs diagrammas šķīduma kušanas un viršanas temperatūras un salīdzinot tās ar tīra šķīdinātāja attiecīgajām temperatūrām iegūtam jau sen zināmo faktu, ka šķīdumam ir augstāka viršanas un zemāka kušanas temperatūra.

Atkārtosim arī šajā sakarā mācītās formulas:

$$\Delta T_{kus.} = iK_{kr} \frac{n(viela)}{m(skidinataja)}, \text{ kur } i = 1 + \alpha(z - 1)$$

$$\Delta T_{vir.} = iK_{eb.} \frac{n(viela)}{m(skidinataja)}$$

Šīs atšķirības viršanas temperatūrās ir skaidrojamas ar šķīdinātāja tvaika spiediena pazemināšanos virs šķīduma salīdzinot ar tīru šķīdinātāju. Šis pazeminājums ir aprēķināms pēc šādas formulas:

$$p = p_0 \times (1 - i \cdot x), \text{ kur } x = \frac{n_{viela}}{n_{šķīdinātāji} + n_{viela}}$$

x – vielas mola daļa šķīdumā

p – piesātināta tvaika spiediens virs šķīduma

p_0 – piesātināta tvaika spiediens virs tīra šķīdinātāja

Šis spiediena pazeminājums vienkārši izskaidrojams ar vielas daļiņu skaita samazināšanos šķīduma virspusē.