

ĶĪMIJAS TERMODINAMIKA

Enerģija ir matērijas kustības formu vispārīgs mērs, ar kuru kvantitatīvi raksturo fizikālos procesus un ķīmiskās pārvērtības. Enerģijas mērvienība – džouls (J).

Enerģijas nezūdamības likums nosaka, ka **slēgtā sistēmā esošais kopējais enerģijas daudzums laikā nemainās, neatkarīgi no tā, kādi procesi sistēmā norisinās.** (J.R.Maijers, Dž.Džouls, 1842).

Sistēma ir viela vai vielu kopa, kuru mēs dotajā brīdī pētām. Ap sistēmu atrodas **vide**.

Sistēmas daļu, kura tiek atdalīta no citām sistēmas daļām ar robežas virsmu, kuru šķērsojot, vielas īpašības mainās, sauc par **fāzi**.

Sistēmas, kuras sastāv no vienas fāzes, sauc par **homogēnām** (viendabīgām), bet sistēmas, kuras sastāv no divām vai vairākām fāzēm – par **heterogēnām** (neviendabīgām).

I. ENERĢIJAS PĀRVĒRTĪBAS ĶĪMISKO PĀRVĒRTĪBU GAITĀ

Ķīmisko pārvērtību gaitā dažādas enerģiju formas pārvēršas no vienas citā. Piemēram:

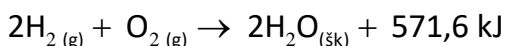
viela		vide
<ul style="list-style-type: none"> ▪ vielas iekšējā enerģija 	<p>ķīmiskā pārvērtība</p> \rightleftharpoons	<ul style="list-style-type: none"> ▪ mehāniskā enerģija ▪ siltuma enerģija ▪ elektriskā enerģija ▪ gaismas enerģija ▪ u.c.

II. TERMOĶĪMIJA

Termoķīmija ir termodinamikas nozare, kas pēti siltuma Q (J, kJ) izdalīšanos un uztveršanu ķīmisko reakciju gaitā.

Ja ķīmiskās reakcijas norisē siltums tiek patērēts, tad reakciju sauc par **endotermisku reakciju**, bet, ja siltums izdalās, tad par **eksotermisku reakciju**.

Termoķīmiskais vienādojums ir ķīmiskās reakcijas vienādojums kurā ir norādīts šīs reakcijas siltumefekts, kas savukārt ir atkarīgs no vielas agregātstāvokļa (g, šķ vai c). *Piemēram, 2 mol ūdeņraža reaģējot ar 1 mol skābekļa veidojas 2 mol ūdens un izdalās 571,6 kJ siltuma. Ūdens veidošanas termoķīmiskais vienādojums:*



1. Vielas rašanas siltums (Q_r)

Vielas rašanas siltums ir siltuma daudzums, kas izdalās, vienam molam ķīmiskā savienojuma veidojoties no vienkāršām vielām. *Piemēram, $Q_{r\text{H}_2\text{O}} = 285,8 \text{ kJ/mol}$.*

Vienkāršo vielu rašanas siltumu ir pieņemts uzskatīt par vienādu ar 0. *Piemēram, $Q_{r\text{O}_2} = 0 \text{ kJ/mol}$.*

Izdalītās vai uztvertas enerģijas daudzums termodinamikā ir attiecināms uz tā saucamiem **standartapstākļiem**, kad $T = 298 \text{ K}$, $p = 101,3 \text{ kPa}$.

2. Pirmais termoķīmijas likums

Ķīmiskā savienojuma sadalīšanās siltums ir skaitliski vienāds ar tā rašanās siltumu, tikai ar pretēju zīmi. (A.L.Lavuazjē, P.S.Laplass, 1780–1784).

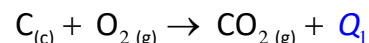
Piemēram, ūdens sadalīšanās termoķīmiskais vienādojums ir

$$2\text{H}_2\text{O}_{(šķ)} \rightarrow 2\text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} - 571,6 \text{ kJ}$$

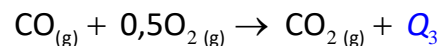
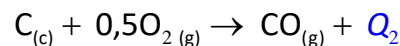
3. Hesa likums (termoķīmijas pamatlikums)

Ķīmiskās reakcijas siltumefekts ir atkarīgs tikai no reaģējošo vielu sākuma un beigu stāvokļiem, bet nav atkarīgs no procesa starpstāvokļiem. (G.Hess, 1840).

Piemēram, ogļskābo gāzi CO_2 var iegūt pa taisno no oglekļa un skābekļa. Šīs reakcijas siltumefekts ir Q_1 :



Bet ogļskābo gāzi var iegūt arī pakāpeniski oksidējot grafitu C – sākumā līdz tvana gāzei CO, un pēc tam tvana gāzi oksidējot tālāk līdz gala produktam CO_2 . Pirmajā pārvērtībā siltumefekts būs Q_2 , bet otrajā – Q_3 :



Izradās, ka nav svarīgi, kādā veidā tiek realizēta pārvērtība. Galvenais, ka izejvielas abos gadījumos sākotnēji bija vienādas (grafīts un skābeklis), un gala produkts, kuru ieguva, arī ir viena un tā pati viela (ogļskābā gāze). Siltumefekts kopumā abos gadījumos ir vienāds:

$$Q_1 = Q_2 + Q_3$$

4. Secinājums no Hesa likuma

Ķīmiskās reakcijas siltumefekts ir vienāds ar reakcijas produktu rašanas siltumu summu mīnus izejvielu rašanas siltumu summa.

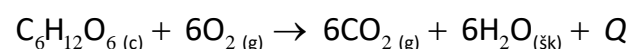
Ja savā starpā reaģē viela A un viela B, veidojas viela C un viela D, šīs reakcijas termoķīmiskais vienādojums ir



kur a, b, c un d – stehiometriskie koeficienti, izejot no secinājuma no Hesa likuma, šīs reakcijas siltumefekts ir

$$Q = (c \cdot Q_{rC} + d \cdot Q_{rD}) - (a \cdot Q_{rA} + b \cdot Q_{rB})$$

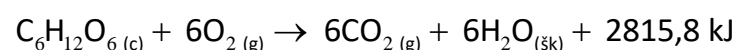
Piemēram, zinot, ka glikozes rašanas siltums ir 1260 kJ/mol, ogļskābās gāzes – 393,5 kJ/mol un ūdens 285,8 kJ/mol, ir iespējams aprēķināt, kāds ir glikozes oksidēšanas reakcijas siltumefekts un uzrakstīt reakcijas termoķīmisko vienādojumu



$$Q = (6 \cdot Q_{r\text{CO}_2} + 6 \cdot Q_{r\text{H}_2\text{O}}) - (1 \cdot Q_{r\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} + 6 \cdot Q_{r\text{O}_2}) =$$

$$(6 \text{ mol} \cdot 393,5 \text{ kJ/mol} + 6 \text{ mol} \cdot 285,8 \text{ kJ/mol}) -$$

$$-(1 \text{ mol} \cdot 1260 \text{ kJ/mol} + 6 \text{ mol} \cdot 0 \text{ kJ/mol}) = 2815,8 \text{ kJ}$$



III. TERMODINAMIKAS PAMATJĒDZIENI

1. Entalpija

Entalpija ir fizikālais lielums, kas raksturo kādas sistēmas (vielas) iekšējās enerģijas krājumu.

Precīzāk, entalpija ir sistēmas (vielas) iekšēja enerģija, kura nemainīgā spiedienā var pārvērsties par siltuma enerģiju.

Jēdzienu "siltuma funkcija nemainīgā spiedienā" ieviesa Dž. V. Gibss (1875), bet termina "entalpija" autors ir H. Kamerling-Onnes (1909).

Entalpiju apzīmē ar burtu H un mēra džoulos (J, kJ).

Entalpijas izmaiņu procesa gaitā apzīmē ar ΔH .

Apzīmējums ΔH^0 vai arī ΔH_{298}^0 nozīmē, ka norādītā skaitliskā vērtība ir aprēķināta standartapstākļos.

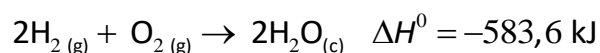
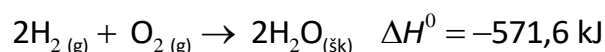
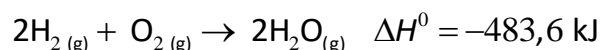
Entalpijas absolūta skaitliskā vērtība nav izzināma. Norisinoties kādām vielas pārvērtībām (ķīmiskai reakcijai, vielas agregātstāvokļa maiņai) iekšējās enerģijas krājums mainās un to var noteikt pēc siltuma daudzuma, kas izdalās vidē, vai arī, kas tiek uztverts.

Attiecība starp sistēmu un vidi ir tāda pati, ka starp pircēju un pārdevēju: ja pārdevēja maciņa paliek par 10 eiro vairāk, pircēja maciņā kļūst par tiem pašiem 10 eiro mazāk. Kas vienam ir ar zīmi "+", otram ir ar zīmi "-".

Ja process ir eksotermisks, siltumenerģija Q izdalās vidē, bet sistēmas (vielas) iekšējās enerģijas krājums H samazinās, bet ja process ir endotermisks, siltums tiek uzņemts un sistēmas (vielas) iekšējās enerģijas krājums pieaug:

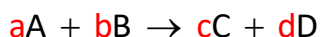
$$\Delta H = -Q$$

Termoķīmiskos vienādojumos var norādīt nevis reakcijas siltumefektu, bet entalpijas izmaiņas. Piemēram:



No šiem datiem var secināt, ka vienam molam ūdens pārejot no cieta agregātstāvokļa šķidrā, vielas (ūdens) iekšējās enerģijas krājums standartapstākļos palielinās par 6 kJ, bet ja viens mols ūdens iztvaiko, vielas (ūdens) iekšējās enerģijas krājums pieaug par 44 kJ.

Uz entalpijas maiņas aprēķiniem pilnībā ir attiecināmi visi spriedumi, kas ir saistīti ar Hesa likumu un ar secinājumiem, kuri izriet no Hesa likuma. Piemēram, pārvērtības



entalpijas maiņu ΔH^0 aprēķina pēc formulas

$$\Delta H^0 = (c \cdot \Delta H^0_C + d \cdot \Delta H^0_D) - (a \cdot \Delta H^0_A + b \cdot \Delta H^0_B)$$

Kur ΔH^0_A – vielas A rašanas standartentalpija kJ/mol utt.

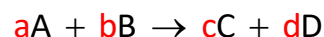
2. Entropija

Entropija ir fizikālais lielums, kas raksturo sistēmas iekšējās struktūras sakārtotības pakāpi: jo mazāka ir sistēmas sakārtotība, jo lielāka ir entropija.

Vismazākā entropija (struktūras nekārtība) ir vielām, kas atrodas cietā agregātstāvoklī, un vislielākā vielām gāzveida agregātstāvoklī.

Entropijas jēdzienu ieviesa R. Klauziuss (1865).

Entropijas izmaiņas ķīmiskās reakcijas gaitā apzīmē ar ΔS , mēra džoulos uz Kelvinu (J/K) un aprēķina, izmantojot secinājumu no Hesa likuma. Piemēram, reakcijai



$$\Delta S^0 = (c \cdot S^0_C + d \cdot S^0_D) - (a \cdot S^0_A + b \cdot S^0_B), \text{ kur}$$

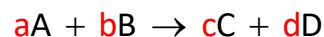
S^0_A – vielas A rašanas standartentropija J/mol·K utt.

3. Gibbsa (brīvā) enerģija

Kopumā jebkurā sistēmā darbojas divas pretēji virzītas tendencēs – no vienas puses sistēma "cenšas" samazināt iekšējās enerģijas krājumu, bet no otras – palielināt entropiju. Abu tendenču ietekmi raksturo Gibbsa enerģijas jeb brīvās enerģijas fizikālais lielums.

Jēdzienu ieviesa Dž.V. Gibss (1874).

Gibsa enerģijas izmaiņas ķīmiskās reakcijas gaitā apzīmē ar ΔG , mēra džoulos (J, kJ) un aprēķina, izmantojot secinājumu no Hesa likuma. Piemēram, reakcijai



$$\Delta G^0 = (c \cdot \Delta G^0_C + d \cdot \Delta G^0_D) - (a \cdot \Delta G^0_A + b \cdot \Delta G^0_B),$$

kur ΔG^0_A – vielas A rašanas Gibbsa enerģija standartapstākļos (298 K) kJ/mol utt.

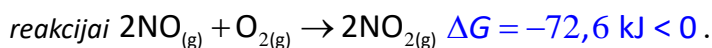
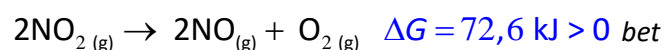
Ja ķīmiskā reakcija noris citā temperatūrā, izmanto formulu

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

Aprēķinot, kā mainās sistēmas Gibbsa enerģija, iespējams prognozēt, vai noteiktos apstākļos šāda pārvērtība ir iespējama un vai tā notiek patvaļīgi.

Ja Gibbsa enerģija samazinās ($\Delta G < 0$), sistēma kļūst stabilākā un process ir patvaļīgs (ķīmiskā reakcija šādos apstākļos teorētiski ir iespējama). Ja Gibbsa enerģija palielinās ($\Delta G > 0$), sistēma kļūst nestabila un process nav patvaļīgs (ķīmiskā reakcija šādos apstākļos teorētiski nav iespējama). Bet ja Gibbsa enerģija nemainās ($\Delta G = 0$), sistēma atrodas līdzsvara stāvoklī (vienlaicīgi norisinās gan tiešā reakcija, gan pretreakcija).

Piemēram, standartapstākļos reakcijai



Līdzsvara temperatūra ir $T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{116,2 \text{ kJ}}{0,147 \text{ kJ/K}} \approx 790 \text{ K}$.