

Termodinamika

Ritums Cepītis

Reakcijas siltumefekts

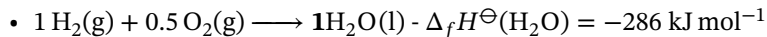
Daudzas ķīmiskās reakcijas pavada siltuma izdalīšanās, piemēram, degšanas vai neitralizācijas reakcijās. Tādējādi būtu gaidāms, ka katru reakciju var raksturot ar to cik daudz siltuma tās gaitā rodas vai tiek patērēts.

Pēc tā vai reakcijas izdala vai patērē siltumu tās tiek iedalītas divās klasēs:

eksotermiskās reakcijās siltums izdalās,
endotermiskās reakcijās siltums patērējas

Lai varētu izrēķināt reakcijas siltumefektu, mums būtu jāzina cik daudz enerģijas piemīt produktiem un reaģentiem, un tad reakcijas siltumefektu varētu raksturot kā šo lielumu starpību.

Katru vielu raksturo tās veidošanās standartentalpija, kas tiek apzīmēta kā $\Delta_f H^\ominus$ ar mērvienību J mol^{-1} un tā tiek definēta kā entalpijas izmaiņa veidojoties **vienam molam** vielas no tās saturošajiem elementu vienkāršajām vielām standartapstākļos. Piemēram:



No šīs definīcijas acīmredzami izriet sekojošais fakts:

vienkāršu vielu veidošanās standartentalpija ir 0

Tālāk zinot katras vielas veidošanās standartentalpiju mēs varam definēt reakcijas standartentalpiju:

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{prod}} \Delta_f H^\ominus - \sum_{\text{reag}} \Delta_f H^\ominus \quad (1)$$

formulu (1) vieglāk interpretēt vārdiem: reakcijas standartentalpija ir produktu veidošanās standartentalpiju summa mīnus reaģentu veidošanās standartentalpiju summa. (Ja vielai reakcijā ir koeficients n , tad formulā jāliek $n \cdot \Delta_f H^\ominus$).

Ilustrēsim formulas lietojumu uz sekojošo reakciju: $2 \text{ H}_2 + \text{ O}_2 \longrightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$

$$\bullet \Delta_r H^\ominus = 2 \cdot \Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}) - (2 \cdot \Delta_f H^\ominus(\text{H}_2) + \Delta_f H^\ominus(\text{O}_2)) = 2 \cdot (-286) - (2 \cdot 0 + 0) = -572 \text{ kJ}$$

ievērot mērvienību - kJ, jo mēs iekļāvām molus aprēķinu gaitā

Ja reakcija notiek pie nemainīga spiediena, tad izmantojot reakcijas standartentalpiju var noteikt reakcijas siltumefektu (siltumu kas izdalās/patērējas reakcijas gaitā) kā $-\Delta_r H^\ominus$. Piemēram, no iepriekš izrēķinātās vērtības, mēs varam noteikt, ka ja mēs sadedzinām divus molus ūdeņraža, tad reakcijas gaitā rodas 572 kJ siltuma.

Eksotermiska procesa piemērs

- metāna sadegšana

Endotermiska procesa piemērs

- amonija nitrāta šķīšana

\ominus norāda standartapstākļus - spiedienu 10^5 Pa

Par entalpijas termodinamisko skaidrojumu vēlāk, pašlaik to var uzskatīt kā skaitli kas atrodams tabulā un raksturo vielas enerģiju.

Reakcija kas definē veidošanās standartentalpiju ne vienmēr ir ķīmiski iespējama - piemēram 1. uzdevumā

1. uzdevums

2. uzdevums

Spontāni procesi

Apskatot ķīmiskās reakcijas un fizikālos procesus, var redzēt, ka daļa no tiem notiek uzreiz, bet daļa tikai specifiskos gadījumos. Tā piemēram, ja sāli ieber ūdenī un samaisa var redzēt momentānu vielas pazušānu - šķīšanu, taču ja mēs vēlamies sadalīt kalcija karbonātu, tad istabas temperatūrā tas nekad nenotiks un mums ir jākarsē līdz apmēram 1000°C, lai panāktu vēlamo procesu. Tādējādi ir redzams, ka procesus var iedalīt tādos, kas notiek patvaļīgi (spontāni) paši no sevis un tādi kas nenotiek. Patvaļīgi notiekošus procesus mēs saucam par spontāniem procesiem.

Rodas jautājums, kā var noteikt, kad process ir spontāns un kad nav - uz šo jautājumu cenšas atbildēt termodinamika. Apskatot vairākus spontānus procesus, redzams, ka daudzi no tiem izdala siltumu (eksotermiski), piemēram:

- $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) - \Delta_r H^\ominus = -890 \text{ kJ mol}^{-1}$
- NaOH šķīšana ūdenī $\Delta_r H^\ominus = -45 \text{ kJ mol}^{-1}$

un tāpēc varētu domāt, ka procesi kuri ir patvaļīgi noved pie enerģijas samazināšanās un tiem jābūt eksotermiskiem, taču eksistē arī procesi kuri ir endotermiski vai siltum-neitrāli ir spontāni:

- Inertu gāzu maisīšanās $\Delta_r H^\ominus = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$
- NH_4NO_3 šķīšana ūdenī $\Delta_r H^\ominus = 45 \text{ kJ mol}^{-1}$

tādējādi ir redzams, ka procesi var būt patvaļīgi arī gadījumos kad tie nav eksotermiski un nesamazina sistēmas enerģiju.

Otrais termodinamikas likums

Procesu patvaļīgumu nosaka otrais termodinamikas likums:

Spontānā procesā visuma entropija palielinās

Lai saprastu ko otrais termodinamikas likums apraksta un kādas ir tā sekas, vispirms jāapskata kas ir entropija. Tehniski entropija ir vielai piemītoša īpašība gluži kā entalpija, kas tiek apzīmēta ar simbolu S un kuras mērvienības ir J K^{-1} (vai molārā entropija $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), bet lai saprastu tās efektu pievērsīsimies pie entropijas definīcijas.

Pastāv divi veidi kā definēt entropiju, kas ir savstarpēji ekvivalenti, bet katram ir savi pielietojumi. Kaut arī pārsvarā mēs lietosim makroskopisko definīciju, lai radītu intuīciju kas ir entropija nedaudz ieskatīsimies arī mikroskopiskajā definīcijā.

Mikroskopiskais skatījums uz entropiju

Mikroskopiski entropija tiek definēta:

$$S = k \cdot \ln(W) \quad (2)$$

kur S ir entropija, k ir Boltzmaņa konstante ($1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) un W ir mikrostāvokļu skaits. Par mikrostāvokļiem mēs saucam iespējamās molekulu vai elektronu izvietojumus sistēmā kas sastāv no diskrētiem enerģijas līmeņiem, un vienkārši runājot tie ir saistīti ar sistēmas sakārtotību, no kurienes nāk apzīmējums "Entropija ir sistēmas nesakārtotības mērs".

Lai arī tālāka diskusija par mikroskopisko skatījumu ir par sarežģītu, lai tiktu šeit apskatīta, pieminēsim divus svarīgus faktus kas izriet no šī skatījuma:

Spontānu procesu piemēri:

- Sāļu šķīšana
- Ūdens vārīšanās pie 100°C
- Vielu difūzija ūdenī

Procesus sauc par patvaļīgiem atkarībā no tā kad tie notiek, tā piemēram kalcija karbonāta sadalīšanās ir spontāna pie 1000°C, bet istabas temperatūrā nav.

Līdzīgi kā standartentalpijām mēs varam definēt reakcijas entropiju kā produktu entropiju summu mīnus reaģentu entropiju summu.

$$\Delta_r S^\ominus = \sum_{prod} S^\ominus - \sum_{reag} S^\ominus$$

3. uzdevums

4. uzdevums

- Kristāliskās vielās molekulu sakārtojums ir daudz noteiktāks kā šķidrums, turpretim šķidrums ir sakārtotāki par gāzēm, tādējādi entropija palielinās ejot no cietvielām uz šķidrums uz gāzēm.
- Entropijas izmaiņas ir relatīvi lielākas pie zemākām temperatūrām.

Makroskopiskais skatījums uz entropiju

Makroskopiski entropija tiek definēta:

$$dS = \frac{\delta q_{atgr}}{T} \quad (3)$$

kur dS ir entropijas izmaiņa, δq_{atgr} ir siltuma izmaiņa atgriezeniskā procesā un T - temperatūra. Lai arī šī definīcija izskatās krietni atšķirīga no mikroskopiskās definīcijas, var ievērot, ka sistēmai pievadot enerģiju (palielinot molekulu kustību un tādējādi nesakārtotību) entropija palielinās, un ka pie zemākām temperatūrām entropijas izmaiņa ir lielāka pie vienāda siltuma daudzuma, tādējādi vismaz var salīdzināt, ka abas definīcijas noved pie līdzīgām īpašībām.

atgriezeniski procesi tiks apskatīti sīkāk vēlāk, bet pašlaik pieņemt, ka process tiek saukts par atgriezenisku, ja tas tiek veikts bezgalīgi daudz soļos, atļaujot sistēmai iestāties līdzsvarā starp katru soli

Sistēmas

Lai turpinātu sīkāku diskusiju par entropiju, vispirms apskatīsim termodinamisko sistēmu veidus un to iedalījumus.

termodinamikā visās formulās temperatūra tiek lietota kelvinos: $^{\circ}\text{C} = \text{K} - 273.15$

Otrais termodinamikas likums nosaka, ka patvaļīgā procesā visuma entropija palielinās. Bet ja mēs apskatām reakciju mēģenē, tad loģiskāk ir runāt nevis par reakciju visumā, bet reakciju konkrēti mēģenē, tāpēc mēs sadalām visumu mums interesējošās daļās: viena ir mēģene kur notiek reakcija, un otra ir visa apkārtējā vide kur reakcija nenotiek. Lai sīkāk atsauktos uz katru daļu, pirmo mēs nosaucam par sistēmu, un otru par apkārtējo vidi. Un kopā mēs varam aprakstīt:

$$\text{visums} = \text{sistēma} + \text{apkārtējā vide}$$

Sistēmas atkarībā no tās iedarbības ar apkārtējo vidi iedala sekojoši:

- **Valēja sistēma**
Notiek vielas un siltuma apmaiņa ar apkārtējo vidi
- **Slēgta sistēma**
Notiek tikai siltuma apmaiņa ar apkārtējo vidi.
- **Izolēta sistēma**
Nenotiek ne siltuma, ne vielas apmaiņa ar apkārtējo vidi.

Entropija - turpinājums

Kad esam ieviesuši sadalījumu sistēmā un apkārtējā vidē, arī entropiju varam sadalīt attiecīgajās daļās, un visuma entropijas izmaiņu rakstīt sekojoši:

$$\Delta S_{\text{vis}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{apk}} \quad (4)$$

Ievērojot, ka apkārtējā vide ir viss visums izņemto sistēmu - tātad ļoti liela, mēs varam vienkāršot entropijas izmaiņu apkārtējai videi ievērojot, ka:

- Notiekot reakcijai apkārtējās vides temperatūra paliek nemainīga

- Viss siltums kas tiek pievadīts vai atņemts no apkārtējās vides, attiecībā pret apkārtējo vidi ir atgriezenisks.

Tādējādi izmantojot entropijas definīciju varam rakstīt:

$$\Delta S_{\text{apk}} = \frac{q_{\text{apk}}}{T_{\text{apk}}} \quad (5)$$

Tālāk, ja mēs apskatām sistēmu, kas var apmainīt siltumu ar apkārtējo vidi, tad ievērojot, ka ja sistēma zaudē siltumu (q_{sist} negatīvs) tad apkārtējā vide siltumu iegūst (q_{apk} pozitīvs), un otrādi, iegūstam sakarību:

$$q_{\text{sist}} = -q_{\text{apk}} \quad (6)$$

Ja sistēma un apkārtējā vide ir vienādā temperatūrā, tad ievietojot (5) un (6) vienādojumā (4), entropijas izmaiņu visumam varam uzrakstīt izmantojot tikai sistēmas lielumus:

$$\Delta S_{\text{vis}} = \Delta S_{\text{sist}} - \frac{q_{\text{sist}}}{T_{\text{sist}}} \quad (7)$$

Lai ilustrētu ko (7) nozīmē, apskatīsim ūdens sasaldšanu.

5. uzdevums

Pirmais termodinamikas likums

Pirmais termodinamikas likums nosaka enerģijas nezūdamību:

Enerģija nepazūd vai neveidojas, tā tikai pārveidojas no vienas formas citā

Termodinamiskās enerģijas formas ir iekšējā enerģija - U , siltums - q , darbs - w , un tādējādi pirmo termodinamikas likumu matemātiski var izteikt:

$$\Delta U = q + w \quad (8)$$

ko vārdiem var teikt: Iekšējās enerģijas izmaiņa kādā procesā ir sistēmas saņemtā siltuma un uz sistēmu veiktā darba summa.

Lai mazinātu sajukumu ar zīmēm, un konkrēti precizētu katru izmantoto apzīmējumu, apkopojam definīcijas:

- **iekšējā enerģija - U**
Kopējā sistēmas enerģija kādā brīdī, satur molekulu kinētisko enerģiju, saišu enerģiju un savstarpējo mijiedarbību enerģiju.
- **siltums - q**
Sistēmas saņemtais siltums, tātad, ja sistēma enerģiju uzņem no apkārtējās vides (endotermisks process), tad q ir pozitīvs, bet ja sistēma siltumu atdod apkārtējai videi (eksotermisks process) - negatīvs.
- **darbs - w**
Darbs ir enerģija kas tiek patērēta darbojoties pret kādu spēku, piemēram, gāzes saspiešana. Tātad, ja uz gāzi tiek veikts darbs, un tā tiek saspiesta, tad darbs w ir pozitīvs.

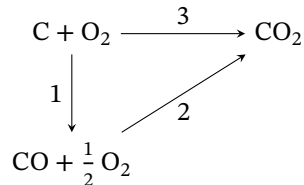
Stāvokļa un ceļa funkcijas

Termodinamiskos lielumus var iedalīt divās klasēs:

- **Stāvokļa funkcijas**

Termodinamiskie lielumi, kas ir atkarīgi tikai no pašreizējā sistēmas stāvokļa, neatkarīgi no tā kā sistēma ir nonākusi līdz šim stāvoklim.

Piemēram: iekšējā enerģija - U , entropija - S , entalpija - H .



Tādējādi nav svarīgi vai mēs oglekli sadedzinām par CO_2 vienā reakcijā (reakcija 3) vai pakāpeniski (reakcija 1 un 2), kopējā entalpijas un entropijas izmaiņa paliek nemainīga.

- **Hesa likums**

- **Ceļa funkcijas**

Termodinamiskie lielumi, kas ir atkarīgi no veida kā sistēma ir iepriekš mainījies.

Piemēram: siltums - q , darbs - w .

Ideālu gāzu izplešanās

Lai ilustrētu pirmo termodinamikas likumu, apskatīsim ideālu gāzu izplešanos.

Par ideālu gāzi sauc tādu gāzi kurā gāzu molekulu tilpums un savstarpējā mijiedarbība ir neievērojama.

Parasti šādas īpašības piemīt gāzēm pie zema spiediena un tām izpildās sekojoša sakarība:

$$pV = nRT \quad (9)$$

n - vielas daudzums molos
 R - universālā gāzu konstante -
 $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

ko sauc par **ideālas gāzes stāvokļa vienādojumu**, kas saista ideālas gāzes spiedienu p , tilpumu V un temperatūru T .

Apskatām sistēmu kur gāze atrodas cilindrā aiztaisītā ar virzuli, kurš var bez berzes brīvi kustēties.

Pieņemam, ka gāzes spiediens cilindrā ir p_{iek} un ārējais spiediens ir $p_{ār}$, tā, ka $p_{iek} > p_{ār}$.

Tādējādi redzams, ka spiediens cilindrā ir lielāks, un spēks kas darbojas uz virzuli ir lielāks gāzes pusē, tātad, gāze izpletīsies līdz iekšējais un ārējais spiediens izlīdzināsies ($p_{iek} = p_{ār}$).

Mēs sakām, ka gāze veic darbu izplešoties pret ārējo spiedienu. Lai noteiktu darbu w' , ko gāze veic šajā procesā apskatām nelielu posmu no procesa, un atceramies no mehānikas, ka darbs tiek definēts kā:

$$\text{darbs} = \text{spēks} \cdot \text{distance} \quad (10)$$

Ievērojot, ka spiediens raksturo spēku uz laukumu (spiediens = $\frac{\text{spēks}}{\text{laukums}}$), redzam, ka spēku var rakstīt kā ārējā spiediena $p_{ār}$ un šķērsgriezuma A reizinājumu. Tātad apskatot nelielu virzula kustību pa dx varam rakstīt izteiksmi nelielam darbam ko veic gāze $\delta w'$:

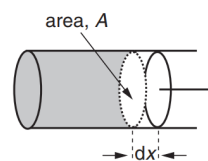
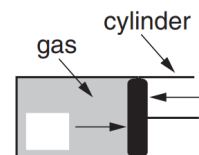
$$\delta w' = p_{ār} A \cdot dx \quad (11)$$

bet $A dx$ ir neliela tilpuma izmaiņa dV :

$$\delta w' = p_{ār} dV \quad (12)$$

svarīgi ievērot, ka vienādojumā (8) mums interesē darbs, kas tiek veikts *uz* gāzi w , nevis darbs ko *veic* gāze w' . Tos saista sekojoša sakarība: $w' = -w$, tādējādi:

$$\delta w = -p_{ār} dV \quad (13) \quad \text{6. uzdevums}$$

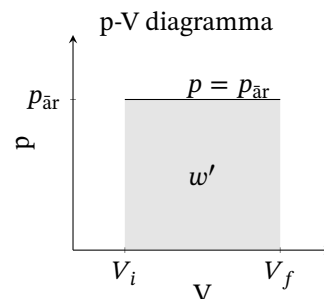


Izplešanās pret konstantu ārējo spiedienu

Apskatām situāciju, kad gāze izplešas pret konstantu ārējo spiedienu $p_{\text{ār}}$, no sākotnējā tilpuma V_i līdz beigu tilpumam V_f . Kopējo darbu, kas veikts uz gāzi mēs varam noteikt saskaitot visus nelielos darbus, pie katra tilpuma - integrējot.:

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ār}} dV = -p_{\text{ār}} \int_{V_i}^{V_f} dV = -p_{\text{ār}} (V_f - V_i) \quad (14) \quad 7. \text{ uzdevums}$$

Neņemot vērā integrēšanu, aprakstīto procesu var apskatīt tā sauktajā **p-V diagrammā**, kurā uz y ass attēlojam spiedienu p un uz x ass - tilpumu. Uzzīmējot sistēmas ārējā spiediena $p_{\text{ār}}$ atkarību no sistēmas tilpuma, mēs varam iegūt uz sistēmu veikto darbu w' kā laukumu zem iegūtās līknes (acīmredzams, ka iegūtais laukums vienāds ar integrēšanā iegūto).



Atgriezeniski procesi, jeb kā veikt lielāko darbu

Pieņemot, ka vēlamies apskatīt situāciju, kurā veiktais darbs ir maksimālais iespējamais, ir skaidri redzams no p-V diagrammas, ka ārējam spiedienam ir jābūt pēc iespējas lielākam. Protams, ņemot vērā, ka ja spiediens ārpusē ir lielāks par iekšējo spiedienu, gāzes izplešanās nenotiek, varam secināt, ka darbu var maksimizēt turot ārējo spiedienu bezgalīgi mazāku par iekšējo spiedienu (lai izplešanās ir iespējama, bet arī $p_{\text{ār}} dV$ ir lielākais iespējamais).

Šādu procesu, kur kāds parametrs tiek turēts bezgalīgi mazā izmaiņā saucam par **atgriezenisku procesu**, jo varam ievērot, ka procesu varam pagriezt atpakaļ, ja mēs, piemēram, pamainām ārējo spiedienu bezgalīgi nelielā daudzumā par iekšējo spiedienu, lai iegūtu saspiešanu.

Turpetī, ja atšķirība starp ārējo un iekšējo spiedienu ir liela, piemēram, izplešanās pret konstantu ārējo spiedienu, mēs iegūstam **neatgriezenisku procesu**.

Atgriezeniski procesi ir idealizēti, un pilnībā atgriezenisku procesu eksperimentāli nav iespējams veikt. Tomēr, tas ir svarīgs atsaucis punkts, kas kā redzēts, tiek izmantots entropijas definīcijā. (Izņēmums ir ja mēs apskatām siltuma apmaiņu ar apkārtējo vidi, kas ir *principā* atgriezenisks process, jo ārēja vide ir daudz lielāka par apskatāmo sistēmu).

Izotermisks atgriezenisks process

Pieņemam, ka izplešanās laikā gāzes iekšējais spiediens ir vienāds ar ārējo spiedienu, un izplešanās notiek no sākotnējā tilpuma V_i līdz beigu tilpumam V_f , temperatūra procesa laikā tiek turēta konstanta.

Iekšējo spiedienu varam izteikt izmantojot ideālās gāzes vienādojumu:

$$p_{\text{iek}} = \frac{nRT}{V} \quad (15)$$

un tādējādi darbu varam iegūt:

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ār}} dV = - \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{iek}} dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV \quad (16)$$

ievērojot, ka nRT ir konstante:

$$w = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV = -nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \quad (17)$$

Atliekot p-V diagrammā šo procesu (pilnā līnija) un izplešanos pret konstantu ārējo spiedienu (pārtrauktā līnija), redzams, ka darbs kas tiek veikts izotermālajā procesā ir lielāks.

