

Termodinamiko kaj energiaj manifestacioj en la kemiaj reakcioj

Joselín GONZÁLEZ.

Universitato de Ĉilo;
Santiago, ĈILO.

541.11

1. Interna energio

La energio konserviĝas, kaj nur povas realiĝi transformadoj aŭ ŝanĝoj de ĝi. Tial, al determinita varm-kvanto nur respondas unu sola energi-kvanto, donita per la mekanika ekvivalento de la varmo. Akceptinte la hipotecon pri la universaleco de ĉi tiu eksperimentaĵo, ni enkondukis, kune kun la unua principo, la "internan energion" kiel econ de la sistemo dependantan sole de ĝia stato. Tio estas, se nia sistemo estas, ekzemple, aer-globo resaltanta, la energio interna en ĉiu momento dependos sole de la pozicio, temperaturo, premo kaj konsisto de la gas-miksaĵo en tiu momento, kaj ne de la pozicioj, premoj aŭ temperaturoj antaŭaj de la globo. Oni deduktas, ke la ŝanĝo Δ de la interna energio U inter du statoj A kaj B estos donata de la diferenco $U_B - U_A$ kaj dependos neniam de la maniero kiel alveni al B ekde A .

$$\Delta U = U_B - U_A \quad [1]$$

La kalkulo esprimas ĉi tiun kondiĉon jene: $\oint_C dU = 0$ kiu ajn "c".

La ŝanĝo de interna energio respondas, dum tiu ĉi transformiĝo, al la diferenco inter la varmo ricevita de la sistemo $+Q$ kaj la laboro realigita de la sistemo $+W$:

Prezentita en la Unua Inter-Amerika Konferenco pri Kemia Instruado, okazinta en Buenos Aires (Argentino), la 14-an de junio 1965.

$$\Delta U = Q - W \quad [2]$$

Tio estas, se ni donas al sistemo determinitan energion kiel varmon Q kaj ĉi tiu sistemo realigas laboron kiu postulas al ĝi, uzi certan kvanton W da energio, la diferenco inter ambaŭ energi-formoj pliiĝas la internan energion de la sistemo kaj, sekve, la energion de la molekuloj.

Se la laboro W realigita de la sistemo estas la laboro de la premo $p\Delta V$, oni enkondukas la funkcion de stato nomatan entalpio $H = U + pV$; rezultas facila dedukti, kiel ni vidis, ke je konstanta premo, la varmo ricevita de la sistemo egalas al la ŝanĝo de entalpio $\Delta H = Q$.

$$\text{Efektive:} \quad dH = dU + p.dV + V.dp$$

$$\text{je konstanta premo:} \quad dH_p = dU + p.dV$$

$$\text{kaj pere de [2]:} \quad dH_p = dQ - p.dV + p.dV = dQ$$

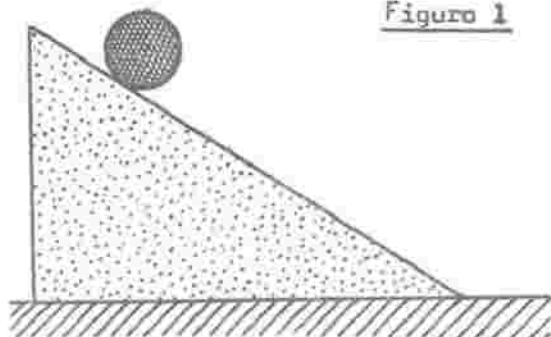
2. Direkto laŭ kiu realiĝas la transformoj

La unua principo tiel establita, ne diras al ni pri la malebleco, ke falanta korpo transformanta sian energion potencialan, unue en kinetikan, kaj poste en molekulan skuadon, realigu ĉi tiun transformadon laŭ la kontraŭa direkto. Tio estas, ke ĉerpante energion el la molekula skuado ĝi ricevu certan rapidon, leviĝu kaj situigu je certa alteco, akirante certan potencialan energion. La unua principo nur postulas la kondiĉon, ke la energio konserviĝu dum la transformado. Tamen, ni scias bone, ke la transformo laŭ kontraŭa direkto ne respondas al la universala sperto.

Eĉ pli: ni imagu tenis-pilkon resaltantan sur la planko. La pilko ĉiufoje atingas pli malaltan nivelon ĝis kiam, fine, ĝi haltas. Post kiam ĝi restas senmova sur la planko, ĝi ne komencas resalti per si mem, malgraŭ tio ke, sen kontraŭi la unuan principon, ĝi povus fari tion, ĉerpante energion el la molekuloj. Sed ĉi tio ne okazas.

Aliflanke, se ni kontaktigas varman korpon 1 (je temperaturo T_1) kun alia malvarma 2 (je temperaturo T_2), $T_1 > T_2$, ni observas, ke la temperaturo T_2 ekkreskas (2 varmiĝas) laŭ la temperaturo T_1 malkreskas (1 malvarmiĝas). La kontraŭo ne okazas malgraŭ tio, ke sufiĉus por kontentigi la unuan principon, ke la varmo donata de 2 estu egala al la varmo ricevata de 1. Sed ne realiĝas la kazo, ke malvarma korpo varmiĝus je kosto de alia pli malvarma. Ni konsideru ankoraŭ alian ekzemplon: se ni havas cilindron sur klina plano, normale ĝi

Figuro 1



ruliĝos ĝis la malalta parto kaj, tuj post ekhalto, ĝi ne akiras kinetikan energion el la energio de la molekuloj por supreniri (Figuro 1).

Tiuj ĉi ekzemploj ilustras al ni ĝeneralan fakton: ekzistas privilegia direkto por la fluado de la varmo, aŭ, pli ĝenerale, la energiaj transformiĝoj estas pli facilaj en unu direkto ol en alia.

Tiel, en la mekanikaj sistemoj pri kiuj ni traktis, la potenciala energio tendencas fariĝi minimuma kaj, se ni konsiderus, ekzemple, la JOULE-efekton, ni vidus, ke la elektra energio transformiĝas multe pli facile en varmon, ol varmo en elektran energion.

Sekve, la energiaj transformiĝoj ne fariĝas nur modere, sed plie ili havas preferan direkton.

La realaj transformiĝoj, kiel la kemiaj reakcioj ekzemple, estas samtempe transformiĝoj de materio, ĉar ili realiĝas kun konsist ŝanĝoj. Dum ĉi tiuj ŝanĝoj aŭ transformiĝoj, la materio konserviĝas kiel postulas la leĝo de LAVOISIER, sed, kiel en la transformiĝoj energiaj, ankaŭ ekzistas prefera direkto en ĉi tiuj ŝanĝoj. Ni vidu ĉi tion per klasika ekzemplo: ni konsideru du perfektajn gasojn, 1 kaj 2, je samaj temperaturo kaj premo, apartigitajn per levebla vando (Figuro 2). Iliaj internaj energioj estas egalaj, ĉar por perfektaj gasoj, tiu energio dependas nur de la temperaturo. Tuj kiam ni levos la apartig-vandon, la molekuloj de ambaŭ gasoj miksiĝos kaj difuziĝos, kaj anstataŭ havi du malsamajn gasojn en la ujo, oni akiros finfine gas-miksaĵon en kiu ties molekuloj estas senorde lokataj. El la ordigita stato (ĉiuj molekuloj de unu gaso je unu flanko, kaj ĉiuj de la alia je la alia flanko) ni venis en staton pli ordigitan. Oni povas trovi multajn similajn ekzemplojn, ekz. en la pristudado de solvaĵoj, miksaĵoj, alojoj, ktp.

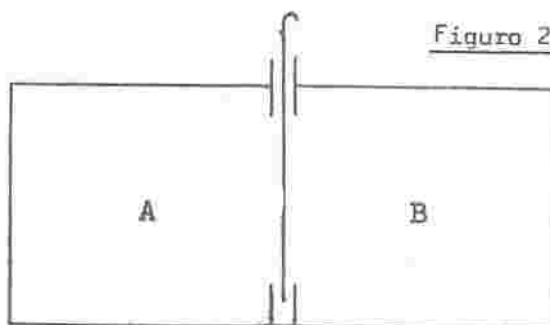
Ni diros, ke la materiaj sistemoj tendencas establi distribuon senordan kaj statistikan de la molekuloj. Ili tendencas, kiel oni diras ofte, pliigi la molekulan haoson.

Por resumi ni diru, ke kelkaj transformiĝoj kaj kelkaj statoj estas pli probablaj ol aliaj. Do, praviĝas la demando: kio determinas la ekzist-probablecon de stato?

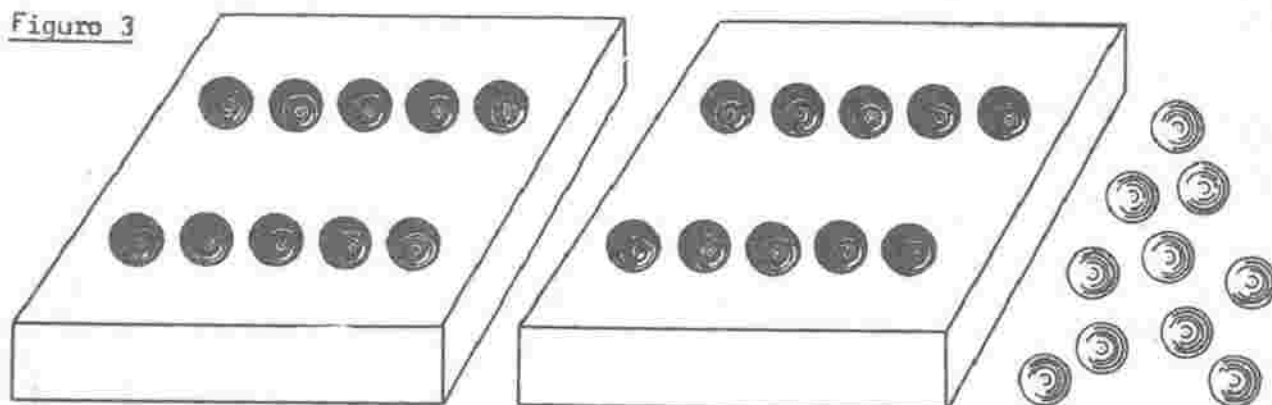
3. Stato kaj probableco

La ekzist-probableco de stato estas determinata de la nombro de malsamaj manieroj laŭ kiuj distribuiĝas la energio inter la molekuloj kaj la molekuloj en la spaco. Oni nomas ĉi tiun nombron, nombron da kompleksionoj.

Ni klarigu ĉi tiun aserton per simpla ekzemplo. Se ni havas 20 lokojn distribuitajn kiel indikite en la Figuro 3, kaj ni provas



Figuro 3



distribui en ili 10 identajn globetojn, unu por ĉiu loko, la nombron da malsamaj manieroj laŭ kiuj oni povas disponi "n" el la 10 globetoj dekstre kaj la reston maldekstre, oni trovas en la formulo prenata el la probablec-kalkulado:

$$\Omega_n = \frac{10!}{n!(10-n)!} \quad [3]$$

Tiu ĉi formulo diras al ni, ke la nombro de malsamaj manieroj laŭ kiuj oni povas disponi 10 globetojn maldekstre de la duono Ω_0 , estas akirebla anstataŭante "n" per 0 (*). Tio estas, $\Omega_0 = 1$, aŭ ke ili povas distribuiĝi laŭ unu sola maniero: po unu globeto en ĉiu loko. Same, por la nombro da malsamaj manieroj laŭ kiuj povas distribuiĝi 9 globetoj maldekstre kaj 1 dekstre, ni havas:

$$\Omega_n = \frac{10!}{1!9!} = 10$$

$$\begin{array}{llll} \text{kaj simile:} & \Omega_9 = \Omega_1 = 10 & \Omega_8 = \Omega_2 = 45 & \\ & \Omega_7 = \Omega_3 = 120 & \Omega_6 = \Omega_4 = 210 & \Omega_5 = \Omega_5 = 252 \end{array}$$

kio permesas desegni la grafikaĵon de la Figuro 4; tio estas, ekzistas multe pli da manieroj lokigi 5 globetojn en ĉiu flanko. Sekve, se ni ĵetas laŭ hazardo 10 globetojn, ili havos pli da probablecoj distribuiĝi laŭ unu el la 252 manieroj respondantaj al la lokigo: 5 en ĉiu duono, ol fali laŭ la sola maniero ekzistanta por ke 10 globetoj lokiĝu maldekstre kaj neniu dekstre. Tio permesas al ni aserti, ke la unuforma distribuado (unuforma stato) estas pli probable ol ĉiuj aliaj. Ankaŭ ni povas diri, ke la distribuoj tute ne unuformaj aŭ ne-simetriaj, estas tre malprobablaj, sed ke la distribuoj (statoj) kies ne-simetrieco aŭ manko de unuformeco ne estas tre granda, havas probablecon preskaŭ maksimuman.

Je molekula skalo okazas simile: la molekuloj de gaso distribuiĝas unuforme, kaj se oni pligrandigas la volumenon je ilia dispo

(*) Ni memoru ke, pro difino, $n! = n(n-1)(n-2)\dots 1$, estante $0! = 1$.

no, ili difuziĝos, tendencos okupi la tutan haveblan spacon kaj distribuiĝi tiel, ke la nova distribuo (aŭ stato de la sistemo) respondos al pli granda probableco.

Por kompreni pli bone, ni revenu al la ekzemplo ilustrita per la Figura 2.

La malsamaj perfektaj gasoj 1 kaj 2, je la samaj premo kaj temperaturo, okupas la saman volume non "v" po molekulo. Ni povas konsideri, ke ni havas n_1 molekulojn de 1 en A, kaj n_2 molekulojn de 2 en B.

Tiam ni povas supozi, ke la volumeno A konsistas el n_1 skatoletoj de volumeno v, el kiuj ĉiu enhavas unu molekulon. Analoĝe, la volumeno B konsistas el n_2 similaj skatoletoj. Ni konsideru la pozicion de la molekuloj en determinita momento, sen ke interesus nin en tiu momento, ilia skuad-movado. Ni for-prenu la apartig-vandon el la ujo kaj ni permesu, ke ambaŭ gasoj miksiĝu. Laŭ kiom da malsamaj manieroj ni povos aranĝi n_1 molekulojn de 1 kaj n_2 molekulojn de 2, en $n_1 + n_2$ skatoletoj, po unu molekulo en ĉiu skatoleto?

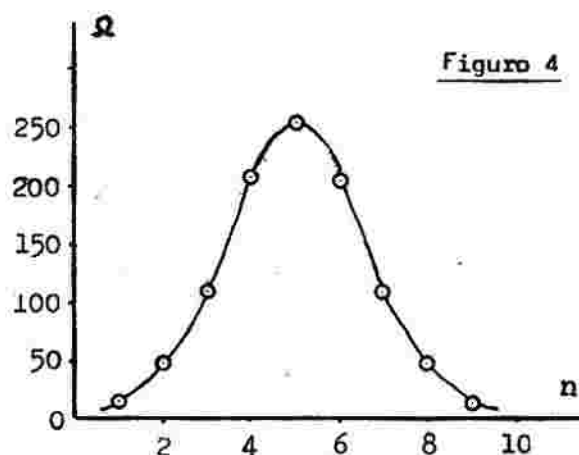
Ni supozu realigita unu el ĉi tiuj aranĝoj, kaj tuj ni ŝanĝu inter ili ĉiujn molekulojn. Tio donos al ni $(n_1 + n_2)!$ ŝanĝojn. Sed la ŝanĝoj inter ili de la molekuloj 1 ne povas distingiĝi ĉar la molekuloj 1 estas ĉiuj egalaj. Tiam, estas necese dividi la rezulton per $n_1!$. Sam-maniere, la ŝanĝoj inter ili de la molekuloj 2 estas ne-distingeblaj, kaj estas necese dividi la rezulton per $n_2!$.

La kvanto de malsamaj manieroj laŭ kiuj oni povas aranĝi la molekulojn en $n_1 + n_2$ skatoletoj estas tiam

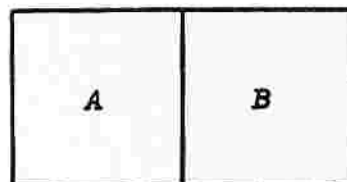
$$\Omega = \frac{(n_1 + n_2)!}{n_1! n_2!}$$

Ni diros, ke la stato de miksitaj gasoj povas reprezentiĝi per Ω kompleksioj, kio egal-valoras diri, ke ekzistas Ω malsamaj molekulaĵoj disponoj realigantaj la staton de miksitaj gasoj.

Ni faru la saman en la kazo, kiam la gasoj estas apartigitaj, 1 en A kaj 2 en B. Se ni ŝanĝas la n_1 molekulojn 1 en la n_1 skatoletoj A, ni faras n_1 ŝanĝojn kiuj ne povas distingiĝi inter ili. La kvanto de mikroskopaj statoj aŭ molekulaĵoj distribuoj farigas = 1. Estas necese multipliki ĉi tiun



Figuro 4



Figuro 5

numeron per la numero de malsamaj statoj de n_2 molekuloj 2 en la n_2 skatoletoj de B, kio donas ankaŭ: 1. Tio estas, dum la stato: "apartaj gasoj", realiĝas nur per unu molekula distribuo, la stato: "miksitaĵoj gasoj" realiĝas per

$$\frac{(n_1 + n_2)!}{n_1! n_2!}$$

Per aliaj vortoj, por pasi de la stato, por pasi de la stato: "apartaj gasoj", al la stato: "miksitaĵoj gasoj", la kvanto de kompleksionoj pasas de 1 al la ĵus indikita kvanto. Tiu ĉi esprimo fariĝas multe pli granda ol 1, kiam n_1 aŭ n_2 estas grandaj. Efektive,

$$\Omega = \frac{(n_1 + n_2)!}{n_1! n_2!} = \frac{n_1 + n_2}{n_1} \cdot \frac{n_1 + n_2 - 1}{n_1 - 1} \cdot \frac{n_1 + n_2 - 2}{n_1 - 2} \cdots \frac{n_1 + n_2 - (n_1 - 1)}{n_1 - (n_1 - 1)} \cdot \frac{n_2!}{n_2!}$$

tio estas, ni havas n_1 faktorojn, ĉiuj pli grandaj ol 1 kaj $\Omega \rightarrow \infty$ se $n_1 \rightarrow \infty$. La samo validas por n_2 . Krome oni vidas, ke ĉiam $\Omega > 1$. Ω estos granda numero, ĉar la n -j estos grandaj: 2 gramoj da hidrogeno enhavas $6,02 \times 10^{23}$ molekulojn. Tial ni diru, ke la miksitaj stato estas multe pli probabla ol la "aparta stato". Tuj kiam la gasoj miksiĝis kaj la molekuloj ŝanĝis siajn poziciojn inter si rezultos, ke la probableco observi ke en determinita momento ĉiuj molekuloj 1 lokiĝis en A kaj ĉiuj molekuloj 2 en B, estas $1/\Omega$, do tiel malgranda, ke ni povas aserti, ke ni neniam observos la fenomenon pri spontanea apartiĝo de 2 gasoj. (En tiu ĉi ekzemplo ni nur konsideris la distribuadon de la molekuloj en la spaco, kaj ni ne konsideris, kiel rigore oni devus ankaŭ fari, la distribuon de energio inter la diversaj partikuloj).

4. Entropio, ordo kaj malordo

Studinte la unuan principon pri konservado de la energio, ni enkondukis la funkcion de stato nomata "interna energio" de la sistemo. Nun, por doni kvantan esprimon al la tendenco de la sistemo realigi kelkajn transformiĝojn laŭ prefera maniero, ni enkondukos alian funkcion statan, nomatan "entropio" de la sistemo, kiun ni indikos "S". Tiun ĉi funkcion oni difinas tiel, ke la variado de entropio (gram-molekula) ΔS akompananta transformiĝon, estu proporcia al la variado Δ de la nepera logaritmo de la kompleksion-numero:

$$\Delta S = R \cdot \Delta \ln \Omega \cdot n$$

R estas la universala konstanto de la gasoj.

Ĉar ni vidis, ke la kompleksion-numero Ω mezuras precize la malord-gradon (oni memoru la ekzemplon pri la gas-miksaĵo) rezultas, ke

la entropio estas, pro difino, la mezuro de la mikroskopa molekula malordo en la sistemo.

La funkcion entropio malkovris CLAUSIUS, en 1850, kiel funkcion pure matematikan, sen fizika senco, profundiginte la ideon, ke la sistemoj devas havi ion permesantan dedukti, laŭ kiu senco ili evoluos. Entropio signifas "evoluanta". La fizika senco de ĉi tiu funkcio klarigis poste, ĉefe kiel sekvo de la esploroj de BOLTZMANN, FOWLER, GUGGENHEIM kaj aliaj, kiuj kreis novan sciencon: la statistikan termodinamikon.

5. Procezoj spontaneaj kaj ne-inverseblaj

Se oni ne konsideras la energion ricevitan de la sistemo sub kiu ajn formo, la transformiĝojn dum kiuj la entropia ŝanĝo estas pozitiva (tio estas, tiuj en kiuj la entropio de la sistemo pliiĝas) oni nomas ĝenerale transformiĝojn aŭ procezojn spontaneajn (naturajn), ĉar ili povas realiĝi sen ekstera influo. La ekspansio de gaso por okupi la tutan ujon donatan al ĝi, estas natura procezo en la senco, ke la gaso, per si mem, tendencas okupi pli da volumeno.

Tiuj ĉi procezoj estas ankaŭ ne-inverseblaj en la mezuro, ke ne ĉeestas influoj aŭ interefikoj eksteraj. La gaso ekspansiĝas ĝis la okupo de la tuta havebla volumeno, kaj ne kunpremiĝas per si mem.

Rigore, la variado dS de entropio okazanta en fermita sistemo inter la momentoj t kaj $t + dt$ estas donata de:

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dQ'}{T}$$

kaj sekve venas, unuflanke, el la varmo ricevita de la sistemo (kreŝko kiu povas esti pozitiva, negativa, aŭ nula okaze de transformiĝo adiabata), kaj aliflanke, el ne-inverseblaj transformiĝoj kiuj povas okazi en la sistemo; en ĉi tiu kazo, $dQ' > 0$. Se en la sistemo ne realiĝas ne-inverseblaj transformiĝoj, tio estas, se la sistemo estas homogena kaj estas en ekvilibro, $dQ' = 0$.

La plej racia metodo por studi kemian reakcion okazantan en fermita sistemo, konsistas el atribulado de la tuta ne-inversebleco de la sistemo al la kemia reakcio. Tio ĉi egalvaloras konsideri, ke la varma kaj mekanika ekvilibro de la sistemo estas antaŭe establita, sed ke la kemia ekvilibro ankoraŭ estas establigonta.

$$dQ' = A \cdot d\xi$$

kie A estas la kemia kombiniĝemo (tio estas, la kaŭzo de la transformiĝo), kaj ξ estas la progresemo de la reakcio aŭ transformiĝo.

Ekzemple, por la reakcio:



inter la nombroj de moloj en la komenco kaj en iu ajn alia momento:

$$\frac{n^1(N_2) - n(N_2)}{1} = \frac{n^1(H_2) - n(H_2)}{3} = \frac{n(NH_3) - n^1(NH_3)}{2} = \xi$$

tio estas, ξ estas la komuna valoro de ĉi tiuj egalaĵoj. Oni povas vidi, ke:

$$\begin{aligned} n(N_2) &= n^1(N_2) - \xi \\ n(H_2) &= n^1(H_2) - 3\xi \\ n(NH_3) &= n^1(NH_3) - 2\xi \end{aligned}$$

kaj ke la koeficiento de ξ estas la koeficiento stekiometria de la konsistiganto kun signo plus (+), se tio ĉi aperas en la dua numero kaj minus (-) se ĝi aperas en la unua.

Generale, por reakcio

$$0 = \sum \nu_y M_y$$

ν_y reprezentas la stekiometrian koeficienton de M_y en la reakcio, kaj se M_y troviĝas en la dua membro, oni konsideros ĝin pozitiva, kaj oni havos

$$n_y = n_y^0 + \nu_y \xi$$

por kiu ajn y . Tiam ξ , kiu estas kemia varieblo, difinas samtempe kun la fizikaj variebloj, la staton de la sistemo.

Por inversi ĉi tiujn spontaneajn procezojn, estas necese realiĝi laboron. Tiel, por kunpremi ekspansiitan gason, oni postulas kunpremi ĝin per ekstera ilo. Dum tiu ĉi kunpremado, oni kondukas la gason de stato pli probabla al alia malpli probabla, kiel oni diris en la sekcio 3. Sekve, la transformiĝo malkreskigas la entropian enhavon de la gaso, kaj ĝi ne estas spontanea. Sekve, ĝeneraligante, ni povas establi, ke la ne-inverseblaj transformiĝoj -- (spontaneaj aŭ naturaj) tendencas daŭre pliigi la entropion de unu ajn sistemo.

Tiu ĉi aserto konsistigas unu formon de la dua principo termodinamika, kiu estas fundamente grava por kompreni la kemiajn procezojn. Ĝi permesas al ni aserti, ke ĉi tiuj realiĝas spontane en la direkto karakterizata per pozitiva ŝanĝo de entropio, kaj ke tiu ĉi "entropia gajno" daŭras dum realiĝas la ne-inverseblaj transformiĝoj. Tiel ni povas antaŭvidi, ke la kemiaj reakcioj tendencas kreskigi la molukulan malordon, aŭ la mikroskopian, de la materio, se ili ne estas devigataj aŭ altrudataj procedi alimaniere.

6. Libera energio kaj spontaneaj kriterioj

Ni revenu al la ekzemploj donitaj en la sekcio 3 por ilustru la preferan sencon de ke likaj energiaj transformiĝoj rilate al aliaj. kiel la cilindro malsu

preniranta sur la klinita plano (Figuro 1). Ni povas aserti, ke la relativa mikroskopa distribuo de la molekuloj por konsistigi la solidajojn en ĉi tiuj ekzemploj, estas ĉiam la sama, ĉar ĉi tiuj ŝanĝas ne sian naturon. Sekve, ĉi tiuj transformiĝoj estas laŭ entropio (aŭ malordo), konstanta (ĉi fiksa).

Se ni atente pristudas ĉi tiujn transformiĝojn ni vidos, ke ili estas ankaŭ spontaneaj aŭ naturaj en la senco esprimita en la antaŭa sekcio. Tio estas, la cilindro tendencas ruliĝi, transformante sian potencialan energion, kaj se ni deziros suprenirigi ĝin, estos necese doni energion al ĝi. Oni deduktas, ke en ĉi tiuj okazoj, la transformiĝoj kun forigo de energio estas spontaneaj. Tiel ĉi la transformiĝoj energi-forigaj en la senco, ke ili tendencas je energio malriĉigi la sistemon. Fakte, rezultas facile kompreni, ke ĉe entropio kaj volumeno konstantaj, la kombiniĝemon donas la malkreskigo de la interna energio:

$$A = - \left(\frac{\delta U}{\delta \xi} \right)_{SV} = - \left(\frac{\delta H}{\delta \xi} \right)_{SP}$$

aŭ

$$\bar{A}_{SV} = -\Delta U \quad \text{por} \quad \Delta \xi = 1$$

$$\bar{A}_{SP} = -\Delta H \quad \text{por} \quad \Delta \xi = 1$$

De la rilato: $dU = T.ds - p.dv - A.d\xi$ rezultas facile vidi, ke je U kaj V konstantaj:

$$A = T \left(\frac{\delta s}{\delta \xi} \right)_{UV}$$

aŭ

$$\bar{A}_{UV} = T.\Delta S \quad \text{por} \quad \Delta \xi = 1$$

Resume, ĉe konstanta energio, la transformoj pliigantaj la entropion (mikroskopa malordo) tendencas fariĝi naturaj. Kontraŭe, je konstanta entropio, la transformoj malpliigantaj la energion (aŭ la entalpion) de la sistemo estas kiuj tendencas fariĝi naturaj.

En la realaj procezoj, kiel ekzemple en la kemiaj reakcioj, ambaŭ tendencoj (aparte ilustritaj per la simplaj ekzemploj montritaj) manifestiĝas samtempe. Tiel ni povas diri, ke ambaŭ tendencoj (ĉi la energio aŭ entalpio minimumaj kaj ĉi la maksimuma mikroskopa malordo) inter-rilatiĝas, kaj rezulte de la tiel starigita rilato, oni povas dedukti la evoluon de la sistemo.

Tial, malgraŭ ke granda nombro da energi-forigantaj reakcioj okazas spontanee, ne ĉiuj spontaneaj reakcioj estas energi-forigantaj, kaj ĉi tio, ĉar la varmo de la reakcio povas diri al ni nur, ĉu la reakcio kontribuas al la malkreskigo de la energio aŭ la entalpio de la sistemo, sen diri al ni, ĉu la reakcio kontribuas aŭ malhelpas la naturan tendencon de la sistemo al la mikroskopa malordo. Tiel estas, por determini ĉu kemia reakcio okazos spontanee, ne sufiĉas konsideri la varion ΔH de la entalpio, sed estas necese konsideri samtempe la varion ΔS de la entropio de la sistemo. Tiel oni povas aserti, ke la sistemo evoluos spontanee en la senco de ambaŭ ŝanĝoj, se ili ne kontraŭas sin, tio estas, se la stato pli probab-

la estas samtempe la stato de malpli granda entalpio, aŭ ĝi faros tion en la senco de la pli granda ŝanĝo, se ambaŭ ŝanĝoj sin kontraŭas (tio estas, se la stato pli probabla estas tiu de la pli granda entalpio).

La tendenco al ekokazo de transformiĝo, kiel ekzemple kemia reakcio, je premo konstanta kaj temperaturo donita, estos determinita de la diferenco $\Delta H - T \cdot \Delta S$ kiun ni nomos la "vario de libera energio, ΔG ", inter la fina stato kaj la komenca stato:

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

Se ni skribas: $G = H - T \cdot S$ (libera entalpio, aŭ libera energio de GIBBS) rezultos facila vidi, ke simile al la antaŭaj notoj,

$$A = - \left(\frac{\delta G}{\delta \xi} \right)_{PT} \quad \text{kaj} \quad \bar{A}_{PT} = -\Delta G \quad \text{por} \quad \Delta \xi = 1$$

La libera energio estas alia stat-funkcio, kaj por kiu ajn stato, oni povas difini ĝin kiel: $G = H - T \cdot S$. Por spontanea procezo, ni havas: $\Delta G_{PT} < 0$.

Tiel, se ni sukcesos koni la valoron de la ŝanĝo ΔG akompananta transformiĝon, ni povos scii antaŭtempe, ĉu ĝi okazos spontane e. Tio estas, per la sama aŭtoritateco per kiu ni asertas, ke la cilindro povas malsupreniri sur la klinita plano, aŭ ke la varmo povas pasi de varma korpo al alia malvarma, ni povas aserti, ke en kemia reakcio, la reakciantoj povos formi la produktojn, kondiĉe ke la respondanta ΔG de la transformo estu negativa.

Aliflanke, se $\Delta G > 0$, ni estos en kondiĉo supozi, ke la kemia reakcio estos tiel malmulte probabla kiel estas, ekzemple, la apartiĝo de la gasoj miksitaĵ, konsideritaj en la antaŭa ekzemplo.

Fine, se $\Delta G = 0$ ni povos diri, ke dum la reakcio, la tendencoj pliiĝi la malordon kaj malpliigi la entalpion kompensigas, kaj sekve la sistemo ne montras specialan emon ŝanĝi la staton, kaj troviĝas en stato speciala nomata "ekvilibra".

7. Libera energio kaj ekvilibra konstanto

La kondiĉo por ekvilibro kiun ni ĵus vidis, estas speciale interesa en la studo de la kemiaj reakcioj. Efektive, kelkaj reakcioj, kiel la bruliĝo de karbono:



okazas spontanee ĝis kiam la reakciantoj elĉerpiĝas. En ĉi tiuj reakcioj ofte estas facile dedukti, antaŭtempe, ke ĉi tio okazos, k la kondiĉo de ekvilibro nur konfirmos la rezultaton. Ekzemple, en la menciita reakcio, konata kiel varm-foriganta, la entalpia ŝanĝo favoras la transformiĝon en la senco de la produktoj, same kiel tion faras la tendenco al malordo. Kaŭze de ĉi tiu lasta, estas pli

probabla la stato en kiu ne ekzistas solidaĵo, kiu estas stato multe pli orda ol la gasa stato.

Kontraŭe, por aliaj reakcioj ne rezultas tiel facila fari la saman analizon. Speciale, kelkaj reakcioj nomataj "limigitaj", atingas ekvilibrantan staton kiam ĉeestas gravaj kvantoj da reakciantoj. La kondiĉo de ekvilibro, en tiu ĉi kazo, esprimos kvante la proporcion de reakciantoj kaj produktoj ekzistantaj en la ekvilibro.

En la reakcio pri sintezo de la amoniako



la kondiĉo de ekvilibro donos rilaton inter la koncentroj de nitroĝeno, hidrogeno kaj amoniako ekzistantaj en tiu ekvilibro.

Ni povas skribi kiun ajn kemian reakcion laŭ ĝenerala maniero:



Se ni nomas: $\bar{G}_M, \bar{G}_N, \dots, \bar{G}_Q, \bar{G}_R$ (tiuj ĉi grandoj estas, reale, la kemiaj potencialoj de la diversaj konsistaĵoj) al la liberaj energioj enhavataj en 1 gram-molekulo da M, N, ..., Q, R, puraj, en la stato okaziganta la reakcion ni havos, ke la ŝanĝo de libera energio respondanta al la kemia reakcio estos:

$$\Delta G = (q\bar{G}_Q + r\bar{G}_R + \dots) - (m\bar{G}_M + n\bar{G}_N + \dots)$$

esprimo en kiu la kvantoj G estas funkcioj de T, p kaj dependas de la kondiĉoj en kiuj la reakcio realiĝas.

Aliflanke, se ni nomas $\bar{G}_M^\circ, \bar{G}_N^\circ, \dots, \bar{G}_Q^\circ, \bar{G}_R^\circ$ al la liberaj energioj enhavataj en 1 gram-molekulo da M, N, Q, R, puraj, je temperaturo de 298°K kaj premo de 1 atmosfero, la norma energia ŝanĝo respondanta al la kemia reakcio estos:

$$\Delta G^\circ = (q\bar{G}_Q^\circ + r\bar{G}_R^\circ + \dots) - (m\bar{G}_M^\circ + n\bar{G}_N^\circ + \dots)$$

en kiu tiel la koeficientoj kiel la kvantoj G° estas konstantoj kundataj aŭ determineblaj.

Grava rilato, kiun ni ne derivos ĉi tie, establas ke:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R.T. \ln \frac{[Q]^q [R]^r}{[M]^m [N]^n}$$

kie la kvantoj en rektaj krampoj reprezentas la gram-molekulajn frakciojn de la diversaj substancoj. Determinante la kvocion inter ĉi tiuj grandoj, oni povas determini ΔG , kaj inverse, konante ΔG oni povas koni ĉi tiun kvocion inter la koncentroj de reakciantoj kaj produktoj en la konsiderata stato.

Por koni la ekvilibrantan staton, laŭ la supra paragrafo, sufiĉas

fari $\Delta G = 0$ per kio oni akiras la esprimon de la ekvilibra konstanto:

$$\Delta G^\circ = -R.T.\ln \frac{[Q]^q[R]^r}{[M]^m[N]^n}$$

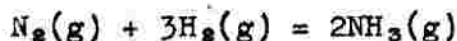
$$\Delta G^\circ = -2,303 R.T.\log K$$

kie K estas la ekvilibra konstanto je 1 atm. kaj 25°C:

$$K = \frac{[Q]^q[R]^r}{[M]^m[N]^n} = e^{-\Delta G^\circ/RT}$$

nomata ankau konstanto de GULDBERG kaj WAAGE. Per vortoj, ĉi tiu rilato esprimas, ke kiam reakcio atingis la ekvilibron, eblas reprezenti per konstanto K la kvocionton inter la produto de la gram-molekulaj frakcioj de la formitaj substancoj, kaj la produto de la gram-molekulaj frakcioj de la reakciantaj substancoj, ĉe kio ĉi tiu gram-molekula frakcio je potenco numere egala al la stekiometria koeficiento respondanta en la konsiderata reakcio. La reakcio estos tiom pli komleta, kiom pli granda estos la konstanto.

Ni vidu kelkajn ekzemplojn. Estu la reakcio pri sintezo de la amoniako, en homogena gasa fazo:



Por ke la ekvilibro establiĝu, la gram-molekulaj frakcioj devos kontentigi la kondiĉon:

$$\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = K$$

Se reakcio realiĝas en diluita solvaĵo oni povas konsideri, ke la gram-molekula frakcio de la solvanto estas tiu de pura korpo, kaj do ne partoprenas en la konstanto de GULDBERG kaj WAAGE.

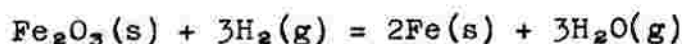
Ekzemple en la kazo de la reakcio de hidroklorida acido kaj alkoholo, en ĉeesto de akva surpluso aganta kiel solvanto, ni skribos



$$\frac{[C_2H_5Cl]}{[C_2H_5OH].[HCl]} = K$$

Aliflanke, se en reakcio partoprenas puraj solidaĵoj, la gram-molekula frakcio de ĉi tiuj (en la solida fazo) estas unuo; kaj ankaŭ oni ne inkludas ilin por la esprimado de la konstanto.

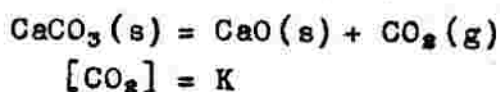
Ekzemple, la ekvilibro de la reakcio:



estas determinita, kiam kontentiĝas la rilato:

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^3} = K$$

kaj same por la reakcio:



8. Antaŭvido de la kemiaj reakcioj

Ni vidis, ke eblas kalkuli la ekvilibran konstanton, kondiĉe ke oni konu la ŝanĝon de libera energio ĝin akompanata. Por la kondiĉoj: $p = 1 \text{ atm.}$ k. $T = 298^\circ\text{K}$ estas facile kalkuli ĉi tion, ĉar ekzistas tabeloj donantaj la valorojn de libera energio ΔG_f° aŭ la valoroj de ΔH_f° aŭ de ΔS_f° de formiĝo de la diversaj kombinaĵoj. Kun ĉi tiuj donatoj, kaj same kiel ni faris kun la reakciaj varmoj, ni povas kalkuli la liberan energion je 25°C kaj 1 atm. respondantan al kiu ajn reakcio.

Ekzemple, por la sintezo de amoniako: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ la tabeloj donas al ni jenajn donatojn:

$$\Delta H_f^\circ = -11,0 \text{ k.kal/gr-mol.}$$

$$\Delta S_f^\circ = -23,7 \text{ k.kal/gr-mol.}^\circ\text{K}$$

$$\Delta G_f^\circ = -4,0 \text{ k.kal/gr-mol.}$$

Sekve, ΔG° de la reakcio estos donata per:

$$\Delta G^\circ = -8,0 \text{ k.kal}$$

$$-8,0 = -2,303 \text{ R.T.} \log \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2].[\text{H}_2]^3}$$

$$\text{R} = 0,002 \text{ k.kal/gr-mol.}^\circ\text{K}$$

$$\text{T} = 298,16^\circ\text{K}$$

$$\text{RT} = 0,596 \text{ k.kal/gr-mol.}$$

$$\log K = \frac{8,0}{2,303 \times 0,596} = 5,84$$

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2].[\text{H}_2]^3} = 9,2 \times 10^5$$

Oni vidas, ke je 25°C kaj 1 atm. la sintezo de amoniako estas rimarkinde favora. La sama kalkulo por la reakcio:



donus:

$$K = \frac{[N_2H_4]}{[N_2] \cdot [H_2]^2} = 1,7 \times 10^{-23}$$

kio montras ke, anticipe, ni povas aserti, ke ĉi tiu reakcio ne realiĝos. Sekve, ekde miksaĵo: hidrogeno + nitrogeno je 25°C kaj 1 atm. la formado de amoniako eblas, kaj la formado de hidrazino ne eblas. Ni povas alveni al ĉi tiu konkludo sen fari eksperimentojn, uzante nur la konatajn termodinamikajn donatojn.

Ĝenerale eblas antaŭvidi, ĉi tiel, ĉu reakcio povos realiĝi, kaj laŭ kiu proporcio. Tiel la kemiisto povas ŝpari senutilajn eksperimentojn, kaj aldonas valoran racian fundamenton al sia laboro.

Bibliografio

- (1) McWOOD, G.E.; VERHOEK, F.H.: *J.Chem.Educ.*, **38**, 335 (1961).
- (2) BENT, H.: *J.Chem.Educ.*, **39**, 491 (1962).
- (3) DEFAY, R.: "Cours de Chimie Physique". Presses Universitaires, Bruxelles, Belgique (1960).
- (4) HILLER, L.; HERBERT, R.: "Principles of Chemistry"; McGraw-Hill, New York, (1960).



KEMIAĴOJ