

Қ.А Ясауи атындағы қазақ-түрік халқаралық
университет

СӨЖ

Тақырыбы: Химиялық термодинамиканың негіздері. Негізгі түсініктері мен аңдары.
Термохимиялық есептеулер.

Тексерген: Берді Д

Орындаған: Балтабай А

Тобы: 113 ЖМ

Түркістан 2015

Жоспары:

Кіріспе:

Негізгі бөлім:

- Химиялық термодинамиканың негіздері.
- Негізгі түсініктері мен аңдары.
- Термохимиялық есептеулер.

Қорытынды:

Қолданылған әдебиетер:

Термодинамика энергияның бір түрден екінші түріне, жүйенің бір бөлігінен екіншісіне ауысып, әр түрлі физикалық және химиялық процестермен қосарлана жүретін энергетикалық әсерлерді (эффектілерді), олардың процестердің өтуіне тәуелділігін; қарастырылып отырған жағдайлардағы процестердің өздерінің өздігінен өтуін зерттейді. Термодинамика бірінші және екінші заңға негізделген. Өзінің дамуының бастапқы кезеңінде термодинамика тек жылу мен механикалық жұмыс арасындағы қатысты зерттейді. Мұның өзі бу машинасының жасалуымен байланысты болды. Ал энергияның басқа түрлері термодинамикада қарастырылмады. Кейін энергияның электрлік, сәулелік, химиялық түрлерін зерттеумен байланысты термодинамиканың қарастыратын мәселелерінің де шеңбері кеңейе түсті. Термодинамикалық зерттеу әдістерінің де іс жүзінде қолданылуы да дами бастады. Енді бу машинасы мен механикалық энергияның жылуға айналу процестері ғана емес электр машиналары, тоңазатқыш машиналары, компрессорлары, іштен жану двигательдері, реактивті двигательдер де термодинамика заңына бағынады. Гальваникалық элементтер, сондай-ақ электролиз процестері, әр түрлі химиялық реакциялар, атмосфералық құбылыстар, өсімдіктер мен жануарлардың организмінде жүретін кейбір процестер олардың энергетикалық теңбе-тендігінің қатынасымен ғана емес, берілген жағдайлардағы процестердің өздігінен өтуінің мүмкіндігінің, бағытының және шегінің қатынастарымен, сондай-ақ тепе-теңдік жағдайларды тағайындау, пайдалы жұмыстың барынша көп мөлшерін анықтау қатынасын зерттейді.

Термодинамиканың осындай қолданбалық бағыты біртіндеп оның жеке бір саласын, атап айтқанда химиялық термодинамиканы бөліп шығарды.

Сонымен қатар химиялық термодинамика заттардың әр түрлі термодинамикалық қасиеттердің, олардың химиялық құрамы мен құрылысына, сонда берілген заттың температура мен қысымға тәуелділігін осы қасиеттердің химиялық және физикалық процестер кезіндегі өзгерісін зерттейді. Термодинамиканы оқып-үйренбес бұрын онда пайдаланылатын ұғымдарды, терминдерді және шамаларды жете білудің маңызы зор.

Жүйе деп қоршаған ортадан ойша алынған өзара әсерлердегі денелерді немесе денелер тобын айтады. Гомогендік жүйе деп ішінде қасиеттері бойынша жүйенің бөліктерін бір-бірінен бөлінетін беттік бөлімдері жоқ жүйені айтады. Ішінде осындай беттік бөлімдері барын гетерогендік деп атайды.

Фаза термині барлық құрылымы бойынша және химиялық, және физикалық қасиеттері бойынша бірдей және жүйенің басқа бөліктерінен беттігі бойынша шамалы шектелген барлық гомогендік жүйе бөліктерінің жиынтығын түсіндіреді.

Оқшауланған жүйе зат алмасу және қоршаған ортамен зат және энергия ауысу мүмкіндігінен айрылған және тұрақты көлемі бар жүйе ретінде қарастырылады.

Мәні тек жүйенің күйіне тәуелді термодинамикалық функцияны *күй функциясы* деп атайды.

Олардың қандай да болсын процестегі өзгерісі жүйенің тек бастапқы және соңғы күйіне ғана тәуелді, ал ауысу жолына тәуелді болмайды.

Термодинамикалық жүйенің қандай да бір бастапқы күйден бір-қатар өзгерісті өткере отырып, сол бастапқы күйге осы не басқа жолмен айналып келу процесін түйық немесе циклдық процесс дейді.

Түйық процесте кез келген күй функциясының өзгерісі нөлге тең.

Алайда термодинамикалық шамалардың бәрі күй функциясы бола бермейді. Жүйенің шығаратын немесе сіңіретін жылу мөлшері және жүйенің атқаратын жұмыс A мөлшері тек жүйенің бастапқы және соңғы күйіне ғана тәуелді болмай бір күйден екіншісіне өту қалай жүрді соған тәуелді. Мұны білу үшін шексіз аз жылу oQ және жұмыс oA мөлшерлері алынады. Тұрақты температурадағы жүретін *изотермалық*, тұрақты қысымда өтетін - *изобаралық*, ал тұрақты көлемде өтетін -*изохоралық* процестер бар. Жұмыспен байланысты бола тұрып жүйе жылуды қабылдамаса не бермесе адиабаттық процесс деп аталады.

Термодинамикалық процесс *кайтымды* және *кайтымсыз* болады. Термодинамикадағы негізгі шаманың бірі - жүйенің ішкі *энергиясы*. Бұл шама күй процестері болып есептеледі. Бұл шама жүйенің жалпы энергия қорын сипаттайды. Бұған молекулалардың ілгерілемелі және айналмалы қозғалысының энергиясы, молекулалар құрайтын атомдар мен атомдар тобының ішкі молекулалық тербелісі қозғалысының энергиясы, атомдардағы электрондардың айналу энергиясы, атомдар ядросындағы энергия және энергияның басқа түрлері жатады.

Бірдей жағдайларда берілген зат үшін ішкі энергия мөлшері зат мөлшеріне тура пропорционал.

$$dU = \delta Q - \delta A$$

Кең қолданылатын термодинамикалық функция энтальпия деп аталады. Ол мына қатынаспен анықталады.

$$H = U + pV \quad (2)$$

Жылу сыйымдылық. Жүйенің жүргізген жұмысынан екі бөлікті алайық: бірі, жүйенің көлем өзгеруімен байланысты (кеңею жұмысы), және пайдалы жұмыс деп аталатын түрі. Жылу сыйымдылығы пайдалы жұмыс атқарылмайтын жағдайындағы жүйенің температурасын бір градусқа көтеру үшін керекті жылу мөлшеріне тең. Егер жүйенің температурасын $\Delta T = T_2 - T_1$ өзгерісті жылу мөлшері Q белгілі болса, онда жылу сыйымдылығы C тең:

$$C_x = \frac{\delta Q}{dT}$$

Бір грамм заттың жылу сыйымдылығын меншікті, бір мольдікін мольдік, ал бір грамм-атомдыкін - атомдық жылу сыйымдылығы деп атайды. Мольдік және меншікті жылу сыйымдылықтарының байланысын

$$C_{\text{моль}} = C_{\text{мен}} M, \quad (4)$$

мұндағы M - молекулалық салмақ

Жылу сыйымдылығы құбылыстың сипатымен анықталады. Анықтамалық кестелерде берілетін жылу сыйымдылықтарының мәні жүйені белгілі ретпен жылыту түріне жатады. Олардың арасындағы маңыздысы - изобарлық (C_p) және изохоралық (C_v) құбылыстардағы жылу сыйымдылығы. Бұған орай жоғарыдағы 3 теңдеуге біріншіні қойып, алады.

$$C_x = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU + \delta A}{dT}$$

Тек кеңею жұмысын алғандықтан,

$$C = \frac{du + pdv}{dT}$$

Бұдан, тұрақты көлем кезіндегі

$$C_v = \frac{du}{dT}$$

Ал тұрақты қысым кезіндегі энтальпия интегралы

$$dH = du + pdv \quad \text{болғандықтан,}$$

$$C_p = \frac{dH}{dT}$$

Демек

$$C_v = \frac{du}{dT} \quad \text{және} \quad C_p = \frac{dH}{dT} \quad (5)$$

$$C_p = \frac{d(H + pv)}{dT} = \frac{du}{dT} + \frac{d(RT)}{dT}, \text{ бұдан } C_p = C_v + R \quad (5a)$$

1-есеп. Температурасы 20°C және қысымы 0,10 МПа ауаны компрессор көмегімен 2,50 МПа дейін сығымдады (қысты). Бұл жұмысты жүргізу кезіндегі энергия шығыны мен бөлінген жылуды: а) изотермалық; а) адиабатты; б) политроптық көрсеткіші 1,30 болатын политроптық құбылыстар үшін анықтандар.

Шешуі. Алдымен жұмыс пен жылуды анықтаудан бастаймыз. Ол үшін оқулықтағы формулалар мен анықтамадағы (5) мәліметтерді пайдаланамыз.
а) изотермалық процесс үшін

$$A = RT \ln \frac{P_1}{P_2} = 8,314 \cdot 293 \ln \left[0,1 \cdot 10^6 / (2,5 \cdot 10^6) \right] = -7,87 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль};$$

$$Q = A = -7,87 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль};$$

ә) адиабаталық процесс үшін

$$A = \frac{1}{\gamma - 1} (P_1 v_1 - P_2 v_2) \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_2)$$

Ауаны екі атомды и идеал газ ретінде $\gamma = 1,40$ деп қабылдап, ауа температурасын анықтамалықтан (5) алады.

$$T_2 = T_1 (P_1 / P_2)^{(1-\gamma)/\gamma} = 293 \left[0,1 \cdot 10^6 / (2,5 \cdot 10^6) \right]^{1-1,40/1} = 735 \text{ К.}$$

Мұны жоғарыдағы тендеуге қояды:

$$A = \frac{8,314}{1,40 - 1} (293 - 735) = -9,19 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль; } Q = 0$$

б) политроптық көрсеткіші $\kappa = 1,30$

$$A = \frac{1}{\kappa - 1} (P_1 V_1 - P_2 V_2) = \frac{R}{\kappa - 1} (T_1 - T_2)$$

Сығымдау соңындағы T_2 мәнін политроптық теңдеу арқылы табады:

$$T_2 = T_1 (P_1 / P_2)^{(1-\kappa)/\kappa} = 293 \left[0,1 \cdot 10^6 / (2,5 \cdot 10^6) \right]^{(1-1,3)/1,3} = 616 \text{ К}$$

Бұларды тиісті тендеуге қойып, мынаны аламыз:

$$A = \frac{8,314}{1,30 - 1} (293 - 616) = -8,95 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль.}$$

Политроптықтағы жылуды есептейді:

$$Q = [(\kappa - \gamma)(\kappa - 1)] C_{v,m} (T_2 - T_1)$$

Мұндағы

$$C_{v,m} = R / (\gamma - 1)$$

ауыстырып,

$$Q = (k - 1)R(T_2 - T_1) / [(k - 1)(\gamma - 1)].$$

$$Q = (1,30 - 1)8,314(616 - 293) / [(1,30 - 1)(1,40 - 1)] = -2,24 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль.}$$

Термохимия (жылу химиясы) химиялық реакциялардың жылу процесін эффектісін зерттейді. Бұған жылу эффектісін тәжірибе кезінде анықтау, оларды салыстыра отырып реттеу, сондай-ақ қолданбалылық тұрғыда анықтау, сондай-ақ реакциялар үшін жылу эффектісін анықтау мүмкін болмаған жағдайда заңдылықты қалыптастыру жатады. Демек, оның теориялық қолданбалылық маңызы бар. Реакция жылуына сүйеніп, химиялық байланыс энергиясы, оның нақтылығы туралы деректер алуға болады.

Химиялық реакцияның немесе кез келген процестің жүйеде жұмыс істелінбейтін және әуелгі мен соңғы заттың температурасы бірдей кезіндегі бөлінетін не сіңірілетін жылу мөлшерін жылу эффектісі деп атайды. Егер пайдалы жұмыс туындаса, онда жылу эффектісі жылу мөлшерінен осы жұмыс шамасына өзгеше болады. Ал егер жүйе энергияны сіңірсе, ондайды жылу эффектісін оң деп есептейді.

Газ көлемін кеңейткенде атқарылатын жұмыс мынаған тең:

$$\delta Q = du + pdv \quad (6)$$

Бұл теңдеуден қысым тұрақты кездегі көлемнің болмашы өзгерісі шексіз кеңею жұмысын, көлем мен қысым тұрақты болғанда оларға сәйкес шексіз аз. жылу сыйымдылығық табуға болады:

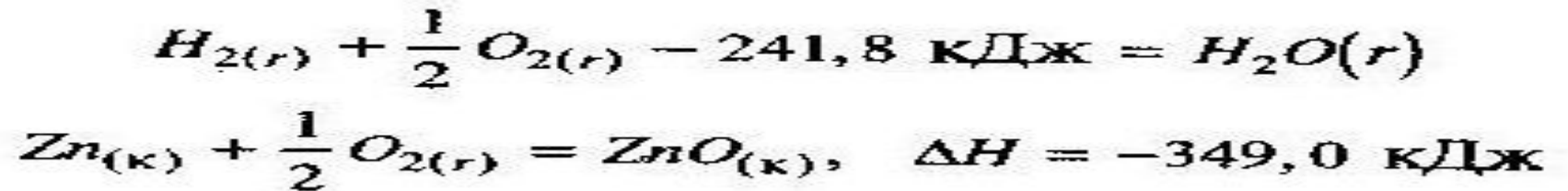
$$\begin{aligned} \delta Q_v &= du; & Q_v &= \Delta u; \\ \delta Q_p &= dH; & Q_p &= \Delta H. \end{aligned} \quad (7)$$

Ендеше тұрақты көлем жағдайында өтетін процестің жылу эффектісі ішкі энергияның өсімшесіне теңеліп, тұрақты қысым кезіндегі энтальпия өсімшесіне тең болады. Әрине, бұған орай, термохимиялық жүйдегі жылу эффектісін ішкі энергия мен энтальпияның кемуі арқылы таңбалап, өрнектейді.

Қатты декглердің тұрақты қысым кезіндегі, көлемінің шамалы өзгеретіні белгілі. Бұл кезде қысым да, көлем тұрақтанып, энтальпия мен ішкі энергия өзара шамалас қалады, яғни $\Delta H = \Delta U$.

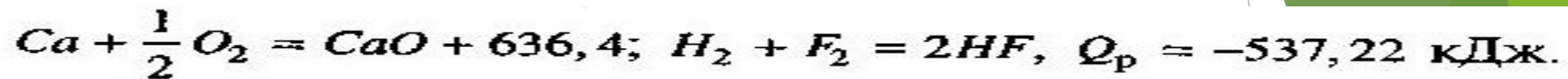
Көптеген жағдайда химиялық реакцияның теңдеуін жылу эффектісімен қоса жазады. Ондағы бөлінетін не сіңірілетін жылу мөлшерін реакция теңдеуінің сол жағынан, не теңдеуден кейін бөлек жазады. Мұндай химиялық реакцияның жылу эффектісі қоса жазылған түрін термохимиялық теңдеу деп атайды және оның жүру реті мен бағыты, жылдамдығы әрекеттесетін заттардың агрегаттық күйіне тәуелді болады.

Мысалы:

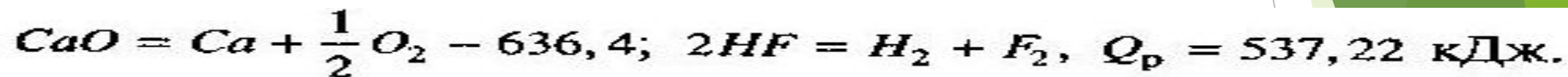


Термохимиясындағы жылу эффектісін біріктіретін шынның екеуіде - жалпы энергия сақталу заңының дербес түрлері. Термохимияның бірінші заңы Лавуазье-Лаплас заңына бағынады. Жай заттар қосылып, күрделі зат түзгенде бөлінетін (не сіңірілетін) жылу мөлшері сол күрделі зат қайтадан жай заттарға ыдырағанда сіңірілетін (не бөлінетін) жылуға тең.

Мысалы:



Немесе



Термохимиясының екінші заңы - Гесс заңына бағынады. Химиялық реакция тікелей жүрсін немесе бірнеше сатыда өтсін, бәрібір оған сай жылудың мөлшері тұрақты болады. Басқаша айтқанда, химиялық реакцияның жылу эффектісі оның жүру жолына, сатылы кезеңдеріне тәуелді емес, тек әрекеттесуші заттар мен өнімдердің күйіне тәуелді.

1. Кез келген қосылыс ыдырағанда жылу осы қосылыстың түзілген кездегі теріс таңбалы жылу эффектісіне тең. химиялық қосылыстың түзілу жылуы деп, жай заттан осы қосылыстың бір мөлі түзілетін реакциядағы жылу эффектісін айтады.
2. Реакцияның жылу эффектісі реакция нәтижесінде түзілген өнімдердің түзілу жылуының қосындысынан, осы реакцияға түсетін реагенттердің түзілу жылуының қосындысын шегергенге тең.
3. Реакцияның жылу әсері реакция нәтижесінде түзілген өнімдердің жану жылуының қосындысынан, осы реакцияға түсетін реагенттердің жану жылуының қосындысын шегергенге тең.

Қосылыстың жану жылуы деп, осы қосылыстың бір моль толық жанатын реакцияның жылу әсерін айтады. Еру жылуы - 1 моль затты еріткіштің, өте көп мөлшерінде еріткенде бөлінетін немесе сіңірілетін жылу мөлшері. Ерудің интеграл жылуы - еріткіштің белгілі мөлшерінде 1 моль затты еріткенде бөлінетін немесе сіңірілетін жылу мөлшері.

Тұздар суда ерігенде екі құбылыс қатар жүреді: заттың қиыршықтық -(кристалдық) торының бұзылуы және молекулалардың иондарға диссоциациялану, бұл эндотермиялық құбылыс, яғни онда жылу сіңіріледі, түзілген иондар еріткіш молекулаларымен әрекеттеседі, мұны сольваттану дейді, ол экзотермиялық құбылыс, демек онда жылу бөлінеді.

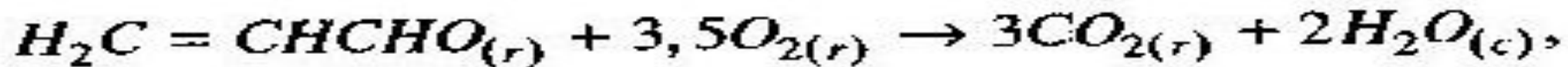
Бейтараптау (нейтралдау) жылуы - қышқылды негізбен әрекеттестіріп, 1 моль су түзілгенде бөлінетін жылу мөлшері. Ол негізінен сутек пен гидроксил иондарының арасындағы болғандықтан, бөлінетін жылу мөлшері тұрақты - 57,1 кДж/моль.

Әдетте, жылу эффектісі қалыпты (стандартты) жағдайда жүргізіп, өлшейді және анықтамадағы кестедегі деректер, осындай жағдайда беріліп, энтальпия түрінде өлшеніп, таңбаның жоғарғы жағына кішкене дөңгелекше (нөлдік) белгі қойылады.

Ал басқа температурадағыны анықтау үшін, жылу эффектісінің температуралық коэффициенті мен Кирхгоф заңына, одан туындайтын тендеулерге сүйенеді. Сонымен жылу эффектісінің температуралық көбейткіші деп, температураның бір фадусқа өзгеруіне сәйкес пайда болатын жылу эффектісінің өсімшесін айтады. Ол Кирхгоф заңы бойынша: жылу эффектісінің температуралық көбейткіші, берілген реакцияның жүруіне орай, жүйенің жылу сыйымдылықтары қосындысының өзгеруіне тең. Мысалы:

1-есеп. Газ күйіндегі акролеиннің жанған кезде бөлінетін меншікті жылуын есептендер.

Шешуі. Бір моль акролеиннің оттектегі толық жанғандағы (тотығу) реакциясының теңдеуін жазады:



яғни акролеиннің 1 молін жаққанда, оған $n = 3,5$ моль оттегі керек, нәтижесінде $m = 2$ моль су түзіледі. Сондай-ақ акролеиндегі бір қос байланыс ($x = 87,9$ кДж/моль) және бір альдегидті топ ($d = 75,8$ кДж/моль) та термиялық сипат алады:

$$x = 87,9 + 75,3 = 163,2 \text{ кДж/моль}$$

Коновалов өрнегі:

$$\Delta H_{298}^0 = -(408,4n + 44,4m + \sum x) \text{ кДж/моль,}$$

мұндағы n - оттегінің молі, m - сұйық күйдеп судың молі, x - атом арасындағы термиялық сипаттама, оны және басқа сандарды анықтамадан (5) алады, сонда акролеинді жаққандағы жылу:

$$\Delta H_{298}^0 = -(408,4 \cdot 3,5 + 44,4 \cdot 2 + 163,2) = -168,4 \text{ кДж/моль}$$

Алынған нәтижесі акролеиннің мольдік салмағына бөліп, ссеп сұрағына жауап алады:

$$Q = \Delta H_{298}^0 / M = -1651,4 / 0,056 = -30,0 \text{ Дж/кг.}$$

Қорытынды:

Химиялық термодинамика — физикалық химияның химиядағы термодинамикалық құбылыстарды (химиялық реакция, фазалық ауысулар (еру, булану, кристалдану, т.б.), сонымен қатар заттардың термодинамикалық қасиеттерінің олардың құрамы мен агрегаттық күйіне тәуелділігін қарастыратын саласы. Химиялық термодинамикатермохимия, химиялық тепе-теңдік және ерітінділер (олардың ішінде электролиттер) туралы ілімдермен және электродты потенциалдар, беттік құбылыстар термодинамикаларымен тығыз байланысты. Химиялық термодинамика термодинамиканың жалпы заңдары (нөлінші, бірінші, екінші, үшінші) мен ережелерін пайдаланады.

Пайдаланылған әдебиеттер.

- ▶ 1)Ә.К.Патсаев,С.А.Шитыбаев, Қ.Н.Дәуренбеков,
«Бейорганакалық және физколлоидтық химия» Шымкент 2004ж.
- ▶ 2)Ә.К.Патсаев,С.А.Шитыбаев, «Бейорганакалық және
физколлоидтық химияның тәжірибелік зертханалық сабақтарына
қолданба» Шымкент 2004ж.
- ▶ Ферменттердің әсер ету механизмдері.