

Термодинамиканың бірінші заңы

- *Термодинамиканың I –заңы – энергия сақталу заңы.*

1 –күйден 2-күйге көшу процесінде система өзін қоршаған ортамен жылу энергиясымен (q) және механикалық энергиямен (A) алмасады.

Термодинамиканың I –заңына сәйкес жылу және жұмыс түрінде бөлінетін немесе сіңірілетін энергия ($q+A$) кез-келген процесс үшін тұрақты. Энергия жоғалып та кетпейді, жоқтан пайда да болмайды, сондықтан ($q+A$) системаның толық энергиясының өзгерісіне тең. Ол толық энергияны ішкі энергия деп атайды.

$$\Delta U = q + A \quad (40)$$

Системаның ішкі энергиясының өсуі системаға берілген жылу мен системаға қарсы істелген қоршаған ортаның жұмысының қосындысына тең.

Термодинамиканың бірінші заңы

- Δ символы макроскопиялық өзгерісті белгілеу үшін, ал d шексіз аз өзгерістерді белгілеу үшін қолданылады. Олай болса I – заңды мына түрде де жазуға болады:

$$dU = \delta q + \delta A \quad (41)$$

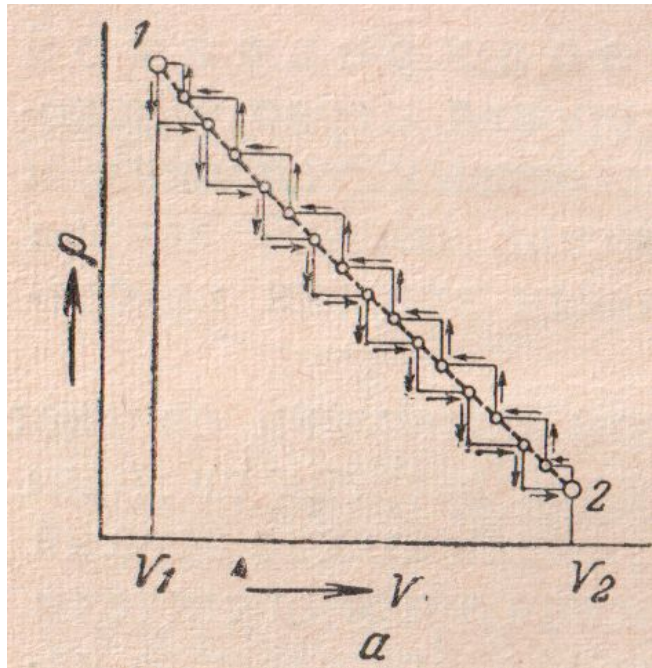
$$\Delta U = \int_1^2 dU = \int_1^2 \delta A + \int_1^2 \delta q \quad (42)$$

dU – (толық дифференциал), себебі U күй функциясы $\Delta U = U_2 - U_1$, ал q мен A жолға тәуелді, сондықтан олардың шексіз аз өзгерісі үшін δ символ қолданылады.

Тепе - теңдік процестер. Максималдық жұмыс.

- Системаның бір күйден екінші күйге өткенде атқаратын жұмысы процесс жүруі кезінде системаның сыртқы параметрлерінің шамасы мен өзгеру сипатына тәуелді болады.

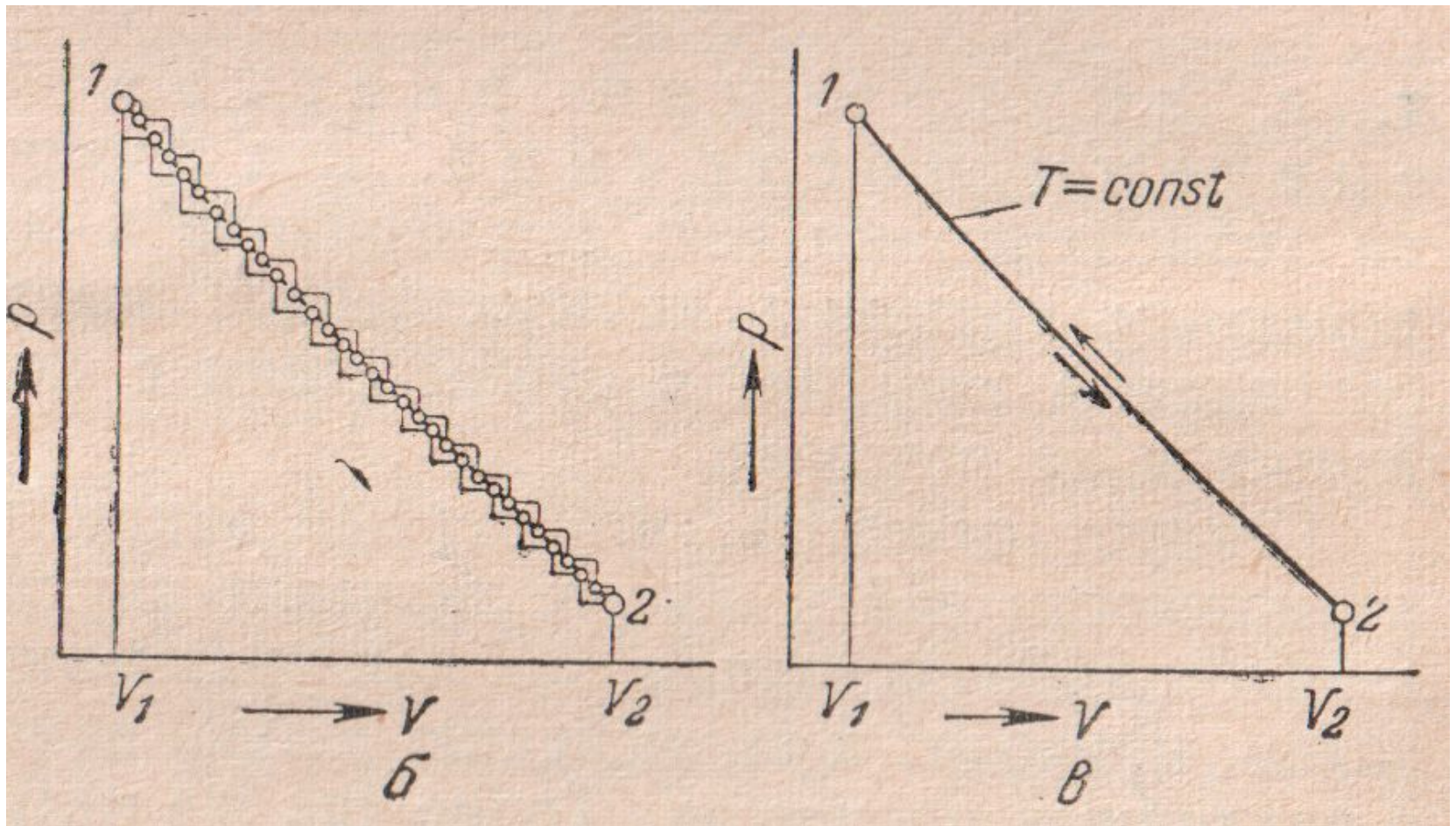
Сыртқы қысым белгілі бір шамаға өзгергендегі системаның ұлғаю процесін схемалық түрде қарастырайық.



24 – сурет. Тепе -теңдіктегі емес (а, б) және тепе-теңдік (в) процестердің схемалық бейнеленуі

Процесс жүруі төменгі қисықтармен бейнеленген: сыртқы қысымның әр ырғып азаюына көлемнің ырғып өзгеруі сәйкес келеді. Мұндай көлем өзгерісі система тепе-теңдік күйге (дөңгелек нүктелер) жеткенше созылады. Бұл тепе-теңдік күйде күйде система қысымның келесі ырғып азаюына дейін қалады. Процестің жұмысы процесс қисығының астындағы ауданға тең болады.

Тепе - теңдік процестер. Максималдық жұмыс.



Тепе - теңдік процестер. Максималдық жұмыс.

- *24-суретте(в) көрсетілген процесс тура және кері бағыттарда тепетеңдік күйлеріне шексіз жақын бірдей күйлерде өтеді. Бұл тепе-теңдік процесс деп аталады. Тепе-теңдік процестің жұмысы тепе-теңдік емес процестермен (24-сурет, а,б) салытырғанда максималдық мәнге ие және ол максималдық жұмыс деп аталады.*
- Тепе-теңдік процестің мысалына үйкеліссіз жүретін механикалық процестерді келтіруге болады. Егер тепе-теңдік процесс тура, сосын кері бағытта жүргенде, система ғана емес, сонымен қатар қоршаған орта бастапқы күйіне өзгеріссіз қайтып келетін болса және процесс нәтижесінде процеске қатысатын барлық денелерде *ешқандай өзгеріс қалмайтын болса, онда мұндай процесс қайтымды деп аталады.*

Термодинамиканың 1-заңының қарапайым процестерге қолданылуы.

- 1) Изобарлық процес қысымның тұрақтылығымен сипатталады. Тұрақты қысымға қарсы ұлғаю жұмысы $\delta A = P dv$ интегралдағаннан кейін

$$A = -P \int_{V_1}^{V_2} dV = -P(V_2 - V_1) \quad (43)$$

- $A = -p(V_2 - V_1)$, осыдан $A = PV_2 - PV_1$ аламыз және $(PV = RT)$ теңдеуді пайдалансақ, изобарлық процесінің жұмысының басқа өрнегін аламыз:

$$A = R(T_2 - T_1) \quad (44)$$

- Термодинамиканың 1-заңынан $\Delta U = q + A$ жылудың мына өрнегін алуға болады: $q_p = \Delta U - A = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1)$

- $H = U + PV$ екенін еске алып жазсақ,

$$q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

$$q_p = \Delta H \quad \delta q_p = dH \quad (45)$$

- q_p – система өзгерісінің (процестің) тұрақты қысымдағы жылу энергиясы. Ол процесс кезіндегі энтальпияның өзгерісіне (ΔH) тең және энтальпия күй функциясы болғандықтан бастапқы және соңғы күйге ғана тәуелді.

Термодинамиканың 1-заңының қарапайым процестерге қолданылуы.

- 2) *Изохорлық процестер көлем тұрақтылығымен сипатталады.*
- Егер процесс кезінде системаның көлемі өзгермесе, жұмыс атқарылмайды:
- $dV = 0$ болса, $\delta A = -pdV = 0$, осыдан термодинамиканың 1-заңынан
- $$\delta q = dU$$
-
- Интегралдағаннан кейін
$$\Delta U = q_v; \quad \delta q_v = dU \quad (46)$$

q_v –көлем тұрақты болғанды процестің жылу энергиясы. Ол ішкі энергияның өзгеруіне тең, олай болса қарастырылып отырған системаның ішкі энергиясының азаюы жылуға кетеді, немесе керісінше, жұтылған жылу ішкі энергияны өсіруге жұмсалады.

Термодинамиканың 1-заңының қарапайым процестерге қолданылуы.

- *Изотермиялық процесс температураның тұрақтылығымен сипатталады.*

$$A = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{шкі}} dV \quad (47)$$

- Егер газ идеал десек $P = RT/V$. Интеграл астына P -ның мәнін қойып, тұрақты температурада алатынымыз:

$$A = -RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (48)$$

- Идеал газдардың заңы бойынша тұрақты температура үшін (48) мына теңдеуге эквивалентті болады:

$$A = -RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (49)$$

- Температура тұрақты болғандықтан $\Delta U = 0$, $q + A = 0$ немесе

$$q = -A_m \quad (50).$$

(A_m – максималдық жұмыс)

Термодинамиканың 1-заңының қарапайым процестерге қолданылуы.

- изотермиялық процесте системаның үстінен атқарылған жұмыс толығымен жылуға айналады, немесе керісінше, системаға берілген жылу толығымен ұлғаю жұмысына жұмсалады.
- 4) *Адиабаттық процесс*

Адиабаттық процесс қоршаған ортамен жылу алмаспайтындықтан $q=0$, термодинамиканың 1-заңынан $\delta A = -dU$, осыдан

$$A = -\Delta U \quad (51)$$

яғни жұмыс ішкі энергияның азаюымен жүреді .

$$dU = C_v dT \quad (52)$$

болғандықтан,

$$\delta A = C_v dT \quad (53)$$

Интегралдағаннан кейін:

$$A = C_v (T_1 - T_2) \quad (54)$$

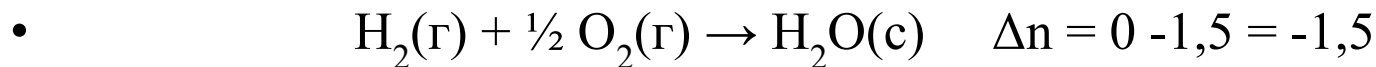
(54)- теңдеуге сәйкес адиабаттық процестің жұмысы газдың температурасының өзгерісіне және оның тұрақты көлемдегі жылусиымдылығына C_v пропорционал.

Тұрақты көлемде және тұрақты қысымда жүретін реакциялардың жылу эффектілерінің арасындағы байланыс

- $H = U + PV$ екені белгілі; Өзгерісі үшін $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ және идеал газдың күй теңдеуінен $P\Delta V = \Delta nRT$ болғандықтан,

- $$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT,$$
- $$q_v = \Delta U + \Delta nRT$$
- немесе
$$q_p = q_v + \Delta nRT \quad (55)$$

- (55)- теңдеу тұрақты қысымдағы реакция жылуы мен тұрақты көлемдегі реакция жылуының арасындағы байланысты анықтайды.
- Δn – түзілген газ өнімдерінің моль санымен бастапқы газ күйіндегі реагенттердің моль сандарының айырымы. R – универсалдық газ тұрақтысы. T - өнімдер мен реагенттердің температурасы.
- Мысалы мына реакция үшін:



Гесс заңы

- Химиялық реакцияның жылу эффектілерін қарастыратын термодинамиканың тарауын *термохимия* деп атайды.
- Ең алғаш термохимияның екі заңы белгілі болды. Біріншісі - Лавуазье және Лаплас заңы (1780): *химиялық қосылыстың ыдырау жылуы осы қосылыстың түзілу жылуына абсолюттік шамасы бойынша дәл тең, ал таңбасы жағынан қарама-қарсы болады.*
- Гесс заңын (1840) термодинамиканың 1-заңының химиялық түрі деп айтуға болады:
- *Егер реакцияны бірнеше жолмен жүргізуге болатын болса, онда энтальпияның жалпы өзгерісі (тұрақты қысымдағы реакцияның жылу эффектісі) реакцияның жолына тәуелді емес.*
- Гесс заңы $P = \text{const}$ және $V = \text{const}$ жағдайындағы процестер үшін дәл орындалады:

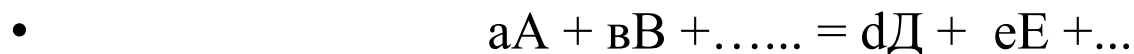
- $$q_v = \Delta U; \quad q_p = \Delta H.$$

Гесс заңы

- $C(к) + O_2(г) = CO_2(г)$ ΔH_1
- Екінші жол бойынша CO_2 екі сатыда алынады; оларды қосып және бірдей мүшелерін қысқартып қажет реакцияны алуға болады:
-
-
- а) $C(к) + 1/2O_2(г) = CO(г)$ ΔH_2
- ә) $CO(г) + 1/2O_2(г) = CO_2(г)$ ΔH_3
- Суммарлық реакция: $C(к) + O_2(г) = CO_2(г)$ ΔH_1
- Мұнда ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_3 - сатыларға сәйкес жылу эффектілері.
- Гесс заңы бойынша:
-
- $$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$
-
- Гесс заңы орындалу үшін екі жолда да бастапқы заттар (C , O_2) мен соңғы зат (CO_2) бірдей күйде болуы шарт. Бірдей күй деген – химиялық құрамы, агрегаттық күйлері мен кристалдық модификациясы, реакция жүру жағдайлары бірдей болуын білдіреді.

Гесс заңының салдарлары

- *3-салдар:* Реакцияның жылу эффектісі реакция өнімдерінің түзілу жылулары мен бастапқы реагенттердің түзілу жылуларының айырмасына тең.



- $$\Delta H = (d \Delta H_{\text{түз.}} \cdot D + e \Delta H_{\text{түз.}} \cdot E + \dots) - (a \Delta H_{\text{түз.}} \cdot A + b \Delta H_{\text{түз.}} \cdot B + \dots)$$

- немесе
$$\Delta H_{298}^0 = \sum_i \nu_i \Delta H_{\text{түз. өнім}}^0 - \sum_j \nu_j \Delta H_{\text{түз. Баст}}^0 \quad (56)$$

- мұндағы ν_i және ν_j - реакция теңдеуіндегі стехиометриялық коэффициенттер.
- Жай заттардың түзілу жылуы нөлге тең деп қабылданады.
- (Түзілу жылуы деген не? Еске түсіріңіз).

Гесс заңының салдарлары

- *4-салдар:* (Жану жылуын еске түсіріңіз). Егер реакцияға қатысушы заттардың жану жылулары белгілі болса, онда реакцияның жылу эффектісін есептеуге болады.
- Гесс заңынан шығатын тұжырым бойынша реакцияның жылу эффектісі бастапқы заттар мен реакция өнімдерінің жану жылуларының айырымына тең:
- $$\Delta H_{298}^0 = \sum_i \nu_i \Delta H_{\text{жану, баст.}}^0 - \sum_j \nu_j \Delta H_{\text{жану, өнім}}^0$$
- Жану жылуларын да заттың 1 моль үшін табады (арнаулы калориметрде) және анықтама кестесінде мәндері келтірілген.

Мысалдар

- **1-мысал:** 298 К температурада қысым тұрақты жағдайда төмендегі реакцияның жылу эффектісін есептеңіз:
- $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к}) + 3\text{CO}(\text{г}) = 2\text{Fe}(\text{к}) + 3\text{CO}_2(\text{г})$
- Шешуі: анықтама кестесінен реакцияға қатысушы заттардың түзілу жылуларын табамыз және (56)- теңдеуді қолданамыз:
- $\Delta H_{298}^0 = (3 \Delta H_{\text{түз. CO}_2}^0 - 3 \Delta H_{\text{түз. CO}}^0 - \Delta H_{\text{түз. Fe}_2\text{O}_3}^0) = 3(-393,5) - 3(-110,5) - (821,3) = 27,6 \text{ кДж / моль.}$
- Жай зат темірдің түзілу жылуы $\Delta H_{\text{түз. Fe}}^0 = 0$.
- **2- мысал:** ацетиленнің түзілу энтальпиясын табу керек, егер оның жану жылуы $\Delta H = -1299,613 \text{ кДж}$ болса;
- $\text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) + 2,5 \text{ O}_2(\text{г}) = 2\text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{с}) \quad \Delta H = -1299,613 \text{ кДж}$
- Шешуі: $\Delta H = -1299,613 = 2 \Delta H_{\text{түз. CO}_2}^0 + \Delta H_{\text{түз. H}_2\text{O}}^0 - \Delta H_{\text{түз. C}_2\text{H}_2}^0 =$
- $787,027 + (-285,840) - \Delta H_{\text{түз. C}_2\text{H}_2}^0 ;$
- $\Delta H_{\text{түз. C}_2\text{H}_2}^0 = 226,748 \text{ кДж / моль.}$