

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

- ▣ Первое начало термодинамики представляет собой закон сохранения энергии, один из всеобщих законов природы (наряду с законами сохранения импульса, заряда и симметрии):
 - ▣ *Энергия не уничтожается и не создается;*
 - ▣ *она может только переходить из одной формы в другую в эквивалентных соотношениях*

- **Первое начало термодинамики**
- *- представляет собой постулат – оно не может быть доказано логическим путем или выведено из каких-либо более общих положений.*
- *Истинность этого постулата подтверждается тем, что ни одно из его следствий не находится в противоречии с опытом.*
- **Еще некоторые формулировки первого начала термодинамики:**
- *Полная энергия изолированной системы постоянна;*
- *Невозможен вечный двигатель первого рода (двигатель, совершающий работу без затраты энергии).*

- **Первое начало термодинамики** устанавливает соотношение между теплотой Q , работой A и изменением внутренней энергии системы ΔU :
- *Изменение внутренней энергии системы равно количеству сообщенной системе теплоты минус количество работы, совершенной системой против внешних сил.*

- $$\Delta U = Q - A$$
- Уравнение является математической записью 1-го начала термодинамики для конечного,

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

- Уравнение – для бесконечно малого изменения состояния системы.

- **Внутренняя энергия** является функцией состояния;
- это означает, что изменение внутренней энергии ΔU не зависит от пути перехода системы из состояния 1 в состояние 2 и равно разности величин внутренней энергии U_2 и U_1 в этих состояниях:
$$\Delta U = U_2 - U_1$$
- **определить абсолютное значение внутренней энергии системы невозможно;**
- **термодинамику интересует лишь изменение внутренней энергии системы в ходе какого-либо процесса.**

- Первое начало термодинамики для определения работы, совершаемой системой при различных термодинамических процессах (мы будем рассматривать простейший случай – работу расширения идеального газа):

- **Изохорный процесс ($V = \text{const}; \Delta V = 0$).**

Работа расширения равна произведению давления и изменения объема, для изохорного процесса

получаем:

$$A = P\Delta V = 0$$



$$\Delta U = Q - A$$



$$\Delta U = Q_v$$

- **Изотермический процесс ($T = \text{const}$).**
- Из уравнения состояния одного моля ($\nu=1$ моль или $6 \cdot 10^{23}$ штук молекул) идеального газа получаем:

$$P = \frac{RT}{V}$$

- Отсюда:

$$\delta A = PdV = RT \frac{dV}{V}$$

- Проинтегрировав выражение от V_1 до V_2 , получим

$$A = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

□ **Изобарный процесс ($P = \text{const}$).**

□
$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P \Delta V = R(T_2 - T_1)$$

□ Подставляя полученные выражения для работы различных процессов в уравнение, для тепловых эффектов этих процессов получим:

□
$$Q_V = \Delta U$$

□
$$Q_T = A = RT \ln \frac{V_1}{V_2} = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

□
$$Q_P = \Delta U + P \Delta V$$

□ В уравнении сгруппируем переменные с одинаковыми индексами. Получаем:

□
$$Q_P = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

- Введем новую функцию состояния системы – **энтальпию H** , тождественно равную сумме внутренней энергии и произведения давления на объем:

$$H \equiv U + PV$$

-
- Тогда выражение преобразуется к следующему виду:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

- **Тепловой эффект изобарного процесса равен изменению энтальпии системы**

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ

Энтальпия

U – внутренняя энергия системы

ΔU – изменение внутренней энергии системы в процессе

Q – тепловой эффект процесса

A – механическая работа расширения/сжатия ($A = p \cdot \Delta V$)

$$Q + A + \Delta U = 0$$

const V $A = 0$

$$Q_v = -\Delta U$$

const p $Q_p = -\Delta U - p \cdot \Delta V = -\Delta (U + p \cdot V)$ — энтальпия H

Энтальпия процесса ΔH тепловой эффект процесса, измеренный при постоянном давлении ($p_{нач.} = p_{кон.}$)

Экзотермический процесс $Q > 0, \Delta H < 0, \Delta U < 0$

Эндотермический процесс $Q < 0, \Delta H > 0, \Delta U > 0$

□ **Адиабатический процесс ($Q = 0$).**

- При адиабатическом процессе работа расширения совершается за счёт уменьшения внутренней энергии газа:

$$A = -\int_1^2 dU = \int_{T_2}^{T_1} C_v dT$$

- В случае если C_v не зависит от температуры (что справедливо для многих реальных газов), работа, произведённая газом при его адиабатическом расширении, прямо пропорциональна разности температур:

$$A = -C_v \Delta T$$

ТЕРМОХИМИЯ

- Закон Гесса
 - Большинство химических реакций сопровождаются
 - 1. выделением (*экзотермические реакции когда $\Delta_r H < 0$*),
 - 2. либо поглощением (*эндотермические реакции $\Delta_r H > 0$*) теплоты
- Первое начало термодинамики дает возможность рассчитать тепловой эффект химической реакции при различных условиях её проведения

- **Тепловой эффект (теплота) химической реакции** — количество теплоты,
- **выделившейся в окружающую среду $\Delta_r H < 0$**
- **либо поглотившейся из окружающей среды**
- **$\Delta_r H > 0$** в ходе реакции.

□ Тепловой эффект относят, как правило, к числу молей прореагировавшего исходного вещества, **стехиометрический коэффициент перед которым максимален**

- Например, реакцию окисления водорода в химической термодинамике записывают в виде:



- и тепловой эффект рассчитывают на **1 моль** водорода

□ **Тепловые эффекты, сопровождающие протекание химических реакций, являются предметом одного из разделов химической термодинамики – Термохимии**

- **1. Теплота образования вещества –**
 - **тепловой эффект реакции образования 1 моля сложного вещества из простых.**
 -
 - **Теплоты образования простых веществ принимаются равными нулю ($\Delta_f H(O_2)=0$).**
 - **Теплота сгорания вещества – тепловой эффект реакции окисления 1 моля вещества в избытке кислорода до высших устойчивых оксидов.**
- 

- *Теплота растворения* – тепловой эффект процесса растворения 1 моля вещества в **бесконечно большом** количестве растворителя. Теплота растворения складывается из двух составляющих: теплоты разрушения кристаллической решетки (для твердого вещества) и теплоты сольватации:

- $$\Delta H_{\text{раств.}} = \Delta H_{\text{кр.реш.}} + \Delta H_{\text{сольв.}}$$

-

- Поскольку $\Delta H_{\text{кр.реш}}$ всегда положительно (на разрушение кристаллической решетки необходимо затратить энергию), а $\Delta H_{\text{сольв.}}$ всегда отрицательно, знак $\Delta H_{\text{раств.}}$ определяется соотношением абсолютных величин $\Delta H_{\text{кр.реш}}$ и $\Delta H_{\text{сольв.}}$:

- $$\Delta H_{\text{раств.}} = |\Delta H_{\text{кр.реш.}}| - |\Delta H_{\text{сольв.}}|$$

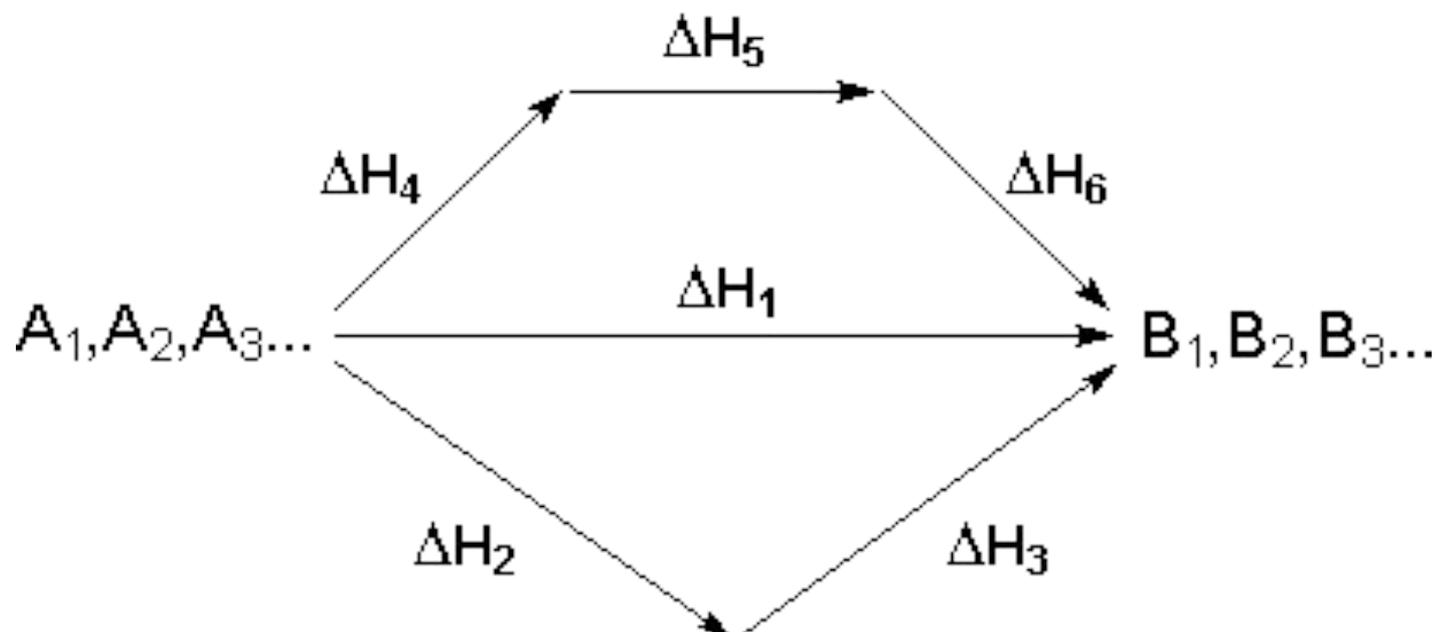
□ Основным законом термохимии является закон Гесса, являющийся частным случаем первого начала термодинамики:

□ Тепловой эффект химической реакции, проводимой в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях, зависит только от физических и химических свойств исходных веществ и продуктов реакции

□ и не зависит от пути её протекания

□ Изменение энтальпии ΔH (тепловой эффект изобарного процесса Q_p) и изменение внутренней энергии ΔU (тепловой эффект изохорного процесса Q_v) не зависят от пути, по которому система переходит из начального состояния в конечное

- Рассмотрим некоторый обобщенный химический процесс превращения исходных веществ $A_1, A_2, A_3 \dots$ в продукты реакции $B_1, B_2, B_3 \dots$, который может быть осуществлен различными путями в одну или несколько стадий:



Согласно закону Гесса, тепловые эффекты всех этих реакций связаны следующим соотношением:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 \quad (I.17)$$

□ **Практическое значение закона Гесса** состоит в том, что он позволяет рассчитывать тепловые эффекты химических процессов. В термохимических расчетах обычно используют ряд *следствий из закона Гесса*:

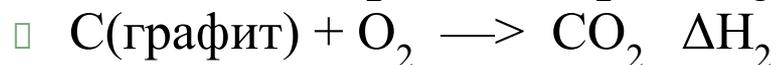
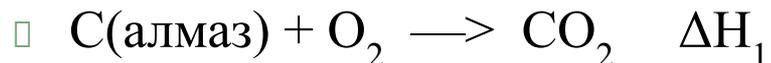
□ 1. Тепловой эффект прямой реакции равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции (закон Лавуазье-Лавуазье – Лапласа).

□ 2. Для двух реакций, имеющих одинаковые исходные, но разные конечные состояния, разность тепловых эффектов представляет собой тепловой эффект перехода из одного конечного состояния в другое.



$$\square \quad \Delta\text{H}_3 = \Delta\text{H}_2 - \Delta\text{H}_1 \quad (\text{I.18})$$

- 3. Для двух реакций, имеющих одинаковые конечные, но разные исходные состояния, разность тепловых эффектов представляет собой тепловой эффект перехода из одного исходного состояния в другое.



- $$\Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_1$$

- 4. Тепловой эффект химической реакции равен сумме тепловых эффектов реакций образования каждого из продуктов реакции за вычетом суммы тепловых эффектов реакций образования каждого из исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты.

- $$\Delta_r H = \sum(v_i \Delta_f H_i)_{\text{прод.}} - \sum(v_j \Delta_f H_j)_{\text{исх.}}$$

- 5. Тепловой эффект химической реакции равен сумме тепловых эффектов реакций сгорания каждого из исходных веществ за вычетом суммы тепловых эффектов реакций сгорания каждого из продуктов реакции, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты.

- $$\Delta_r H = \sum(v_j \Delta_{\text{сгор.}} H_j)_{\text{исх.}} - \sum(v_i \Delta_{\text{сгор.}} H_i)_{\text{прод.}}$$

□ **Пример:** расчет теплового эффекта реакции окисления одного моля глюкозы.:



$$\square \Delta_r H = [6\Delta_f H(\text{H}_2\text{O}) + 6\Delta_f H(\text{CO}_2)] - \Delta_f H(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)]$$

□ Величины тепловых эффектов химических реакций зависят от условий, в которых проводятся реакции. Поэтому табличные значения тепловых эффектов различных процессов принято относить к стандартному состоянию – температуре 298 К и давлению 101325 Па (760 мм. рт. ст.; 1 атм.); величины тепловых эффектов при данных условиях называют стандартными тепловыми эффектами и обозначают ΔH°_{298} и ΔU°_{298} соответственно.

□ **Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Закон Кирхгофа**

- В общем случае тепловой эффект химической реакции зависит от *температуры и давления*, при которых проводится реакция.
- Влиянием давления на ΔH и ΔU реакции обычно пренебрегают.
- **Влияние температуры на величины тепловых эффектов описывает закон Кирхгофа:**
 - *Температурный коэффициент теплового эффекта химической реакции равен изменению теплоемкости системы в ходе реакции.*

□ Продифференцируем ΔH и ΔU по температуре при постоянных давлении и температуре соответственно:

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta U)}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)_V$$

□ Производные энтальпии и внутренней энергии системы по температуре есть теплоемкости системы в изобарных и изохорных условиях C_p и C_v соответственно:

$$\left(\frac{\partial H_i}{\partial T}\right)_P = C_{p,i}$$

$$\left(\frac{\partial U_i}{\partial T}\right)_V = C_{v,i}$$

□ Подставив соответствующие выражения, получаем математическую запись закона Кирхгофа:

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_P = C_{P,2} - C_{P,1} = \Delta C_P$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta U)}{\partial T}\right)_V = C_{V,2} - C_{V,1} = \Delta C_V$$

Для химического процесса изменение теплоемкости задается изменением состава системы и рассчитывается следующим образом:

$$\Delta C_P = \sum (v_i C_{P,i})_{\text{прод}} - \sum (v_i C_{P,i})_{\text{исх}}$$

$$\Delta C_V = \sum (v_i C_{V,i})_{\text{прод}} - \sum (v_i C_{V,i})_{\text{исх}}$$

- Если проинтегрировать выражения от $T = T_1$ до $T = T_2$, считая ΔC_p (ΔC_v) не зависящим от температуры, получим **интегральную форму закона Кирхгофа:**

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \Delta C_v (T_2 - T_1)$$

- Поскольку обычно известны табличные значения стандартных тепловых эффектов ΔH°_{298} и ΔU°_{298} , преобразуем эти выражения:

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \Delta C^\circ_p (T - 298)$$

$$\Delta U^\circ_T = \Delta U^\circ_{298} + \Delta C^\circ_v (T - 298)$$

- При расчете изменения теплового эффекта реакции **в большом интервале температур** необходимо учитывать
- *зависимость теплоёмкости от температуры,*
- которая выражается степенным рядом C°
$$p = a + aT + bT^2 + cT^3;$$
- **коэффициенты a, b, c приведены в термодинамических справочниках.**