



Физикалық химия курсынан дәрістер

Сәтбаев университеті
Химиялық процестер және өнеркәсіптік экология кафедрасы
Пән: Физикалық және коллоидтық химия

1-Дәріс

Химиялық термодинамика. Негізгі түсініктер.

Лектор: Сейткалиева Н.Ж.



Дәрістің жоспары

I. Кіріспе

II. Термодинамиканың негізгі түсініктері

а) Ішкі энергия және энтальпия

III. Термодинамиканың I заңының
аналитикалық өрнегі

IV. Процестерге қолдануы

Термодинамика

жылудың, жұмыстың және әртүрлі энергиялардың бір - біріне айналуын зерттейтін ғылым (therme- жылу, dinamis- күш; термодинамика терминін кіргізген В. Томсон).



Химиялық термодинамика

- реакцияның жылу эффектісін анықтайды
- өздігінен жүретін процестердің жүру мүмкіндігін, бағытына анықтайды

Негізгі түсініктер



Термодинамикалық жүйе - бір-бірімен және сыртқы ортамен энергия және зат алмаса алатын макроскопиялық денелер мен өрістердің жиынтығы.

Термодинамикалық система : гомогендік және гетерогендік

Жүйенің қоршаған ортамен әсері бойынша жіктелуі



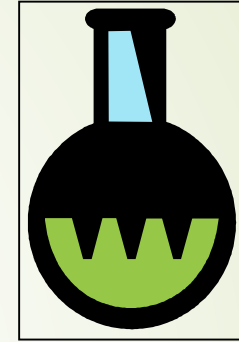
Ашық жүйе
(тірі организм)

↔ энергия
↔ масса



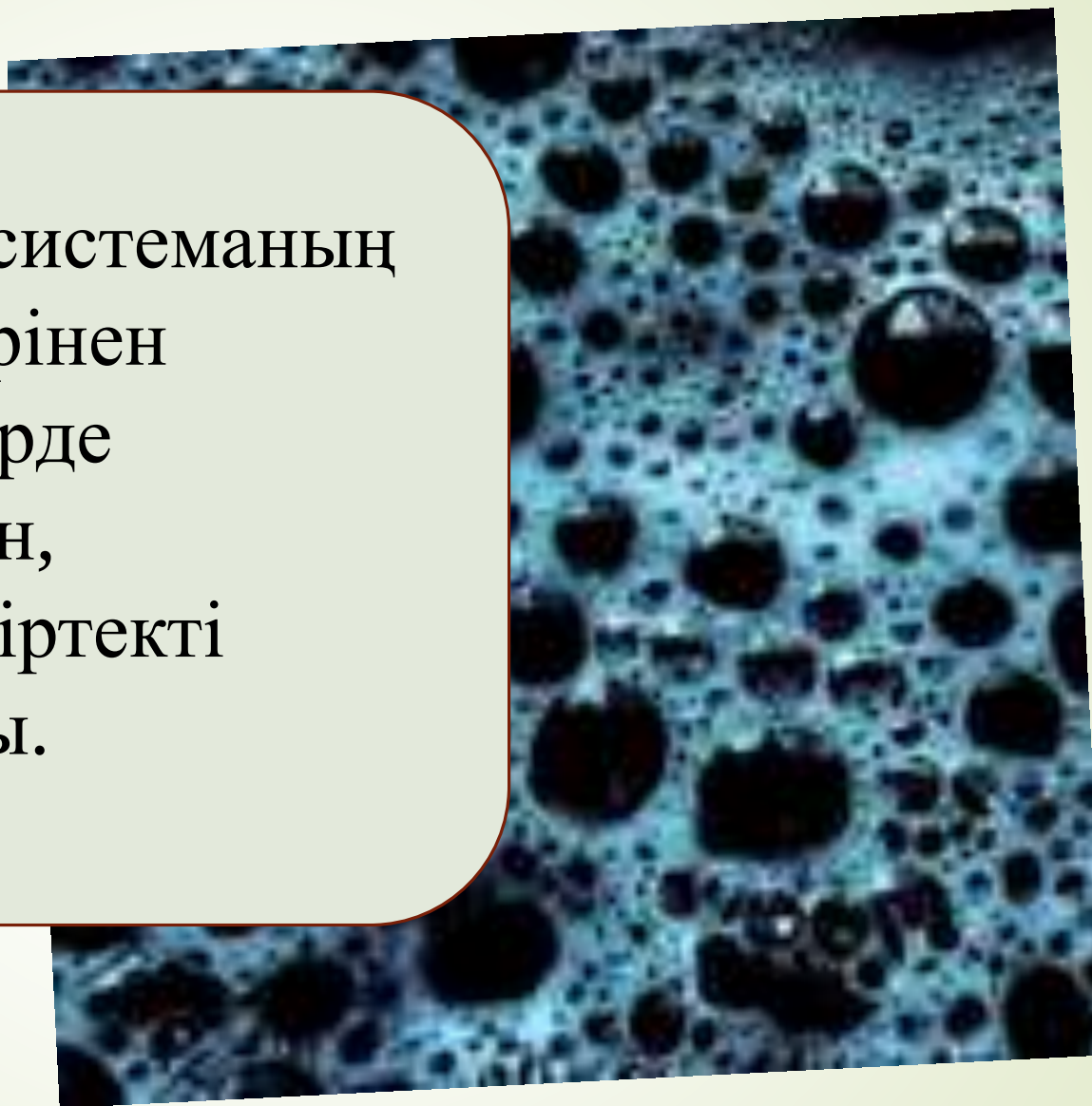
Жабық
жүйе
(жабық
ампула)

↔ энергия



Оқшауланған
жүйе
(термос)

Фаза деп системаның басқа бөліктерінен физикалық түрде ажыратылатын, системаның біртекті бөлігін айтады.



Системаның күйінің термодинамикалық параметрлері

T, P, V, U, H, S, т.б

Тәуелсіз термодинамикалық параметрлер ретінде, көбіне тікелей өлшеуге болатын параметрлерді таңдайды, мысалы: T, P, V, концентрация, т.б. $V = f(T, P)$. $T = f(V, P)$.

Күй теңдеуі. Тыныштықта тұрған қарапайым системаның күйі үш параметрмен анықталады деп есептейік: V, T,
$$f(P, V, T) = 0$$

Күй параметрлерін бір-бірімен байланыстыратын теңдеулер-
күй теңдеулері.

Термодинамикалық параметрлер стандартты жағдайда анықталған болса, **стандартты** деп аталады

Стандартты жағдай:

$t = 25^{\circ}\text{C}$ немесе

$T = (t^{\circ}\text{C} + 273) = 298 \text{ K}$

$p = 101,3 \text{ кПа} = 1 \text{ атм}$

$C(x) = 1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$





***Термодинамикалық процесс – кемінде
бір термодинамикалық параметрдің
өзгеруімен жүретін жүйенің бір тепе-
теңдік күйден екіншіге өтуі***

Термодинамикалық процесс кезінде қай күй
параметрлері тұрақты болып қалатынына
байланысты процестер:

изотермиялық ($T = \text{const}$),

изобаралық ($p = \text{const}$),

изохоралық ($V = \text{const}$),

адиабаттық ($Q = \text{const}$).



Жүйенің күй функциясы

1. Ішкі энергия (U).

2. Энтальпия (H).

3. Энтропия (S).

4. Гельмгольц энергиясы (F).

5. Гиббс энергиясы (еркін энергия) (G).

6. Химиялық потенциал (μ).

1. Ішкі энергия (U)

Системадағы жұмыс оның ішіндегі энергиясының өзгеруі арқасында атқарылуы мүмкін.

Заттың ішкі энергиясы – атомдар мен молекулалардың, сонымен қатар осы атомдар мен молекулаларды құрайтын элементар бөлшектердің кинетикалық және потенциалдық энергияларының қосындысынан тұратын толық энергия.



Ішкі энергия(U):

Ішкі энергия экстенсивтік қасиет:

$$\Delta U_{\text{системы}} = U_{\text{кон}} - U_{\text{нач}}$$

U шексіз аз өзгерісі толық дифференциал болады dU .

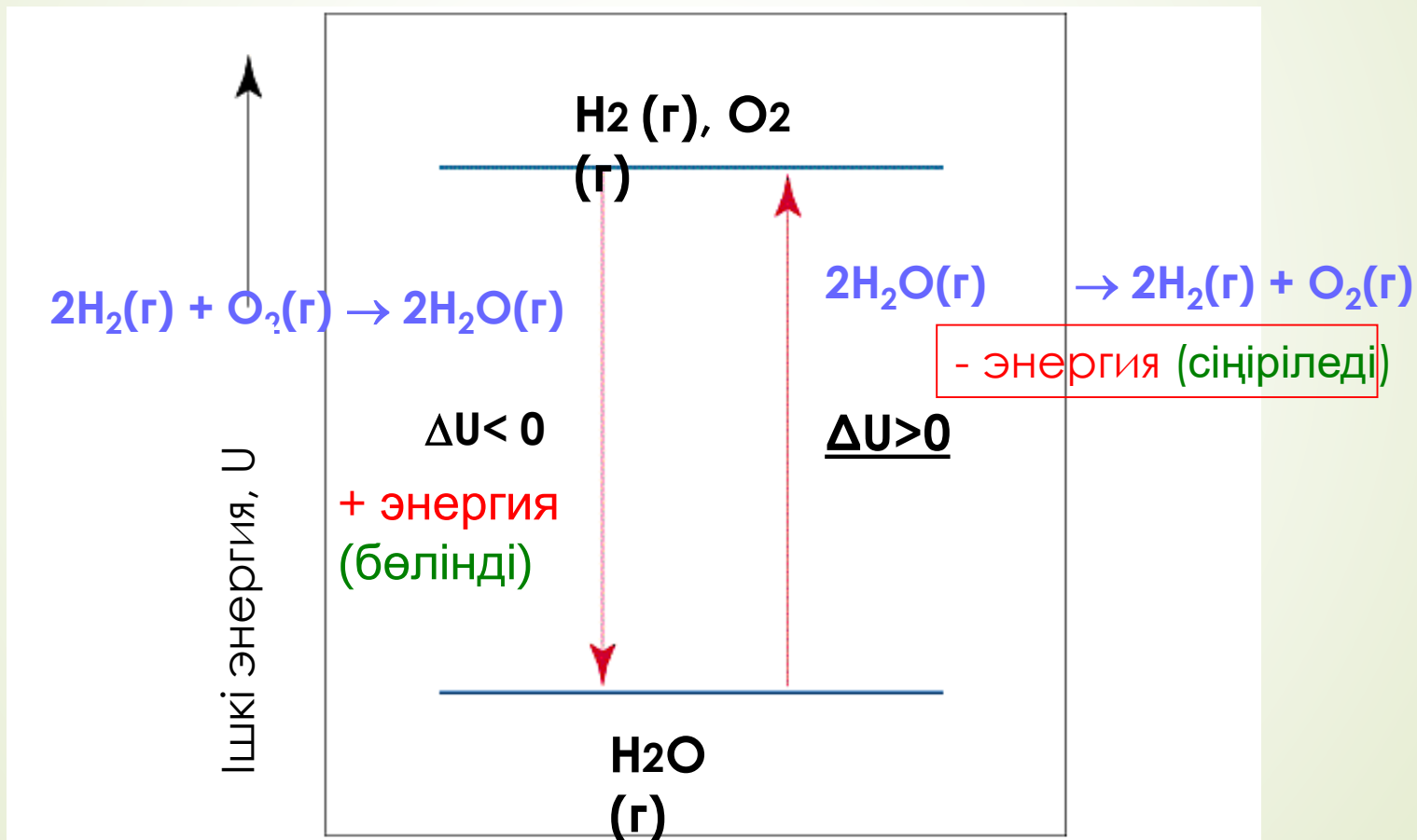
$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$



ΔU таңбасы:

(+) : жүйе энергия қабылдады;

(-) : жүйе энергия жоғалтты.



- Көптеген процестер $P=\text{const}$ жағдайда жүргенде **энтальпия** түсінігін енгізген қолайлы:

$$H = U + PV$$

мұндағы H – энтальпия, P – тұрақты болғандықтан:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

Мұндағы ΔV – реакция нәтижесінде көлемнің өзгеруі.

Егер $\Delta V > 0$ болса, яғни көлем ұлғаю болса: $\Delta H > \Delta U$

Егер $\Delta V < 0$, яғни кішіреюі, онда $\Delta H < \Delta U$.

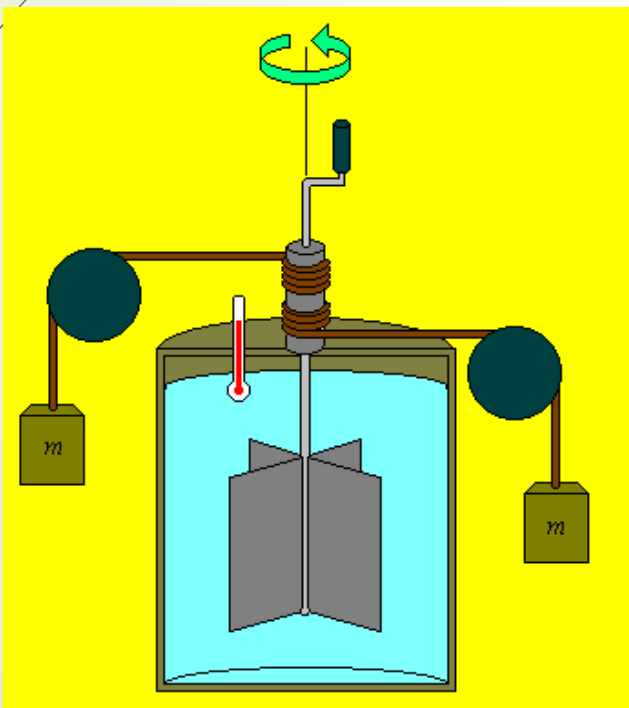
Егер $\Delta V = 0$, яғни реакция нәтижесінде көлем өзгермесе,
 $\Delta H = \Delta U$.

- $$\Delta H = H_2 - H_1$$
- Энтальпия қысым мен температураға тәуелді:
- $$H = f(T, P)$$

Энергияның өлшем бірліктері:

Джоуль = Дж

калория = кал $1 \text{ кал} = 4.184 \text{ Дж}$

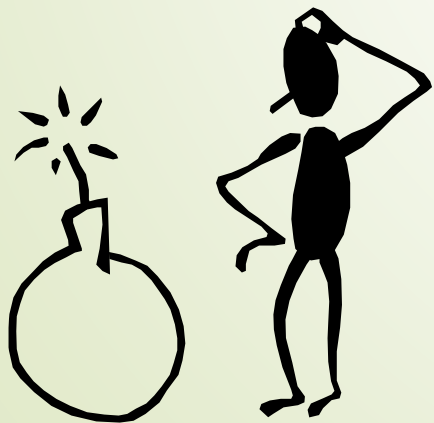


Калория - қалыпты атмосфералық қысым кезінде 1 грамм суды 1 градус Цельсийге жылытатын жылулық мөлшері.

Термодинамиканың бірінші заңы

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.

$$\Delta U = q + A$$



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:

$$dU = \delta q + \delta A$$

$$\Delta U = \int_1^2 dU = \int_1^2 \delta A + \int_1^2 \delta q$$

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.

Термодинамиканың 1-заңының қарапайым процестерге қолданылуы

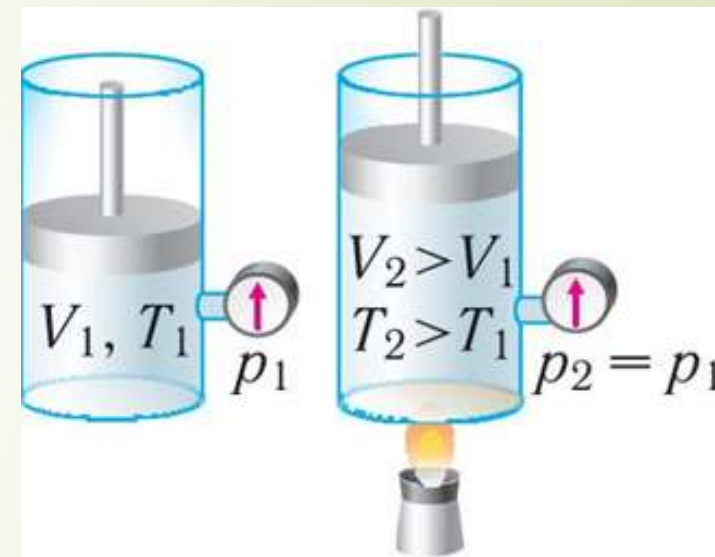
1) *Изобарлық процесс* қысымның тұрақтылығымен сипатталады.

Тұрақты қысымға қарсы ұлғаю жұмысы $\delta A = P dv$ интегралдағаннан кейін

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

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

$$A = R(T_2 - T_1)$$



Термодинамиканың 1-заңының қарапайым процестерге қолданылуы

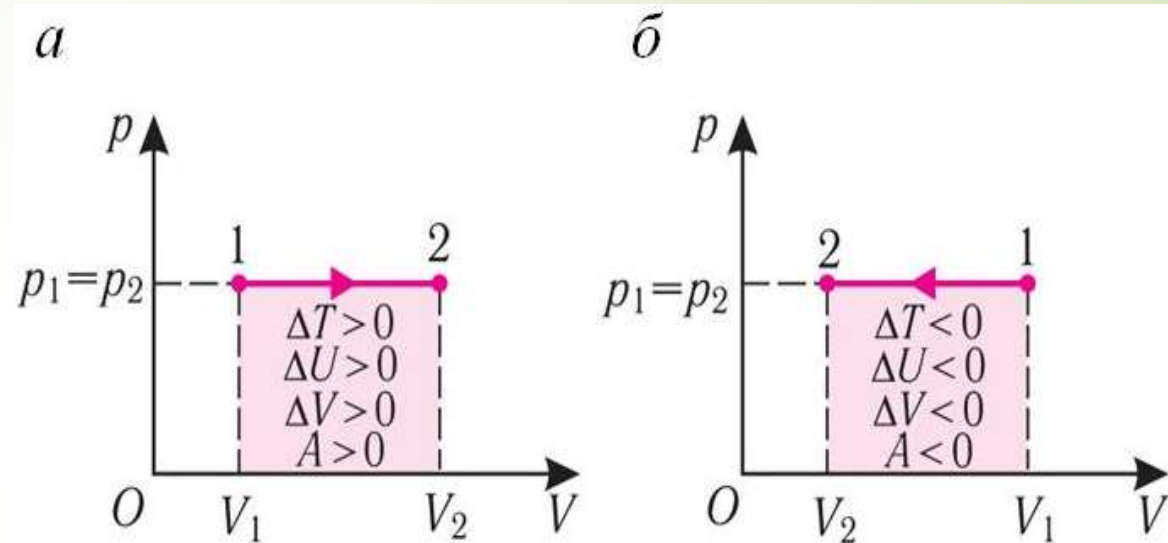
Термодинамиканың 1-заңынан $\Delta U = q + A$ жылудың мына өрнегін алуға болады:

$$q_p = \Delta U - A = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1)$$

$H = U + PV$ екенін еске алып жазсақ,

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

$$q_p = \Delta H \quad \delta q_p = dH$$



q_p – система өзгерісінің (процестің) тұрақты қысымдағы жылу энергиясы.

Термодинамиканың 1-заңының қарапайым процестерге қолданылуы

2) *Изохорлық процестер* көлем тұрақтылығымен сипатталады.

Егер процесс кезінде системаның көлемі өзгермесе, жұмыс атқарылмайды:

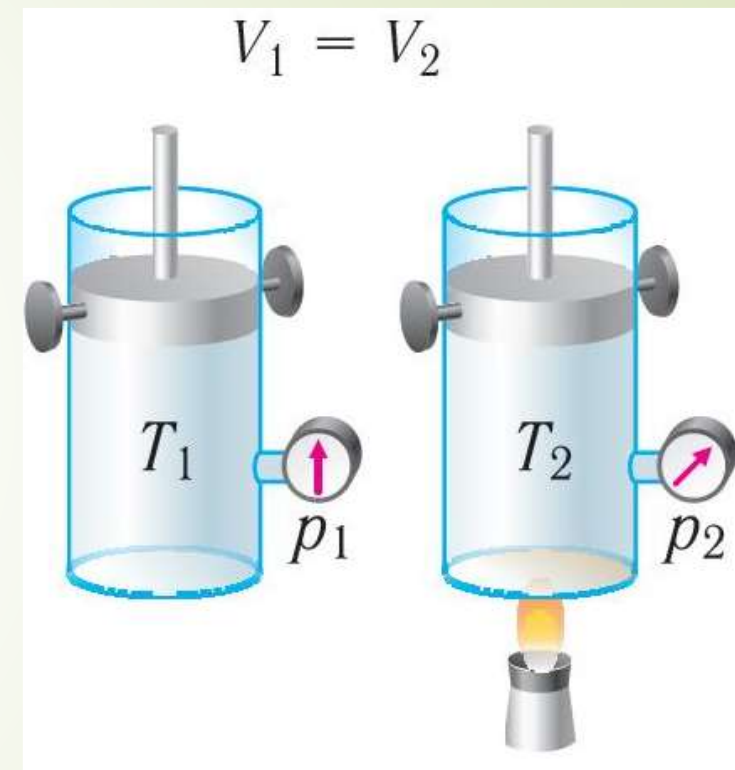
$dV = 0$ болса, $\delta A = -pdV = 0$, осыдан термодинамиканың 1-заңынан

$$\delta q = dU$$

Интегралдағаннан кейін

$$\Delta U = q_v; \quad \delta q_v = dU$$

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.

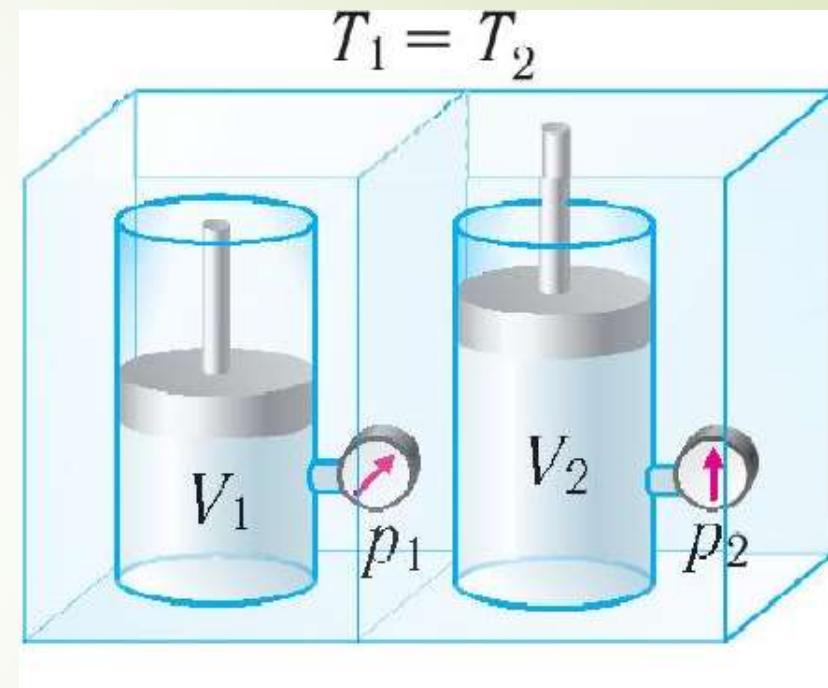
$$A = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ішкі}} dV$$

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

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

Идеал газдардың заңы бойынша тұрақты температура үшін

$$A = -RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$



Термодинамиканың 1-заңының қарапайым процестерге қолданылуы

Температура тұрақты болғандықтан

$$\Delta U = 0, \quad q + A = 0 \text{ немесе}$$

$$q = -A_M$$

(A_M — максималдық жұмыс)

Изотермиялық процесте системаның үстінен атқарылған жұмыс толығымен жылуға айналады, немесе керісінше, системаға берілген жылу толығымен ұлғаю жұмысына жұмсалады.

Термодинамиканың 1-заңының қарапайым процестерге қолданылуы

4) *Адиабаттық процесс*

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

$$A = -\Delta U$$

яғни жұмыс ішкі энергияның азаюымен жүреді .

$$dU = C_v dT$$

болғандықтан,

$$\delta A = C_v dT$$

Интегралдағаннан кейін:

$$A = C_v (T_1 - T_2)$$

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