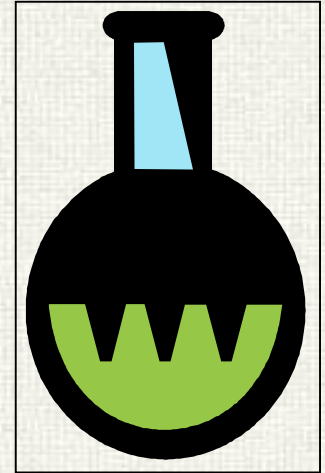


Перший закон термодинаміки

- **Перший закон термодинаміки** визначає енергетичний баланс на межі гіпотетичної (уявної) оболонки, якою термодинамічна система відокремлена від оточуючого середовища при розгляданні потоків вихідної і кінцевої енергії.
- Елементами балансу є *внутрішня енергія (U)*, *робота (A)* і *теплота (Q)*. Підставою для складання балансу служить покладений в основу **загальний закон збереження і перетворення енергії**, згідно з яким **енергія не зникає і не виникає, вона лише переходить з одного виду в інший у різних процесах**. Теплота, яка поглинається системою, витрачається на виконання системою роботи, або підвищення її внутрішньої енергії



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

Перший закон термодинаміки: варіанти формулювань

- Енергія ізольованої системи є сталою;
- Різні форми енергії переходять одна в іншу в строго еквівалентних співвідношеннях;
- Неможливо створити вічний двигун (perpetuum mobile) першого роду, який давав би можливість одержувати роботу, не витрачаючи на це енергії.

Емпіричне обґрунтування першого закону термодинаміки надано дослідженнями **Джоуля**, який показав, що завжди необхідна одна і та ж сама механічна робота, щоб нагріти певну кількість води на один градус. Цей результат становить **принцип еквівалентності Томсона** : якщо із термічних джерел одержується або внаслідок термічних ефектів витрачається одна і та ж кількість механічної роботи, то зникає або виникає одна і та ж кількість теплоти

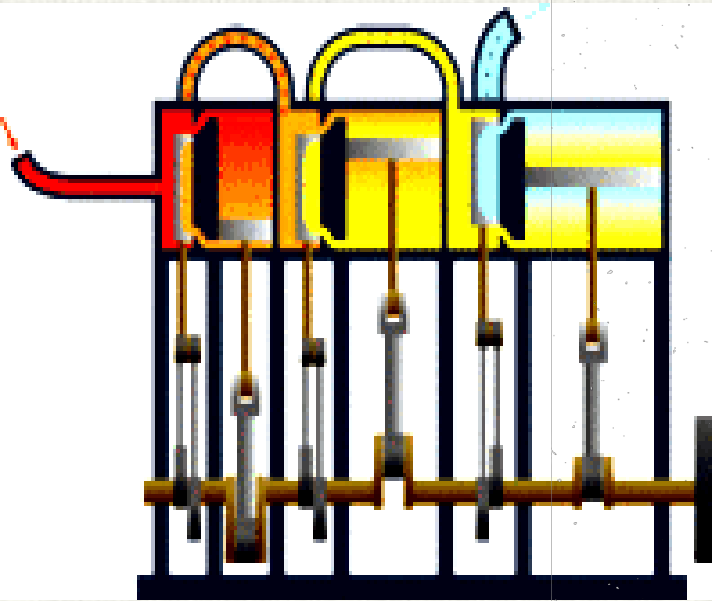
$$\delta Q = dU + \delta A$$

Перший закон термодинаміки: фізичний сенс

Хоча величини, які входять у рівняння першого закону термодинаміки, – внутрішня енергія, робота і кількість теплоти, – вимірюються одними і тими одиницями, фізичні поняття, що означають ці величини, суттєво розрізняються.

Внутрішня енергія – це сума потенційної і кінетичної енергій частинок, що складають дану систему, і являє собою енергію, яка накопичилась системою, тобто запас її енергії, а **робота і теплота** характеризують перенесення енергії, що надається системі або відбирається від неї в будь-якому процесі.

Перший закон термодинаміки



Тепловий двигун - типова термодинамічна система

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

“Признание принципа сохранения энергии образует единственный общий исходный пункт для всех претендующих на преэминентность теорий”.

М.П.Ленин

Итак, Термодинамика –
Наука всех наук,
Прошу любить и жаловать,
Не счесть ее заслуг !

И в тишине дыхания,
И в грохоте ракет –
Во всем Термодинамика,
Ей равных в мире нет.

Мы с Первого Начала!
Знакомство с ней начнем
И многое в Природе
Без трудностей поймем.

Сожгли мы, скажем, топливо,
И, выделив *тепло*,
Узнаем очень просто,
Куда оно пошло:

Во Внутренней Энергии²
Скопилась часть тепла,
Работу расширения
Другая часть дала.

И термины вот эти:
Работа и Тепло,
Истари обсуждались
Довольно горячо.

Что есть тепло³? Материя?
Так думали вотще,
То способ передачи
Энергии вообще.

Энергии движения
Молекул заводных
И их взаимодействия
В стихиях тепловых.

Я знаю, что нам проще
Иначе говорить;
О *Тепловой Энергии*
Привыкли мы судить.

Но *Теплоту* с *Энергией*
*Нельзя отождествлять*⁴,
Не стоит грех незнания
На душу принимать.

Внутренняя энергия – сумма кинетической и потенциальной энергии молекул вещества.

В своих работах С.Карно считал теплоту некой субстанцией, т.н. теплородом.

По этому поводу в книге П.Эткинса “Порядок и беспорядок в природе” сказано: “Особенно важно осознать и запомнить, что теплота – это отнюдь не одна из форм энергии, а название одного из способов передачи энергии”.

Робота розширення в термодинамічних процесах

- Якщо з усіх чинників на систему впливає тільки постійний зовнішній тиск, то в такій системі має місце тільки робота розширення :

$$\delta Q = dU + pdV, \text{ оскільки } A = pdV$$

В залежності від умов перебігу процесу розрахунок роботи розширення надасть наступні результати:

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

Робота розширення в термодинамічних процесах

1. **Ізохорний процес**, $V=\text{const}$: $A_v=0, Q_v=\Delta U$

2. **Ізобарний процес**, $P=\text{const}$: $A_p=p\Delta V$

$$A_p=p(V_2-V_1)=R(T_2-T_1)$$

оскільки $pV_1=RT_1$, $pV_2=RT_2$

$$\delta Q= dU+pdV= d(U+pV)=dH; \quad U+pV= H$$

H – ентальпія (тепловміст), як сума 2 функцій стану, теж є функцією стану;

$$Q_p=\Delta H$$

Робота розширення в термодинамічних процесах

3. Ізотермічний процес, $T = \text{const}$:

$$A_T = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

4. Адіабатичний процес, $Q=0$: $A = -dU$

$$dU = C_v(T_2 - T_1), A_q = C_v(T_1 - T_2)$$

Оскільки зміна теплоти дорівнює нулю, то в таких системах робота відбувається за рахунок зменшення внутрішньої енергії, тобто система охолоджується.

Робота розширення в термодинамічних процесах

Тепловий ефект ізобаричного та ізохоричного процесів різняться на величину роботи розширення:

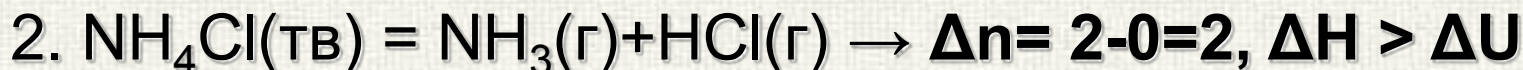
$$Q_p = Q_v + p\Delta V, \Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

В конденсованих фазах, де $\Delta V \rightarrow 0$, робота розширення мала і $\Delta H \approx \Delta U$, в іншому разі $pV = nkT$, $p\Delta V = \Delta nkT$,

де Δn - зміна кількості молів газоподібної речовини

$\Delta H = \Delta U + \Delta nkT$, якщо **$\Delta n < 0$** і **$\Delta H > \Delta U$** , та навпаки...

Приклад: визначити співвідношення між ΔH та ΔU



$\Delta n = 2 - 2 = 0, \Delta H = \Delta U$

Термохімія

■ **Загальні положення.**

При хімічних перетвореннях відбувається зміна хімічних зв'язків, що призводить до перерозподілу енергії між молекулами.

Загальним результатом такого перерозподілу енергії в системі є виділення або поглинання теплоти. **Вивченням теплот хімічних реакцій займається термохімія.**

Задачі термохімії:

експериментальне визначення теплових ефектів, їх порівняння і систематика, а також установлення закономірностей, що дозволяють визначити теплові ефекти процесів, в яких їх експериментальне визначення неможливе.

Теоретичне і практичне значення термохімії: знання теплових ефектів необхідне для розрахунків хімічних рівноваг, а в технологічній практиці теплові ефекти потрібні при складанні теплових балансів

Тепловий ефект реакції

- **Тепловим ефектом хімічної реакції (ТЕХР)** називають зміни ентальпії при сталому тиску або внутрішньої енергії при сталому об'ємі системи в розрахунку на стехіометричну кількість реагуючих речовин;
або інакше :
- **ТЕХР** - теплота, що виділяється або поглинається в результаті перебігу реакції в умовах $p = \text{const}$ (ΔU), або при $V = \text{const}$ (ΔH)

Закон Гесса. Визначення стандартних теплових ефектів хімічних реакцій

- Термохімія базується на двох законах – Гесса і Кірхгофа.

Г.Гесс у 1840 році, ще до того, як був сформульований Перший закон термодинаміки, відкрив **основний закон термохімії, названий законом сталості сум теплоти:**

тепловий ефект хімічної реакції не залежить від шляху реакції (від проміжних реакції), а залежить лише від виду та стану вихідних і кінцевих речовин.

- Цей закон дозволяє розрахувати невідомий тепловий ефект реакцій, якщо відомі теплові ефекти інших реакцій, в яких беруть участь ті ж речовини, що і означені.



Герман Іванович Гесс
1802 - 1850

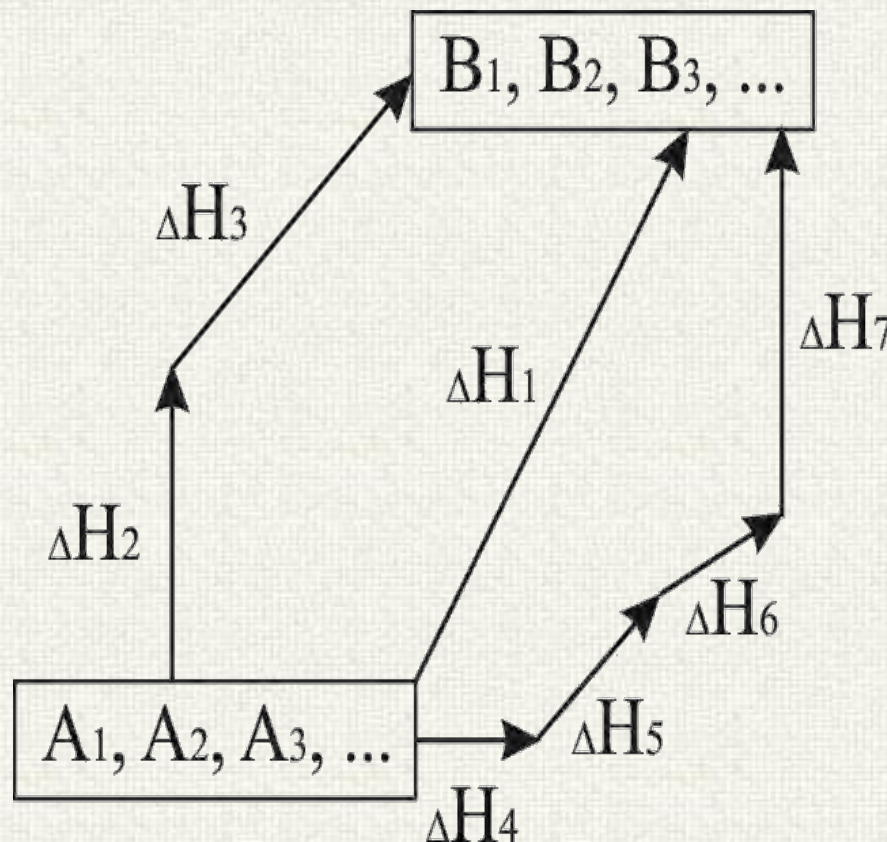
Ілюстрація закону Гесса

Закон Гесса стверджує,
що теплові ефекти
реакції



пов'язані між собою
співвідношенням:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7$$



Закон Гесса: висновки

- Закон Гесса має велике значення, бо дозволяє визначити теплові ефекти реакцій без їх експериментального проведення. Це важливо для реакцій, що не проходять однозначно і до кінця, а також для реакцій, що відбуваються за високих температур і тисків. В таких випадках користуються законом Гесса і його висновками:

1. Теплові ефекти прямої і зворотної хімічних реакцій однакові за величиною та протилежні за знаком

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

2. Стандартний тепловий ефект хімічної реакції дорівнює алгебраїчній сумі стандартних теплот утворення кінцевих речовин (продуктів) мінус алгебраїчна сума стандартних теплот утворення початкових (вихідних) речовин

$$\Delta H_{298}^0 = \sum n_i \Delta H_{f,298,\text{кін.},i}^0 - \sum n_i \Delta H_{f,298,\text{поч.},i}^0$$