

Разновидности работ

δA – бесконечно малое количество работы (элементарная работа)

Под элементарной работой понимают произведение обобщенной силы на изменение величины обобщенной координаты: $\delta A = x \cdot dx$ (или $A = x \cdot \Delta x$).

1. Работа расширения газа (равна произведению давления на изменение объема)

$$\delta A = PdV \quad (\text{в данном случае система сама совершает работу против внешних сил, поэтому эта работа } > 0).$$

2. Обычная механическая работа по линейному перемещению (равна произведению приложенной силы на расстояние)

$$\delta A = -F_l dl \quad (\text{«-» , т.к. в данном случае системе надо «помочь» совершить работу}).$$

3. Работа поднятия тела в поле тяготения (равна произведению силы тяжести на высоту поднятия тела)

$$\delta A = -F_h dh \quad (\text{«-» , т.к. затрачивается работа против сил земного тяготения}).$$

4. Работа поверхностного натяжения (равна произведению поверхностного натяжения на изменение площади поверхности между фазами)

$$\delta A = -\sigma ds$$

5. Работа перемещения заряда в электрическом поле против направления падения потенциала

$$\delta A = -\varepsilon d\varphi$$

Полная работа – сумма всех видов работ:

$$\delta A = PdV - F_l dl - F_h dh - \sigma ds - \varepsilon d\varphi = PdV + \delta A'$$

$\delta A'$ – **полезная работа** (т.е. все виды работ кроме работы расширения).

Из всех видов работы особое значение в химической термодинамике имеет работа расширения, которая является единственным видом работы для многих систем. Таким образом, далее под работой мы будем подразумевать работу расширения идеального газа и использовать выражение $\delta A = PdV$ ($A = \int_{V_1}^{V_2} PdV$).

В зависимости от условий протекания процесса и заданных параметров эта формула преобразуется следующим образом:

1. Изобарный процесс ($P = const$)

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

Для идеального газа известно соотношение: $PV = nRT$ (уравнение Менделеева-Клапейрона).

Учитывая, что $PV_1 = nRT_1$ и $PV_2 = nRT_2$ получим:

$$A = P(V_2 - V_1) = PV_2 - PV_1 = nRT_2 - nRT_1 = nR(T_2 - T_1) \quad A = nR(T_2 - T_1)$$

2. Изотермический процесс ($T = const$)

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \left| PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V} \right| = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

В данном случае $P_1V_1 = P_2V_2 \Rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$, значит

$$A = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

3. Изохорный процесс ($V = const$)

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \left| V = const \Rightarrow \int dV = 0 \right| = 0.$$

Первый закон термодинамики

(существует несколько формулировок, которые равноценны друг другу и вытекают одна из другой, однако для расчетов важно знать *математическое выражение*)

Первый закон термодинамики основан на законе сохранения энергии – является его количественной формулировкой в применении к процессам, связанным с превращениями теплоты и работы.

Когда система участвует в каких-либо процессах, то она при этом может совершать работу или принимать участие в теплообмене с окружающей средой, выделяя или поглощая теплоту. Взаимосвязь между теплотой, работой и изменением внутренней энергии выражается на основе первого закона термодинамики.

Математическое выражение первого закона термодинамики имеет вид:

$Q = \Delta U + A$, т.е. полученная системой извне теплота расходуется на *приращение* внутренней энергии и *работу совершенную системой*.

Для бесконечно малого изменения этих величин имеем:

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + PdV + \delta A';$$

при $\delta A' = 0$ $\delta Q = dU + PdV$ или $Q = \Delta U + P\Delta V$ – (базовое уравнение I закона ТД для нашего курса)

Следствия из первого закона термодинамики

(здесь также, в зависимости от условий проведения процесса, получаются частные уравнения I закона ТД с вытекающими из них важными следствиями)

1. Изохорный процесс

$$Q = \Delta U + P\Delta V = |V = const \Rightarrow \Delta V = 0| = \Delta U$$

$Q_V = \Delta U; \delta Q_V = dU$

Следовательно, теплота изохорного процесса расходуется на увеличение (приращение) внутренней энергии системы и приобретает свойства функции состояния ($Q_V = \Delta U = U_2 - U_1$).

2. Изобарный процесс

$$Q = \Delta U + P\Delta V = \left| P = \text{const}; \Delta U = U_2 - U_1; P\Delta V = PV_2 - PV_1 \right| = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) =$$
$$\left| U + PV = H - \text{энтальпия} \right| = H_2 - H_1 = \Delta H \quad \boxed{Q_p = \Delta H; \delta Q_p = dH}$$

Следовательно, теплота изобарного процесса расходуется на увеличение (приращение) энтальпии и также приобретает свойства функции состояния, т.к. H зависит от U, P, V – величин, являющихся функциями состояния ($Q_p = \Delta H = H_2 - H_1$).

3. Изотермический процесс

$$Q = \Delta U + P\Delta V = \left| T = \text{const}; \text{т.к. } U = f(T) \Rightarrow U = \text{const} \Rightarrow \Delta U = 0 \right| = P\Delta V$$

$$\boxed{Q_T = P\Delta V; \delta Q_T = PdV}$$

В данном случае сообщенная системе теплота превращается в работу расширения.

4. Адиабатический процесс

$Q = \Delta U + P\Delta V$ Поскольку данный процесс \square без теплообмена, то $Q = 0$, поэтому в

этом случае $\boxed{P\Delta V = -\Delta U; PdV = -dU}$

То есть работа расширения совершается за счет убыли внутренней энергии системы.

Термохимия. Закон Гесса

Закон Гесса является основным законом термохимии. Следствия из первого закона термодинамики свидетельствуют, что для двух практически важных процессов (изобарного и изохорного) теплота процесса приобретает свойства функции состояния, т.е. она не зависит от пути процесса, а определяется начальным и конечным состоянием системы. Это положение согласуется с результатами анализа многочисленных опытных данных, проведенного Г.И. Гессом, и называется законом Гесса (1840 г.).

Закон Гесса (и следствия из него) применяется *для вычисления тепловых эффектов химических реакций.*

Тепловым эффектом химической реакции называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается при необратимом протекании реакции, когда единственной работой является работа расширения. При этом температуры исходных веществ и продуктов реакции должны быть одинаковыми, давление постоянным, вещества взяты в стехиометрических количествах.

Тепловой эффект химической реакции зависит не только от природы реагирующих веществ, но и от условий, в которых протекает реакция (P и T).

Условия: $T = 298\text{ K}$, $P = 1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$ (1 атм, 760 мм рт.ст.) называются *стандартными*, а тепловой эффект, определенный в этих условиях, называется *стандартным тепловым эффектом* (ΔH_{298}^0).

Тепловой эффект реакции в стандартных условиях может быть рассчитан, если известны *стандартные теплоты образования* веществ или *стандартные теплоты сгорания* соединений.

Стандартной теплотой образования называется изменение энтальпии при образовании 1 моль соединения из простых веществ. При этом теплоты образования простых веществ (C, O₂, H₂, N₂ и др.) принимаются равными нулю.

$\Delta H_{f,298}^0$ – изобарная теплота образования при стандартных условиях;

Стандартной теплотой сгорания называется изменение энтальпии реакции окисления кислородом 1 моль химического соединения с образованием продуктов сгорания.

$\Delta H_{c,298}^0$ – изобарная теплота сгорания при стандартных условиях.

При вычислении стандартных тепловых эффектов химических реакций используют *следствия из закона Гесса*:

1. Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции:

$$\Delta H_{298}^0 = \left(\sum \nu_i \Delta H_{f,298}^0 \right)_{\text{прод}} - \left(\sum \nu_i \Delta H_{f,298}^0 \right)_{\text{исх}} ;$$

2. Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции:

$$\Delta H_{298}^0 = \left(\sum \nu_i \Delta H_{c,298}^0 \right)_{\text{исх}} - \left(\sum \nu_i \Delta H_{c,298}^0 \right)_{\text{прод}}$$

Тепловой эффект химической реакции можно приближенно вычислить, используя справочные данные об энергиях связей. Существует правило, согласно которому теплота реакции равна разности сумм энергий всех разрываемых связей и энергий всех вновь образующихся связей.

Например, гидрирование этилена ($C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$)

