

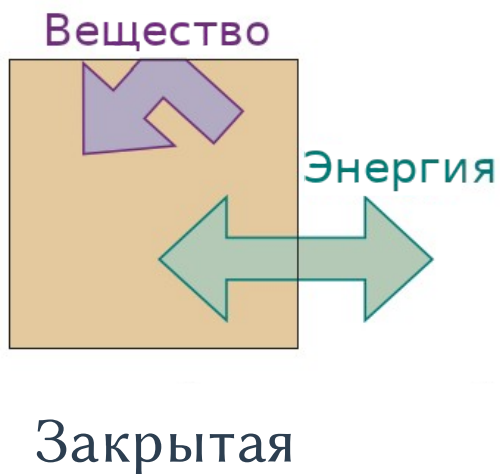
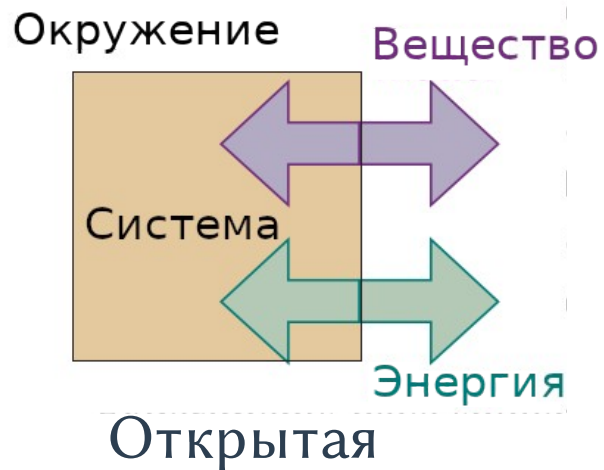
# Первый закон термодинамики

## Термохимия

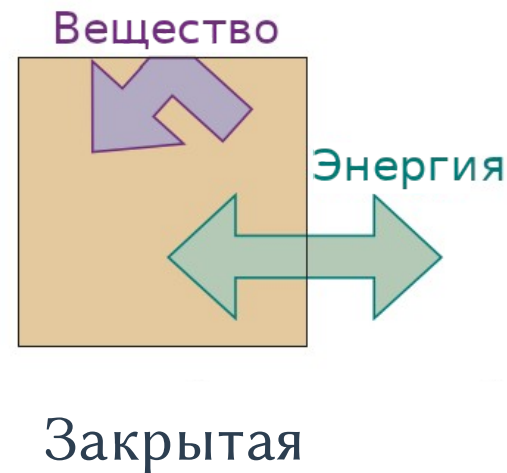
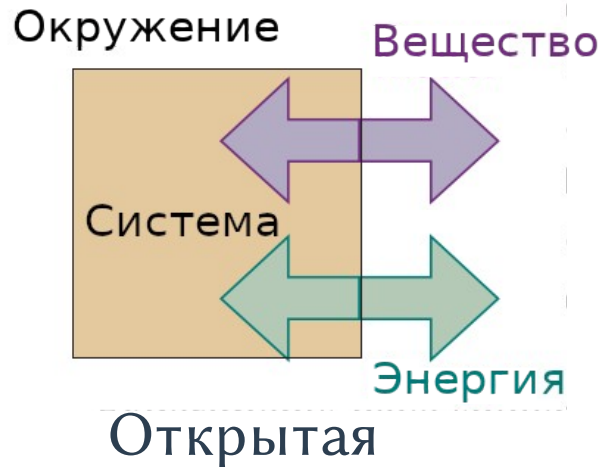
Хохлов Даниил Витальевич

Олимпиадный сезон 2020-21

# Термодинамическая система и ее описание



# Термодинамическая система и ее описание

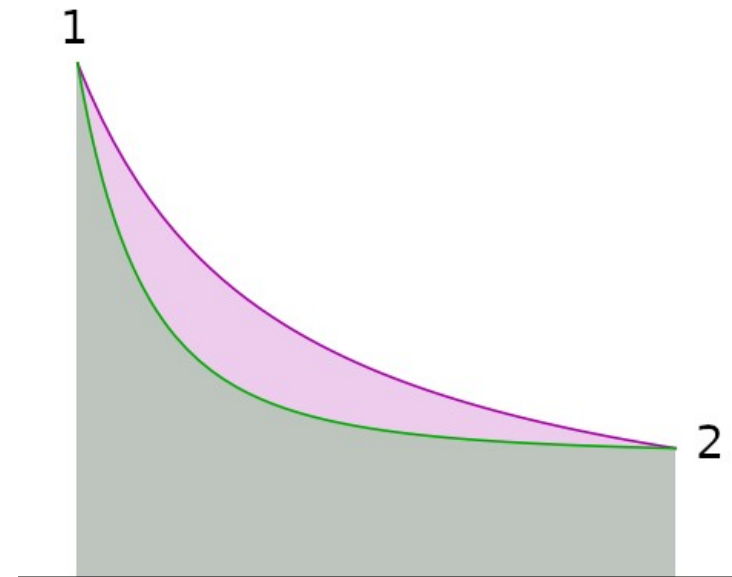


## Функции состояния:

$\Delta f = f(2) - f(1)$  вне зависимости от пути процесса

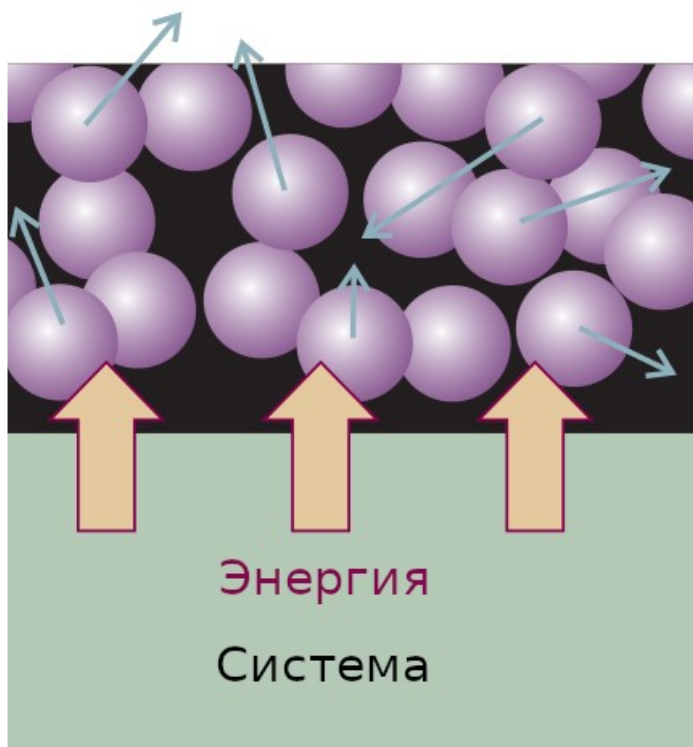
## Функции перехода:

$\Delta f$  зависит от того, как совершается процесс

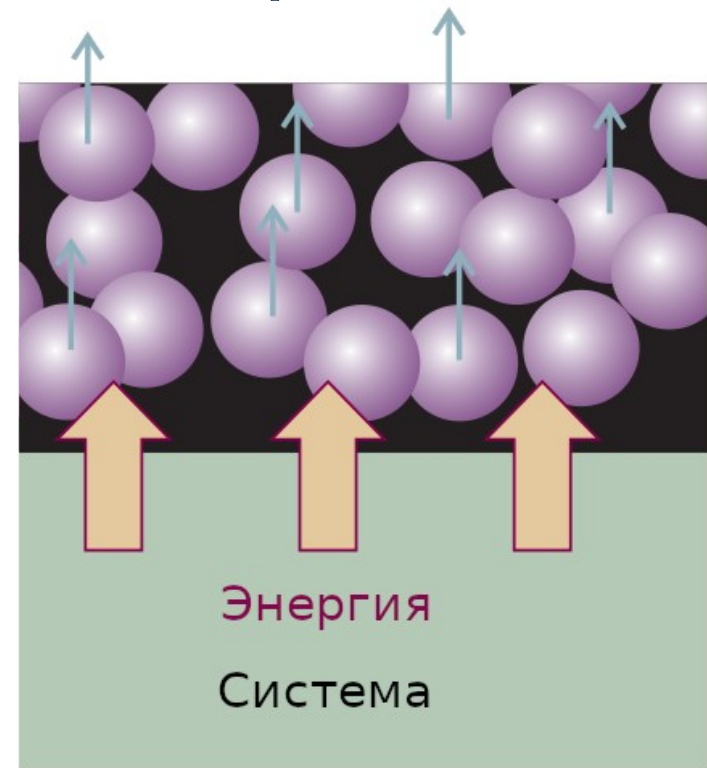


# Работа, теплота, энергия

## Две формы передачи энергии



Теплота,  $Q$



Работа,  $W$

# Первый закон термодинамики

Внутренняя энергия изолированной системы остается постоянной

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$W = -Fdz$$

$$W = -pdV$$

Механическая  
работа

$$W = -\phi dq$$

Электрические  
явления

$$W = -\sigma dS$$

Поверхностные  
явления

$$W = -VHdM$$

Магнитные  
явления

# Механическая работа

Расширение против постоянного внешнего давления

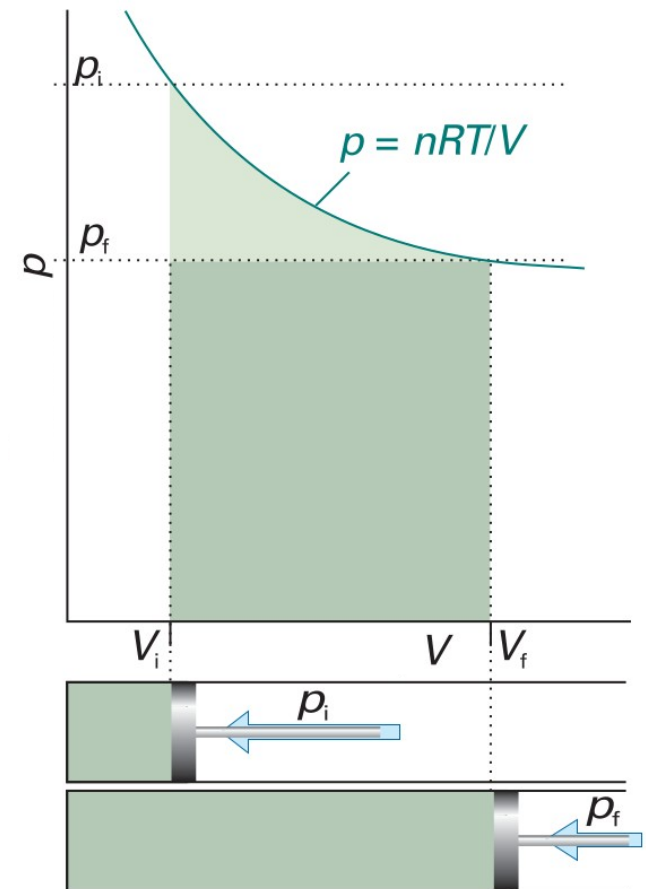
$$W = - \int_{V_i}^{V_f} p_{ext} dV = - p_{ext} \Delta V$$

Обратимое расширение

$$p = p_{ext} \Rightarrow W = - \int_{V_i}^{V_f} p dV$$

Обратимое изотермическое расширение

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} p dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$



# Внутренняя энергия и теплоемкость

$$dU = \delta Q - pdV$$

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

При условии постоянства объема

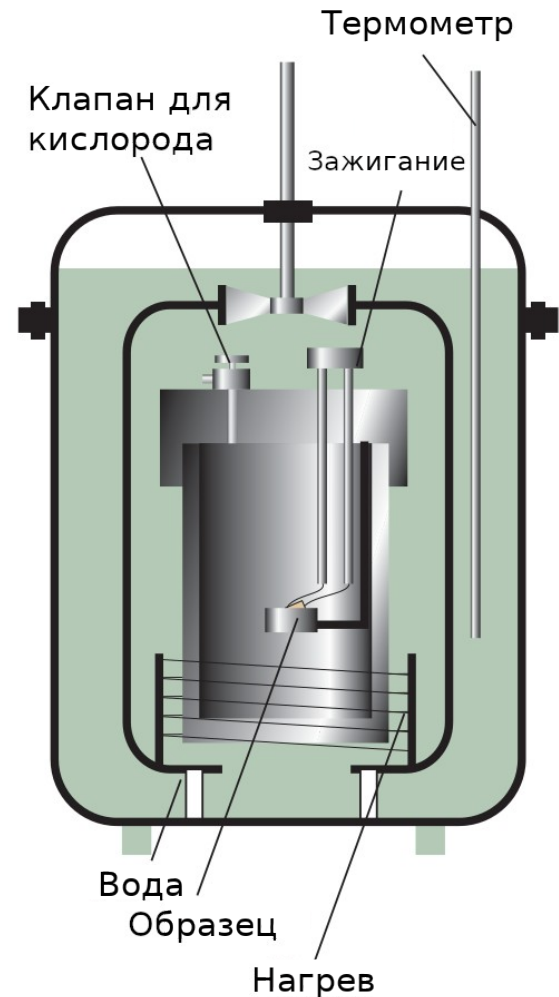
$$dU = \delta Q \text{ или } \Delta U = Q$$

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \Rightarrow C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

Для идеального одноатомного газа

$$U = \frac{3}{2} RT \Rightarrow C_v = \frac{3}{2} R$$

А что будет, если  $p = \text{const}$ ?



# Энтальпия

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$$dH = \delta Q + Vdp$$

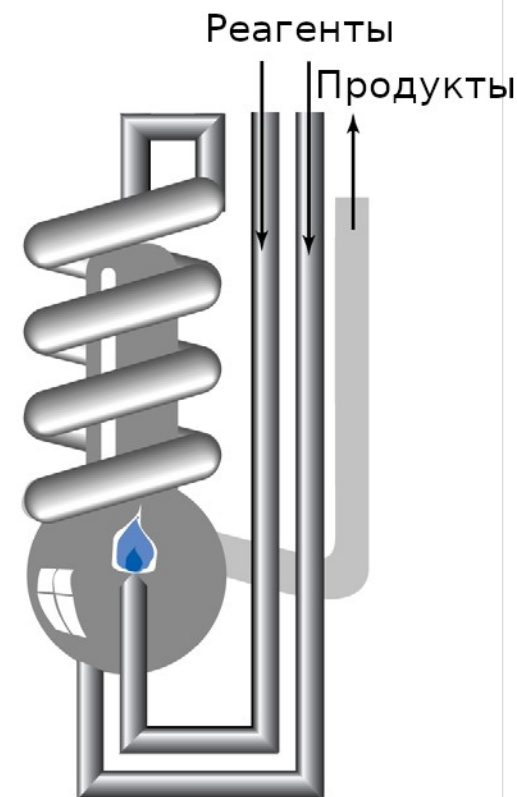
При условии постоянства давления

$$dH = \delta Q \text{ или } \Delta H = Q$$

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \Rightarrow C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Для идеального газа

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial (U + pV)}{\partial T} \right)_p = C_v + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = C_v + R$$





# Уравнение адиабаты

В адиабатическом процессе  $Q = 0$

$$dU = \delta Q - pdV$$

$$C_v dT = -pdV$$

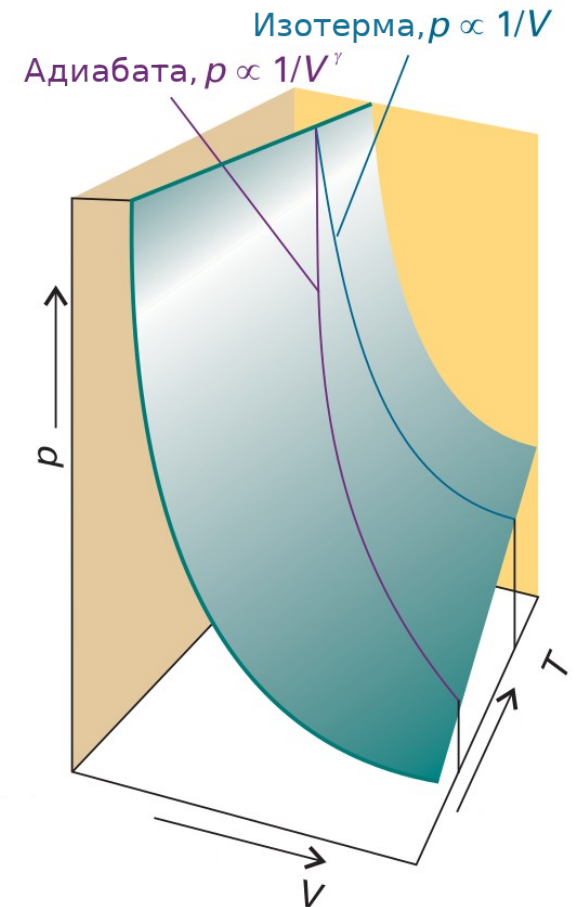
С учетом уравнения Менделеева-Клапейрона

$$\frac{C_v}{R}(pdV + Vdp) = -pdV$$

$$\frac{C_v}{R}Vdp = -pdV \left(1 + \frac{C_v}{R}\right) = -\frac{C_p}{R}pdV$$

$$\int \frac{dp}{p} = -\gamma \int \frac{dV}{V}, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$\ln p = \ln V^{-\gamma} + const \Rightarrow pV^\gamma = const'$$



# Закон Гесса

Теплота химической реакции при постоянном объеме или давлении (тепловой эффект химической реакции) не зависит от пути проведения процесса, а определяется только состоянием реагентов и продуктов реакции при условии, что единственной работой, совершаемой системой, является механическая работа

В термохимии традиционно используется обратная конвенция о знаках

$$\Delta_r H = -Q, p = \text{const}$$

$$\Delta_r U = -Q, V = \text{const}$$

В конденсированной фазе

$$\Delta_r H \approx \Delta_r U$$

В реакции с участием газов

$$\Delta_r H \approx \Delta_r U + \Delta \nu RT$$

# Термохимия

Стандартное состояние:  $p = 1$  бар, температура не фиксирована

Энтальпия образования  $\Delta_f H$

Равна нулю для наиболее стабильной (как правило) аллотропной модификации простого вещества и для иона  $H^+$ .  $\Delta_f H^\circ(298, C, гр) = 0$ , но  $\Delta_f H^\circ(298, P, кр) \neq 0$

Энтальпия сгорания  $\Delta_c H$

Энтальпия сгорания до  $H_2O(ж)$  и  $CO_2(г)$  при давлении кислорода  $p(O_2) = 1$  бар



$$\Delta_r H = d \Delta_f H(D) + c \Delta_f H(C) - (b \Delta_f H(B) + a \Delta_f H(A))$$

$$\Delta_r H = b \Delta_c H(B) + a \Delta_c H(A) - (d \Delta_c H(D) + c \Delta_c H(C))$$

# Пример

Вычислите энтальпию диссоциации одинарной связи В-В в  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  (г), используя следующую информацию:

Связь    Энтальпия диссоциации связи (кДж/моль)

$\text{B}-\text{Cl}$                     443

$\text{Cl}-\text{Cl}$                     242

Соединение     $\Delta_f H^\circ$  (кДж/моль)

$\text{BCl}_3(\text{г})$                 -403

$\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{г})$                 -489

# Пример

Вычислите энтальпию диссоциации одинарной связи В-В в  $B_2Cl_4$  (г), используя следующую информацию:

Связь    Энтальпия диссоциации связи (кДж/моль)

$B-Cl$                     443

$Cl-Cl$                     242

Соединение     $\Delta_f H^\circ$  (кДж/моль)

$BCl_3(г)$                 -403

$B_2Cl_4(г)$                 -489



$$\Delta_r H = 2\Delta_f H(BCl_3) - \Delta_f H(B_2Cl_4)$$

$$\Delta_r H = -(6E_{B-Cl} - E_{Cl-Cl} - 4E_{B-Cl} - E_{B-B})$$

$$E_{B-B} = 327 \text{ кДж/моль}$$

# Закон Кирхгофа

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

Часто  $C_p$  можно считать независимой от температуры

$$H(T_2) = H(T_1) + C_p \Delta T$$

Аналогично для изменения в ходе реакции

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \Delta_r C_p \Delta T$$

$$\Delta_r U(T_2) = \Delta_r U(T_1) + \Delta_r C_v \Delta T$$

# Теплоемкость

Идеальный газ:

- одноатомный  $C_p = 5/2R$
- двухатомный  $C_p = 7/2R$

Твердые простые вещества

$$C_v \approx 3R$$

В общем случае

$$C_p = a + bT$$

$$C_p = a + bT + cT \ln T$$

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots$$