

ВСТУП. ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Питання

1. Предмет, розділи та методи фізичної хімії
2. Основні поняття та визначення хімічної термодинаміки
3. Форми обміну енергією: теплота та робота
4. Перший закон термодинаміки. Теплоємність
5. Розрахунок теплоти і роботи в основних термодинамічних процесах

2. Основні поняття та визначення хімічної термодинаміки

Рівняння стану

$$f(P, V, T) = 0$$

рівняння Менделєєва-Клапейрона

$$pV = nRT,$$

де p – тиск; T – температура; V - молярний об'єм; n – кількість моль ідеального газу; R – універсальна газова стала.

$$R = \frac{P \cdot V}{T} = \frac{101325 \cdot 22,4 \cdot 10^{-3}}{273} = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Рівняння Ван-дер-Ваальса

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = RT.$$

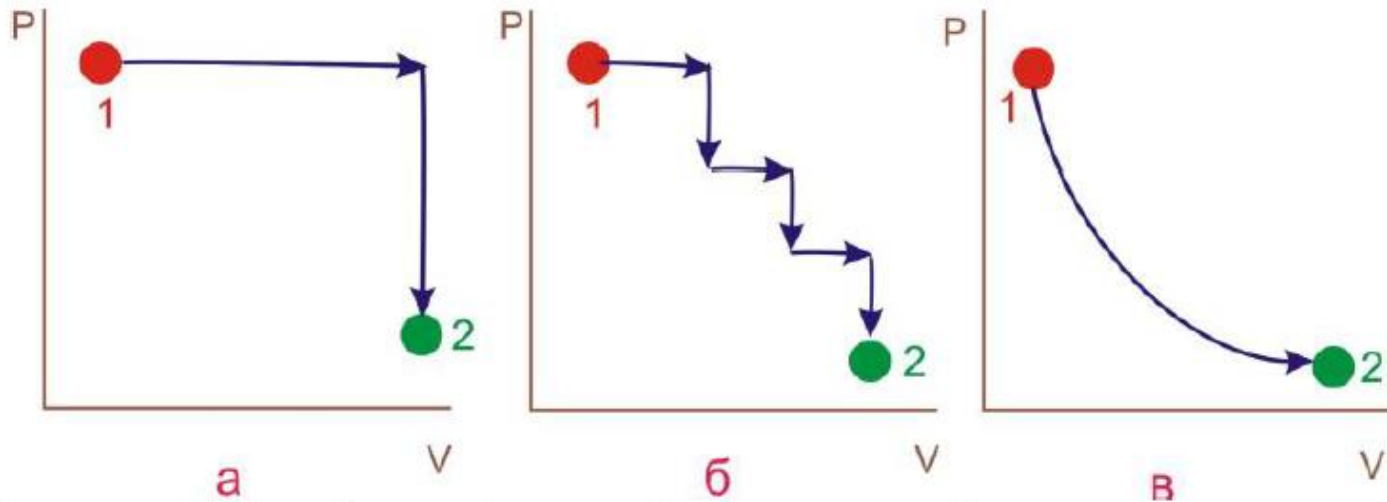


Рисунок 1.1 – Схеми ізотермічних процесів розширення газу:
 а, б – нерівноважні; в – рівноважні

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

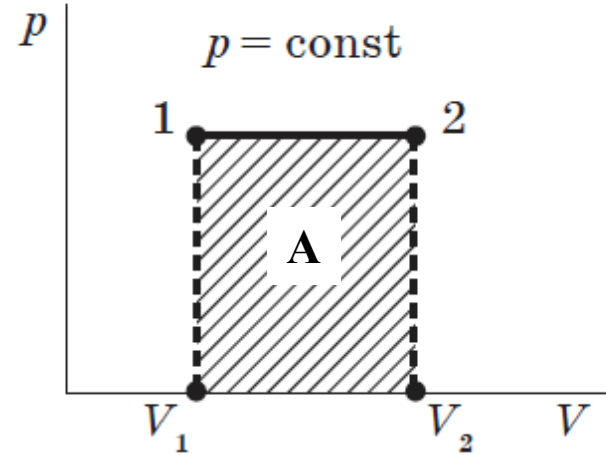
$$H = U + PV$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

Процеси в термодинаміці

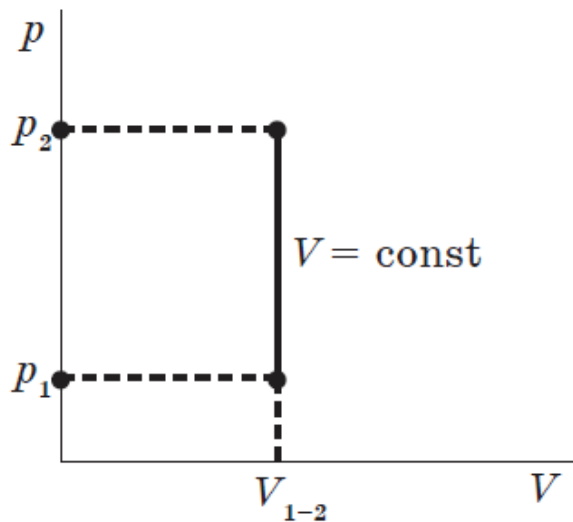
1. Ізобарний процес (закон Гей-Люссака)

$$\frac{V}{T} = \text{const}$$



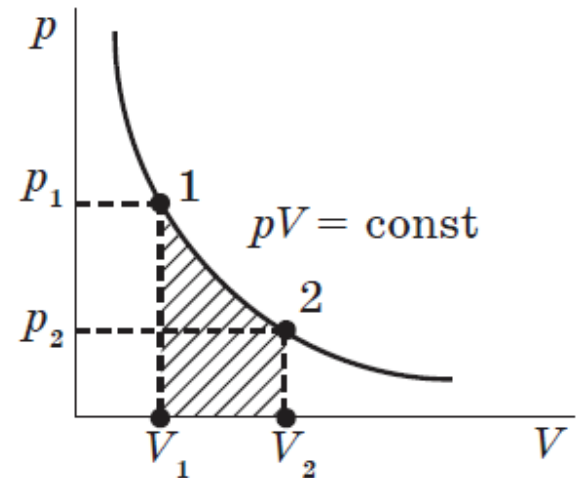
2. Ізохорний процес (закон Шарля)

$$\frac{P}{T} = \text{const}$$

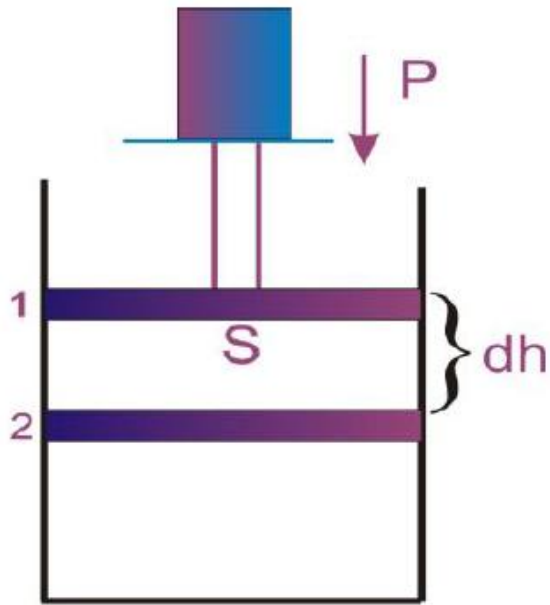


3. Ізотермічний процес (закон Бойля-Маріотта)

$$pV = \text{const.}$$



3. Форми обміну енергією: теплота та робота



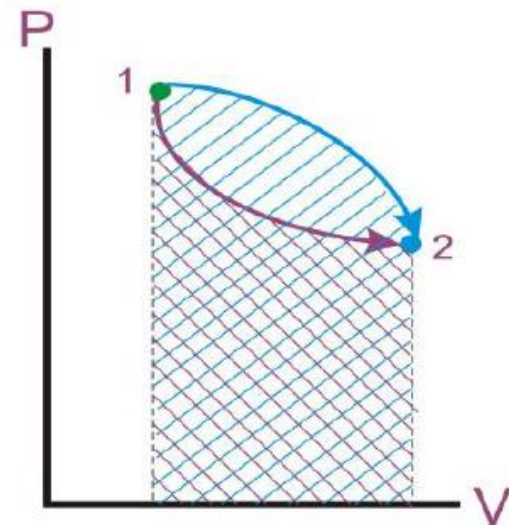
$$\delta A = PSdh$$

$$Sdh = dV$$

$$\delta A = PdV$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

Робота сил стиснення (розширення)



3. Перший закон термодинаміки. Теплоємність

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

$$\delta Q = dU + PdV$$

$$\bar{C} = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad \text{і} \quad C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT}$$

$$\bar{C} = \frac{1}{\Delta T} \int_{T_1}^{T_2} C dT$$

При $V = \text{const}$ $\delta Q = dU$

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \frac{dU}{dT}$$

При $P = \text{const}$ та $H = U + PV$,

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P = \frac{dH}{dT}$$

Для одного моль ідеального газу

$$\frac{d(PV)}{dT} = R \text{ і } C_P = C_V + R$$

Правило адитивності:

$$C = C_1 + C_2 + C_3 + \dots + C_k$$

$$C_P = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + \frac{c'}{T^2}$$

5. Розрахунок теплоти і роботи в основних термодинамічних процесах

1. Ізотермічний процес ($T = \text{const}$)

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

Для ідеального газу при $T = \text{const}$ $P_1 V_1 = P_2 V_2$

$$Q_T = A_T = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

2. Ізохорний процес ($V = \text{const}$)

$$\delta Q_V = dU = C_V dT$$

$$Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

Для ідеального газу $C_V = \text{const}$

$$Q_V = C_V (T_2 - T_1)$$

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

$$A_P = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1)$$

$$\delta Q_P = dU + \delta A_P = C_V dT + R dT = (C_V + R) dT = C_P dT$$

$$Q_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT.$$

Для идеального газа $C_P = \text{const}$

$$Q_P = C_P(T_2 - T_1)$$

4. Адиабатичный процесс ($\delta Q=0$)

$$A = -C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = -C_V(T_2 - T_1) = C_V(T_1 - T_2).$$

$$A = \frac{C_V}{R} (P_1 V_1 - P_2 V_2)$$

5. Ізобарно-ізо­термічний процес (P, T = const)

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

$$Q_{P,T} = A_{P,T} = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1) = \Delta nRT$$