

3 ТАҚЫРЫП. ХИМИЯЛЫҚ ТЕРМОДИНАМИКА

Термодинамика – әртүрлі энергия формаларының бір біріне айналуы және осы түрленудің заңдары туралы ғылым. Жүйе күйі – ол жүйенің параметрлік жинағы. (P , V , T , C)

1. Жүйенің стандартты күйі – стандартты жағдайда алынған параметрлер.

$$T_0 = 273 + 25 = 298 \text{ K}; \quad P_0 = 1 \text{ атм} = 101,3 \text{ кПа}$$

Газ заңдарына қарағанда T_0 өзгереді, P_0 өзгерген жоқ.

2. Кейбір параметрлерді const (тұрақты) ретінде алуға болады. Химиялық термодинамикада энергияның өзгеруін

А) $P = \text{const}$ изобара

Б) $V = \text{const}$ изохора

В) $T = \text{const}$ изотерма

Г) $Q = \text{const}$ адиабаталық жүйеде зерттейді.

Жүйенің толық энергиясы туралы түсінік төмендегі теңдеуде көрсетілген:

$$E = K + \Pi + U, \quad (3.1)$$

Мұнда K - кинетикалық энергия;

Π - потенциалдық энергия;

U - ішкі энергия.

Термодинамикалық жүйедегі тыныштық күйде ($K=0$), жүйеге сыртқы әсердің әсері аз ($\Pi=0$), сондықтан:

$$E = U, \quad (3.2)$$

Мұнда E – толық энергия;

U - ішкі энергия.

Жүйенің ішкі энергиясының абсолюттік мәнін есептеу мүмкін емес, сондықтан ΔU -ішкі энергияның өзгеруін екі күйдегі ішкі энергияны салыстыру арқылы есептейді: алғашқы және соңғы ішкі энергиялар айырмасы,

$$\Delta U = U_2 - U_1, \quad (3.3)$$

мұнда U_1 – жүйенің алғашқы күйіндегі ішкі энергия;

U_2 – жүйенің соңғы күйіндегі ішкі энергия;

Термодинамиканың бірінші заңы қоршаған ортамен энергия алмасатын тұйық жүйеде, мына жағдайда болады:

Жүйеге берілген жылу мөлшері оның ішкі энергиясының өзгеруіне және жүйенің сыртқы денелермен істейтін жұмысына жұмсалады.

$$Q = \Delta U + A \quad (3.4)$$

мұндағы Q – жылу (энергия);

ΔU - ішкі энергияның өзгеруі;

A – сыртқы дененің істеген жұмысы.

Энтальпия – жүйенің энергия қоры.

Тұрақты күйдегі жай заттың энтальпия мәні нольге тең.

Изобаралық процесте

$$Q_p = - \Delta H^0_{298}, \quad (3.5)$$

мұндағы Q_p - тұрақты қысымдағы жылу эффектісі;

ΔH^0_{298} - энтальпия.

Яғни, энтальпия және жылу эффектісі таңбалары қарсы бірдей математикалық мәнге ие.

Изохоралық процесте химиялық реакциясы жылу эффектісі кері таңбада алынған ішкі энергияның өзгерісіне тең:

$$Q_v = \Delta U, \quad (3.6)$$

мұндағы Q_v - тұрақты көлемдегі жылу эффекті;

ΔU - жүйенің ішкі энергия өзгерісі.

2 жағдай да қарастырылған:

а) $\Delta H^0 < 0$, тура реакция – экзотермиялық;

в) $\Delta H^0 > 0$, тура реакция – эндотермиялық.

Изотермиялық процесте

$$\Delta U=0; \quad Q_T=A \quad (3.7)$$

Жүйеге өтетін барлық жылу жұмысқа айналады.

Адиабаттық процесте $Q=0$, жүйе оқшауланған күйде болады, жүйеде қоршаған ортамен энергия алмасу мен масса алмасу жоқ болған жағдайда:

$$\Delta U=-A, \quad (3.8)$$

Энтальпияның өзгерісі (энергия қоры) мына формула арқылы табылады:

$$\Delta H^0_{298 \text{ хим.реакция}} = \sum \Delta H^0_{\text{өнімдер}} - \sum \Delta H^0_{\text{реагенттер}} \quad (3.9) \Delta H$$

0 - жүйе энтальпиясы өзгеруі;

$\sum$ -қосынды;

$\sum \Delta H^0_{\text{өнімдер}}$ - өнімдер энтальпиясы;

$\sum \Delta H^0_{\text{реагенттер}}$ - реагенттер энтальпиясы.

Энтропия –жүйенің ретсіздігі.

ΔS^0_{298} —энтропия жүйедегі ретсіздік өлшемін көрсетеді, оны Клаузиустендігі бойынша есептеуге болады.

$$\Delta S = \frac{\Delta G}{T} \quad (3.10)$$

Мұндағы ΔS – энтропияның өзгерісі

ΔG – энергияның өзгерісі

T – уақыт.

Абсолюттік энтропия мәнін есептемей, жүйенің күйінің соңғы және алғашқы мәндері айырмасынан алады.

$$\Delta S=S_2-S_1, \quad (3.11)$$

мұндағы ΔS - энтропии өзгеруі;

S_2 - соңғы күйдің энтропиясы;

S_1 - алғашқы күйдің энтропиясы.

Больцман теңдеуі жүйедегі макрокүймен микрокүйдің арасындағы байланысты көрсетеді:

Микрокүй саны өте үлкен мәнге ие

$$S=K \ln W, \quad (3.12)$$

мұндағы S – энтропия,

K – Больцман тұрақтысы,

W – берілген жүйенің болу мүмкіндігінің саны.

Үрдістің бағытын анықтай отырып, Клаузиус теңдеуіндегі қатынастар әртүрлі болатындығын білуге болады.

1. Үрдіс өздігінен жүріледі, энергия мөлшері артық

$$\Delta S < \frac{\Delta Q}{T}, \quad (3.13)$$

2. Үрдіс қарама-қарсы бағыттарда жүріледі

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}, \quad (3.14)$$

3. Үрдіс өздігінен жүрілмейді, сырттан энергия қосу керек

$$\Delta S > \frac{\Delta Q}{T}, \quad (3.15)$$

Қажеттілік туындаса энтропия өзгеруін төмендегі формула бойынша есептейді:

$$\Delta S^0_{298} = \sum \Delta S^0_{\text{өнімдер}} - \sum \Delta S^0_{\text{реагенттер}} \quad (3.16)$$

мұндағы ΔS^0_{298} - энтропия өзгеруі;

Газ тәрізді немесе сұйық заттардың реагенттері мен өнімдерінің теңдеулеріндегі оң және сол жағындағы моль сандарын біле отырып, энтропия өзгеруін оңай есептеуге болады:

а) егер теңдеудің оң және сол жағындағы газ тәрізді немесе сұйық заттардың моль сандары өзгермесе, онда $\Delta S^0 = 0$;

б) егер теңдеудің оң жағындағы газ тәрізді немесе сұйық заттардың моль сандары артса, онда $\Delta S^0 > 0$;

в) егер теңдеудің оң жағындағы газ тәрізді немесе сұйық заттардың моль сандары азайса, онда $\Delta S^0 < 0$.

Термодинамиканың II заңы

Термодинамиканың екінші заңында жаңа термодинамикалық функция – еркін Гиббс энергиясының өзгеруі қарастырылады, өлшем бірлігі кДж, ол үрдістің бағытын білдіреді.

Термодинамиканың II заңы үрдістің өздігімен жүру мүмкіндігін қарастырады.

Екінші заңы:

Табиғаттағы барлық үрдістер энтальпияның азаюымен және энтропияның өсуімен жүріледі.

$$\Delta Q^0_{298} = \Delta H^0 - T \Delta S^0, \quad (3.17)$$

мұндағы ΔH - энергия қоры, энтальпиялық фактор;

ΔS - ретсіздік, энтропиялық фактор.

Практикалық есептеулер үшін:

$$\Delta G = \Delta H - \frac{T\Delta S}{1000}, \quad (3.18)$$

$$\Delta G^0_{298} = \sum \Delta G^0_{\text{өнімдер}} - \sum \Delta G^0_{\text{реагенттер}} \quad (3.19)$$

мұндағы ΔG^0_{298} - еркін Гиббс энергиясының өзгеруі;
 $\sum \Delta G^0_{\text{өнімдер}}$ - өнімдердің еркін Гиббс энергиясының қосындысы;
 $\sum \Delta G^0_{\text{реагенттер}}$ - реагенттер еркін Гиббс энергиясының қосындысы.

Үрдістің бағытын ΔG^0 мәні арқылы анықтаймыз:

- 1) $\Delta G = 0$, үрдіс қарама-қарсы бағыттарда жүріледі;
- 2) $\Delta G < 0$, тура реакция жүреді;
- 3) $\Delta G > 0$, кері реакция жүреді.

Термодинамиканың III заңы

Термодинамиканың III заңы изобар, изотермиялық потенциал изобар $P=\text{const}$ болғанда, үрдістің жүру бағытын, тепе-теңдігін осы потенциалмен немесе Гиббс энергиясымен сипаттайды [кДж · моль].

Жай заттарда $=0$ болады

$\Delta G=0$ болғанда, қайтымсыз үрдістер үшін тепе-теңдік кезде шамасы өте аз болады, ал $VT=\text{const}$ болғанда үрдістің бағыты мен тепе-теңдігін изохора, изотармиялық потенциал сипаттайды

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.20)$$

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \quad (3.21)$$

Тұрақты температурада идеал газ ұлғайғанда немесе сығылғанда ΔG мәні келесі теңдеумен сипатталады:

$$\Delta G_T = 2,303 \cdot n \cdot RT \cdot \lg \frac{P_2}{P_1} \quad (3.22)$$

изобара, изотермиялық үрдістер жұмыстың максимал болғандағы реакция жолына тәуелді емес және реакция процесінің өзгерісін анықтайды.

$$A_{\text{max}} = \Delta G \quad (3.23)$$

Гесс заңы

1840 жылы Г.И.Гесс өзінің атымен аталған заңды ашты. Гесс заңы термохимияның негізгі заңы болып табылады. Термохимия химиялық реакциялардың жылу эффектін зерттейді. *Химиялық реакцияның жылу эффектісі* деп жүйенің тұрақты қысымда не тұрақты көлемде бөліп шығаратын немесе өзіне сіңіретін энергиясының мөлшерін айтады. Термохимиялық белгілер термодинамикаға қарағанда өзгешелеу. Реакция барысында жылу шығарылса жылу эффектсінің мәні оң болады және *экзотермиялық* деп аталады, ал сіңірілсе *эндотермиялық* деп аталады және жылу эффектсінің мәні теріс деп саналады, яғни

$$Q = -q \quad (3.24)$$

Экзотермиялық реакцияларда реагенттердің ішкі энергиясы өнімдердің ішкі энергиясынан артық болғандықтан сыртқа жылу түрінде бөлінеді, ал **эндотермиялық** реакцияларда керісінше өнімдердің ішкі энергиясы реагенттердің ішкі энергиясынан асып түсіп, жетпейтін энергия сырттан сіңіріледі.

Гесс заңы термодинамиканың І заңынан шығады. Термохимиялық теңдеуде заттардың агрегаттық күйі және жылудың мөлшері жанына жазылады.

Химиялық реакцияның жылу эффектісі заттың күйіне және түріне байланысты. Бірақ осы жағдайға жеткеніне тәуелсіз.

$$Q \quad \begin{matrix} P=\text{const} & \text{болғанда} & Q_p = H- \\ (3.25) & V=\text{const} & \Delta U = -Q_p \text{ немесе } Q_v = \Delta U = - \\ & & q_v \end{matrix} \quad (3.26)$$

Тәжірибе жүзіндегі есептеулер үшін Гесс заңынан шығатын салдарды қолданады.

Стандартты түзілу жылуы немесе стандартты түзілу энтальпиясы деп 1 моль заттың стандартты жағдайда өзіне сәйкес тұрақты заттардан түзілгендегі жылу эффектінің мөлшерін айтады, әрі $\Delta H_{\text{түз}}$ (ΔH^0_{298} , $\Delta H^0_{298\text{түз}}$) деп белгілейді.

Химиялық реакцияның жылу эффектісі реакция өнімдерінің энтальпиялық қосындысынан алғашқы заттардың энтальпия қосындысын алып тастағандағы айырымға тең:

$$\Delta H^0_{\text{хим.реакция}} = \sum n \Delta H^0_{\text{өнімдер}} - \sum n \Delta H^0_{\text{реагенттер}} \quad (3.27)$$