

3-amaliy mashg'ulot.

Mavzu: Termodinamikaning birinchi qonuni

Reja:

1. Termodinamikaning birinchi qonuni. Kimyoviy energiya.
2. Issiqlik sig'imi. Issiqlik sig'imining haroratga bog'liqligi.
3. Mavzuga doir masala va misollar hamda ularning yechimi.

Termodinamikaning birinchi qonuni. Kimyoviy energiya.

Termodinamikaning I (bosh) qonuni umumiy qonun bo'lib, energiyaning saqlanish qonunini miqdoriy ifodalaydi, ya'ni turli energiyalar o'rtasidagi miqdoriy nisbatni o'rganadi. Birinchi qonun bo'yicha jarayonning borish sharoitiga, unda qanday moddalar ishtirok etganligiga qaramasdan, doimo energiya bir turining ma'lum miqdori ma'lum miqdordagi boshqa turga aylanadi (*ekvivalentlik*, ya'ni *barobarlik qonuni*).

Kimyoviy termodinamika umumiy termodinamikaning bir bo'limi bo'lib, unda umumiy termodinamikaning hamma qonun va tenglamalari, jumladan, ekvivalentlik qonuni o'z kuchini saqlaydi. Kimyoviy reaksiyalarda issiqlik ajraladi yoki yutiladi, elektr energiya vujudga keladi va hokazo, ya'ni kimyoviy energiya boshqa turdagi energiyaga aylanadi. Kimyoviy termodinamika kimyoviy energiya bilan energiyaning boshqa turlari o'rtasidagi miqdoriy nisbatni o'rganadi.

Kimyoviy energiya — ichki energiya deb atalgan energiyaning kimyoviy jarayonda qanchagacha o'zgargani (ko'paygani yoki kamaygani)ga teng. Ichki energiya sistemani tashkil qilgan hamma tarkibiy bo'laklarning bir-biriga o'zaro ta'siri potensial energiyasi bilan ularning kinetik energiyasi yig'indisiga teng. Ichki energiyaning (U) mutlaq (absolut) miqdorini o'lchay olmaymiz, lekin jarayonda qanchaga o'zgarganligini bilvosita usullar bilan aniqlash mumkin:

$$\Delta U = U_2 - U_1. \quad (1.1)$$

Birinchi bosh qonunning matematik ifodasi quyidagicha:

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (1.2)$$

bunda: Q — issiqlik; U — ichki energiya; A — ish.

Demak, sistemaga berilgan issiqlik sistemaning ichki energiyasini orttirishga va foydali ish bajarishga sarf bo'ladi. Agar biror kattalikning kimyoviy jarayonda o'zgarishi faqat sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatiga bog'liq bo'lsa, bu xil kattalik to'liq funksiya deyiladi va uning cheksiz kichik miqdori d harfi bilan ifodalanadi. To'liq funksiya ifodasini integrallash mumkin. Agar funksiyaning jarayonda o'zgarishi sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatidan tashqari yana sistemaning o'tish yo'liga bog'liq bo'lsa, bunga noto'liq funksiya deyiladi va uning cheksiz kichik miqdori δ harfi bilan ifodalanadi. Noto'liq funksiyaning umumiy ko'rinishda integrallash mumkin emas. Agar o'tish yo'li ma'lum bo'lsagina integrallash mumkin.

Ichki energiya to'liq funksiya bo'lib, issiqlik va ish noto'liq funksiyalardir.

Agar foydali ish gazning faqat kengayib bajargan ishidan iborat bo'lsa,

$$\delta A = p dV \text{ va } A = \int_1^2 p dV. \quad (1.3)$$

Agar uni asosiy tenglamaga qo'ysak,

$$\delta Q = dU + p dV. \quad (1.4)$$

Izoxorik (turg'un hajmda boradigan) jarayonlarda sistemaning

holatini belgilovchi ichki energiya (U) bo'lsa, izobarik (o'zgarmas bosimda boradigan) jarayonlarda — entalpiya (H) bo'ladi.

Issiqlik sig'imi. Issiqlik sig'imining haroratga bog'liqligi

Fizikaviy kimyoda atom, molar va solishtirma issiqlik sig'implari tushunchasi mavjud. Bu issiqlik sig'implarining o'lchami quyidagicha:

solishtirma c — $J/g \cdot \text{grad}$, molar c — $J/mol \cdot \text{grad}$ yoki J (Joul) o'rnida kaloriya bo'lishi mumkin.

Izoxorik ($V = \text{const}$) boradigan jarayonlar uchun molar izoxorik issiqlik sig'imi C_v va izobarik jarayonlar uchun molar izobarik issiqlik sig'imi C_p ifodalari mavjud. Ular orasida quyidagi bog'lanish bor:

$$C_p - C_v = R. \quad (1.5)$$

Issiqlik sig'imi haroratga bog'liq bo'lganligidan o'rtacha (\bar{c}) va chin (C) issiqlik sig'imi ifodalari mavjud.

O'rtacha issiqlik sig'imi (\bar{c}) massa birligidagi modda T_1 dan T_2 gacha isitilganda sarflangan issiqlikning (Q) harorat o'zgarishi nisbatiga teng:

$$\bar{c} = \frac{Q}{m(T_2 - T_1)}, \quad Q = \bar{c}m(T_2 - T_1). \quad (1.6)$$

Mazkur massa birligidagi modda haroratini cheksiz kichik miqdorda oshirish uchun sarflangan issiqlik chin issiqlik sig'imi (C) bo'ladi:

$$C = \frac{\delta Q}{m dT}; \quad Q = m \int_{T_1}^{T_2} C dt. \quad (1.7)$$

Bu ikki tenglamadan:

$$\bar{c}(T_2 - T_1) = \int_{T_1}^{T_2} c dT,$$

Demak, C dan \bar{c} ga o'tish:

$$\bar{c} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT. \quad (1.8)$$

\bar{c} dan C ga o'tish:

$$C = \frac{d[\bar{c}(T_2 - T_1)]}{dT}. \quad (1.9)$$

Amaliy hisoblar uchun issiqlik sig'iminin haroratga bog'liq holda o'zgarishi empirik tenglama bilan ifodalanadi:

$$\left. \begin{aligned} C &= a + bT + cT^2 + dT^3 \\ C &= a + bT - c'T^{-2} \end{aligned} \right\} \quad (1.10)$$

a, b, c, c', d — koeffitsiyentlarning qiymatlari turli moddalar uchun ma'lumotnomalarda berilgan.

Ichki energiya va entalpiya, ularning o'zgarishi quyidagi tenglamalardan topilishi mumkin:

$$\left. \begin{aligned} dU &= C_v dT; \quad \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \\ dH &= C_p dT; \quad \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \\ H &= U + PV; \quad dH = dU + d(PV) \\ \text{Ideal gazlar uchun:} \\ \Delta H &= \Delta U + \Delta n RT, \text{ bunda } \Delta n = \sum n_{i, M} - \sum n_{i, d} \end{aligned} \right\} \quad (1.11)$$

n_M, n_d — mahsulot va dastlabki gazsimon moddalarning mol soni.

Kimyoviy jarayonlarda ajraladigan yoki yutiladigan issiqlik *reaksiyaning issiqlik effekti* deyiladi.

Izoxorik jarayonda ($V = \text{const}$) sistemaga berilgan yoki yutilgan issiqlik izoxorik issiqlik effektidir (Q_v):

$$\Delta Q_v = \Delta U. \quad (1.12)$$

Izobarik jarayonda ($p = \text{const}$) issiqlik effekti:

$$Q_p = \Delta H. \quad (1.13)$$

Quyidagi jadvalda turli jarayonlarda ideal gazlar uchun issiqlik va ish ifodasi berilgan.

| Jarayon | Ish | Issiqlik | Holat tenglamasi |
|-----------|----------------------------|------------------------------|---|
| izotermik | $2,3n \lg \frac{V_2}{V_1}$ | $2,3nRT \lg \frac{P_1}{P_2}$ | $pV = \text{const}$ |
| izoxorik | 0 | $nC_v(T_2 - T_1)$ | $\frac{p}{T} = \text{const}$ |
| izobarik | $p(V_2 - V_1)$ | $nC_p(T_2 - T_1)$ | $pV^\gamma = \text{const}$ |
| adiabatik | $nC_v(T_2 - T_1)$ | 0 | $Tp^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \text{const}$ |

Bu yerda: $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$; n — mol soni; C_v , C_p — izoxorik va izobarik molar issiqlik sig'implari.

Mavzuga doir masala va misollar hamda ularning yechimi

1. 200—300 K oralig'ida ammiak NH_3 ning izobarik (chin) issiqlik sig'imi haroratga quyidagicha bog'liq:

$$C_p = 24,8 + 37,5 \cdot 10^{-3} T - 7,36 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ J/mol} \cdot \text{grad.}$$

200—300 K oralig'ida NH_3 ning o'rtacha molar izobarik issiqlik sig'imini aniqlang.

Yechish. (I. 8) va (I. 10) tenglamalardan:

$$\begin{aligned} \bar{c} &= \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT = \frac{1}{300 - 200} \int_{200}^{300} (24,8 + 37,5 \cdot 10^{-3} T - 7,36 \cdot 10^{-6} T^2) \times \\ &\times dT = 24,8 + \frac{1}{2} (3_{300} + 2_{200}) 37,5 \cdot 10^{-3} - \frac{1}{3} (3_{200^2} + 3_{300} \cdot 2_{200^2}) \cdot 7,36 \cdot 10^{-6} = \\ &= 33,7 \text{ J/mol} \cdot \text{grad.} \end{aligned}$$

2. Titan oksid (TiO_2) ning o'rtacha solishtirma issiqlik sig'imi 0° dan $t^\circ\text{C}$ gacha quyidagicha o'zgaradi:

$$\bar{c}_p = 0,782 + 1,41 \cdot 10^{-4} t - 0,557 \cdot 10^{-3} t^2 \text{ J/g} \cdot \text{grad.}$$

500 $^\circ\text{C}$ dagi chin issiqlik sig'imini aniqlang.

Yechish. (I. 9) va (I. 10) tenglamalar yordamida yechiladi:

$$\begin{aligned} \bar{c} &= \frac{d[\bar{c}(T_2 - T_1)]}{dT} = \frac{d(\bar{c}t_2)}{dt} = 0,782t_2 + 1,41 \cdot 10^{-4} t_2^2 - 0,557 \cdot 10^{-3} t_2^2 = \\ &= 0,782 \cdot 500 + 2 \cdot 1,41 \cdot 10^{-4} \cdot 500^2 - 0,557 \cdot 10^{-3} \cdot 500^2 = 0,883 \text{ J/g} \cdot \text{grad.} \end{aligned}$$

3. 100 g CO_2 gazi 0° harorat va $1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ bosimda turibdi. Quyidagi jarayonlarda:

a) gaz izotermik ravishda $V = 0,2 \text{ m}^3$ gacha kengayganda;

b) shu hajmga izobarik ravishda kengayganda;

d) izoxorik ravishda bosimi $2,02 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ bosimgacha yetganda;

e) adiabatik ravishda $2,026 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ siqilganda $Q, A, \Delta U, \Delta H$ qiymatlarini aniqlang. CO_2 ideal gazlar qonuniga bo'ysunadi deb faraz qiling. $C_p = 37,1 \text{ J/mol} \cdot \text{grad}$ ga teng.

Yechish. a) *izotermik kengayish:*

$\Delta U = C_v dT$ va $\Delta H = C_p dT$ bo'lganligidan izotermik jarayonda $\Delta U = 0$ va $\Delta N = 0$ ga teng bo'ladi.

(I. 2) tenglamaga muvofiq, $dU = 0$ bo'lganligidan izotermik jarayonda $A = Q$ teng bo'ladi. (1.14) tenglamadan A, Q aniqlanadi:

$$Q = A = 2,3nRT \lg \frac{V_2}{V_1}, \text{ bu tenglamani yechish uchun, avvalo,}$$

n (mol soni) va V_1 (gazning oldingi hajmi) ni aniqlash kerak.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{100}{44} = 2,27 \text{ mol, bunda } M - \text{CO}_2 \text{ ning molekular}$$

massasi. Boshlang'ich hajm (V_1) $V_1 p_1 = nRT$ tenglamadan foydalanib aniqlanadi:

$$V_1 = \frac{nRT}{p_1} = \frac{2,27 \cdot 8,314 \cdot 273}{1,013 \cdot 10^5} = 0,0509 \text{ m}^3$$

va nihoyat:

$$Q = A = 2,3 \cdot 2,27 \cdot 8,314 \cdot 273 \lg \frac{0,2}{0,0509} = 7070 \text{ J} = 7,07 \text{ kJ};$$

b) *izobarik jarayon* (1.16) tenglamasidan:

$$Q_p = \Delta H = nC_p(T_2 - T_1) = \frac{nC_p T_1}{V_1} (V_2 - V_1)$$

$$\frac{V_2}{V_1} \cdot \frac{V_2}{T_2} = \frac{V_1}{T_1} \text{ dan } T_2 = T_1 \frac{V_2}{V_1} \text{ ligi hisobga olinganda,}$$

$$\begin{aligned} Q_p = \Delta H &= \frac{nC_p T_1}{V_1} (V_2 - V_1) = \frac{2,27 \cdot 37,2 \cdot 273}{0,059} (0,2 - 0,059) = \\ &= 67400 \text{ J} = 67,4 \text{ kJ.} \end{aligned}$$

Gaz izobar kengaydagi bajarilgan ish (I.16) tenglamaga muvofiq:

$$A = p(V_2 - V_1) = 1,013 \cdot 10^5 (0,2 - 0,0509) = \\ = 1500 \text{ J} = 15,0 \text{ kJ};$$

d) *izoxorik jarayon*. Jarayonda hajm o'zgarmaganligidan (1.3) tenglamaga muvofiq $A = 0$ bo'ladi va bunda (1.12) va (1.15) tenglamalarga muvofiq:

$$Q_v = \Delta U = n C_v (T_2 - T_1) = \frac{n C_v T_1}{p_1} (p_2 - p_1)$$

$C_p = C_v + R$ bo'lganligidan $C_v = C_p - R = 37,1 - 8,314 = 28,8 \text{ J/mol} \cdot \text{grad}$.

$$Q_v = \Delta U = \frac{2,27 \cdot 28,8 \cdot 273}{1,013 \cdot 10^5} (2,026 \cdot 10^5 - 1,012 \cdot 10^5) = 17900 \text{ J} = 17,9 \text{ kJ}.$$

ΔH ni (1.16) tenglamadan izoxorik jarayon uchun foydalanib:

$$\Delta H = \Delta U + V(p_2 - p_1) = 17,9 + 0,0509 (2,026 - \\ - 1,13) \cdot 10^5 = 2,3 \text{ kJ}$$

ni hosil qilamiz;

e) *adiabatik jarayon*. Bu jarayonda $Q = 0$ bo'lganligidan (1.2) va (1.17) tenglamalarga muvofiq:

$$A = \Delta U = n C_v (T_1 - T_2) = \frac{nRT}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right] \text{ bo'ladi.}$$

γ — koeffitsiyent:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{37,1}{28,8} = 1,29$$

va

$$A = \Delta U = \frac{2,27 \cdot 8,314 \cdot 273}{1,29 - 1} \left[1 - \left(\frac{2,03}{1,01} \right)^{\frac{1,29 - 1}{1,29}} \right] = 2970 \text{ J} = 2,97 \text{ kJ}.$$

(I.11) tenglamadan:

$$\Delta H = \Delta U + (Vp) = U_2 + (V_2 p_2 - V_1 p_1),$$

oxirgi hajm V_2 (I.11) tenglamadan ($p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$) aniqlanadi.

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + p_1 V_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \\ &= 2,97 + 1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,0509 \left[\left(\frac{2,03}{1,01} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right] 10^5 = 3,83 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

4. 6 g toluol bug'latilganda Q , A , ΔU , ΔH larning qiymatlarini aniqlang. Toluolning qaynash harorati 383 K, bug'lanish issiqligi 33,6 kJ/mol. Bug'ni ideal gaz deb faraz qiling. Suyuqlik hajmi bug' hajmiga nisbatan juda kichik bo'lganligidan, uni hisobga olmasa ham bo'ladi.

Yechish. Bug'lanish jarayoni izobarik ($p = \text{const}$) jarayon bo'lganligidan (I.12) tenglamaga muvofiq:

$$Q_p = \Delta H n \cdot l = \frac{m}{M} \Delta H,$$

M — molekular massa = 92,14, l — bug'lanish issiqligi.

$$Q = n \Delta H = \frac{6}{92,14} \cdot 33,6 \cdot 10^3 = 2,19 \cdot 10^3 \text{ J}.$$

Bajarilgan ish A izobarik jarayonda (I.16) tenglamaga muvofiq:

$$A = p(p_b - V_s) = pV_2 = nRT = \frac{6 \cdot 8,134 \cdot 383}{92,14} = 203 \text{ J},$$

bunda: V_b — bug' va suyuqlik hajmi.

ΔU ni (I.11) tenglamaga muvofiq:

$$\Delta H = \Delta(U + pV) = \Delta U + pV_b; \quad \delta A = pdV$$

va

$$\Delta U = \Delta N - pV_b = \Delta H - A = 2190 - 203 = 1987 \text{ J bo'ladi.}$$

5. 1 mol N_2 va 3 mol H_2 aralashmasi $T_1 = 298 \text{ K}$ dan $T_2 = 500 \text{ K}$ gacha qizdiriladi. Bunda ichki energiya va entalpiyaning qanchaga o'zgarishini aniqlang.

Moddalar issiqlik sig'implari haroratga bog'liq holda quyidagicha o'zgaradi:

$$C_{p,N_2} = 29,176 \cdot 10^3 - 0,8380 T + 2,0431 \cdot 10^{-3} T^2 \times \\ \times \text{J/mol} \cdot \text{grad.}$$

$$C_{p,H_2} = 27,3159 \cdot 10^3 - 5,2337 T - 0,004187 \cdot 10^{-3} T^2 \times \\ \times \text{J/mol} \cdot \text{grad.}$$

Yechish.

$$\Delta H = \Delta H_{N_2} + \Delta H_{H_2} = \int_{298}^{500} C_{p,N_2} dT + 3 \int_{298}^{500} C_{p,H_2} dT = \int_{298}^{500} (C_{p,N_2} + C_{p,H_2}) \cdot dT = \\ = \int_{298}^{500} [29,176 \cdot 10^3 - 0,8380T + 2,031 \cdot 10^{-3} T^2] + 3(27,3159 \cdot 10^3 - \\ - 5,2337T - 0,004187 \cdot 10^{-3} T^2) \cdot dT = \\ = 23852,88 \cdot 10^3 \text{ J.}$$

ΔU aniqlanadi:

$$\Delta U = U_2 - U_1; \quad U_1 = H_1 - p_1 V_1; \quad U_2 = H_2 - p_2 V_2;$$

$$\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1;$$

$$\Delta U = \Delta H - p_2 V_2 + p_1 V_1 = \Delta H - (n_{N_2} + n_{H_2}) RT_2 + (n_{N_2} + n_{H_2}) RT_1 = \\ = \Delta H - 4RT_2 + 4RT_1 = 23852,88 \cdot 10^3 - 4,8314 \cdot 10^3 (500 - 298) = \\ = 174134,36 \cdot 10^3 \text{ J.}$$

6. Gaz (turg'un bosimda) 10 litrdan 16 litrgacha kengaygan va bu jarayonda 300 kal (1256,1 J) issiqlik yutilgan. Ichki energiyaning o'zgarishini aniqlang.

Y e c h i s h . (1.2) tenglamaga muvofiq:

$$\begin{aligned}\Delta U &= Q - A; \quad Q = 300 \text{ kal} = 1256,1 \text{ J} \\ A &= p(V_2 - V_1) = 1 \cdot (16 - 10) = 6 \cdot 1 \text{ atm} = \\ &= 6 \cdot 1,0133 \cdot 10^5 = 607,98 \text{ J} \\ \Delta U &= Q - A = 1256,1 - 607,98 = 649,02 \text{ J}.\end{aligned}$$

7. Boshlang'ich bosimi $p = 760 \text{ mm sim. ust. bo'lgan } 1 \text{ m}^3$ havoni turg'un hajmda 0°C dan 1°C gacha isitish uchun qancha issiqlik kerak bo'ladi? Normal sharoitda havoning zichligi $d = 0,00129 \text{ g/km}^3$. Turg'un bosimdagi solishtirma issiqlik sig'imi $C_p = 0,24 \text{ g/grad}$ va $\frac{C_p}{C_v} = 1,4$.

$$Q = mC_v dT,$$

bunda: m — havo massasi.

$$\begin{aligned}d &= \frac{m}{V}; \quad m = dV = 1,29 \cdot 10^{-3} \cdot 10^6 = 1,29 \cdot 10^3 \text{ J} \\ C_p/C_v &= 1,4 \quad \text{dan} \quad C_v = \frac{0,24}{1,4} = 0,172.\end{aligned}$$

Demak, $Q = 1,29 \cdot 10^3 \cdot 0,172 \cdot 1 = 222 \text{ kal}$.