

Лекция 8.

Энергетика химических процессов

План

- *Химическая термодинамика.*
- *Система. Параметры состояния.*
- *Внутренняя энергия . Первый закон термодинамики.*
- *Тепловой эффект химической реакции. Энтальпия.*
- *Закон Гесса. Термохимические расчеты.*
- *Направление химического процесса. Энтропия. Второй закон термодинамики.*
- *Изобарно-изотермический потенциал.*

- **ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА** – раздел физической химии, использующий законы термодинамики для изучения энергетических эффектов, сопровождающих химические процессы, направление и пределы их самопроизвольного протекания.

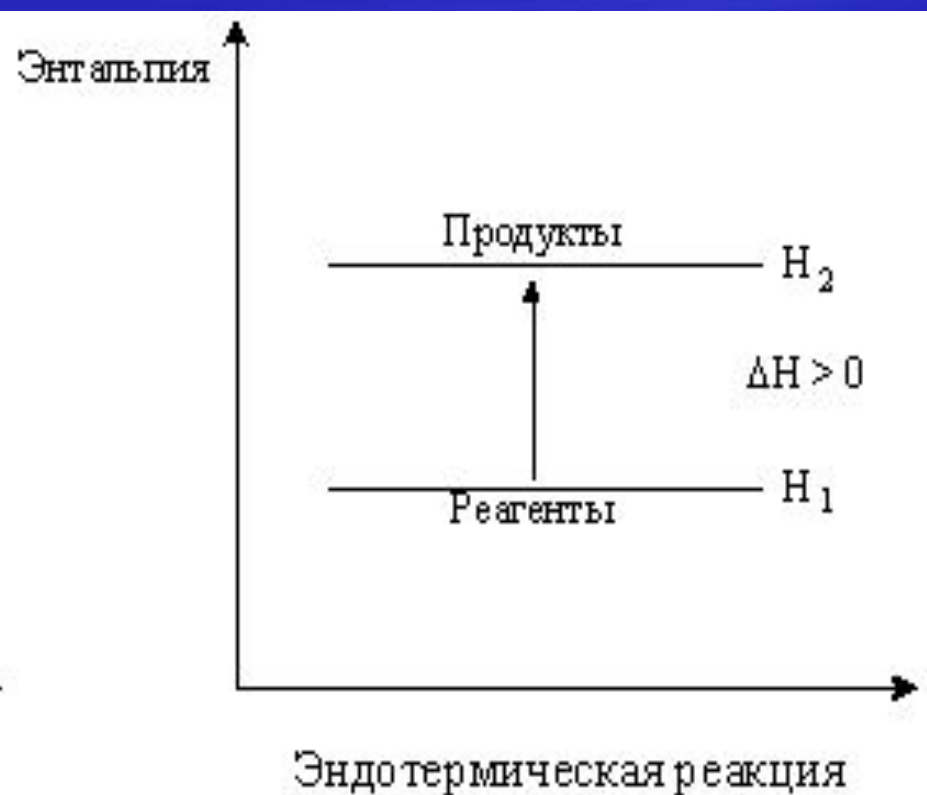
химическая термодинамика **позволяет**:

- количественно оценить энергетические эффекты химических реакций;
- определить направление и глубину протекания химического процесса;
- оценить строение и термодинамическую устойчивость вещества;
- рассчитать энергии межатомных и межмолекулярных связей.

■ **Ответы на эти вопросы дают возможность:**

- **выбрать условия проведения реакции, при которых выход нужных продуктов был бы максимальным;**
- **рассчитать энергетический баланс технологического процесса;**
- **провести расчеты химического реактора (чтобы безопасно проводить химическую реакцию, выбрать материал конструкции и т.п.), двигателей, тепловых электростанций, отопительных устройств и др., а также решать ряд других прикладных задач.**

- Химические реакции, в результате которых теплота выделяется, называются **экзотермическими** например: процессы кристаллизации, конденсации, десублимации (газ в кристалл).
- Химические реакции, в результате которых теплота поглощается – **эндотермическими**: процессы плавления, испарения, сублимации (кристалл. в газ).



Система – это совокупность находящихся во взаимодействии веществ или частиц, мысленно или фактически обособленная от окружающей среды.

Всё что находится вне системы, называют **окружающей (внешней) средой**.

Химическая система – это такая система, в которой вещества или частицы способны к химическому взаимодействию.

Открытая система – это система, если через границу (реальную или условную) разделяющую систему и внешнюю среду, может происходить обмен веществом и энергией.

Закрытая система – может обмениваться с внешней средой энергией и не может обмениваться веществами.

Изолированная система или система постоянного объема, которая не в состоянии обмениваться с внешней средой ни энергией, ни веществом.

Отдельная часть системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела, называется **фазой**.

- Системы, состоящие из одной фазы, называются **гомогенными** (например, растворы, воздух - смесь газов).
- Системы, состоящие из нескольких фаз, называются **гетерогенными** (например, вода с плавающим в ней льдом, жидкости с ограниченной взаимной растворимостью).
- Вещество, которое может быть выделено из системы и существовать вне ее, называется **компонентом системы** (например, в водном растворе сульфата меди H_2O и CuSO_4 представляют компоненты системы)

■ **Параметрами** - называют переменные величины, определяющие состояние системы. (концентрация, температура, объем, давление, плотность и т.д).

В химии используют такие параметры состояния как:

■ **Давление** - характеризует подвижность молекул и определяется силой действия газообразных частиц на стенки сосуда. Давление измеряют в Па, но используют и внесистемные единицы (1 атм. = 760 мм рт. ст., а в СИ 1 атм. = 101,325 кПа).

■ **Температура** – характеризует степень нагретости системы, среднюю кинетическую энергию частиц вещества измеряется в (0°C , или 273,15K).

■ **Объем** - характеризует часть пространства, занимаемого веществом и определяется энергией взаимодействия молекул между собой. Измеряют объем (1см^3 , 1м^3 , л).

■ **Концентрация** - это отношение количества или массы вещества, содержащегося в системе, к объёму или массе этой системы. Например, молярная концентрация – количество молей в 1 л раствора (моль/л).

Существует два основных типа энергии –

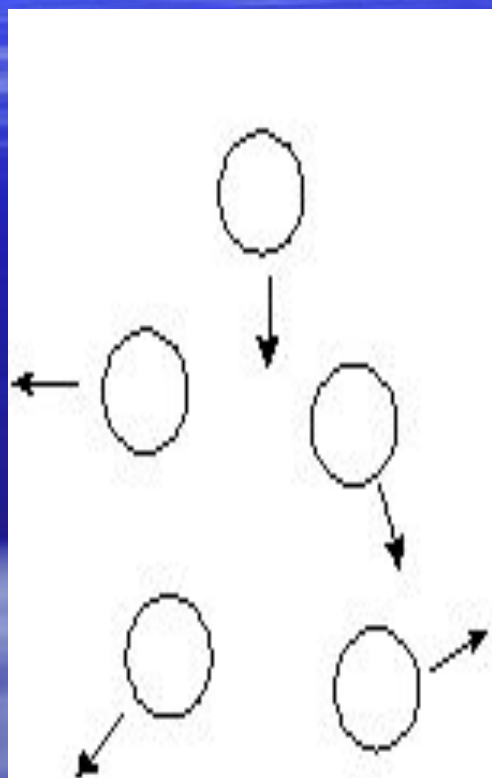
- **кинетическая** (обусловленная движением тела)
- **потенциальная** (обусловленная положением тела или его частей в пространстве).
- Эти два типа энергии проявляются в различных формах, например, в виде тепловой (теплота), световой (энергия излучения), химической, электрической энергии или в других формах.

Согласно **закону сохранения энергии**, энергия не создается из ничего и не уничтожается, а может передаваться от одного тела к другому или превращаться из одной формы в другую.

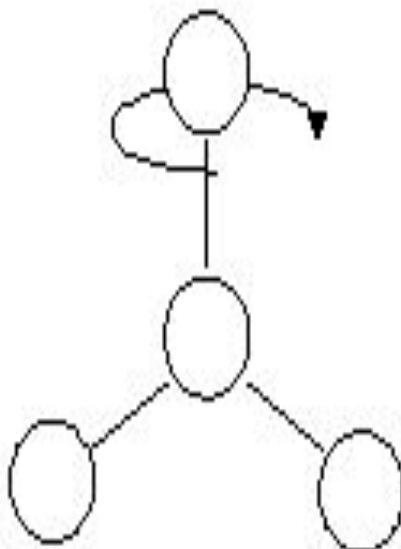
Следовательно, если в течение процесса исчезает энергия определенного вида, то взамен появляется эквивалентное количество энергии другого вида.

Применим представления о сохранении энергии к химическим системам.

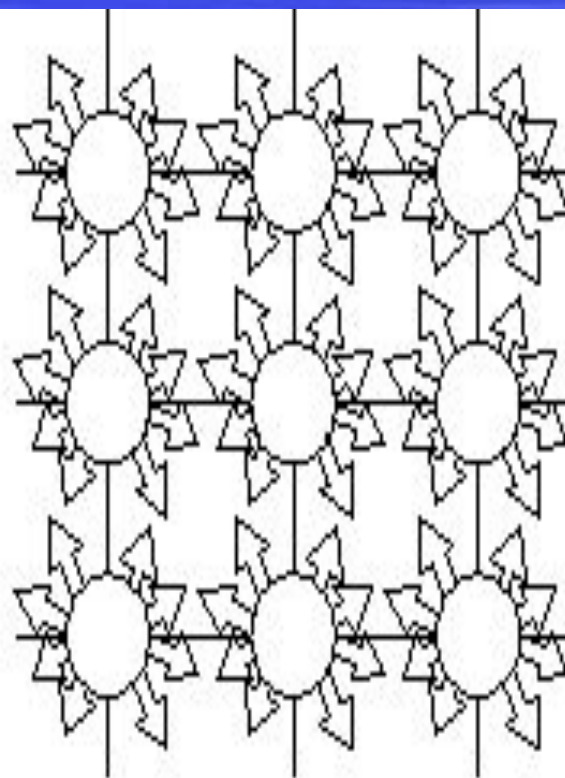
Кинетическая энергия – это энергия поступательного, колебательного и вращательного движения атомов и молекул, энергию колебательного движения атомов и атомных групп в молекулах, энергию движения электронов в атомах, ядерную энергию, энергию межмолекулярного взаимодействия и т.д.



Поступательное движение



Вращательное движение



Колебательное движение

Внутренняя энергия вещества (или системы) – это полная энергия частиц, составляющих данное вещество. Она складывается из кинетической и потенциальной энергии частиц.

Внутренняя энергия зависит от состояния вещества. Абсолютное значение величины внутренней энергии не известно, но можно определить только ее изменение (ΔU) при переходе из одного состояния в другое:

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

где U_2 и U_1 - внутренняя энергия системы в конечном и начальном состояниях.

Изменение внутренней энергии системы происходит при передаче энергии системе или от нее. Существует два основных способа передачи энергии - это **передача теплоты и выполнение работы**

■ Передача энергии, вызываемая разностью температур между системой и ее окружением или между одной системой и другой системой, называется передачей ***теплоты***.

■ Количество энергии, передаваемое таким образом, обозначается буквой **Q** (Дж) и равно:

■
$$Q = m \cdot C_m \cdot \Delta T ,$$

где: **m** - масса системы (кг),

ΔT - изменение температуры (К),

C - удельная теплоемкость вещества, из которого состоит система (Дж/(кг·К)).

Теплота не является свойством системы, поэтому не может быть и функцией состояния системы.

■ Другой формой передачи энергии является **работа - A (Дж)**.

■ В химии работа чаще всего связана с расширением системы. Такое расширение происходит при выделении газа в ходе реакции. В этом случае работа, выполняемая системой, определяется выражением:

$$A = p \cdot \Delta V = p \cdot (V_2 - V_1)$$

■ p - внешнее давление (Па), для многих химических реакций внешнее давление равно атмосферному;

■ $\Delta V = V_2 - V_1$ - изменение объема системы (м^3).

■ Таким образом, изменение внутренней энергии (ΔU) закрытой системы равно разности сообщаемой системе теплоты Q и совершаемой ею при этом работы, т.е.

$$\Delta U = Q - A$$

■ Полученное соотношение называется **первым законом термодинамики**. (Закон сохранения энергии, так как показывает, что изменение внутренней энергии системы (ΔU) связано только с передачей энергии системе или от нее).

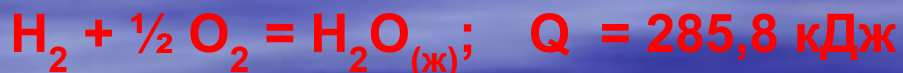
Тепловым эффектом реакции называется теплота, которая выделяется или поглощается при необратимом протекании химической реакции, причем продукты реакции и исходные вещества должны иметь одну и ту же температуру.

Тепловой эффект реакции зависит:

- от природы реагентов и продуктов;
 - их физического состояния;
 - условий, в которых находятся реагенты и продукты;
 - от количества веществ, участвующих в реакции.
- В термохимии тепловой эффект реакции обозначается символом **Q** (**кЮ**) и выражается в кДж или килокалориях (ккал):

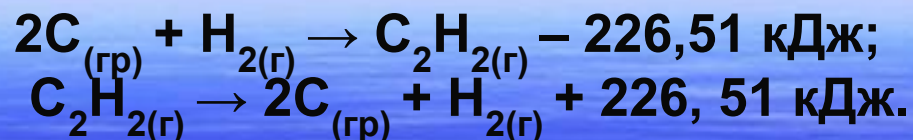
$$1 \text{ ккал} = 4,187 \text{ кДж.}$$

- Уравнения химических реакций, в которых указаны тепловые эффекты, называются **термохимическими**.
- Тепловой эффект записывается обычно **после уравнения реакции**:

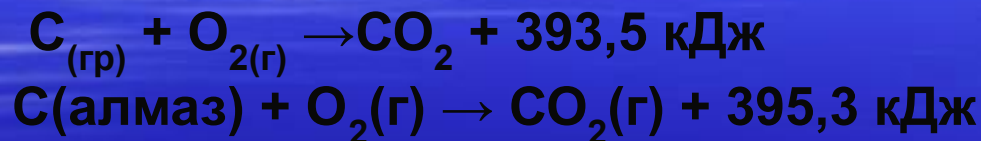


В термохимических уравнениях надо указывать агрегатное состояние исходных веществ и продуктов реакции: **ж** – **жидкое**, **г** – **газообразное**, **тв** – **твердое**.
В термохимических уравнениях часто ставят дробные коэффициенты.

■ **1. Тепловой эффект разложения** какого-либо вещества равен по величине, но противоположен по знаку тепловому эффекту его образования:



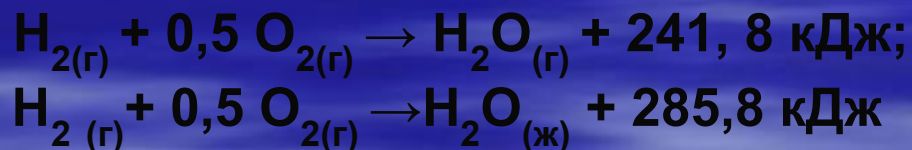
■ **2. Тепловой эффект перехода** из одного начального состояния в другое:



Разность тепловых эффектов даст тепловой эффект перехода графита в алмаз:



3. Тепловой эффект фазовых состояний:



Разность теплот этих реакций даст теплоту испарения:



Если в результате протекания химической реакции система поглотила количество теплоты Q и совершила работу A , то изменение внутренней энергии определяется уравнением:

$$\Delta U = Q - A$$

$$\Delta Q = \Delta U + A = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Если ввести обозначение: $H = U + pV$

То имеем

$$\Delta Q = H_2 - H_1$$

При постоянном давлении (в открытом сосуде) тепловой эффект реакции равен **изменению энтальпии (ΔH)**.

Энтальпия (H) – это величина, которая характеризует запас энергии в веществе (чем больше запас энергии, тем больше энтальпия вещества).

ΔH , как и Q , называется тепловым эффектом реакции. Связь между ΔH и Q выражается уравнением:

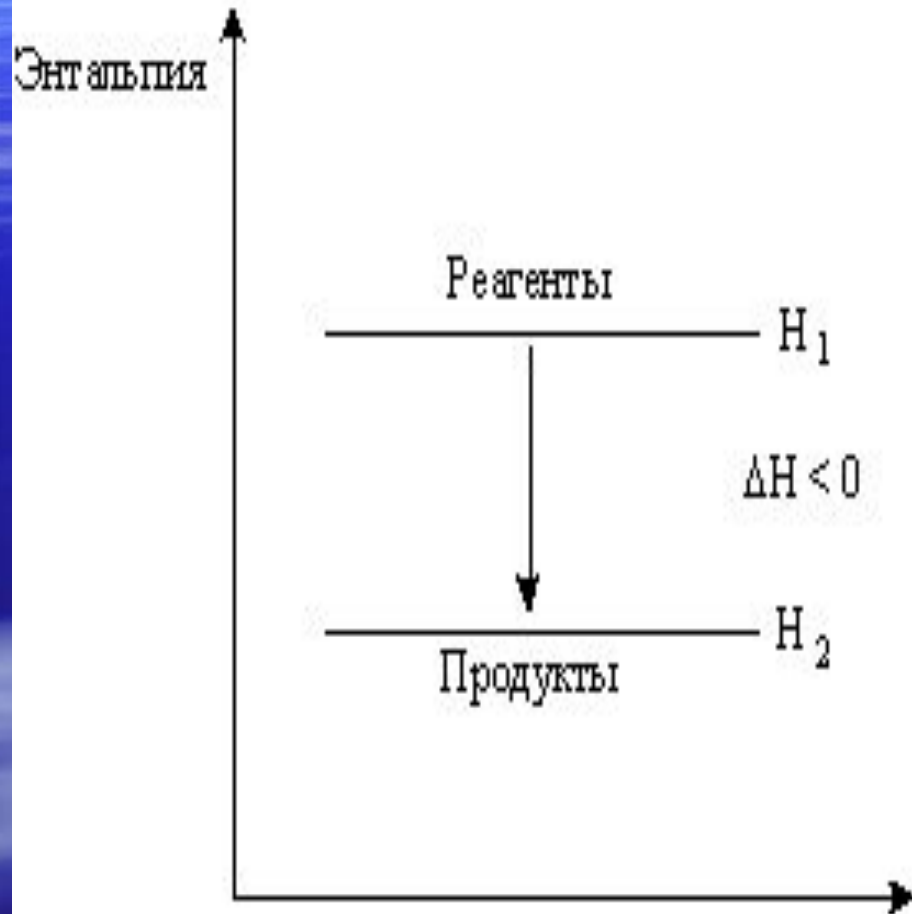
$$\Delta H = -Q$$

Изменение энтальпии равно тепловому эффекту реакции, проведенной при постоянной температуре и постоянном давлении, взятому с противоположным знаком.

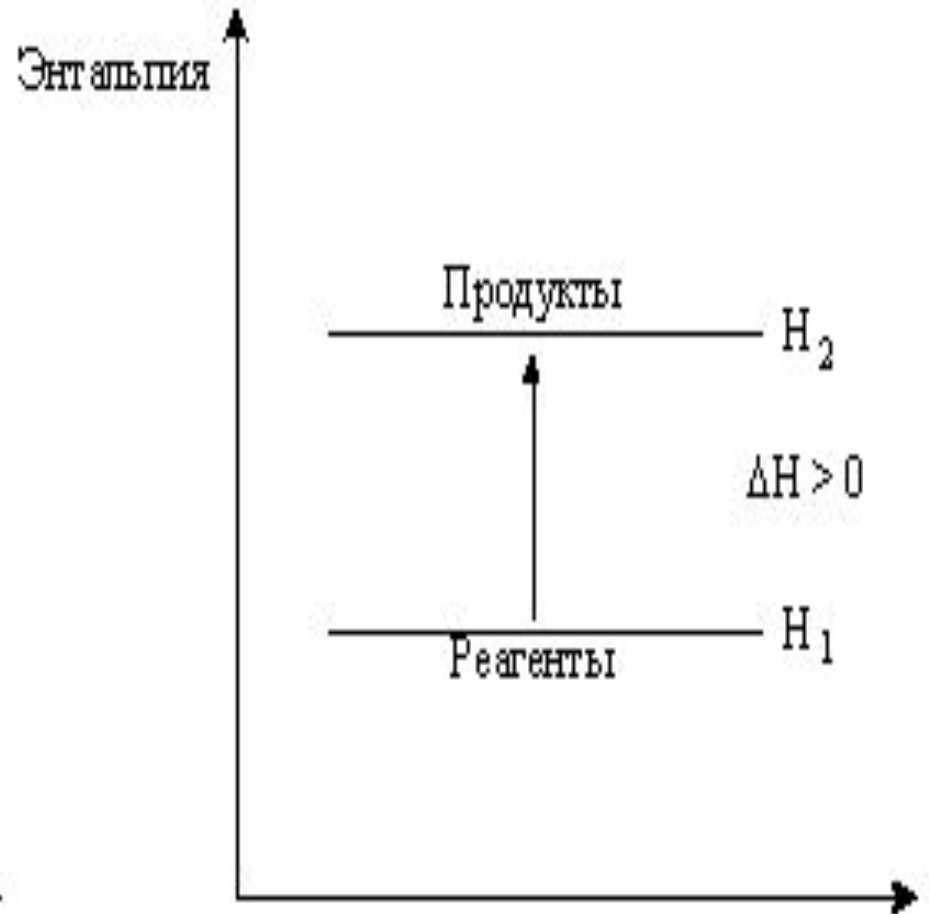
- **Энтальпия образования простых веществ в стандартном состоянии принимается равной нулю, т.е.**
- $\Delta_f H^0_{298} (O_2) = 0$; однако $\Delta_f H^0_{298} (O_3) = 142,3$ кДж/моль.
- $\Delta_f H^0_{298} (C \text{ графит}) = 0$; однако $\Delta_f H^0_{298} (C \text{ алмаз}) = 1,828$ кДж/моль.
- **Энтальпия образования соединений может быть как положительной, так и отрицательной.**

Изменение энтальпии системы:

- а) в экзотермической;
- б) эндотермической реакциях

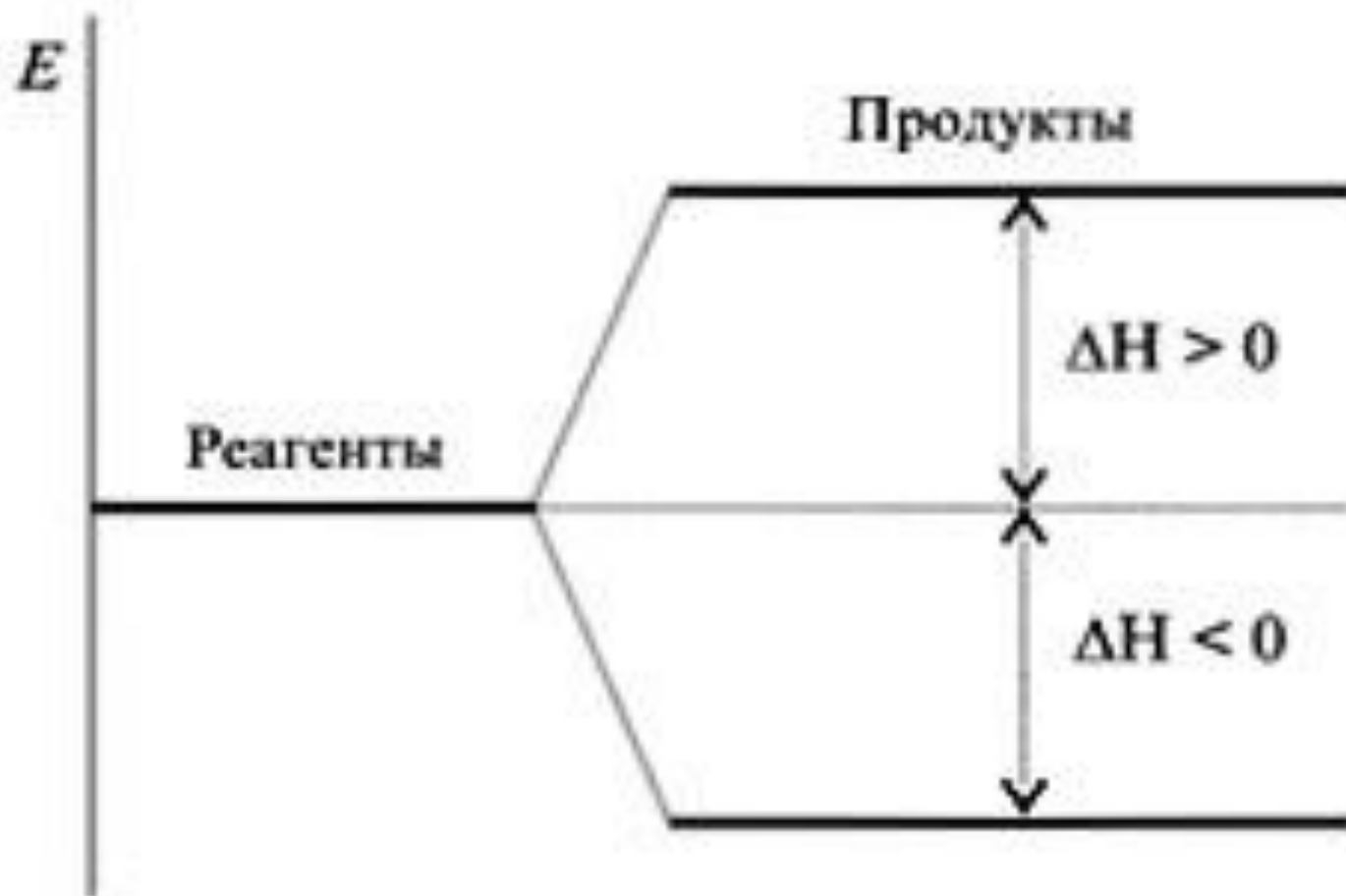


Экзотермическая реакция

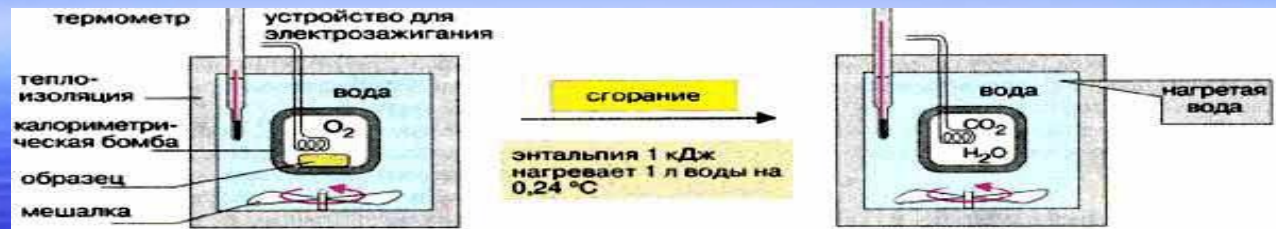


Эндотермическая реакция

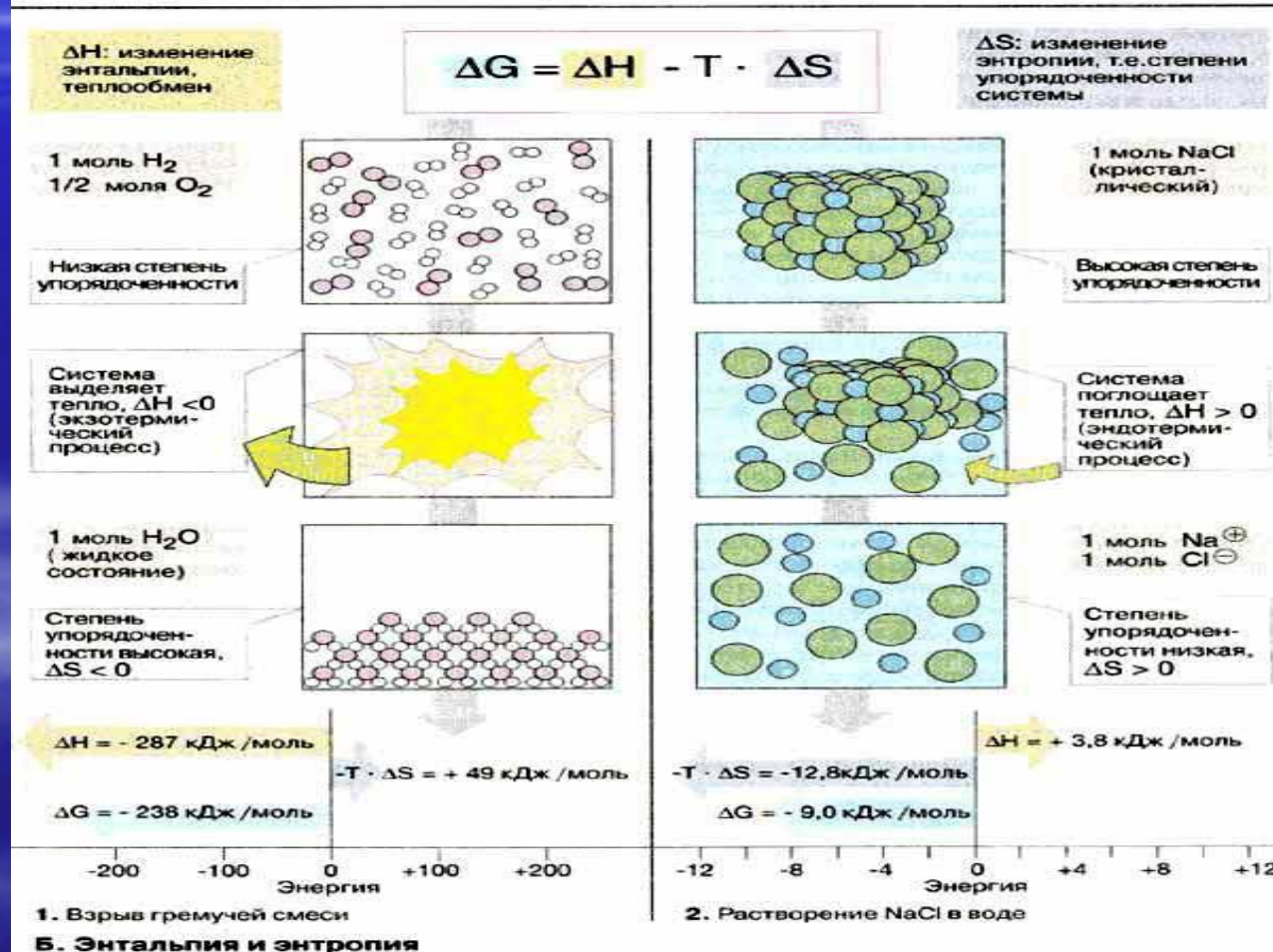
■ Изменение энтальпии в эндо- и экзотермических процессах



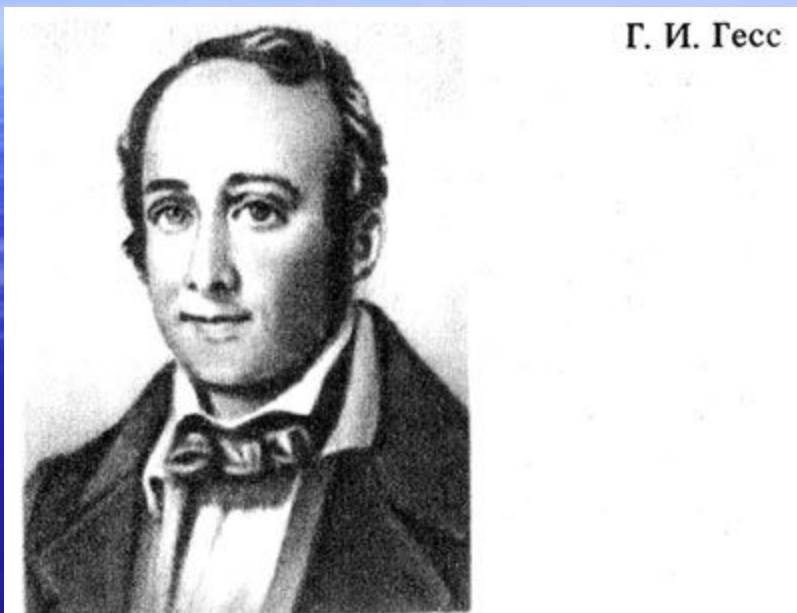
- Тепловые эффекты химических реакций можно определить экспериментально или расчетным путем. Измерение тепловых эффектов называется **калориметрией**.



А. Теплота реакции и калориметрия



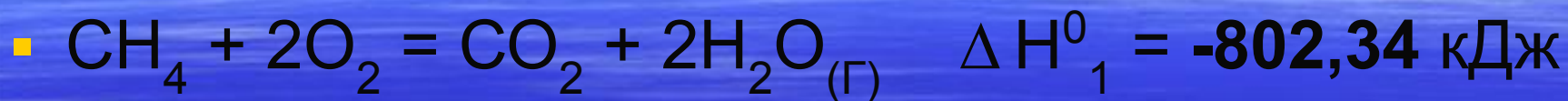
Закон Гесса



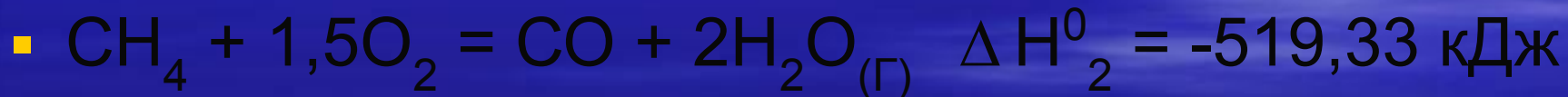
Академик
Герман Иванович Гесс
(1802—1850)

- *Тепловой эффект реакции зависит от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути протекания реакции, т.е. от числа и характера промежуточных стадий.*

Проиллюстрируем закон на примере реакции сгорания метана: 12



- Эту же реакцию можно провести через стадию образования СО:



- $\Delta H^0_1 = \Delta H^0_2 + \Delta H^0_3 = (-519,33) + (-283,01) = -802,34 \text{ кДж}$

- Экспериментально было установлено (закон Ломоносова - Лавуазье - Лапласа), что ***тепловые эффекты прямой и обратной реакций численно равны, но противоположны по знаку.***

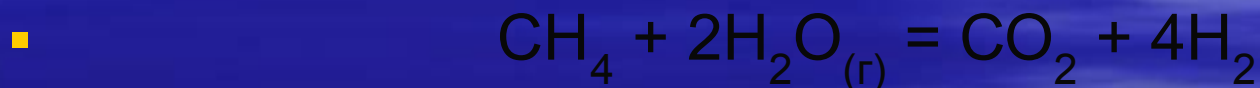
Так, если прямая реакция экзотермическая, то обратная - эндотермическая:

$$\overset{\leftarrow}{\Delta H^0(T)} = | - \overset{\rightarrow}{\Delta H^0(T)} |$$

- **Изменение энтальпии системы (ΔH) в результате протекания реакции равно сумме энтальпий продуктов реакции за вычетом энтальпий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.**

- **$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{продуктов реакции}} - \sum \Delta H_{\text{исходных веществ}}$**

- Например, стандартный тепловой эффект реакции получения водорода из природного газа:



- Определяем по уравнению:

$$\Delta H^\circ_{298} = \Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}_2) + 4 \Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{CH}_4) - 2 \Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O})$$

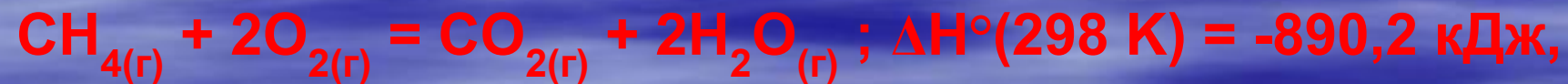
- Подставляем значения величин энтальпий образования веществ из справочника и получаем:

- $$\Delta_f H^\circ_{298} = -1 \cdot 393,51 + 4 \cdot 0 - (-74,85) - 2 \cdot (241,84) = +164,98 \text{ кДж}$$

■ **Энтальпия (теплота) сгорания** - это тепловой эффект сгорания 1 моль горючего вещества до продуктов предельного окисления (до образования высших оксидов):

$$\Delta_c H \text{ [Дж/моль, кДж/моль]}.$$

■ **Стандартная энтальпия сгорания $\Delta_c H^\circ(298 \text{ K})$** - это тепловой эффект реакции сгорания в кислороде 1 моль данного вещества при стандартных условиях. Например, тепловой эффект реакции сгорания 1 моль метана в стандартных условиях равен стандартной теплоте сгорания метана:

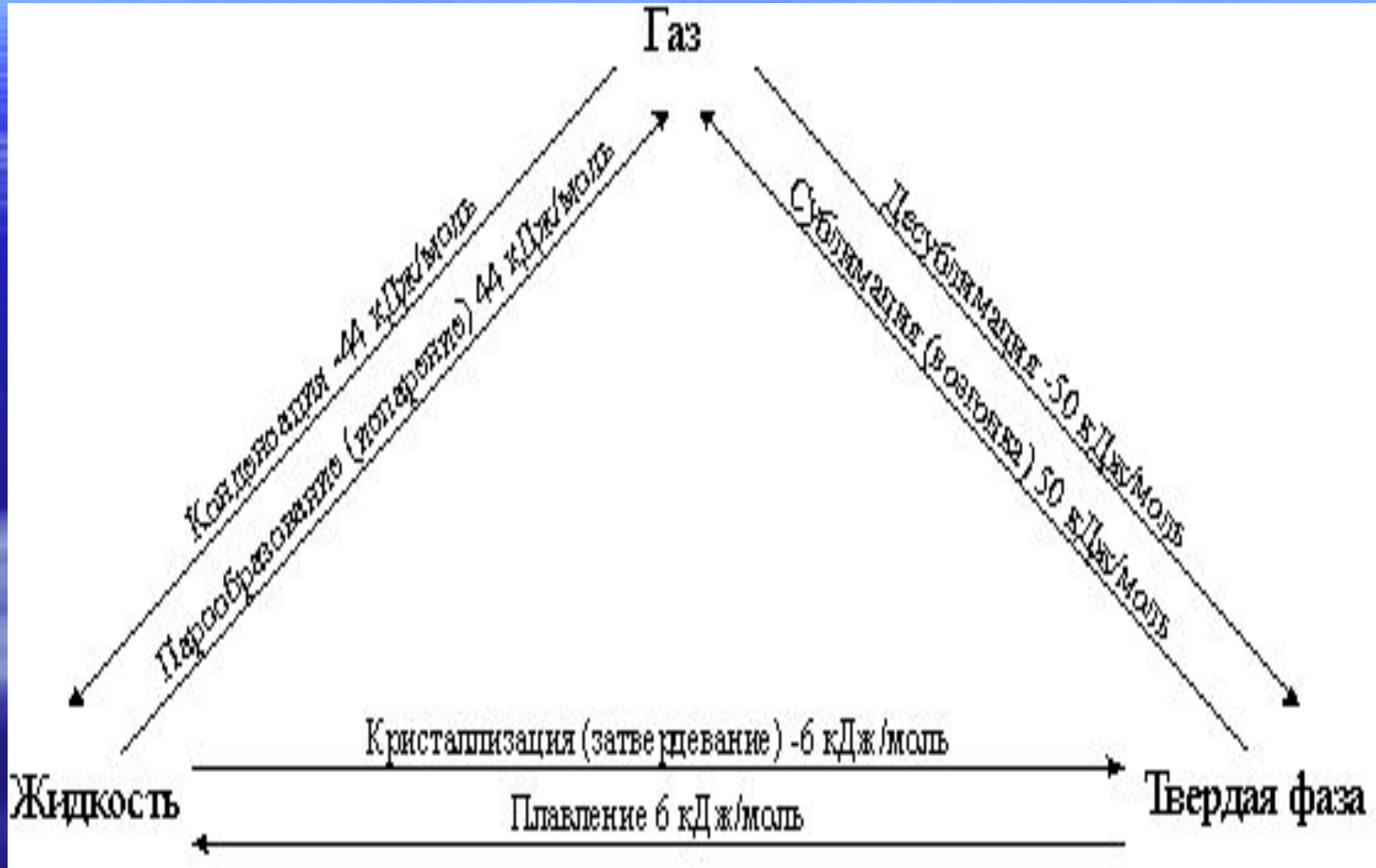


$$\text{т.е. } \Delta H^\circ(298 \text{ K}) = \Delta_c H(298 \text{ K}, \text{CH}_{4(g)}) = -890,2 \text{ кДж/моль}.$$

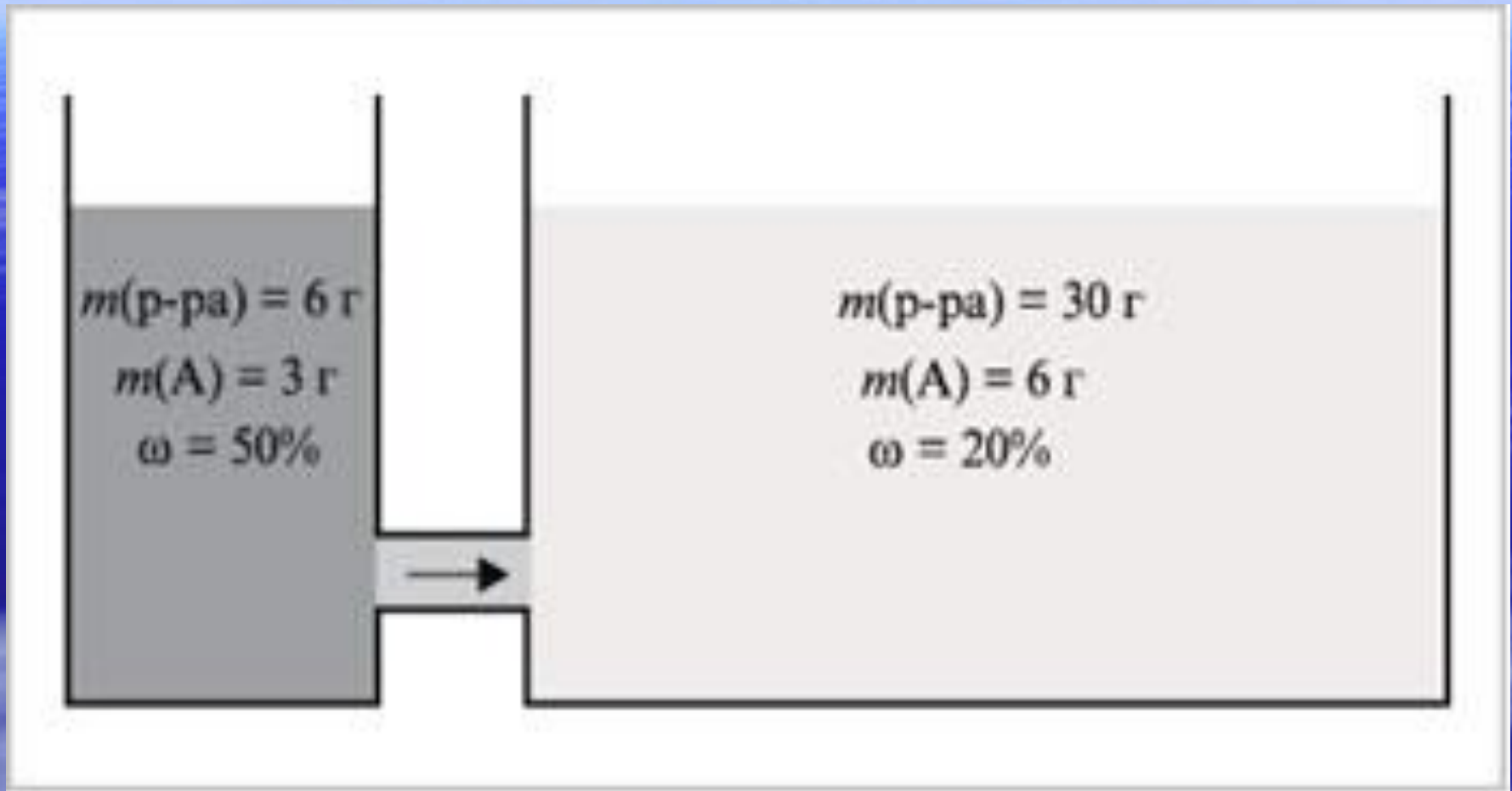
■ Стандартные энтальпии образования и стандартные энтальпии сгорания некоторых веществ

Вещество	$\Delta_f H(298 \text{ К}), \text{ кДж/моль}$	$\Delta_c H(298 \text{ К}), \text{ кДж/моль}$
$\text{H}_{2(\text{г})}$	0	-285,8
$\text{C}_{(\text{графит})}$	0	-393,5
$\text{CO}_{2(\text{г})}$	-393,5	0
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	-285,8	0
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	-241,8	0
$\text{CH}_{4(\text{г})}$	-74,8	-890,2
$\text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})}$	-84,7	-1559,7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$	-227,6	-1366,9
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\text{т})}$	-1274	-2816,0

Схема перехода вещества из одного фазового состояния в другое. Приведены численные значения стандартных энтальпий фазовых переходов для воды.

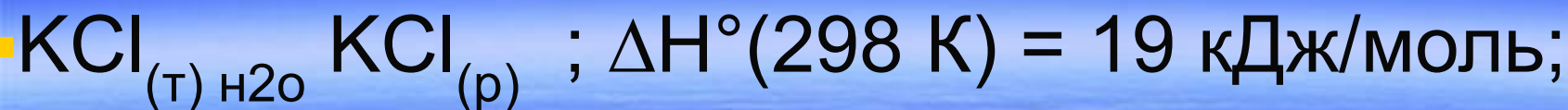


■ **Самопроизвольным** называется процесс, который осуществляется без затраты работы (энергии) извне.

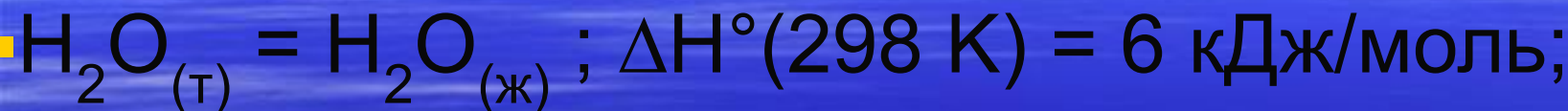


*Направление диффузии вещества
от большей концентрации к меньшей*

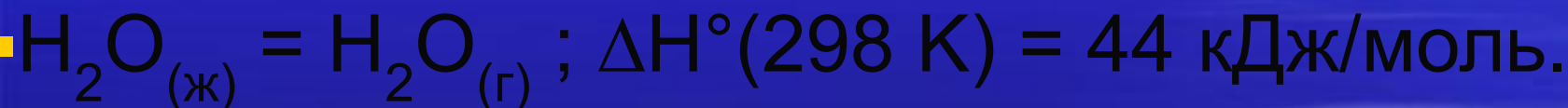
■ - растворение хлорида калия в воде:



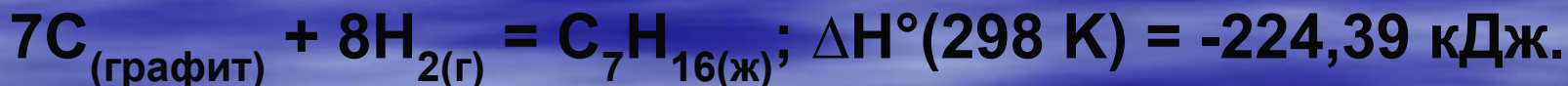
■ - плавление льда при комнатной температуре:



■ - испарение воды:



■ Но невозможно осуществить экзотермический процесс синтеза, например, н-гептана C_7H_{16}



- Мерой неупорядоченности системы служит термодинамическая функция – **энтропия**.

Энтро́пия (от греч. *εντροπία* — поворот, превращение) — понятие, впервые возникшее в термодинамике как мера необратимого рассеяния энергии

- **Энтропия (S)** – величина, пропорциональная логарифму числа равновероятных микросостояний, которыми может быть реализовано данное макросостояние.

$$S = k \ln W,$$

где: **k** – коэффициент пропорциональности - константа

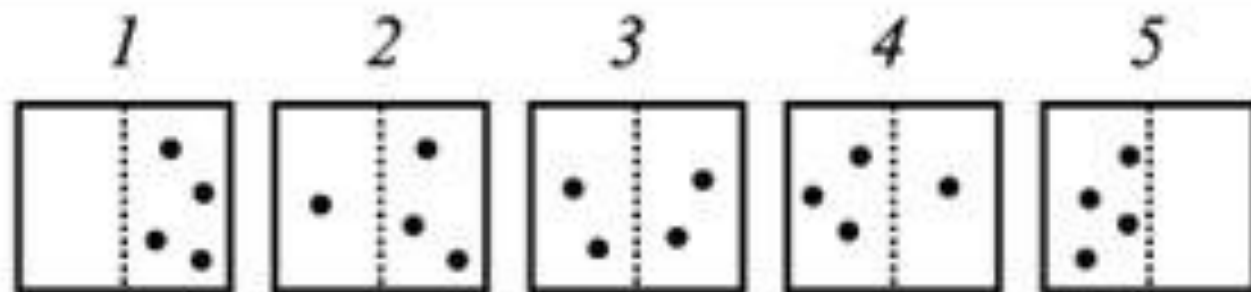
Больцмана ($k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К);

lnW – натуральный логарифм величины термодинамической вероятности;

W – термодинамическая вероятность существования системы, т.е. число возможных микросостояний атомов или молекул в системе без изменения ее внутренней энергии.

С увеличением **W** — числа способов, которым может быть реализовано данное состояние вещества, – возрастает энтропия **S**

$$S = k * \lg W$$



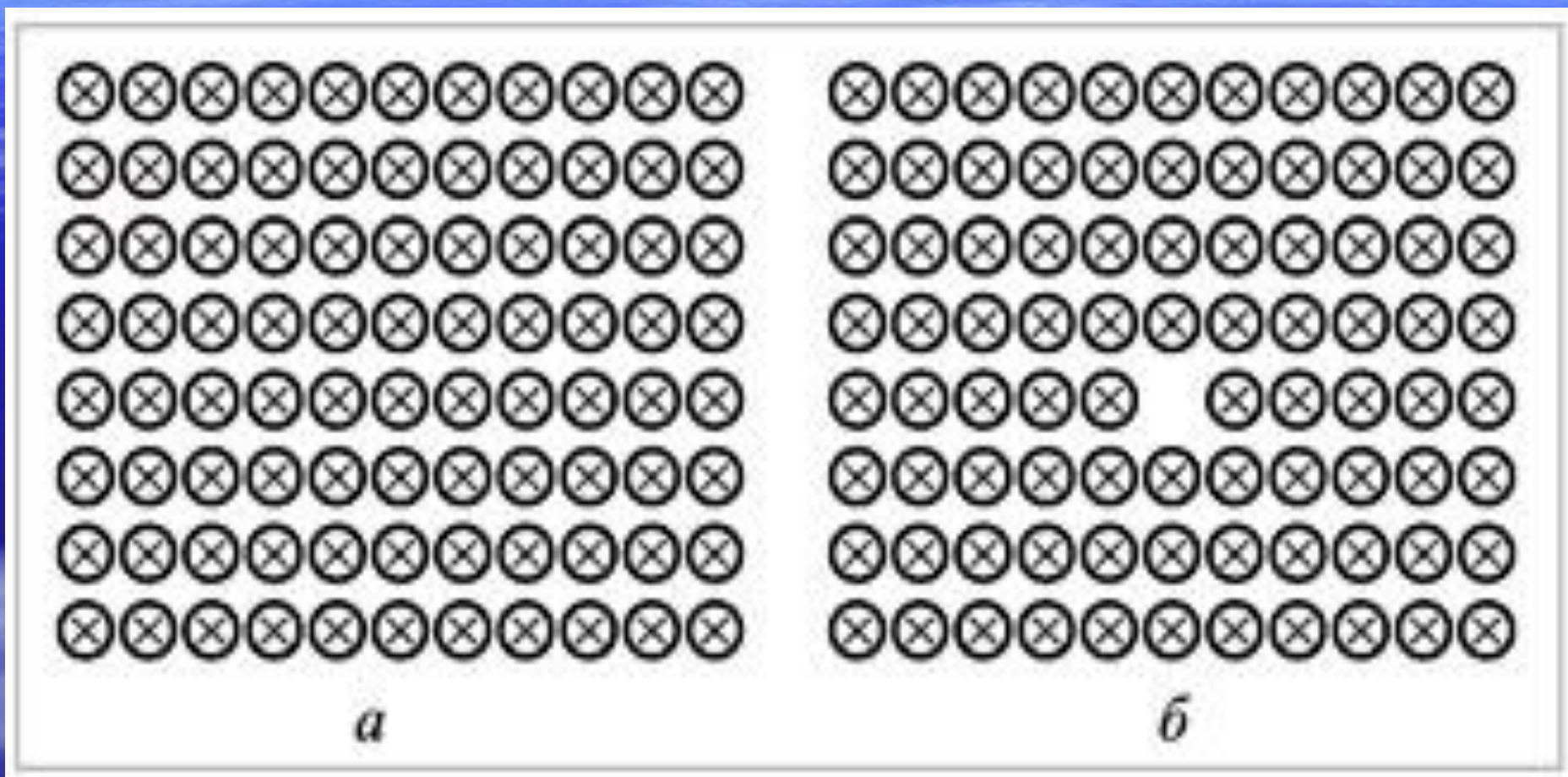
Макросостояние:	0:4	1:3	2:2	3:1	4:0
Термодинамическая вероятность, W :	1	4	6	4	1
Математическая веро- ятность состояния, P :	1/16	4/16	6/16	4/16	1/16

**Способы распределения молекул
по двум половинам сосуда**

■ **Энтропия некоторых веществ в различных агрегатных состояниях**

Вещество	Число состояний (термодинамическая вероятность), W			Энтропия, S_{298} , Дж/(К · моль)		
	Крист.	Жидк.	Газ.	Крист.	Жидк.	Газ.
Алмаз				2,44		158,0
Графит				5,69		
Алюминий				28,3	37,8	164,4
Вода				43,9	66,9	188,7

- Энтропия – экстенсивный параметр системы. Поэтому чем больше в ней вещества, тем больше ее энтропия. Чем выше температура, тем больше число энергетических состояний, в которых могут находиться частицы, образующие данное вещество, тем больше энтропия.



*Двухмерные схемы строения
идеального кристалла (а)
и кристалла с одной вакансией (б)*

- **При повышении температуры, энтропия всегда возрастает**, т.к. возрастает интенсивность движения частиц. Энтропия возрастает и при превращении вещества из кристаллического вещества в жидкое и особенно, при переходе из жидкого состояния в газообразное. Изменяется энтропия и при протекании химических реакций.

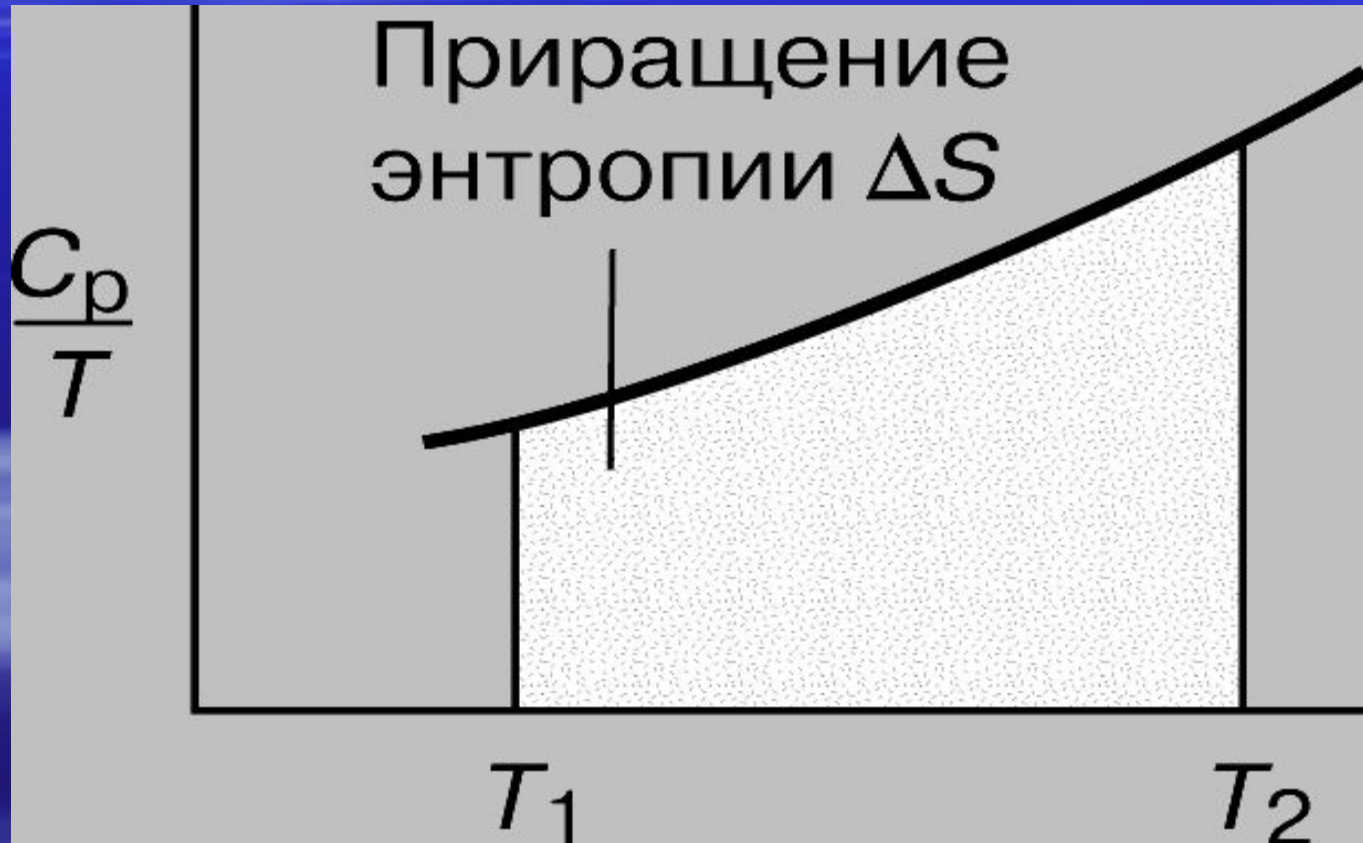
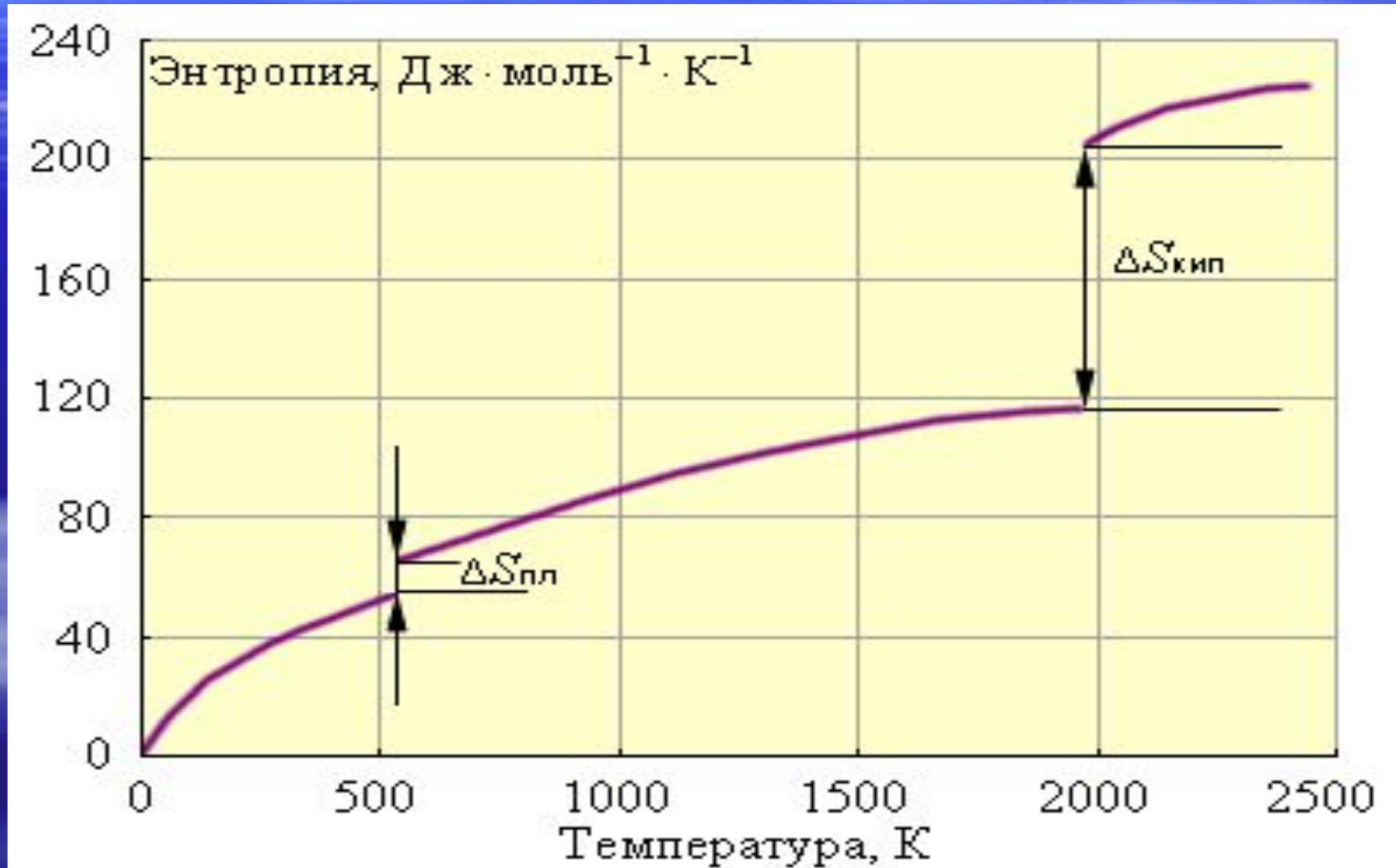


Рис. ПРИРАЩЕНИЕ ЭНТРОПИИ как рост неупорядоченности системы.

Зависимость энтропии от температуры для свинца:

$$\Delta S_{\text{пл}} = 8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}; T_{\text{пл}} = 600,5 \text{ К};$$

$$\Delta S_{\text{кип}} = 88 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}; T_{\text{кип}} = 2013 \text{ К}$$



■ Стандартные энтропии некоторых веществ

Соединение	ΔS_{298}° (Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹)	Соединение	ΔS_{298}° (Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹)
C _{(т)алмаз}	2,37	NO _(г)	210
C _{(т)графит}	5,74	NO _{2(г)}	240
H _{2(г)}	131	N ₂ O _{5(г)}	342
D _{2(г)}	145	H ₂ O _(г)	189
O _(г)	161	H ₂ O _(ж)	70
O _{2(г)}	205	D ₂ O _(ж)	79
O _{2(ж)}	84	CH _{4(г)}	186
O _{2(т)}	42	C ₂ H _{6(г)}	229
O _{3(г)}	237	н-С ₄ H _{10(г)}	310
		изо-С ₄ H _{10(г)}	294

■ Из таблицы следует, что ЭНТРОПИЯ зависит от:

-агрегатного состояния вещества, энтропия увеличивается при переходе от твердого к жидкому и особенно к газообразному состоянию (вода, лед, пар).

- изотопного состава (H_2O и D_2O).

 *молекулярной массы однотипных соединений (CH_4 , C_2H_6 , $n-C_4H_{10}$).*

- строения молекулы ($n-C_4H_{10}$, $изо-C_4H_{10}$).

- кристаллической структуры (аллотропии) – алмаз, графит.

■ **Изменение энтропии системы (ΔS) в результате протекания химической реакции равно сумме энтропий продуктов реакции за вычетом энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.**

$$\Delta S = \sum \Delta S_{\text{продуктов реакции}} - \sum \Delta S_{\text{исходных веществ}}$$

Стандартная энтропия образования соединения (ΔS^0_{298}) равна изменению энтропии, которое сопровождает образование 1 моля этого соединения при $P = 101,325$ кПа и при температуре 298K из простых веществ.

Единица измерения – Дж/моль*К.

Стандартная энтропия простых веществ не равна нулю.

Первый закон термодинамики утверждает, что энергия не может быть создана или уничтожена, а может лишь из одной формы переходить в другую.

$$\Delta U = Q - A \quad \text{или} \quad Q = \Delta U + A$$

■ Второй закон термодинамики: изменение энтропии при самопроизвольном протекании химической реакции в изолированной системе всегда положительно.

■ рост энтропии является критерием термодинамической возможности самопроизвольного протекания химических реакций в изолированной системе. Самопроизвольно идут только те процессы, которые сопровождаются ростом энтропии, $\Delta S > 0$.

■ Третий закон термодинамики утверждает, что чистый, идеальный кристалл при 0 К имеет нулевую энтропию.

■ Чтобы найти абсолютное значение энтропии, необходимо знать теплоемкость при абсолютном нуле температуры. Измерив теплоемкость многих веществ при температурах, очень близких к абсолютному нулю, В. Нернст (1864–1941) пришел к выводу, что теплоемкость всех кристаллических веществ при абсолютном нуле температуры равна нулю.

**Джозайя Вилард Гиббс родился
11 февраля 1839 г. в Нью-Гевене, штат Коннектикут, в семье
профессора Гейльского университета.**

Д. Гиббс



$$\text{Общая движущая сила процесса} = \text{Энтальпийный (энергетический) фактор } \Delta H - \text{Энтропийный фактор } T \cdot \Delta S$$

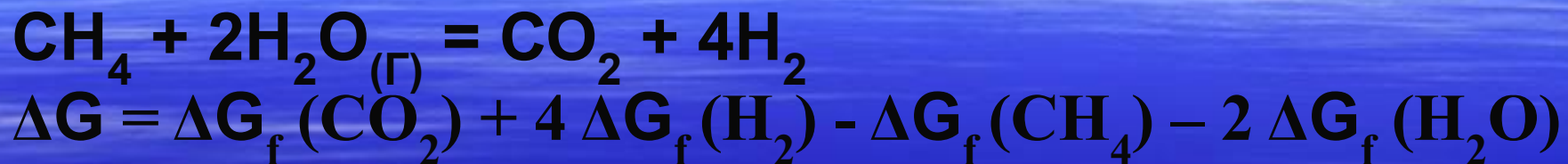
“противодействие”

$$\Delta_f G^\circ(298 \text{ K}) = \underbrace{\Delta H^\circ(298 \text{ K})}_{\text{энтальпийный фактор}} - T \cdot \underbrace{\Delta S^\circ(298 \text{ K})}_{\text{энтропийный фактор}}$$

Изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса).

18

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



- Энергию Гиббса химической реакции можно рассчитать как сумму энергией Гиббса образования продуктов реакции за вычетом энергией Гиббса образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Изохорно-изотермический потенциал (энергия Гельмгольца).

$$F = U - TS$$

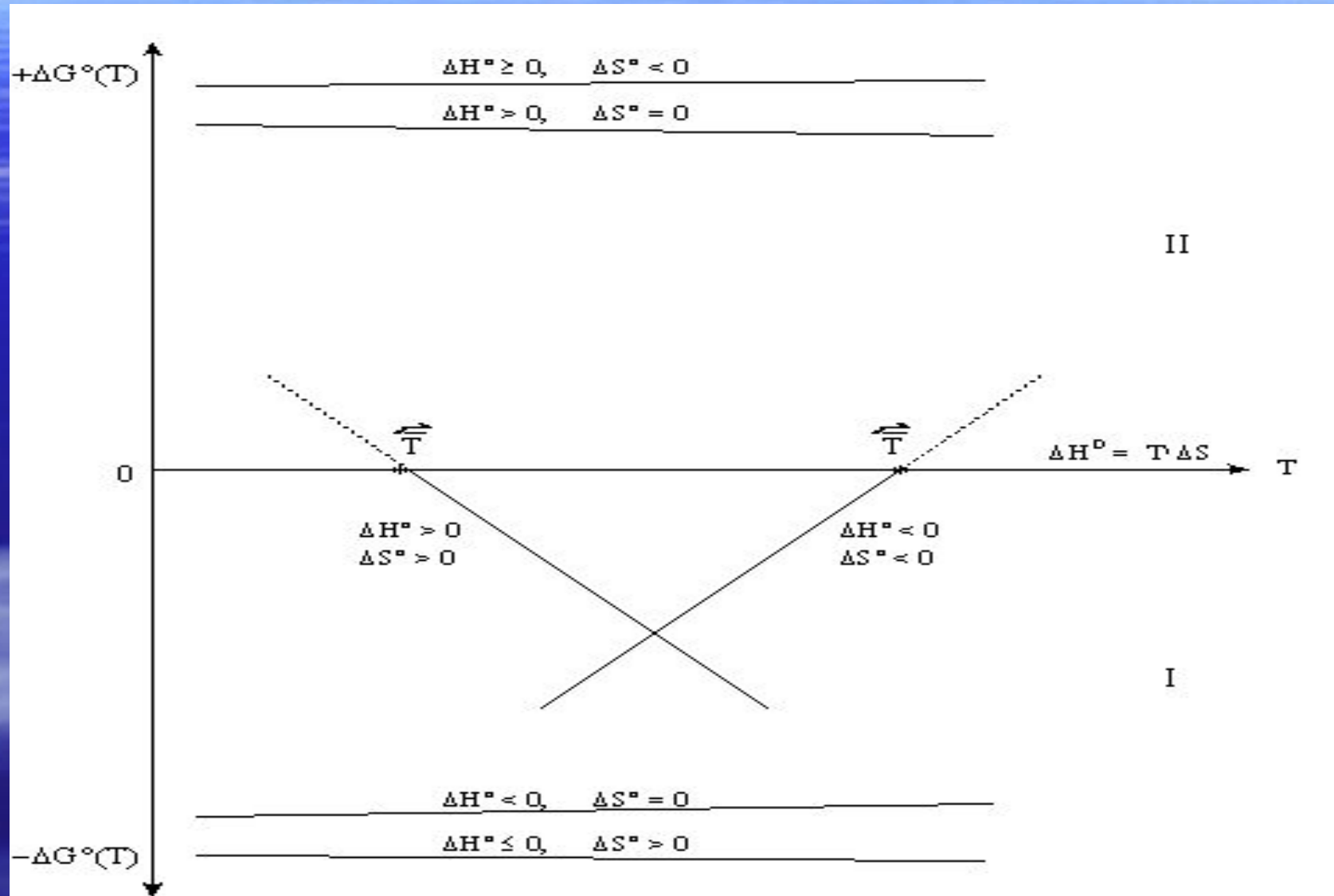
или

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

Где F – энергия Гельмгольца, измеряется в кДж/моль.

Зависимость стандартной энергии Гиббса реакции $\Delta G^\circ(T)$ от температуры T :

- I - область преобладания прямых реакций;
- II - область преобладания обратных реакций.



Изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



- При постоянстве температуры и давления химическая реакция принципиально **возможна**, если **энергия Гиббса уменьшается**:
- **$\Delta G < 0$** - это условие возможности самопроизвольного течения реакции в прямом направлении.
- Химическая реакция принципиально **невозможна**, если **энергия Гиббса увеличивается**:
- **$\Delta G > 0$** - это условие невозможности самопроизвольного течения реакции в прямом направлении и это же условие является возможностью протекания реакции в обратном направлении.
- **$\Delta G = 0$** , то реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлениях, т.е. она обратима.
- При достижении равновесия уравнение приобретает вид $0 = \Delta H - T\Delta S$, отсюда $T = \Delta H / \Delta S$.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

1 $\Delta H < 0$

· $\Delta S > 0$

$\Delta G < 0$



(реакция возможна при любой температуре)

2 $\Delta H > 0$

· $\Delta S < 0$

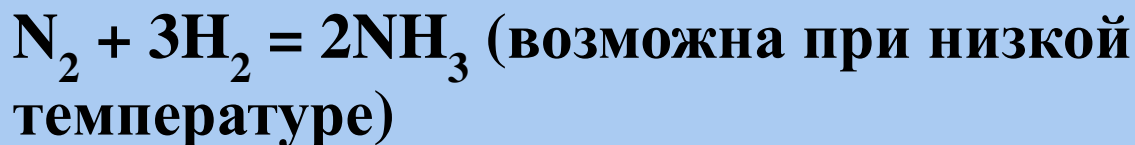
$\Delta G > 0$

реакция невозможна

3 $\Delta H < 0$

· $\Delta S < 0$

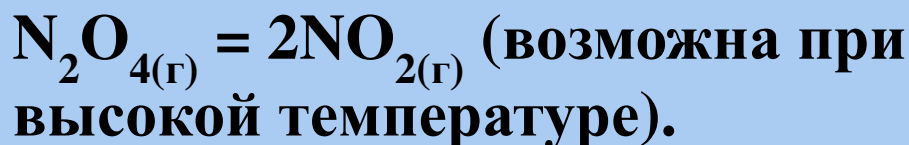
$\Delta G > 0, \Delta G < 0$



4 $\Delta H > 0$

· $\Delta S > 0$

$\Delta G > 0, \Delta G < 0$



Список используемых источников

- Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов/Под ред. А. И. Ермакова. – М.: Интеграл-Пресс, 2008. – 728 с..
- Коровин Н.В. Общая химия: Учеб. для технических направ. и спец. вузов/Н.В.Коровин. – М.: Высш. шк., 2007. – 557 с.
- Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: Учебное пособие для вузов/Под ред. В.А. Рабиновича и Х.М.Рубиновой –М.: Интеграл-Пресс, 2006. – 240 с.
- Дрововозова.Т.И.,Сербиновская Н.М., Горобцова О.Н. Пособие репетитор по химии, Москва-Ростов-н/Д: Издательский центр «МарТ», 2003. – 368с.
- Горбунов А.И., Гуров А.А., Филиппов Г.Г., Шаповал В.Н. Теоретические основы общей химии, М.:Издательство МГТУ им.Н. Э.Баумана, 2001.720 с.
- Денисов В.В., Дрововозова.Т.И., Лозановская И.Н., Луганская И.А., Хорунжий Б.И. Химия, Москва-Ростов-н/Д: Издательский центр «МарТ», 2003. – 464 с.