

Энергетика химических процессов

Выполнила студентка
группы ЗБУП-161
Сарапульцева Л.И.

1. Основы химической термодинамики

Наука, изучающая взаимные превращения энергии, теплоты и работы называется **термодинамикой**.

Химическая термодинамика – это наука, изучающая энергетику химических и фазовых превращений, а также направление и глубину протекания процессов в физико-химических системах.

Термодинамика рассматривает изменения, происходящие в т.н. термодинамической системе.

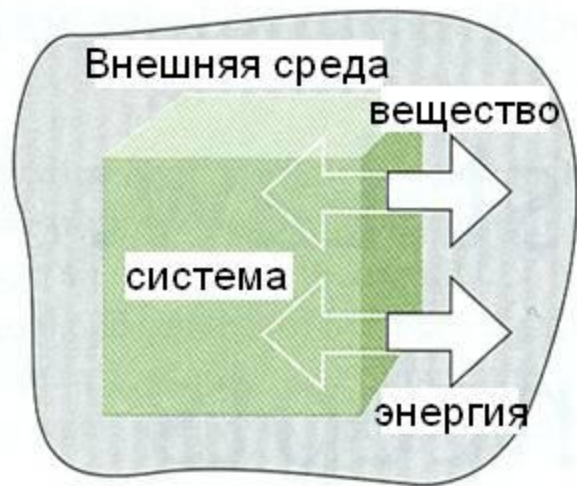
Термодинамическая система - это область пространства, обособленная от окружающей среды физическими или воображаемыми границами.

Совокупность одинаковых (по составу, структуре и свойствам) участков системы называется фазой.

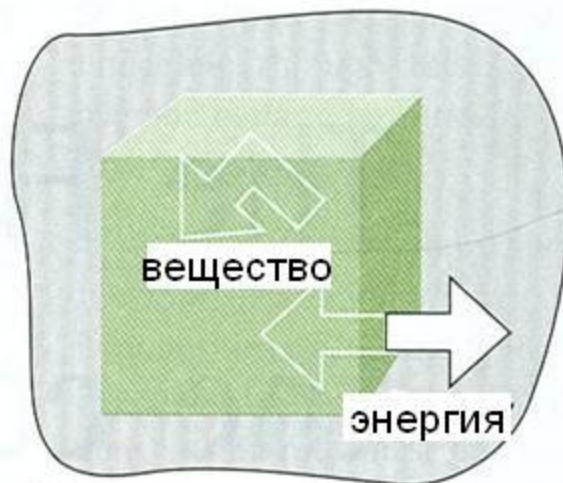
Фаза – часть системы, однородная по составу и свойствам и отделенная от других частей системы поверхностью раздела.

Система называется **гомогенной**, если она однородна во всех точках, и **гетерогенной**, если ее свойства в разных точках различны. Примерами гомогенных систем являются водные растворы электролитов и смеси газов. Суспензия мела в воде являются гетерогенными. В гетерогенных системах обязательно присутствует граница раздела фаз.

Типы термодинамических систем



(a) открытая



(b) закрытая



(c) изолированная

Энергия системы - это ее способность совершать работу

Термодинамические параметры

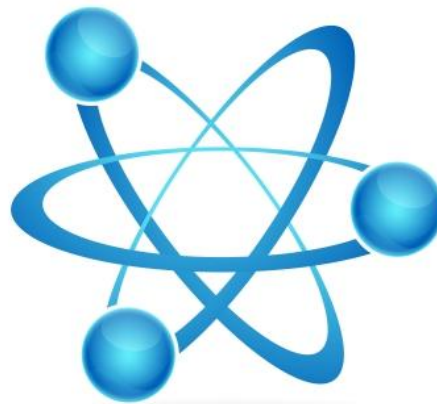
Давление (p), объем (V), температура (T), количество вещества (n) и некоторые другие

Свойства системы, значения которых принимают вполне определенные значения для любого состояния системы, но при этом не зависят от способа достижения данного состояния называют функциями состояния.

Функциями состояния являются: внутренняя энергия (U), энтальпия (H), энтропия (S), свободная энергия Гиббса или изобарно-изотермический потенциал (G) и другие.

Внутренняя энергия (U) системы – это суммарная энергия частиц системы без учета потенциальной и кинетической энергий с системы как целого.

Внутренняя энергия частиц складывается из кинетической энергии поступательного, колебательного и вращательного движения частиц, а также из потенциальной энергии сил притяжения и отталкивания, действующих между частицами.





ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Внутренняя энергия изолированной системы не изменяется при любых взаимодействиях внутри системы: $U = \text{const}$, $\Delta U = 0$.

Изменение ΔU внутренней энергии неизоллированной термодинамической системы равно сумме количества переданной теплоты Q и работы A внешних сил

$$\Delta U = Q + A$$

Любая машина может совершить работу A' над внешними телами только за счет изменения ΔU внутренней энергии или получения извне некоторого количества теплоты Q

$$A' = Q - \Delta U$$

$$Q = \Delta U + A'$$

На основании I закона термодинамики также следует, что при различных способах перехода системы из одного состояния в другое, алгебраическая сумма $Q + A$ остается неизменной.

Так, в изохорном процессе, объем остается неизменным ($DV = 0$), и, следовательно, система не совершает работы ($A = p \cdot DV = 0$). Отсюда следует, что в этом случае все количество теплоты, полученное системой, целиком идет на увеличение внутренней энергии системы.

В изобарном процессе работа против внешних сил совершается ($A = p \cdot DV$). Можно записать:

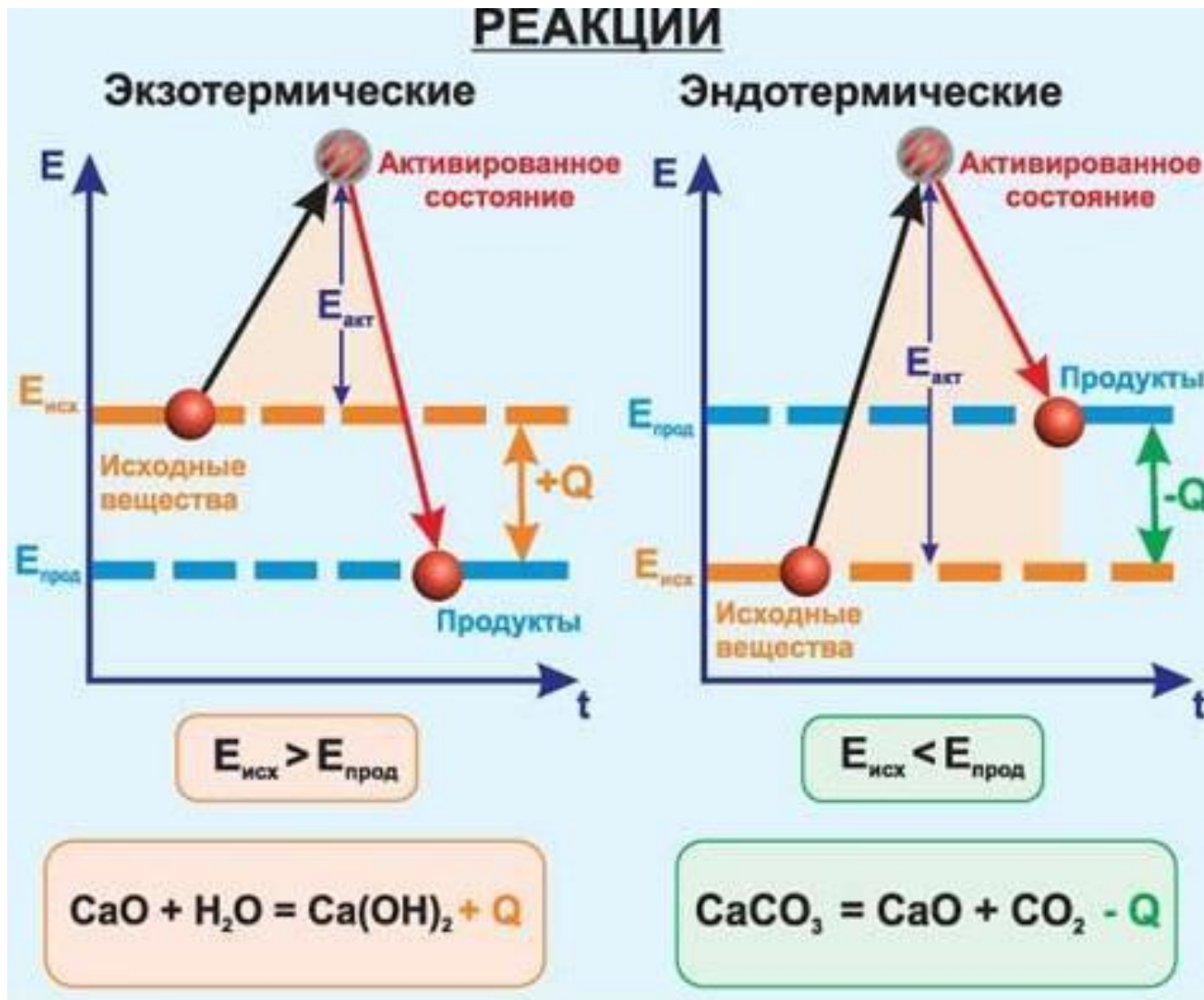
$$\begin{aligned} Q_p &= DU + pDV = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = \\ &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = DH. \end{aligned}$$

Величину: $U + pV = H$ называют энтальпией системы.

Энтальпия (H) - термодинамическая функция состояния системы, применяемая для изобарных процессов, учитывающая внутреннюю энергию и энергию, затрачиваемую на преодоление внешнего давления.

Энтальпия H - это свойство вещества, являющееся мерой энергии, накапливаемой веществом при его образовании. Часто энтальпию вещества называют его теплосодержанием. Размерность энтальпии — [кДж/моль].

2. Тепловой эффект химической реакции



Термохимические уравнения реакций

Уравнения химических реакций, в которых указаны изменения энтальпии (тепловые эффекты реакций), называются термохимическими. При написании термохимических уравнений указывается и агрегатное состояние вещества. Твердое вещество, жидкость и газ обозначаются соответствующими символами – (тв), (ж) и (г), т.к. величина изменения энтальпии зависит от агрегатного состояния реагирующих веществ и продуктов реакции.

Тепловые эффекты реакций выражают в килоджоулях (кДж) для одного моля реагента или (реже) для моля продукта реакции.

Например, термохимическое уравнение реакции синтеза аммиака:

$\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = 2\text{NH}_3(\text{г}), \Delta H = -92,4 \text{ кДж}$ показывает, что при взаимодействии 1 моль азота N_2 и 3 моль водорода H_2 образуется 2 моль аммиака NH_3 и выделяется количество теплоты, равное 92,4 кДж ($\Delta H = -92,4 \text{ кДж}$).

Представленное ниже термохимическое уравнение реакции сгорания водорода в кислороде: $\text{H}_2(\text{г}) + 1/2 \text{O}_2(\text{г}) = \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 286 \text{ кДж}$ показывает, что на 1 моль сгоревшего водорода или на 1 моль образовавшейся воды выделяется 286 кДж теплоты ($Q = 286 \text{ кДж}, \Delta H = -286 \text{ кДж}$).

Эта реакция является экзотермической и характеризуется значительным тепловым эффектом. Недаром водород считается эффективным топливом будущего.

3. Энтродпия систем

Энтродпия - это термодинамическая функция состояния системы, которая отражает вероятность реализации того или иного состояния системы в процессе теплообмена.

Энтродпия возрастает ($\Delta S > 0$) с увеличением движения частиц при нагревании, испарении, плавлении, расширении газа, при ослаблении или разрыве связей между атомами и т.п.

Процессы, связанные с упорядоченностью системы (конденсация, кристаллизация, сжатие, упрочнение связей, полимеризация), сопровождаются уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$). Измеряется энтропия в Дж/(моль \times К).

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

Изменение энтропии в результате протекания химической реакции

$aA + bB = cC + dD$:

$$\Delta S_{x.p.}^0 = (cS_C^0 + dS_D^0) - (aS_A^0 + bS_B^0)$$

Энтродпия также является одним из критериев возможности самопроизвольного протекания процесса: **в изолированной системе самопроизвольно могут протекать только такие процессы, которые ведут к увеличению неупорядоченности системы, т.е. к росту энтропии.**

4. Энергия Гиббса

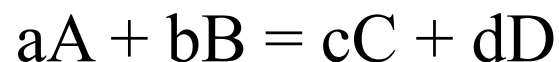


Самопроизвольное протекание изобарно – изотермического процесса определяется двумя факторами: энтальпийным, связанным с уменьшением энтальпии системы (ΔH), и энтропийным $T\Delta S$, обусловленным увеличением беспорядка в системе вследствие роста ее энтропии. Разность этих термодинамических факторов является функцией состояния системы, называемой изобарно-изотермическим потенциалом или свободной энергией Гиббса (ΔG)

Изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции не зависит от пути процесса и может быть рассчитано по следствию из закона Гесса:

изменение энергии Гиббса в результате химической реакции равно сумме энергий Гиббса продуктов реакции за вычетом суммы энергий Гиббса исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Например, стандартная энергия Гиббса реакции



$$\Delta G_{x.p.}^0 = (c\Delta G_C^0 + d\Delta G_D^0) - (a\Delta G_A^0 + b\Delta G_B^0)$$

где ΔG^0 – стандартная энергия Гиббса образования вещества, кДж/моль.

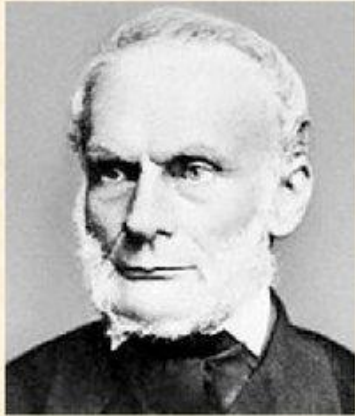
При химическом взаимодействии одновременно изменяется энтальпия, характеризующая теплосодержание системы, и энтропия, характеризующая стремление системы к беспорядку. Уменьшение энтальпии и рост энтропии – две движущих силы любого химического процесса.

Вклад энтальпийного и энтропийного факторов в величину изобарно-изотермического потенциала во многом определяется температурой:

1. При низких температурах преобладает энтальпийный фактор, и самопроизвольно протекают экзотермические процессы ($\Delta H < 0$);
2. При высоких температурах преобладает энтропийный фактор, и самопроизвольно протекают процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии ($\Delta S > 0$).

На основании уравнения, связывающего энергию Гиббса, энтальпию и энтропию можно дать следующую формулировку **второго закона термодинамики**: **в изолированной системе в изобарно-изотермических условиях самопроизвольно протекают те процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии.**

Второй закон термодинамики



Рудольф Клаузиус
1822-1888

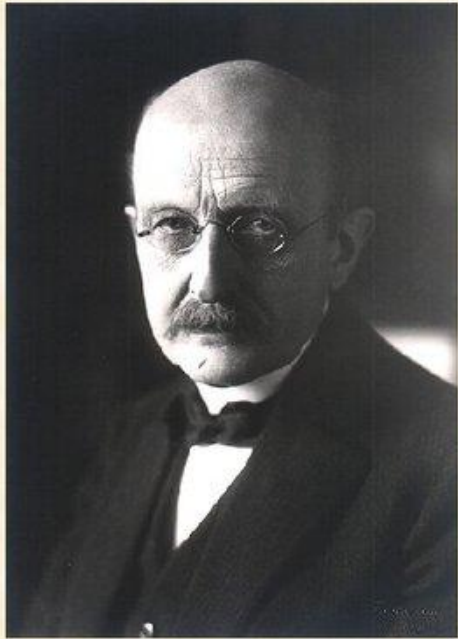
Невозможен самопроизвольный перенос тепла от более холодного тела к более горячему

Природа стремится перейти из менее вероятного состояния в более вероятное



Людвиг Больцман
1844-1906

Третий закон термодинамики



Макс Планк
1858-1947

Энтропия любого индивидуального вещества в состоянии идеального кристалла при абсолютном нуле (0 K) равна нулю:

$$S_0 = 0$$