

Энергетика химических процессов

Система — комплекс взаимодействующих компонентов.

Система — совокупность элементов, находящихся в определённых отношениях друг с другом и со средой.

Система — множество взаимосвязанных элементов, обособленное от среды и взаимодействующее с ней, как целое.

Система – совокупность взаимодействующих частиц, условно или фактически отделенных от окружающей среды

Фаза – гомогенная часть системы, имеющая одинаковые (или плавно изменяющиеся) свойства и состав; отделенная от других частей системы поверхностью раздела, при переходе через который происходит скачкообразное изменение свойств

По природе системы бывают:

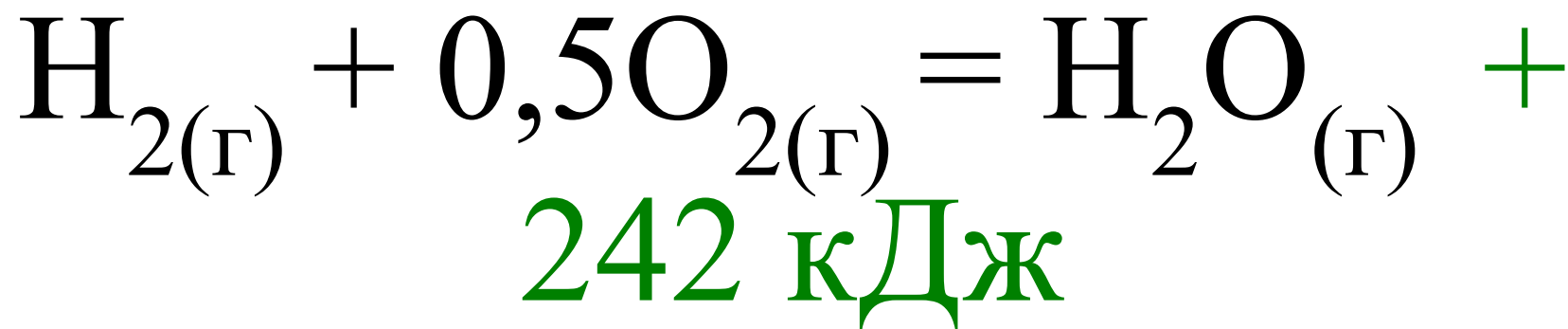
- изолированные, в которых отсутствует энергообмен и массообмен с окружающей средой;
- закрытые, обмениваются с окружающей средой лишь энергией;
- открытые или незамкнутые обмениваются с окружающей средой и веществом и энергией.

Гомогенная (однородная) система
имеет одинаковые физические и
химические свойства во всем своем
объеме

Гетерогенная (неоднородная) система
имеет различные физические и
химические свойства в отдельных
своих частях

Функции состояния — это такие характеристики системы, которые не зависят от пути процесса, а только от начального и конечного состояний.

Термохимическим называется уравнение, записанное с указанием агрегатных состояний веществ и энтальпии



Чтобы сопоставить тепловые эффекты хим. реакций, надо ввести точки отсчета — **стандартные условия.**

Стандартные
условия:

$$t = 298\text{K} (25^\circ\text{C})$$

$$P = 1 \text{ атм}$$

Нормальные
условия:

$$t = 273\text{K} (0^\circ\text{C})$$

$$P = 1 \text{ атм}$$

Энтальпия – это функция состояния которая при постоянном давлении характеризует внутреннюю энергию системы и ее способность к выполнению работы

$$H=U + p\Delta V$$

Стандартная Энтальпия образования вещества – ΔH^0 - это энтальпия такой реакции, в которой единица количества этого вещества получается из простых веществ, каждое из которых находится в наиболее устойчивом состоянии.

$\Delta H < 0$ экзотермическая реакция; (теплота выделяется U уменьшается).

$\Delta H > 0$ эндотермическая реакция; (теплота поглощается U увеличивается).

Закон Гесса

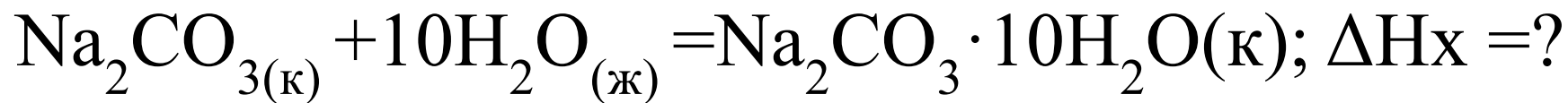
Тепловой эффект реакции, протекающей при $V, T = \text{const}$ или $P, T = \text{const}$ зависит только от вида и состояния участников реакции и не зависит от пути реакции.

Энтальпия прямой реакции равна энтальпии обратной реакции, взятой с противоположным знаком.

Энтальпия хим. реакции равна сумме энтальпий образования продуктов реакции минус сумма энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэф.

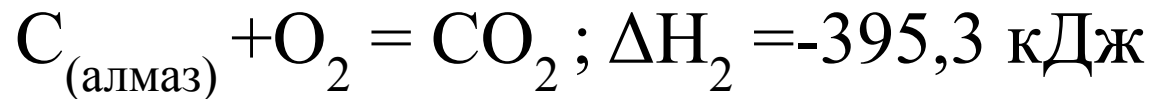
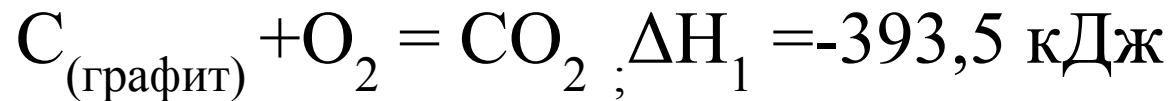
$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{обр.прод}} - \sum \Delta H_{\text{обр.исх}}$$

Применение закона Гесса



$$\Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

$$C_{(\text{графит})} = C_{(\text{алмаз})} \Delta H_x = ?$$



$$\Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

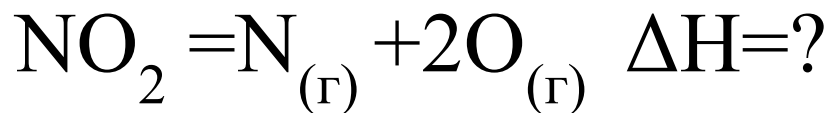
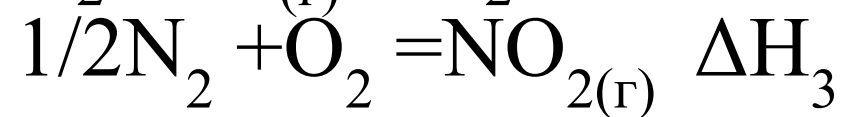
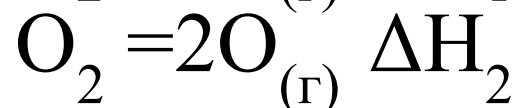
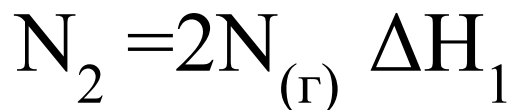
Энтальпия связи – это энтальпия разрыва связей в 1 моле вещества, образующиеся при этом атомы разведены на бесконечно большое расстояние.

Под средней энтальпией связи А-В в молекуле АВ_n понимают 1/n часть разрыва всех связей в 1 моле АВ_n



$$\Delta H (\text{связи C-H}) = \Delta H_{\text{реакции}} / 4$$

Дано:



$$\Delta\text{H} = 1/2\Delta\text{H}_1 + \Delta\text{H}_2 - \Delta\text{H}_3$$

Вычислите тепловой эффект реакции между оксидом серы (IV) и сероводородом по данным энтальпий образования вещества (кДж/моль) $\Delta H^0 (\text{SO}_2) = -296,9$; $\Delta H^0 (\text{H}_2\text{S}) = -20,15$; $\Delta H^0 (\text{H}_2\text{O})_{\text{ж}} = -285,84$.

Тепловой эффект реакции горения моля жидкого бензола с образованием диоксида углерода (IV) и водяного пара равен $-3135,58$ кДж. Напишите термохимическое уравнение и вычислите энтальпию образования бензола, если $\Delta H^0 (\text{CO}_2) = -393,5$ кДж/моль; $(\text{H}_2\text{O})_{\text{г}} = -241,8$ кДж/моль

Энтропия – мера неупорядоченности системы, мера молекулярного беспорядка, мера хаотичности системы.

$$\Delta S_{\text{T}}^0 = \sum S_{\text{T}}^0 (\text{прод}) - \sum S_{\text{T}}^0 (\text{исходных})$$

Энтропия зависит:

От Агрегатного состояния

От химической природы

Возрастание энтропии как меры беспорядка в веществе

- **При плавлении, испарении, возгонке**

$$S^0_{298}(\text{J}_2(\text{тв.})) = 117 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К},$$

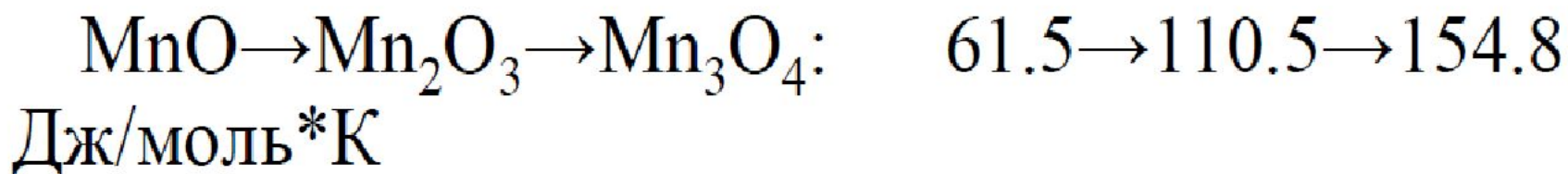
$$S^0_{298}(\text{J}_2(\text{г})) = 260.6 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

- **При растворении твердых или жидких веществ**

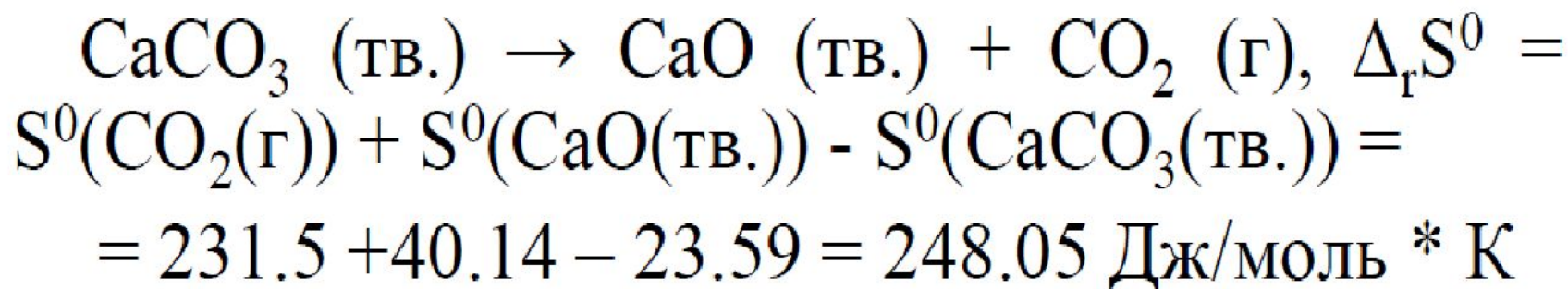
$$S^0_{298}(\text{NaCl}(\text{тв.})) = 72.4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К},$$

$$S^0_{298}(\text{NaCl}(\text{рр})) = 115.4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

- При усложнении химического состава/
«сложности»



- Увеличение количества газообразных веществ в реакции



- При образовании «рыхлых» кристаллических структур

алмаз → графит

- При аморфизации кристаллических веществ

$S_{\text{кр}} \rightarrow S_{\text{аморфн}}$

- При нагревании веществ

$S^0_{1000} - S^0_{298} (\text{TiO}_2) = 82.4 \text{ Дж/моль} * \text{К}$

ΔS критерий самопроизвольности процесса

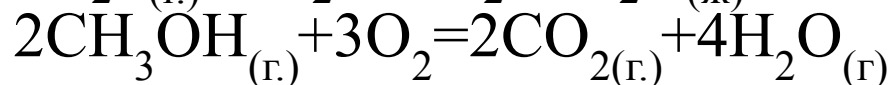
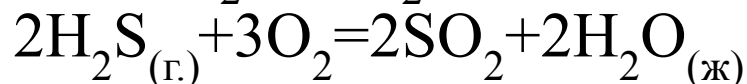
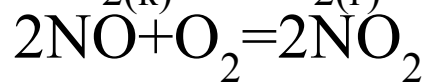
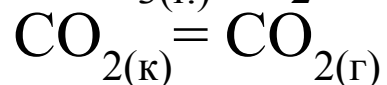
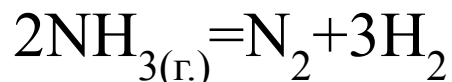
$\Delta S > 0$ процесс самопроизвольный

$\Delta S < 0$ процесс несамопроизвольный

$\Delta S = 0$ процесс равновесный

На основании справочных данных по значениям энтропий соответствующих веществ вычислить энтропию реакции конверсии метана (Дж/моль·К) $\Delta S^0(\text{CH}_4) = 186,2$; $\Delta S^0(\text{CO}) = 197,5$; $\Delta S^0(\text{H}_2\text{O})_{\text{г}} = 241,8$. $\Delta S^0(\text{H}_2)_{\text{г}} = 130,5$.

Не производя вычислений, установите знак ΔS^0 следующих реакций:



Свободная энергия Гиббса

$$\Delta G^{\circ} = \sum \Delta G^{\circ}_{(\text{прод})} - \sum \Delta G^{\circ}_{(\text{исх. в-в})}$$

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

$$T_{\text{равн}} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

ΔH	ΔS	ΔG	Направленность реакции	Пример реакции
$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$	Прямая реакция протекает самопроизвольно при любых температурах	$C_{\text{графит}} + 1/2O_2 \rightarrow CO$
$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G < 0$ при $T < T_{\text{равн}}$ $\Delta G > 0$ при $T > T_{\text{равн}}$	При низких температурах самопроизвольно может протекать прямая реакция, а при высоких – обратная	$CaO + CO_2 \rightleftharpoons CaCO_3$
$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$	Прямая реакция не может протекать самопроизвольно ни при каких температурах	$CO \rightleftharpoons C_{\text{графит}} + 1/2O_2$
$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G > 0$ при $T < T_{\text{равн}}$ $\Delta G < 0$ при $T > T_{\text{равн}}$	При высоких температурах самопроизвольно может протекать прямая реакция, а при низких – обратная	$CH_4 + 2H_2O(\text{г}) \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$

На основании справочных данных определите интервал температур, при которых реакция $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ протекает в прямом направлении.

$$\begin{aligned}\Delta H^0 (\text{CO}_2) &= -393,51 \text{ кДж/моль}; \\ \Delta H^0 (\text{CaO}) &= -635,5 \text{ кДж/моль}; \\ \Delta H^0 (\text{CaCO}_3) &= -1207,1 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^0 (\text{CO}_2) &= 213,7 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}; \\ \Delta S^0 (\text{CaO}) &= 39,7 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}; \\ \Delta S^0 (\text{CaCO}_3) &= 92,88 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.\end{aligned}$$