

Химическая энергия

В.В. Еремин
Химический факультет МГУ

Основные темы

1. Энергия и формы ее передачи. Закон сохранения энергии. Энергетические проблемы человечества.
2. Энергия химических связей. Термохимические циклы.
3. Химические источники тока. Топливные элементы.
4. Водород как основа энергетики будущего. Водородные топливные элементы.

Энергия

Энергия – общая количественная мера
движения и взаимодействия всех видов
материи

Закон сохранения энергии

- 1) Полная энергия изолированной системы постоянна. Энергия **не создается** из ничего и **не исчезает** в никуда.
- 2) Энергия может переходить из одной формы в другую

Формы энергии:

механическая, электрическая, световая,
химическая и др.

Единицы энергии

В системе СИ единица энергии – **джоуль (Дж)**.

Много это или мало?

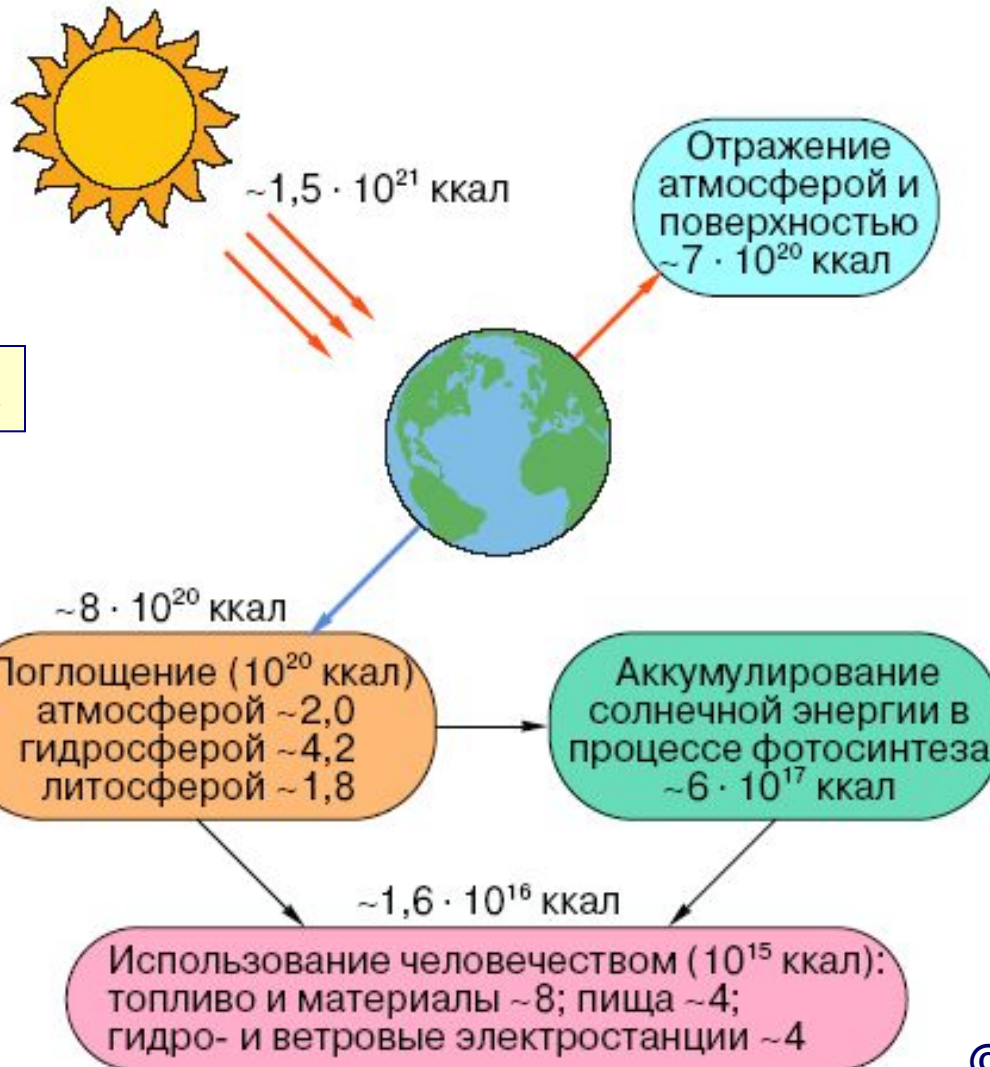
- а) 1 Дж расходуется на одно сокращение сердечной мышцы.
- б) $1 \text{ кВт ч} = 3\,600\,000 = 3.6 \times 10^6 \text{ Дж}$.
- в) Чтобы расплавить кубик льда, необходимо 300 Дж.
- г) Чтобы вскипятить чайник объемом 1 л, необходимо $2\,400\,000 = 2.4 \times 10^6 \text{ Дж} = 0.7 \text{ кВт ч}$.
- д) Человек за сутки в среднем потребляет около $10\,000\,000 = 10^7 \text{ Дж}$, то есть 3 кВт ч (или 4 чайника)

Несистемная единица – **калория (кал)**.

1 кал требуется для нагревания 1 г воды на 1 градус

1 кал = 4.2 Дж

Годовой баланс солнечной энергии



Сколько нужно одной стране и одному человеку в год (2003)

Страна	Общее годовое потребление, ПДж	На душу населения в год, тыс. кВт ч
Исландия	200	197
Катар	1 000	150
США	90 000	84
Россия	30 000	58
Швейцария	1 000	39
Украина	6 000	33
Китай	100 000	21
Эритрея	36	1.7
ВСЬ МИР	430 000	20

Пета (П) – миллион миллиардов (10^{15})

Источники энергии

Источник энергии	Мощность, МВт
Курская АЭС	3 000
Красноярская ГЭС	6 000
Вся ядерная энергия	1 000 000
Возобновляемые источники (гидро-, геотерм., ветр., био-)	2 000 000
Углеводороды (нефть и природный газ)	12 000 000
ВСЬ МИР	15 000 000

1 МВт = 1 000 000 Вт = 1 000 000 (10⁶) Дж/с

Формы передачи энергии

$$\Delta U = Q - W$$

Первый закон термодинамики

- 1) **Теплота Q** (неупорядоченная форма) – изменяется только температура
- 2) **Работа W** (упорядоченная форма) – изменяются внешние параметры: объем (мех.), заряд (электрич.), количество вещества (хим.)

Теплота и работа НЕэквивалентны

В циклическом процессе теплоту нельзя полностью превратить в работу

(Второй закон термодинамики)

Энергия с точки зрения термодинамики

энтальпия

энергия
Гиббса

энтропия

$$H = G + TS$$

теплота

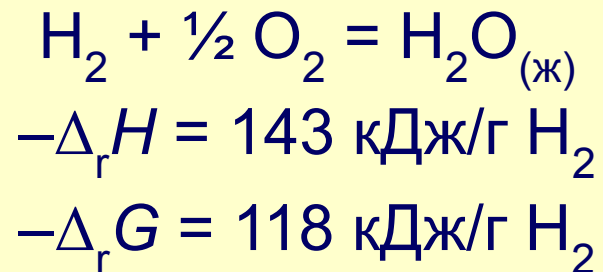
следствие
1-го закона

работа

следствие
2-го закона

потерянная
теплота

следствие
2-го закона



Энергия химических связей

Ковалентные связи

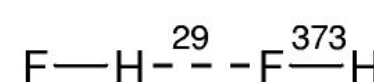
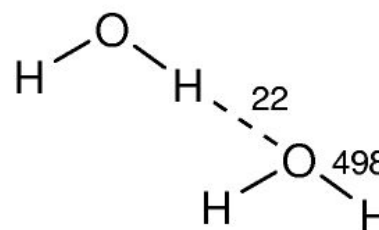
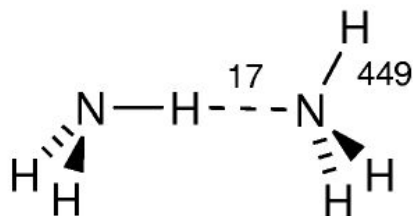
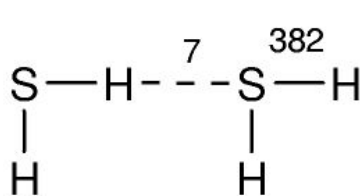
Энергия связи – энергия, необходимая, чтобы разорвать связь. Измеряют в кДж/моль.

Где тонко, там и рвется:
химические превращения происходят, в первую очередь, с самыми слабыми связями

H–H	C–C	N–N	O–O
436	348	163	146

C–H	C–O	C–N	C–F
412	360	305	484

C–C	C=C	C≡C	C–C (ароматич.)
348	612	838	518



Связи между молекулами в десятки раз слабее связей внутри молекулы

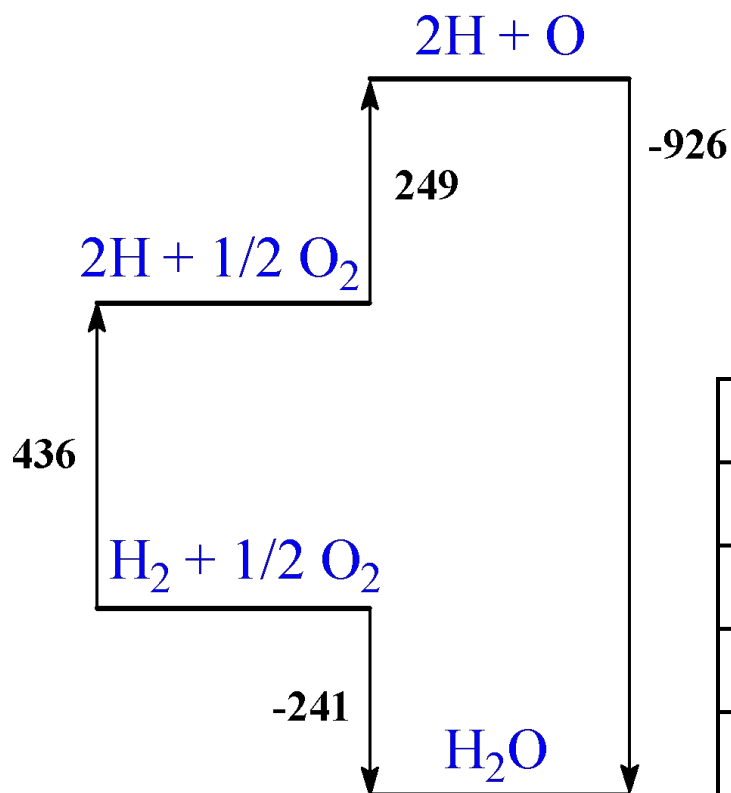
Термохимический цикл

Закон Гесса (1840):

теплота реакции не зависит от ее пути



$$\Delta_r H = E(\text{H}_2) + \frac{1}{2}E(\text{O}_2) - 2E(\text{OH}) = -241 \text{ кДж/моль}$$



Затрачено (кДж)

Разрыв связей Н–Н	436
Разрыв связей О=О	$\frac{1}{2} \cdot 498 = 249$
Получено (кДж)	
Образование связей О–Н	$2 \cdot 463 = 926$
ВЫИГРЫШ В ЭНЕРГИИ (кДж)	
$926 - 436 - 249 = 241$	

Получено (кДж)

ВЫИГРЫШ В ЭНЕРГИИ (кДж)

$$926 - 436 - 249 = 241$$

Хочу ездить на воздухе!

Проект 1994 года

Технология очень проста в применении, требует минимум материальных затрат, экологически безопасна. Она основана на новой теории горения, разработанной российскими физиками Д. Х. Базиевым и Е. И. Андреевым*.

Согласно этой теории, воздух может гореть самостоятельно без топлива. Поскольку в воздухе, идущем в ДВС, кроме кислорода и азота ничего нет, то снижение расхода органического топлива происходит за счет вовлечения в процесс горения азота, на что указывает резкое снижение азота в выхлопных газах. Для этого необходимо каким-либо иницирующим воздействием разрушать молекулу азота. Это достигается электрическим, магнитным потоком, взрывом и другими средствами, на которые затрачивается минимум энергии, причем такой азотный режим работы горения идет с окислением до H_2O , а не CO_2 , что энергетически и экологически более эффективно.

полный
бред!

Еще один бредовый проект

Намагничиватель топлива (США)

Экономит до 25% топлива.

Устройство меняет молекулярную структуру топлива, в результате отрицательно заряженные молекулы топлива и кислорода притягиваются друг к другу, что увеличивает эффективность горения.

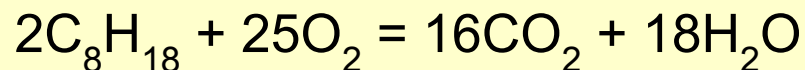
(Текст из рекламы товара)

Общие свойства российских лже-проектов

- 1) Самые популярные темы – изменение структуры воды или активация того или иного вида топлива
- 2) Как правило, используются модные научные и псевдо-научные термины: «резонанс», «кластер», «энергоинформационное воздействие», «торсионные поля», «наноструктурированный»
- 3) Много пафоса, утверждается приоритет России.
- 4) Прогнозируется огромный экономический эффект, предлагаемое средство обладает универсальным действием (лечит от всего и сразу)
- 5) Полностью игнорируются законы природы, особенно часто достается законам сохранения – энергии и вещества.

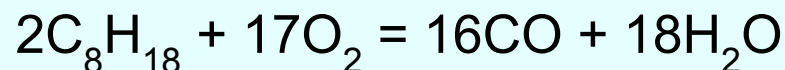
Реальные процессы в ДВС

Сгорание топлива:

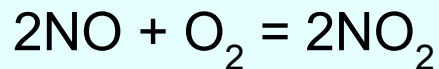
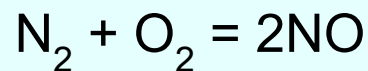


Побочные процессы:

1) Неполное сгорание топлива:



2) Окисление азота из воздуха:



Вредные компоненты выхлопных газов:

- 1) Несгоревшее топливо: C_8H_{18}
- 2) Окись углерода (угарный газ) CO
- 3) Оксиды азота NO , NO_2 (обобщенно – NO_x)

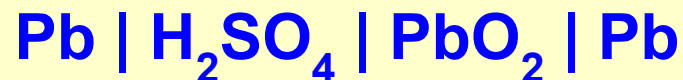
Химические источники тока

- гальванические элементы
- аккумуляторы
- топливные элементы

Гальванические элементы – источники тока однократного действия; после расходования реагентов становятся неработоспособными.

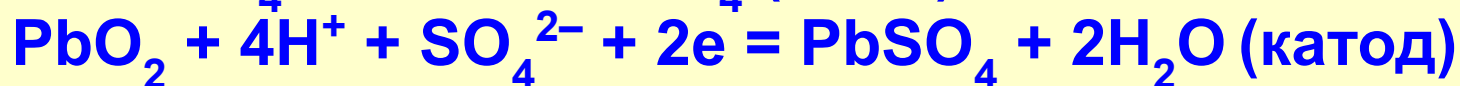
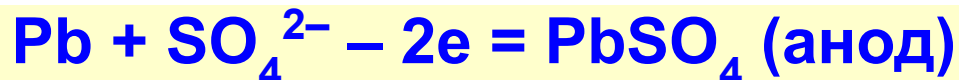
Аккумуляторы можно использовать многократно. При пропускании постоянного тока от внешнего источника происходит регенерация израсходованных реагентов (зарядка аккумулятора).

Свинцовый аккумулятор



Электролит – 30 %-ный водный раствор H_2SO_4 .

Электродные процессы :



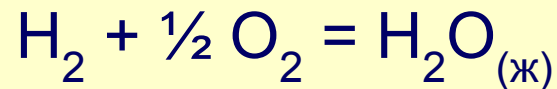
При разряде аккумулятора реакция протекает слева направо, при заряде – справа налево.
Разряд – самопроизвольный процесс ($\Delta G < 0$)

Топливные элементы (ТЭ) (FC – fuel cells)

способны непрерывно работать в течение длительного времени, пока к электродам подводятся реагенты.

Окислитель – кислород или воздух,
Восстановитель (топливо) – водород,
гидразин, метанол, углеводороды и т. п.

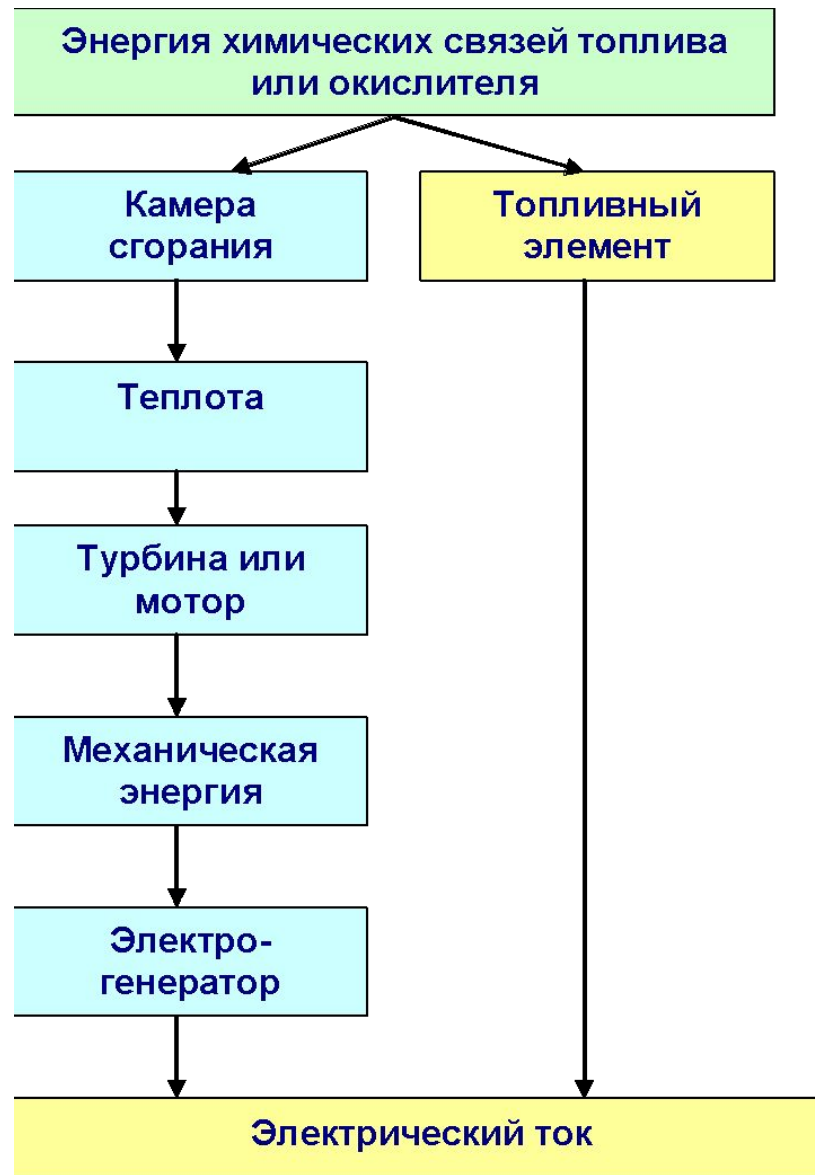
Водородно-кислородный топливный элемент



Удельная теплота: $-\Delta H = 143$ кДж/г H_2

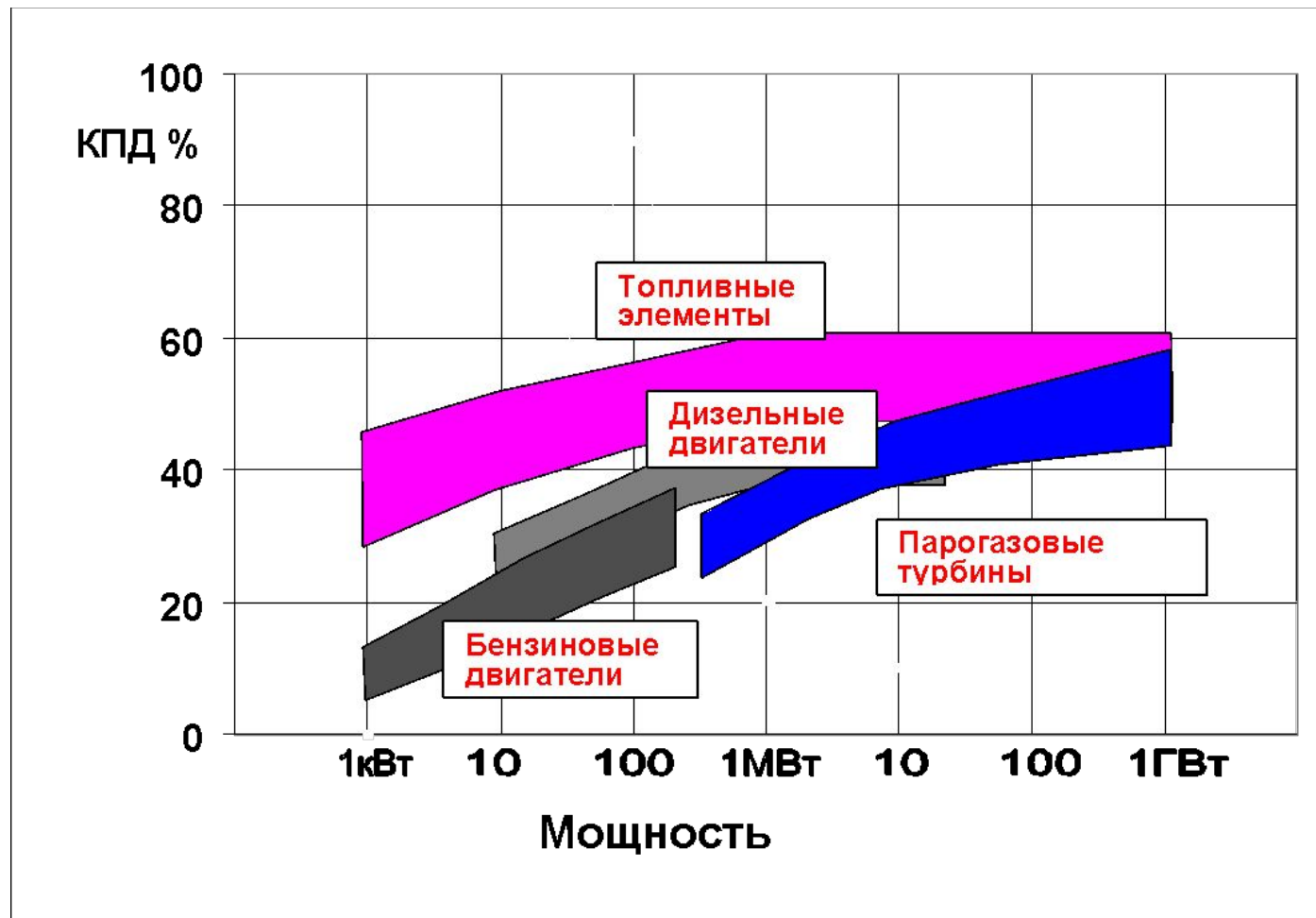
Полезная работа: $-\Delta G = 118$ кДж/г H_2

при комнатной температуре



Благодаря отсутствию низкоэффективного процесса сгорания эффективность топливных элементов может достигать 90%

Сравнение КПД устройств, производящих электроэнергию



Зависимость КПД производства электроэнергии от мощности для энергоустановок различных типов. © В.Н.Фатеев

Преимущества водородного топлива

- Количество водорода на Земле практически не ограничено (15 ат.% в земной коре, в Мировом океане – 10^{14} т).
- Водород – возобновляемое топливо.
- Продукт сгорания – чистая вода.
- Наибольшая среди всех видов топлива удельная теплота сгорания: 140 кДж/г (углеводороды – 50, уголь – 30).
- Горит быстрее и при более низкой температуре, чем углеводороды.
- Возможность создания ТЭ различного типа.

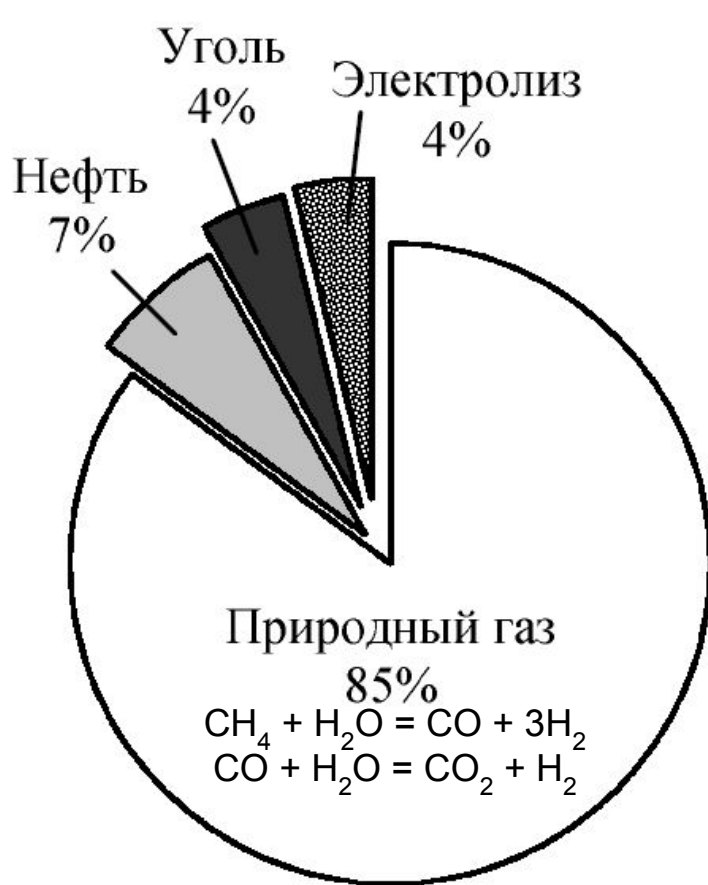
Недостатки водородного топлива

- Трудности хранения: большой объем резервуаров.
- Реагирует с металлами, делая их хрупкими.
- Взрывоопасен.
- Высокая стоимость ТЭ (катализатор – платина).
- Высокая стоимость производства водорода; при получении из природного газа образуются оксиды углерода.
- Создание сети для транспортировки водорода потребует триллионов долларов.

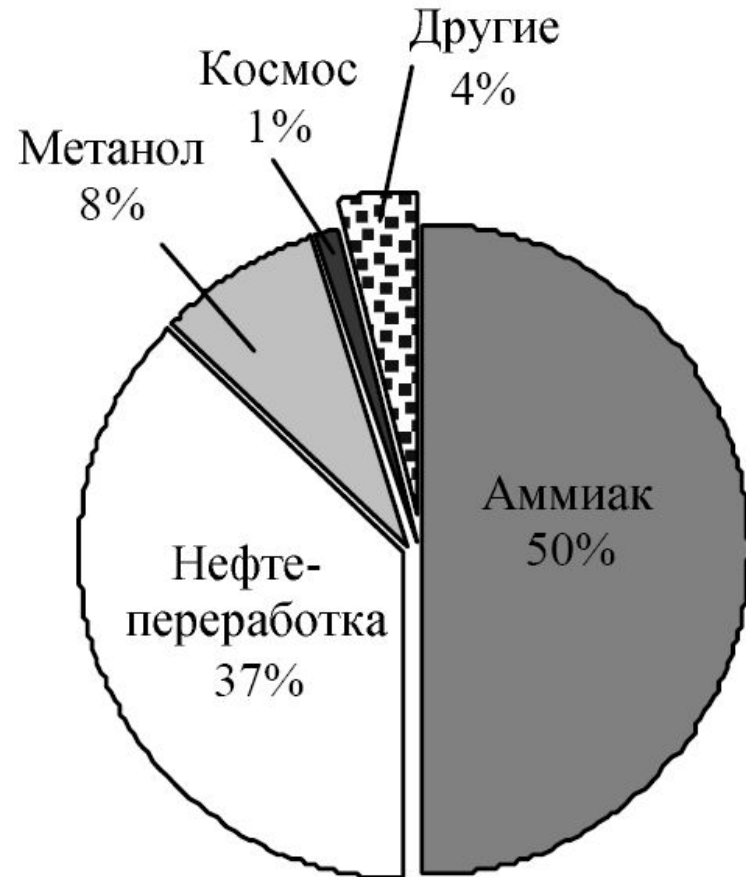
Основные задачи водородной энергетики

- производство водорода
- хранение, транспортировка и распределение водорода
- окисление водорода и производство энергии

Производство и потребление водорода (мировое)



производство

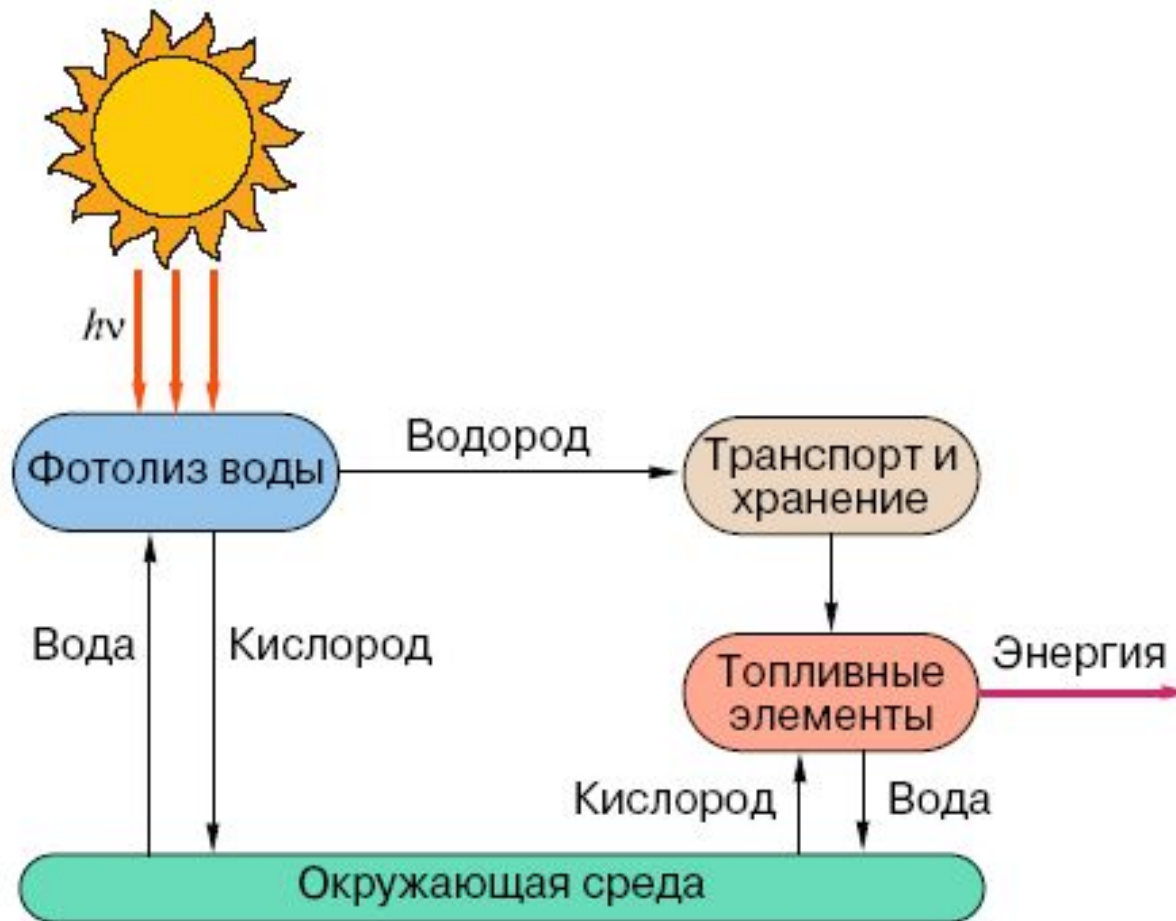


потребление

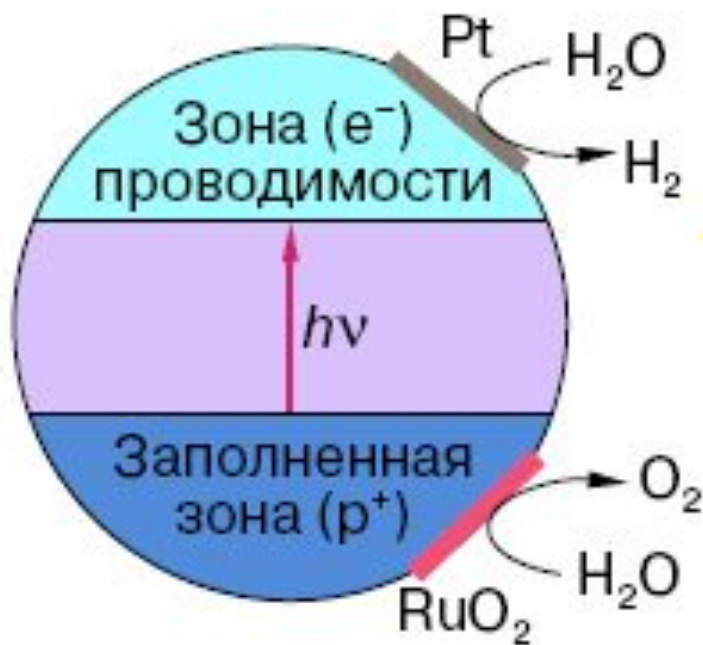
Способы хранения водорода

- ❑ **Физические** – в сжатом или сжиженном состоянии
- ❑ **Физико-химические**, в первую очередь – **адсорбция**. Наиболее перспективны здесь наноматериалы, так как способность к адсорбции у них очень велика.
- ❑ **Химические** – связывание водорода легкими композитными материалами.

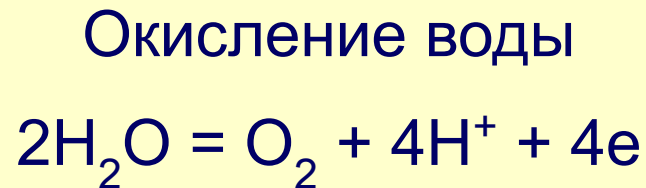
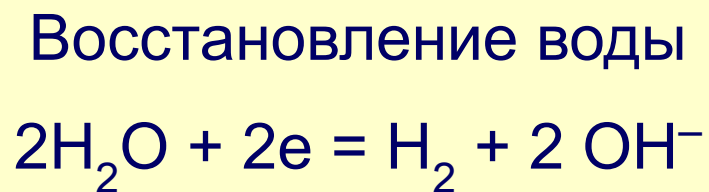
Идеальная солнечно-водородная энергетика



Фотокаталитическое разложение воды



Катализатор –
полупроводник



Типы водородных ТЭ

- **Кислотные**

Твердополимерный, с протонпроводящей мембраной (80 °С)

Фосфорнокислый (200 °С)

- **Щелочные** (80 °С)

Используются в космонавтике и на флоте, для работы требуется чистый кислород

- **Твердооксидные** (1000 °С)

Используют твердотельный керамический электролит, пригодны для создания крупных источников тока

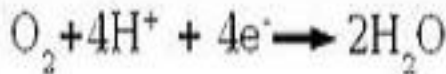
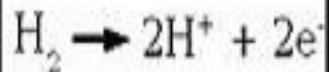
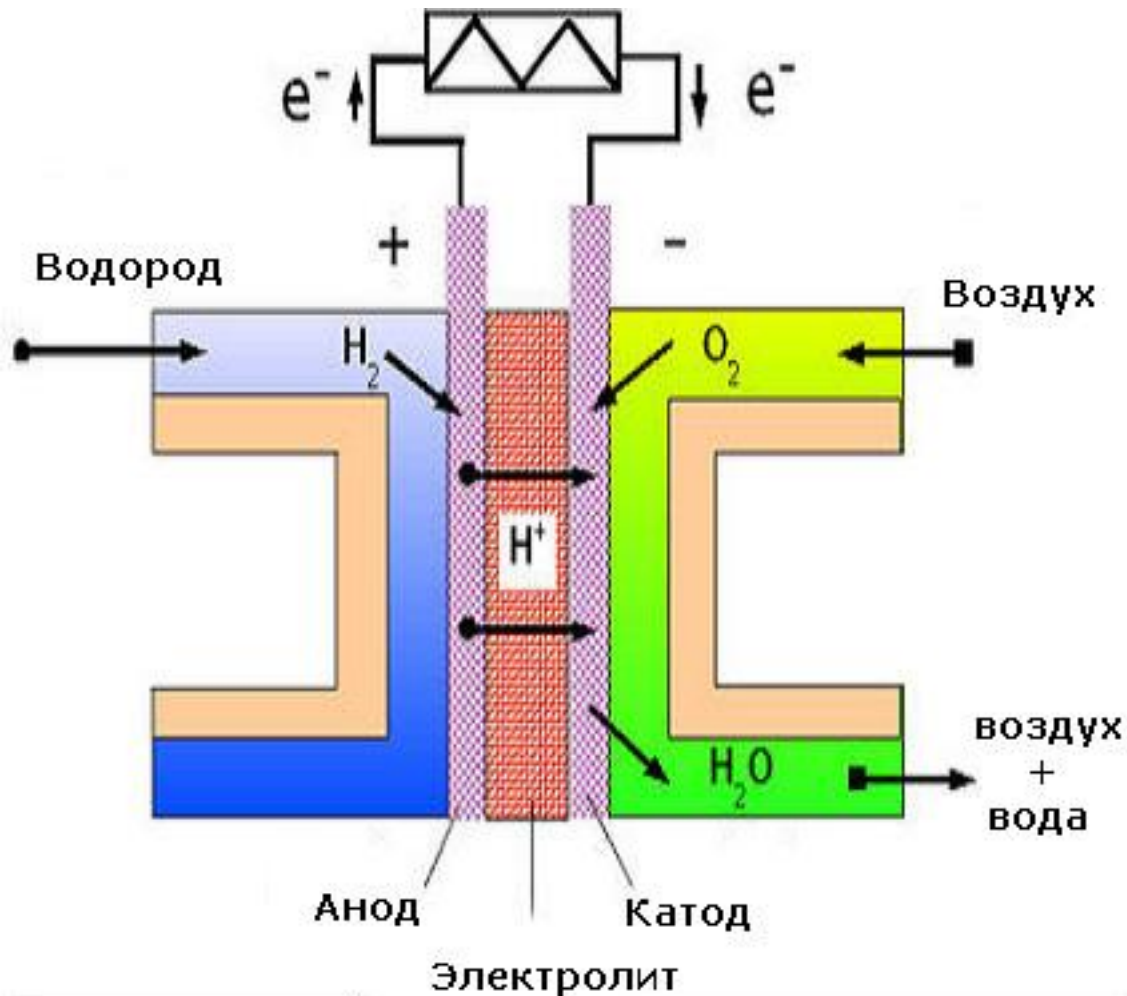
- **Карбонатные** (700 °С)

Электролит – расплавленный карбонат

- **Регенеративные** (отдаленное будущее)

Автономные, работают на воде и солнечном свете

Устройство кислотного ТЭ



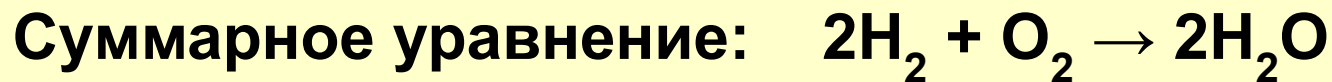
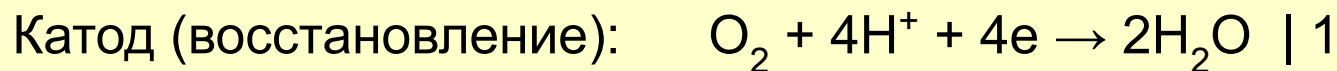
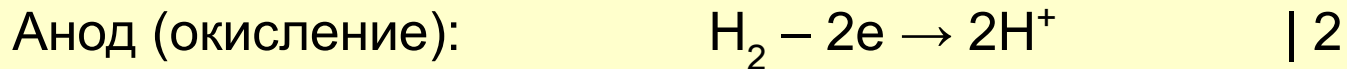
Химические реакции в ТЭ протекают на пористых электродах (аноде и катоде), активированных платиновыми металлами.

На аноде катализатор ускоряет превращение молекулярного водорода в ионы водорода (H^+) и электроны. Свободные электроны поступают во внешнюю цепь.

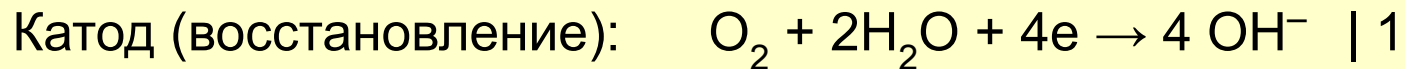
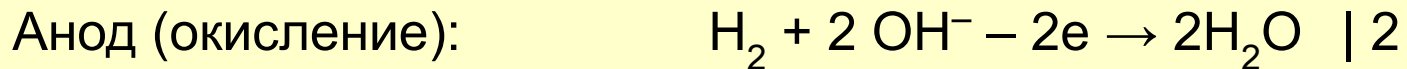
Ионы H^+ проходят через электролит на катод, где при участии катализатора реагируют с кислородом и превращаются в воду.

Полуреакции окисления и восстановления в водородных ТЭ

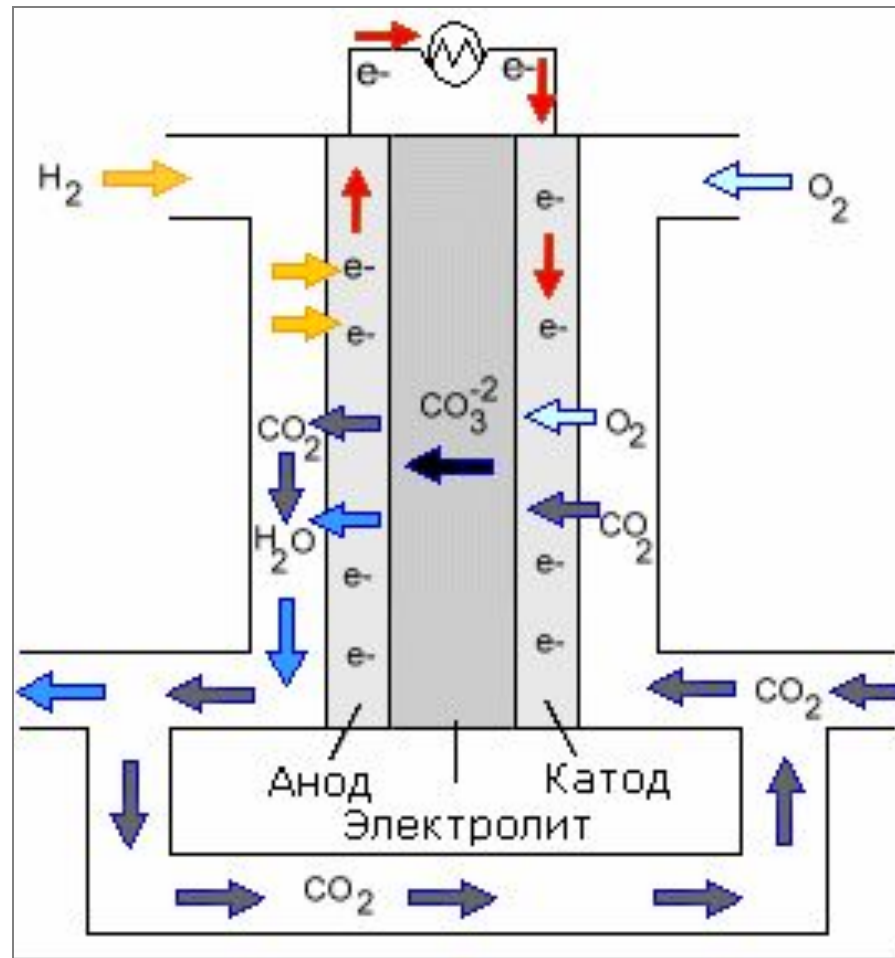
Кислотный ТЭ



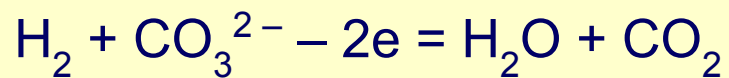
Щелочной ТЭ



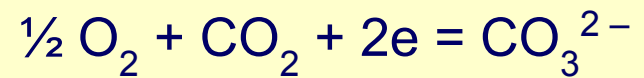
Карбонатный ТЭ



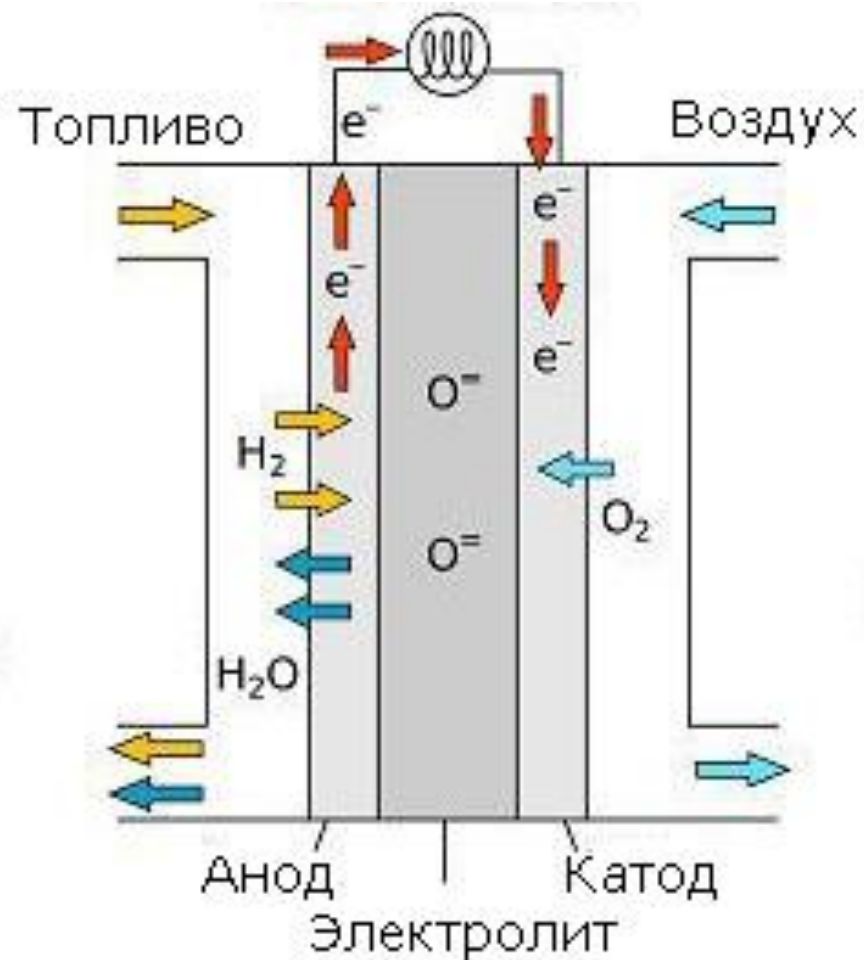
Анод – окисление H_2 :



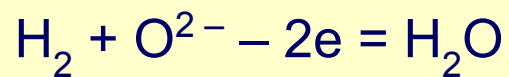
Катод – восстановление O_2 :



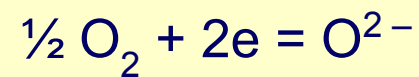
Твердооксидный ТЭ



Анод – окисление H₂:



Катод – восстановление O₂:



Типы водородных ТЭ (более подробно)

<p>Щелочной ТЭ (AFC)</p>	<p>Электролит – концентрированный раствор KOH (85% в высокотемпературных ячейках и 35-50% при более низких температурах (<120°C). Они использовались в космических аппаратах «Буран» и «Шаттл». Требуют чистого кислорода, поэтому электроэнергия – дорогая, на Земле используются редко. Типичный КПД – 60%.</p>
<p>ТЭ с протон-проводящей мембраной (PEMFC)</p>	<p>Электролит – твердая полимерная мембрана, проводящая ионы H⁺. Высокая плотность тока, небольшие масса, объем и стоимость. Низкая рабочая температура (ниже 100°C). Эти ТЭ идеальны для транспортных приложений и небольших стационарных источников тока. Доля – 5% от общей мощности ТЭ.</p>
<p>Фосфорнокислый ТЭ (PAFC)</p>	<p>Электролит - 100% фосфорная кислота, содержащаяся в матрице из карбида кремния. Эти ТЭ первыми нашли коммерческое применение: резервные источники энергии в больницах, аэропортах. КПД: от 40 до 85%. Доля – 75%.</p>
<p>Карбонатный ТЭ (MCFC)</p>	<p>Электролит – смесь карбонатов натрия и калия, содержащаяся в керамической матрице LiAlO₂. Рабочая температура – от 600 до 700°C, катализатор - никель. КПД – от 60% до 80%. На сегодняшний день в США и Японии – множество демонстрационных мини-установок мощностью до 1.8 МВт. Доля – 16%.</p>
<p>Твердооксидный ТЭ (SOFC)</p>	<p>Электролит – керамический материал, проводящий ионы O²⁻, обычно – ZrO₂, легированный Y₂O₃. Рабочая температура – от 650 до 1000°C. КПД – около 60%. Пригодны для использования в крупномасштабных источниках тока. Доля – 4%.</p>

Проект создания управляемого термоядерного реактора (бредовый)

Вот одно из открытий, полученных благодаря знаниям о наномире. Основная идея открытия заключается в том, что **термоядерные реакции происходят в Солнечной короне**, температура сгорания топливной смеси (средняя) 1-1,5 млн К. Именно здесь существуют необходимые физические условия для прохождения термоядерной реакции. ... Около зоны горения солнечной короны существуют физические условия, при которых **размеры атомов увеличиваются и значительно снижаются кулоновские силы**. При соприкосновении атомы топливной смеси сливаются и синтезируют новые элементы с большим выделением тепла. Это реально, наглядно, красиво. Более подробную информацию изложим при сотрудничестве.

В классической физике все представляется иначе. Поэтому нет положительного результата. Спросите любого Вашего рецензента-академика. Почему физики, придерживающиеся классических представлений о термоядерном синтезе на Солнце, считают, что температуры внутри Солнца от 16 до 100 млн. К, на поверхности 5800 градусов, а в солнечной короне 1,5 млн. К? Почему такая несуразица? Пусть хоть кто-нибудь объяснит это. Наши же объяснения полностью понятны.

Если применить найденные физические принципы для получения физических условий в термоядерном реакторе, что и сделано нами в патенте, то можно создать управляемый термоядерный реактор. **Недорого и быстро. Нам известно, как создать подобные условия. Обращайтесь, и Вы победите.**

Коротко о главном

1. Основные формы передачи энергии – **теплота и работа**. Теплоту нельзя полностью превратить в работу в циклическом процессе.
2. В химических реакциях энергия затрачивается на разрыв химических связей и выделяется при их образовании. Теплота реакции не зависит от ее пути.
3. Два основных способа превращения химической энергии топлива в электрическую: а) сжигание топлива и использование теплоты сгорания; б) прямое получение электрического тока в **ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ**.
4. Важнейшие **перспективные источники энергии**: а) солнечный свет; б) ядерная энергия; в) водородная энергия.
5. **Водород – основное топливо** для большинства ТЭ. Он обладает огромными преимуществами перед другими видами топлива и может стать основой энергетики будущего.
6. Эффективная **водородная энергетика** должна успешно решать три задачи: 1) производство водорода; 2) хранение, транспортировка и распределение водорода; 3) производство энергии.