

Энергетика химических процессов

Общие понятия термодинамики

- **Термодинамика – наука, изучающая превращения различных форм энергии друг в друга и устанавливающая законы этих превращений.**
- **Термодинамика** рассматривает лишь тела, состоящие из большого числа молекул, макроскопические системы.
- **Термодинамический метод исследования** базируется на опытных данных, не рассматривает молекулярное строение вещества.
- *Используется в расчетах по работе холодильных машин, процессах в компрессорах, двигателях внутреннего сгорания, при электролизе, работе гальванических элементов, при проведении различных химических реакций.*

Термодинамика базируется на четырех основных законах, именуемых нулевым, первым, вторым и третьим законами (началами) термодинамики.

- **Нулевое начало термодинамики (общее начало термодинамики)** — физический принцип, утверждающий, что **вне зависимости от начального состояния системы в конце концов в ней при фиксированных внешних условиях установится термодинамическое равновесие, и все части системы при достижении термодинамического равновесия будут иметь одинаковую температуру.**
- **Третье начало термодинамики (теорема Нернста)** — физический принцип, определяющий поведение энтропии при абсолютном нуле температуры. Является одним из постулатов термодинамики:
- ***Приращение энтропии при абсолютном нуле температуры стремится к конечному пределу, не зависящему от того, в каком равновесном состоянии находится система.***

ПОНЯТИЯ ТД

Система – тело или группа тел, находящихся во взаимодействии и мысленно обособляемых от окружающей среды.

- **Окружающая среда** – все, что находится за пределами термодинамической системы.

Виды систем

Гомогенная (однородная) система не имеет внутри поверхностей раздела, отделяющих отдельные ее части (фазы), различающиеся по физико-химическим свойствам.

- **Гетерогенная (неоднородная)** – система, внутри которой такие поверхности раздела имеются.
- **Изолированная система** – это система, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией и имеет постоянный объем.
- **Открытая система** – это система, которая обменивается с окружающей средой и веществом, и энергией.
- **Закрытая система** – это система, которая не обменивается с окружающей средой веществом, но обменивается энергией.

Процесс

Процесс – переход системы из одного состояния в другое. При этом происходит изменение всех термодинамических функций состояния.

Процесс, при котором термодинамическая система, выйдя из некоторого начального состояния и претерпев ряд изменений, возвращается тем или иным путем в исходное состояние, называется **круговым процессом** или **циклом**. В таком процессе изменение функции состояния равно нулю. В зависимости от условий процессы можно

разделить на **изотермические ($T = \text{const}$)**,

○ **изобарические ($P = \text{const}$)**,


○ **изохорические ($V = \text{const}$) и адиабатические (адиабатные, $Q = \text{const}$).**

Состояние системы – это совокупность всех физических и химических свойств системы.

Состояние системы описывают термодинамические функции. Их делят на две группы: функции состояния и функции процесса.

Термодинамические функции, значение которых зависит только от состояния системы, называются **функциями состояния**. Их изменение в том или ином процессе зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от пути перехода. **К таким функциям относятся: внутренняя энергия (U), энтальпия (H), энтропия (S), энергия Гиббса (G), энергия Гельмгольца (F).** Истинное значение этих функций определить невозможно, а определяют только изменение их (ΔU , ΔH , ΔS , ΔG , ΔF) в ходе процесса.

Функции процессов зависят не только от начального и конечного состояний системы, но и от того, как, каким путем происходит переход от одного состояния к другому. К функциям процесса относят теплоту (Q) и работу (A).

- 
- **Теплота (Q)** – это внешнее проявление энергообмена частиц в результате хаотичных столкновений между ними. Горячие частицы сталкиваются с холодными и отдают им часть энергии. Это происходит до тех пор, пока полностью не выравняется энергия между частицами. Ее выражают в Дж/моль или Дж/кг.
- В термодинамике теплоту, поглощаемую системой, **пишут со знаком плюс, а выделяемую – со знаком минус** (в термохимии принята противоположная система знаков).
- **Работа (A)** – это перенос энергии движущейся материей. Формы ее различны: механическая работа, электрическая и т.д. Работу выражают в Дж и считают положительной, если она совершается системой над окружающей средой или над другой системой, и отрицательной, если внешние силы совершают работу над системой.

Первый закон (начало) термодинамики.

Внутренняя энергия системы. Энтальпия системы

- Первый закон (начало) термодинамики является количественной формулировкой закона сохранения энергии
- **Закон сохранения энергии** утверждает: во всех явлениях природы энергия не исчезает бесследно и не возникает из ничего; она может только превращаться из одной формы в другую в строго эквивалентных соотношениях.

Первый закон имеет несколько равноценных формулировок, но все они выражают и ту же суть: неуничтожимость и эквивалентность энергии при взаимных переходах различных ее видов друг в друга.

- **Одна из формулировок:** вечный двигатель первого рода невозможен, т. е. невозможно создать такую машину, которая производила бы работу без подведения энергии извне.
- **Другая формулировка:** в изолированной системе сумма всех видов энергии есть величина постоянная.

Третья формулировка: Количество теплоты, полученное системой, идет на изменение ее внутренней энергии и совершение работы против внешних сил.

- $(\Delta U = U_2 - U_1)$ равно количеству сообщенной системе теплоты Q минус количество работы A , совершаемой системой.
- Аналитическое выражение имеет вид
- **$Q = \Delta U + A$ или $\Delta U = Q - A$.**

Внутренняя энергия (U) – это энергия, которая в скрытом виде заключена в каждом теле и зависит от его внутреннего состояния.

- Эту энергию можно представить в виде суммы отдельных составляющих:
- 1) энергии поступательного движения молекул;
- 2) энергии вращательных движений молекул;
- 3) энергии внутримолекулярных колебаний атомов;
- 4) энергии взаимодействия электронов с ядром;
- 5) внутриядерной энергии;
- 6) энергии взаимодействия молекул (потенциальной энергии) и т.д.
- Разность между запасом внутренней энергии в начальном и конечном состояниях ΔU преобразуется в форму теплоты Q .

Тепловой эффект реакции

Тепловой эффект реакции можно измерить опытным путем, и определить изменение запаса внутренней энергии системы ΔU , но абсолютный запас внутренней энергии ее до процесса (U_1) и после протекания химической реакции (U_2) определить **невозможно**.

- Если некоторой системе сообщить определенное количество теплоты Q , то в частном случае, когда объем системы не изменяется ($V = \text{const}$, $\Delta V = 0$), подведенная теплота будет израсходована только на увеличение внутренней энергии:

- $$Q = \Delta U + A = \Delta U + p \Delta V = \Delta U$$

- $$Q_V = \Delta U, \text{ или } Q_V = U_2 - U_1.$$

Наряду с внутренней энергией в термодинамике часто используют термодинамическую функцию состояния – энтальпию системы. **Энтальпия системы (H)** – это тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении

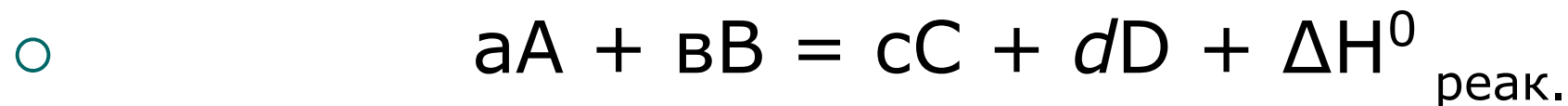
$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U + A = \Delta U + p \Delta V = \\ &U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = \\ &(U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = \\ &= H_2 - H_1 = \Delta H; \end{aligned}$$

$$Q_p = \Delta H.$$

- Как для любой функции состояния, для энтальпии системы нельзя определить абсолютное значение, а можно определить только изменение в ходе процесса

$$(\Delta H = H_2 - H_1).$$

- Для стандартных условий (**p = 101325 Па**,
- **T = 298 К**) ΔU^0 и ΔH^0 любого вещества – справочные величины. Для реакции общего вида



- изменение энтальпии реакции при стандартных условиях равно:

$$\Delta H^0_{\text{реак.}} = (c\Delta H^0_C + d\Delta H^0_D) - (a\Delta H^0_A + b\Delta H^0_B).$$

Термохимия. Тепловые эффекты химических реакций

Любые химические процессы, а также ряд физических превращений веществ (испарение, конденсация, плавление, полиморфные превращения и др.) всегда сопровождаются изменением запаса внутренней энергии систем.

Термохимия – это раздел химии, который занимается изучением изменения количества теплоты в ходе протекания процесса. Одним из основоположников термохимии является русский ученый Г.И. Гесс.

- **Тепловым эффектом химической реакции** называется теплота, которая выделяется или поглощается в ходе химической реакции.

Стандартным тепловым эффектом химической реакции называется теплота, которая выделяется или поглощается в ходе химической реакции при стандартных условиях. Все химические процессы можно разделить на две группы: экзотермические и эндотермические.

- **Экзотермические** – это реакции, при которых происходит выделение теплоты в окружающую среду. При этом запас внутренней энергии исходных веществ (U_1) больше, чем образующихся продуктов (U_2). Следовательно, $\Delta U < 0$, а это приводит к образованию термодинамически устойчивых веществ.

Эндотермические это реакции, при которых происходит поглощение теплоты из окружающей среды. При этом запас внутренней энергии исходных веществ (U_1) меньше, чем образующихся продуктов (U_2). Следовательно, $\Delta U > 0$, а это приводит к образованию термодинамически неустойчивых веществ. В отличие от термодинамики, в термохимии выделяемую теплоту считают положительной, а поглощаемую – отрицательной.

- Теплота в термохимии обозначается Q . Единица измерения теплоты – Дж/моль или кДж/моль.
- В зависимости от условий протекания процесса, различают изохорный и изобарный тепловые эффекты.

Изохорным (Q_V) тепловым эффектом называют количество теплоты, которое выделяется или поглощается в ходе данного процесса при постоянном объеме ($V = \text{const}$) и равенстве температур конечного и начального состояния ($T_1 = T_2$).

Изобарным (Q_p) тепловым эффектом называют количество теплоты, которое выделяется или поглощается в ходе данного процесса при постоянном давлении ($p = \text{const}$) и равенстве температур конечного и начального состояния ($T_1 = T_2$).

○ Для жидких и твердых систем изменение объема мало и можно принять, что $Q_p \approx Q_V$. Для газообразных систем

○
$$Q_p = Q_V - \Delta nRT,$$

○ где Δn – изменение числа молей газообразных участников реакции $\Delta n = \sum n_{\text{прод. реакции}} - \sum n_{\text{исх. веществ}}$.

- Во всех случаях преобразование части внутренней (химической) энергии в тепловую (или другие виды) и наоборот, тепловой в химическую происходит в строгом соответствии с законом сохранения энергии и первым законом термодинамики.
- В термохимии принято использовать **термохимические уравнения** это уравнения химических реакций, в которых в левой части равенства приведены исходные вещества, а в правой – продукты реакции плюс (или минус), тепловой эффект, а также показано агрегатное состояние веществ и их кристаллические формы. Например,
- $C(\text{графит}) + O_2(\text{г}) = CO_2(\text{г}) + 393,77 \text{ кДж}$
- $H_2(\text{г}) + 1/2O_2(\text{г}) = H_2O(\text{ж}) + 289,95 \text{ кДж}$
- $C(\text{алмаз}) + 2S(\text{ромб}) = CS_2(\text{г}) - 87,9 \text{ кДж}$

С термохимическими уравнениями можно производить все алгебраические действия:

складывать, вычитать, умножать, переносить члены и т.д.

- Тепловые эффекты многих химических и физических процессов определяют опытным путем (**калориметрия**) или рассчитывают теоретически, используя величины **теплот образования (разложения)** и **теплот сгорания** тех или иных химических соединений.

Теплотой образования данного соединения называется количество выделяющейся или поглотившейся теплоты при образовании 1 моля его из простых веществ в кДж. Теплоты образования простых веществ, находящихся при стандартных условиях в устойчивом состоянии, принимают за нуль. В реакциях

- $\text{K(тв)} + 1/2\text{Cl(г)} = \text{KCl(тв)} + 442,13 \text{ кДж}$
- $\text{C(тв)} + 1/2\text{H}_2(\text{г}) + 1/2\text{N}(\text{г}) = \text{HCN(г)} - 125,60 \text{ кДж}$
- тепловые эффекты 442,13 кДж и -125,60 кДж представляют собой теплоты образования соответственно KCl и HCN.

-
- **Закон Гесса и следствия из него**
 - На основе многочисленных экспериментальных исследований русским академиком Г. И. Гессом был открыт основной закон термохимии (1840 г.) – ***закон постоянства сумм теплот реакций (закон Гесса)***: суммарный тепловой эффект реакции не зависит от промежуточных состояний и пути перехода, а зависит только от начального и конечного состояний системы.

-
- **Из закона Гесса вытекают следствия:**
 - **1. Тепловой эффект разложения какого-либо химического соединения равен по абсолютной величине и противоположен по знаку тепловому эффекту его образования:**
 - $Q_{\text{разл}} = -Q_{\text{обр}}$
 - $Q_{\text{разл}} + Q_{\text{обр}} = 0$
 - Если бы это было не так, то можно было бы, разлагая и образуя одно и то же соединение, получать энергию из ничего.

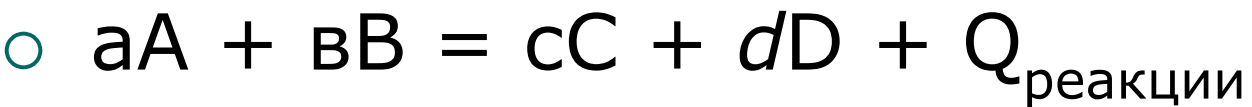
2. Если совершаются две реакции, приводящие из различных начальных состояний к одинаковым конечным, то разность тепловых эффектов этих реакций представляет собой тепловой эффект перехода одного начального состояния в другое начальное. Например,

- $C(\text{графит}) + O_2 = CO_2 + 393,77 \text{ кДж}$
- $C(\text{алмаз}) + O_2 = CO_2 + 395,65 \text{ кДж}$
- Вычитая первое уравнение из второго, получим
- $C(\text{алмаз}) - C(\text{графит}) = 1,88 \text{ кДж}$
- Таким образом, 1,88 кДж представляет собой тепловой эффект перехода одного начального состояния (алмаз) в другое начальное состояние (графит). Опытным путем эту величину теплового эффекта определить трудно. Закон Гесса позволяет легко ее рассчитать

3. Если совершаются две реакции, приводящие из одинаковых начальных состояний к различным конечным, то разность между их тепловыми эффектами представляет собой тепловой эффект перехода из одного конечного состояния в другое конечное состояние.

- Например;
- $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 393,77 \text{ кДж}$
- $\text{C} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO} + 110,62 \text{ кДж}$
- Вычитая второе уравнение из первого, получим
- $1/2\text{O}_2 = \text{CO}_2 - \text{CO} + 283,15 \text{ кДж}$
- или
- $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 283,15 \text{ кДж}$
- Величина 283,15 кДж является тепловым эффектом перехода из одного конечного состояния (CO) в другое конечное (CO₂).

4. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции минус сумма теплот образования исходных веществ с учётом количества молей всех участвующих в реакции веществ. Например, для реакции общего вида



○ тепловой эффект $Q_{\text{реакции}}$ равен

○ $Q_{\text{реакции}} = (cQ_C + dQ_D) - (aQ_A + bQ_B).$

-
- 5. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ минус сумма теплот сгорания продуктов реакции с учетом количества молей всех реагирующих веществ. Для приведенной реакции общего вида
 - $Q_{\text{реакции}} = (aQA + bQB) - (cQC + dQD)$.
 - Используя закон Гесса и следствия, вытекающие из этого закона, можно теоретически рассчитывать тепловые эффекты тех реакций, для которых отсутствуют опытные данные.

Основные формулировки второго закона (начала) термодинамики

Первый закон термодинамики характеризует количественное и качественное преобразование внутренней энергии, но не позволяет определить возможность и направленность химического процесса.

Второй закон термодинамики устанавливает, какие из процессов в системе при данных условиях могут протекать **самопроизвольно**, то есть, без затраты энергии извне.

Основные формулировки второго начала термодинамики:

- **Постулат Клаузиуса:** теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому.
- **Формулировка Оствальда:** вечный двигатель второго рода невозможен, то есть, невозможен процесс, единственным результатом которого было бы превращение теплоты в работу.
- **Формулировка Планка:** невозможно построить такую машину, действия которой сводились бы к производству работы только за счет соответствующего охлаждения теплового источника.
- **Постулат Планка:** **любая форма энергии может полностью преобразовываться в теплоту, но теплота преобразуется в другие виды энергии лишь частично.**
- Второй закон термодинамики носит статистический характер, т. е. справедлив лишь для систем, состоящих из большого числа частиц.

Свободная и связанная энергии.

Энтропия системы

Любая форма энергии может полностью преобразовываться в теплоту, но теплота преобразуется в другие виды энергии лишь частично, условно запас внутренней энергии системы можно представить в виде двух слагаемых:

$$\circ \quad \mathbf{U = F + TS,}$$

- где F – полезная часть внутренней энергии, которая способна произвести работу по предложению Гельмгольца, названа **свободной энергией**;
- TS – непроизводительная часть, так называемая **связанная энергия**, которая не может быть превращена в полезную работу, и способна переходить только в теплоту и рассеиваться.

Принцип минимума свободной энергии

В ходе химической реакции свободная энергия уменьшается и при данных условиях достигает минимального значения, а система становится термодинамически устойчивой. Это соответствует состоянию равновесия при данных условиях:

- $F = \min$ и $\Delta F = 0$ (при $T = \text{const}$)
- В изолиров. системах самопроизвольно могут протекать только процессы, направленные в сторону понижения свободной энергии системы – это **принцип минимума свободной энергии.**

- Если $\Delta F > 0$, то процесс идет самопроизвольно в обратном направлении; если $\Delta F < 0$, то процесс идет самопроизвольно в прямом направлении;
- если $\Delta F = 0$, то это состояние равновесия и система достигает минимум свободной энергии.
- Величина непроизводительной, то есть, «обесцененной» части энергии TS тем больше, чем меньше разность температур в системе. Мерой такого «обесценения» энергии является термодинамическая функция состояния, названная Клаузиусом **энтропией** (от греч. «обращать внутрь»). Эта функция в термодинамике обозначается **S**.

- # Энтропия
- **Энтропия** – это термодинамическая функция состояния, которая служит **мерой неупорядоченности (беспорядка)** состояния системы. Состояние системы можно характеризовать микросостояниями составляющих ее частиц, то есть, их мгновенными координатами и скоростями различных видов движения в различных направлениях.
 - Число микросостояний системы называется **термодинамической вероятностью системы (W)**.
 - Для одного моля вещества **$S = R \ln W$** , поэтому энтропия имеет ту же размерность, что и молярная постоянная R – Дж/(мольК).

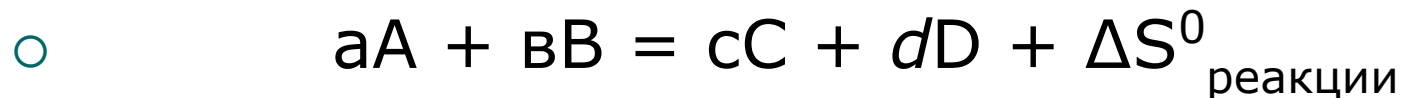
- В отличие от других термодинамических функций, можно определить не только изменение, но и абсолютное значение энтропии.
- Это вытекает из постулата М. Планка (1911), получившего название ***третьего закона термодинамики***: при абсолютном нуле энтропия идеального кристалла равна нулю.
- Поэтому в справочной литературе для стандартных условий приведены величины S^0 любого вещества.

- В изолированных системах самопроизвольно идут такие процессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии:

$\Delta S > 0$. Это одна из формулировок второго начала термодинамики.

Химические реакции не бывают изолированными, так как они сопровождаются изменением внутренней энергии системы (тепловым эффектом реакции) и могут протекать самопроизвольно без возрастания энтропии, но при этом увеличивается энтропия окружающей среды.

- Для реакции общего вида



- изменение энтропии реакции при стандартных условиях равно:

- $\Delta S^0_{\text{реакции}} = (cS^0C + dS^0D) - (aS^0A + bS^0B)$.

- В общем случае, если $\Delta S > 0$, то процесс идет самопроизвольно в прямом направлении;
- если $\Delta S < 0$, то процесс идет самопроизвольно в обратном направлении;
- если $\Delta S = 0$, то это состояние равновесия и система достигает максимума энтропии.
- Таким образом, в химических процессах проявляется **две тенденции**:
- а) стремление к образованию прочных связей между частицами, к возникновению более сложных веществ сопровождающееся понижением энергии системы (**ΔU или ΔH**);
- б) стремление к разъединению частиц, к беспорядку, характеризуемое возрастанием энтропии (**ΔS**).

Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца и направленность химических реакций

Энтальпийный и энтропийный факторы, характеризующие две противоположные тенденции процессов – стремление к объединению, порядку и стремление к разъединению, беспорядку, взятые по отдельности, не могут быть критериями самопроизвольного течения химических реакций.

- Только **принцип минимума свободной энергии указывает направление процессов** системе, определяет условия термодинамического равновесия, которое может существовать до тех пор, пока один из параметров состояния (концентрация, температура, давление) не нарушит это равновесие.
- В зависимости от условий протекания процесса **свободную энергию** можно представить в виде **энергии Гельмгольца или энергии Гиббса.**

○ **Энергия Гельмгольца** – это максимальная работа, которую может совершить система при равновесном проведении процесса при постоянных объеме и температуре, то есть, в изохорно-изотермических условиях.

○ $F_{V,T} = U - TS$ или $\Delta F_{V,T} = \Delta U - T\Delta S$

○ **Энергия Гиббса** – это максимальная работа, которую может совершить система при равновесном проведении процесса при постоянных давлении и температуре, то есть, в изобарно-изотермических условиях. Используя аналитическое выражение первого закона термодинамики, с учетом того, что $A = p\Delta V$, получаем

○ $G_{p,T} = H - TS$ или $\Delta G_{p,T} = \Delta H - T\Delta S$

- **Энергия Гиббса (Гельмгольца)** служит критерием самопроизвольного протекания химической реакции при изобарно-изотермических (изохорно-изотермических) процессах.

**Химическая реакция
принципиально возможна, если**

- **ΔG (ΔF) < 0**

- При стандартных условиях величины ΔG^0 и ΔF^0 – справочные. Для реакции общего вида $aA + bB = cC + dD + \Delta G^0_{\text{реак}}$ изменение энергии Гиббса реакции равно **$\Delta G^0_{\text{реак}} = (c\Delta G^0C + d\Delta G^0D) - (a\Delta G^0A + b\Delta G^0B)$** .
- Энергия Гиббса (Гельмгольца) зависит от характера реакций (значений ΔH (ΔU) и ΔS), а для многих реакций – и от температуры.
- Зная величины ΔH (ΔU) и ΔS , можно рассчитать и, соответственно, предсказать возможность или невозможность самопроизвольного течения реакции, а также влияние температуры на направление процесса.

Химическая реакция не может протекать самопроизвольно, если свободная энергия возрастает $\Delta G (\Delta F) > 0$ $\Delta G (\Delta F) = 0$, реакция обратима ■

Влияние температуры на направление химических реакций

ΔH	ΔS	ΔG	Направление реакции
$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$	Прямая реакция может быть самопроизвольной при любых температурах (являются необратимыми)
$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$	Прямая реакция не может идти самопроизвольной при любых температурах
$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G < 0$ при $T < T_p$ $\Delta G > 0$ при $T > T_p$	Самопроизвольно может идти прямая реакция при низких температурах и обратная реакция при высоких температурах
$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G > 0$ при $T < T_p$ $\Delta G < 0$ при $T > T_p$	Самопроизвольно может идти прямая реакция при высоких температурах и обратная реакция при низких температурах

-
- Для определения температуры (T_p), выше которой происходит смена знака энергии Гиббса реакции, можно воспользоваться условием
 - $$T_p = \Delta H / \Delta S,$$
 - где T_p – температура, при которой устанавливается равновесие, то есть, равновероятная возможность протекания прямой и обратной реакции.

- Соотношение между термодинамическими функциями состояния системы можно представить схемой

