



Энергетика химических процессов

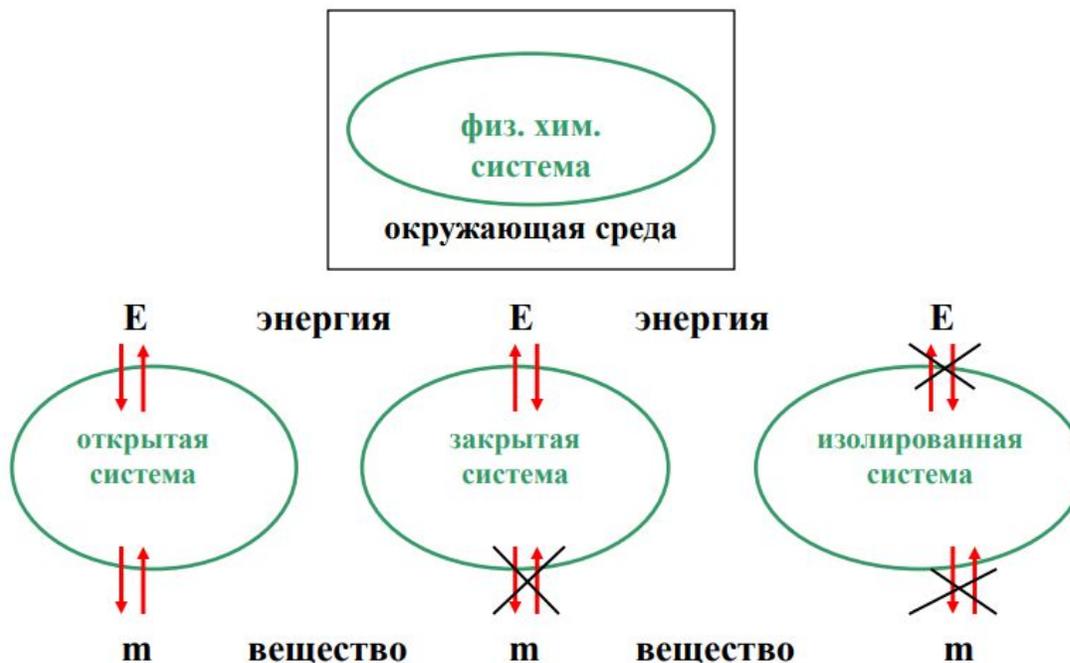
Химическая термодинамика

химическая термодинамика позволяет

1. Определить **тепловой эффект** химических и физико-химических процессов.

2. Определить **возможность** и критерии **самопроизвольного** протекания физических и физико-химических процессов.

3. Определить **степень превращения** и условия **равновесного** состояния термодинамических систем.



Открытая ТС

Обменивается с окружающей средой *теплотой и работой*

Изолированная ТС

Не происходит обмена с окружающей средой *теплотой и работой*

Основные понятия

1. Термодинамическая система

(ТС) – отдельное тело или группа тел, состоящих из множества частиц, которые находятся во взаимодействии и обособлены от окружающей среды реальной или воображаемой оболочкой

2. Параметры состояния:

- состав системы
- температура,
- давление,
- объем.

3. Функции состояния

U - внутренняя энергия,
H - энтальпия,
S - энтропия,
G - энергия Гиббса

– функции, изменения которых зависят только от начального и конечного состояний системы и не зависят от пути перехода.

4. Функции процесса

A - работа
Q - теплота

– функции, зависящие от промежуточных значений.

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Если к системе подводится теплота Q , то в общем случае, она расходуется на изменение внутренней энергии ΔU и на совершение работы A

$$Q = \Delta U + A$$

В любой изолированной системе запас энергии постоянен, т.е. **внутренняя энергия** является **функцией состояния**

Внутренняя энергия U химической системы

Кинетическая

– энергия движения на атомно-молекулярном уровне (движение молекул, колебания атомов, вращение электронов в атомах и т.д.)

Потенциальная

- энергия, заключенная в ядрах, энергия химических и межмолекулярных связей, энергия взаимного расположения атомов, ионов, молекул друг относительно друга в веществе, а также элементарных частиц в ядре.

Применение первого закона термодинамики ($Q = \Delta U + A$) к различным процессам.

1. Изохорные процессы. $V = \text{const}, \Delta V = 0$

$$A = p \cdot \Delta V$$

Т.к. $\Delta V = 0$, то и $A = 0$. Тогда

Q_V - изохорный тепловой эффект реакции

$$Q_V = \Delta U$$

2. Изотермические процессы. $T = \text{const}, \Delta T = 0$

$$Q = \Delta U + A$$

$$\Delta T = 0, \quad \Delta U = 0$$

$$Q_T = A$$

3. Изобарные процессы. $p = \text{const}$, $\Delta p = 0$,

Q_p - тепловой эффект изобарного процесса ($P = \text{const}$) называют изменением энтальпии системы или энтальпией процесса

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1$$

$$Q_p = \underbrace{(U_2 + p \cdot V_2)} - \underbrace{(U_1 + p \cdot V_1)} \quad \boxed{Q_p = \Delta H}$$

$H = f(p, V, U)$ - энтальпия, функция состояния (теплосодержание системы)

Согласно уравнению Менделеева-Клайперона

$$\boxed{p \Delta V = \Delta n_{\Gamma} \cdot RT}$$

где $R = 8.31$ Дж/моль·К,

n_{Γ} - число моль газа

энтальпия ($H = U + p \cdot V$)

Энтальпия H является энергетическим фактором и отражает изменение энергии взаимодействия между молекулами и стремление системы к порядку.

Изменение энтальпии ΔH характеризует тепловой эффект реакции:

$$\Delta H_{\text{реакц}}^0 = \sum v_i \Delta H_{\text{обр } i}^0 (\text{прод.}) - \sum v_j \Delta H_{\text{обр } j}^0 (\text{исх. в - ва})$$

$\Delta H < 0$ экзотермический процесс - выделение теплоты

$\Delta H > 0$ эндотермический процесс - поглощение теплоты

Стандартная теплота образования ΔH^0

является характеристикой реакционной способности и устойчивости вещества: чем отрицательнее значение $\Delta H^0 < 0$, тем более устойчиво вещество

тринитротолуол ($\Delta H_{\text{обр}}^0 = +980 \text{ кДж/моль}$)

Стандартная энтальпия образования $\Delta H^{\circ}_{обр}$

– тепловой эффект реакции образования одного моль вещества из простых веществ, взятых в устойчивых состояниях при стандартных условиях.

стандартные условия

давление $P = 101,325$ кПа

температура $T = 298$ К

Концентрация $C = 1$ моль/л

$$\Delta H^{\circ}_{I_2(г)} = 0$$

$$\Delta H^{\circ}_{I_2(ж)} = 22$$

$$\Delta H^{\circ}_{I_2(р)} = 62,3$$

Энтальпия образования $\Delta H^{\circ}_{обр}$ простых веществ и катиона водорода в водном растворе принята равной нулю

Тепловые эффекты некоторых процессов

ΔH^0 фазовых переходов – от единиц до десятков кДж/моль

ΔH^0 растворения – десятки кДж/моль

ΔH^0 образования веществ – от единиц до тысяч кДж/моль

ΔH^0 сгорания органических веществ – от тысяч до десятков и сотен тысяч кДж/моль

ТЕРМОХИМИЯ -

занимается изучением тепловых эффектов химических процессов

Тепловой эффект реакции - количество выделенного или поглощенного тепла при необратимом протекании химической реакции (P или V const), а единственной работой является работа расширения

$$A = p \cdot \Delta V$$

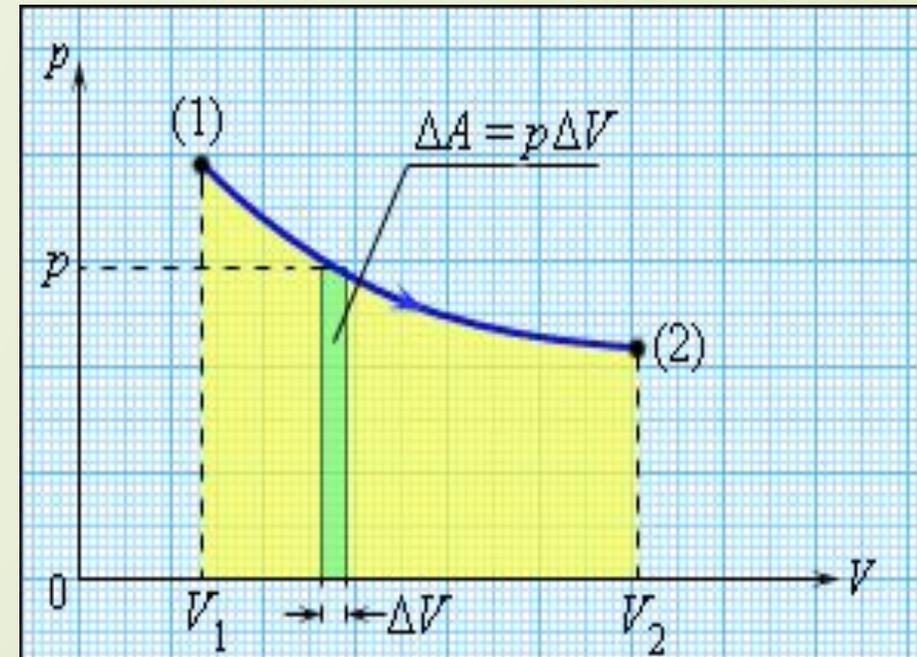
Стандартные условия:

$P = 1 \text{ атм} (101,3 \text{ кПа});$

$T = 298 \text{ К} (25 \text{ }^\circ\text{C}); n = 1 \text{ моль},$

$C = 1 \text{ моль/л}$

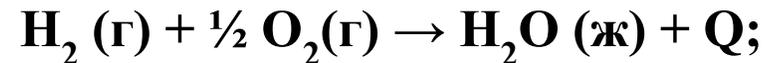
Работа газа при расширении



$$p\Delta V = \Delta n_{\text{г}} \cdot RT$$

Термохимические (термодинамические) уравнения – уравнения химических реакций с указанием **агрегатных состояний** реагентов и теплового эффекта реакции

1) Термохимическая форма записи:



Q – термохимический тепловой эффект реакции

2) Термодинамическая:



$$Q = - \Delta H$$

С термохимическими и термодинамическими уравнениями можно производить любые алгебраические действия:

1. складывать и вычитать их,
2. умножать и делить на общий множитель,
3. переписывать с соблюдением правила знаков и т.д.

при условии, что термодинамические функции относятся к одинаковым условиям.

Законы термохимии

В основе термохимических расчетов лежат:

- Закон Лавуазье-Лапласса (1780 г.)
- Закон Гесса (1840 г.)
- Следствия из закона Гесса

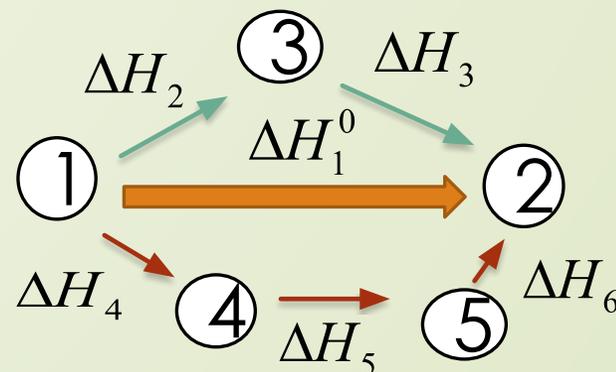
Закон Лавуазье-Лапласса

$$\Delta H_{\text{обр}} = -\Delta H_{\text{разл}}$$

• Энтальпия реакции образования вещества равна энтальпии реакции разложения его до исходных веществ с обратным знаком.

Закон Гесса

Тепловой эффект процесса (при постоянном давлении или объеме) не зависит от пути от пути процесса, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы



$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$

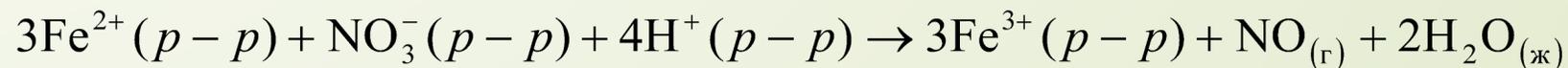
1-е следствие из закона Гесса



Тепловой эффект реакции равен разности сумм энтальпий образования продуктов и исходных веществ реакций с учетом их агрегатных состояний и стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta H_{\text{реакц}}^0 = \sum \nu_i \Delta H_{\text{обр } i}^0 (\text{прод.}) - \sum \nu_j \Delta H_{\text{обр } j}^0 (\text{исх. в - ва})$$

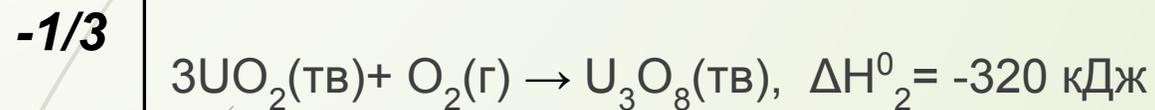
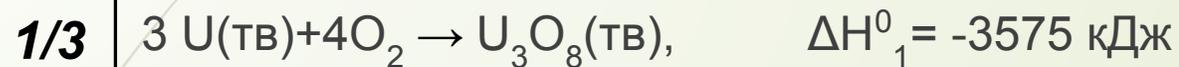
Расчет тепловых эффектов реакций с участием электролитов необходимо производить для **ионной формы** реакции



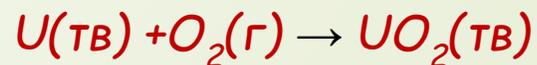
$$\Delta H_{\text{реакц}}^0 = 3\Delta H_{\text{Fe}^{3+}}^{(p-p)} + \Delta H_{\text{NO}_{(г)}} + 2\Delta H_{\text{обр } \text{H}_2\text{O}_{(ж)}}^0 - 3\Delta H_{\text{Fe}^{2+}}^{(p-p)} - \Delta H_{\text{NO}_3^-}^{(p-p)}$$

Вычисление энтальпии образования вещества

$$\Delta H_{\text{обр}}^{-?} \text{ UO}_2$$



Записываем уравнение реакции, отвечающее условию задачи:

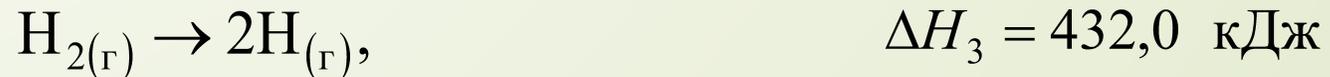
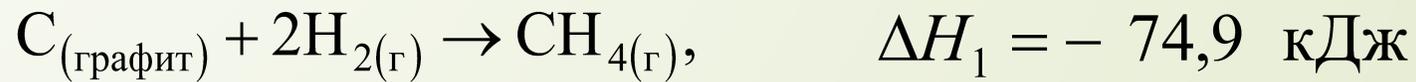


$$\Delta H_{\text{обр}} = \frac{1}{3} (\Delta H_1 - \Delta H_2) = -1085 \text{ кДж/моль}$$

Вычисление энергии связи $E_{\text{связи}}$

Энергия связи - это доля энтальпии реакции диссоциации 1 моля газообразного вещества на газообразные атомы, приходящаяся на одну связь

Рассчитайте среднее значение энергии связи в $E_{\text{C-H}}$ молекуле метана на основании следующих данных

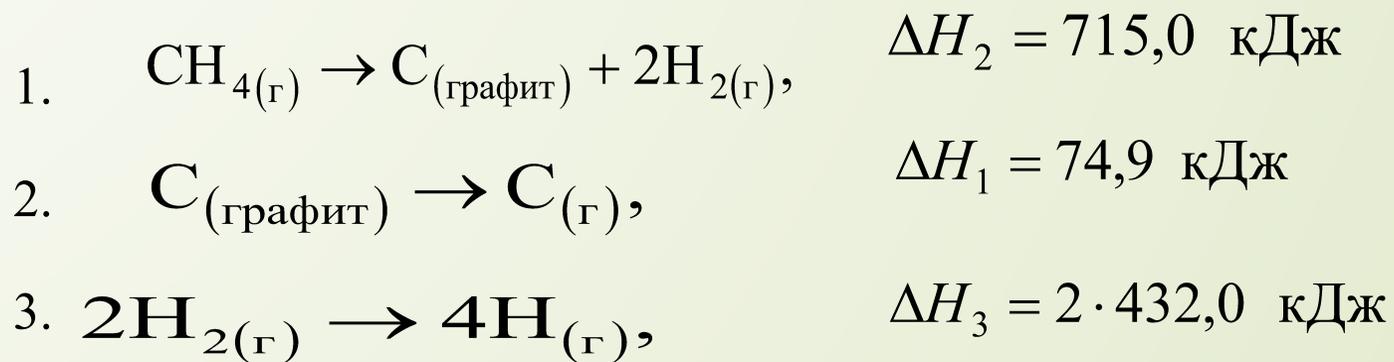


Искомое
уравнение

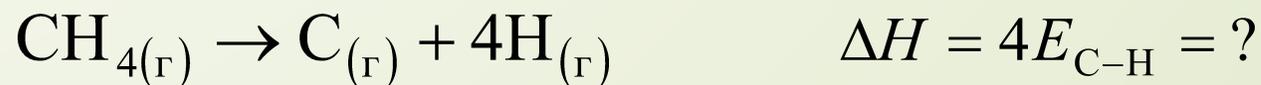


Решение

Первое уравнение записываем в обратном направлении и меняем знак энтальпии на противоположный



Суммируем три уравнения и получаем искомое уравнение:



$$E_{\text{C-H}} = \frac{\Delta H}{4} = \frac{\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3}{4} = 413,5 \text{ кДж/моль}$$

Изменение энтальпии ΔH системы не может служить единственным критерием самопроизвольного осуществления химической реакции, т.к. многие эндотермические процессы протекают самопроизвольно

Необходимо учитывать фактор, определяющий способность самопроизвольно переходить из более упорядоченного к менее упорядоченному (более хаотичному) состоянию.

В любой системе реализуются две конкурирующих друг с другом тенденции – стремление к уменьшению энергосодержания (энтальпии) и стремление к увеличению беспорядка.

Энтропия S [Дж/моль·К]

Энтропия S [Дж/(моль · К)] - мера статистического беспорядка в замкнутой термодинамической системе.

Уравнение Больцмана

$$S = R \cdot \ln W$$

$R = 8,31$ Дж/моль·К; - универсальная газовая постоянная

W - Термодинамическая вероятность состояния системы (беспорядок)

второй закон термодинамики

Термодинамическая вероятность W —это число способов, которыми может быть реализовано данное состояние макроскопической системы, число микросостояний, характеризующих данное макросостояние системы $W \gg 1$

В изолированных системах ($U = \text{const}$, $V = \text{const}$) энтропия самопроизвольно протекающего процесса увеличивается $\Delta S > 0$

Энтропия веществ, отнесенная к стандартным условиям (температура 298,15К и давление 101325Па) называется **стандартной энтропией S^0**

Стандартные энтропии простых веществ **не** равны нулю.

Энтропия вещества или системы тел при определенной температуре является **абсолютной** величиной **S** .

Соединение	S^0 (Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹)
$C_{(т)алмаз}$	2,37
$C_{(т)графит}$	5,74
$H_{2(г)}$	131

постулат Планка (третий закон термодинамики):

энтропия идеального кристаллического тела при абсолютном нуле равна нулю

$S = 0$, поскольку **$W = 1$** .

Чем больше W , тем больше S

Твердое вещество \rightarrow Жидкость \rightarrow Газ

Min S

Max S

Для химической реакции изменение энтропии аналогично изменению энтальпии

$$\Delta S_{\text{реакц.}} = \sum \nu_i S^0_{\text{прод.}} - \sum \nu_j S^0_{\text{исх.в-в}}$$

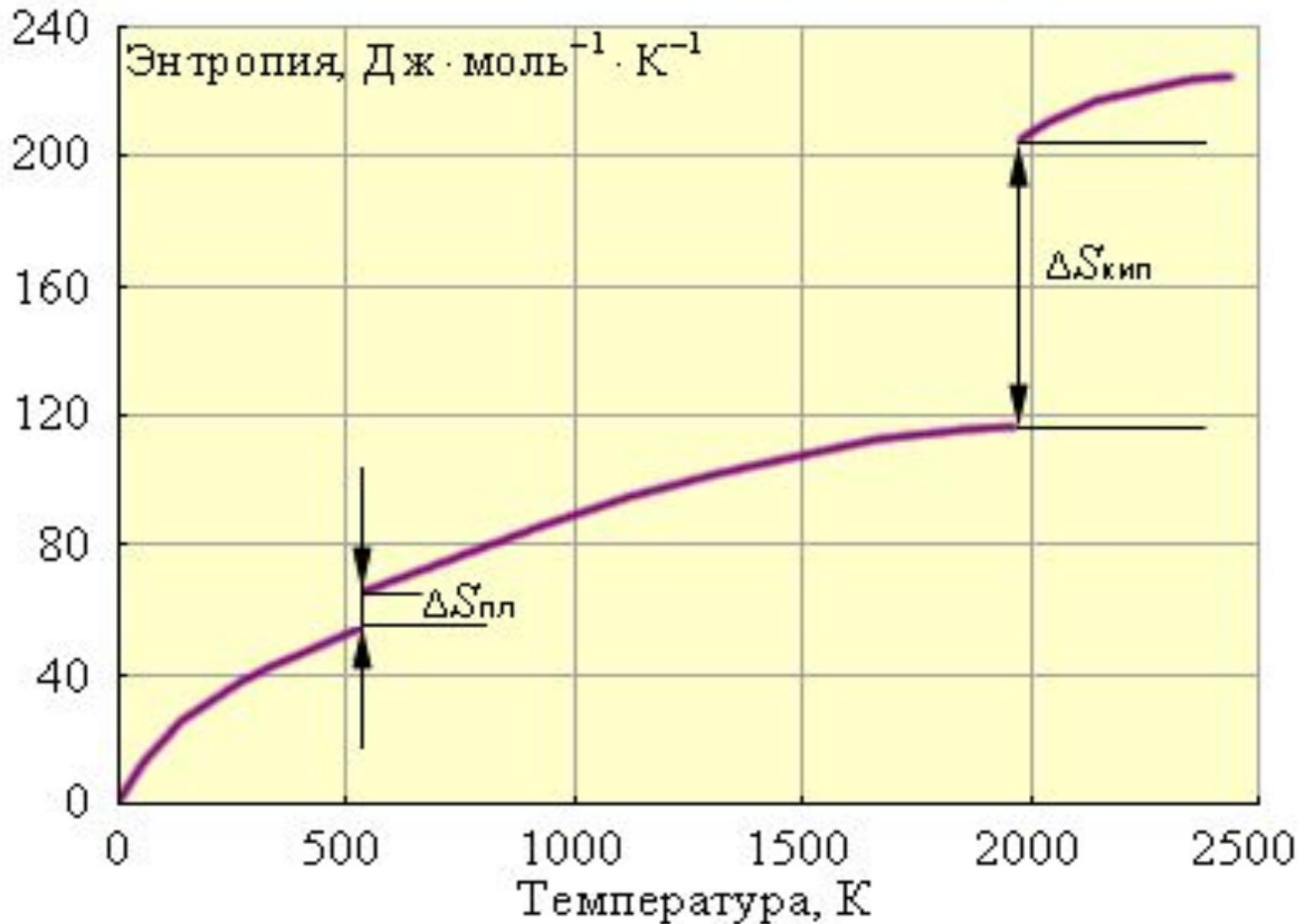
Для реакций с участием газообразных компонентов знак ΔS реакции определяется соотношением количества моль газа

$$p\Delta V = \Delta \nu_{\text{газ}} \cdot RT$$



$$\Delta S > 0$$

Зависимость энтропии от температуры (при плавлении, испарении, возгонке)



Энтропия S^0 зависит от

1. агрегатного состояния вещества.

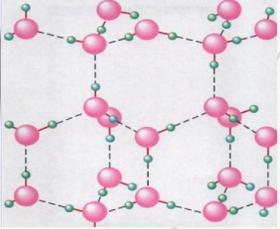
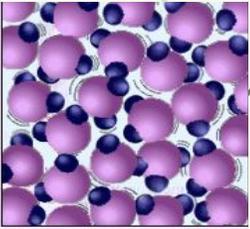
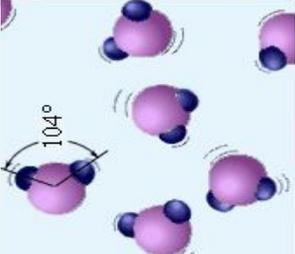
Энтропия увеличивается при переходе от твердого к жидкому и особенно к газообразному состоянию $H_2O(тв)$, $H_2O(ж)$, $H_2O(г)$ (вода, лед, пар).

2. изотопного состава (H_2O и D_2O).

3. молекулярной массы однотипных соединений (CH_4 , C_2H_6 , н- C_4H_{10}).

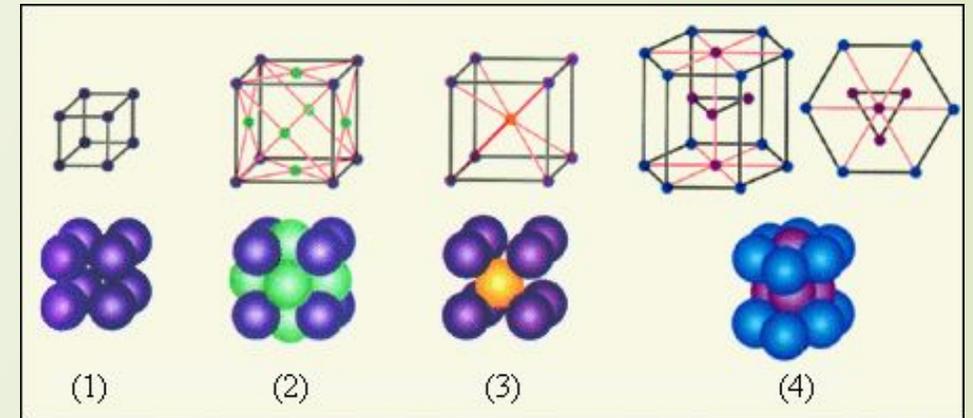
4. кристаллической структуры (**аллотропии**) – С (алмаз), С(графит).

Зависимость значения энтропии от агрегатного состояния

агрегатное состояние	S^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
 H₂O(тв)	39.3
 H₂O(ж)	69.95
 H₂O(г)	188.72

В твердых кристаллических телах

молекулы образуют упорядоченные структуры во всем объеме кристалла



- 1 – простая кубическая
- 2 – гранецентрированная кубическая;
- 3 – объемноцентрированная кубическая
- 4 – гексагональная решетка

Зависимость значения энтропии от массы вещества

вещество	S^0, Дж·моль⁻¹·К⁻¹)
CH_{4(г)}	186
CF_{4(г)}	261.5
CBr_{4(г)}	358.2

Связь энтропии с числом частиц

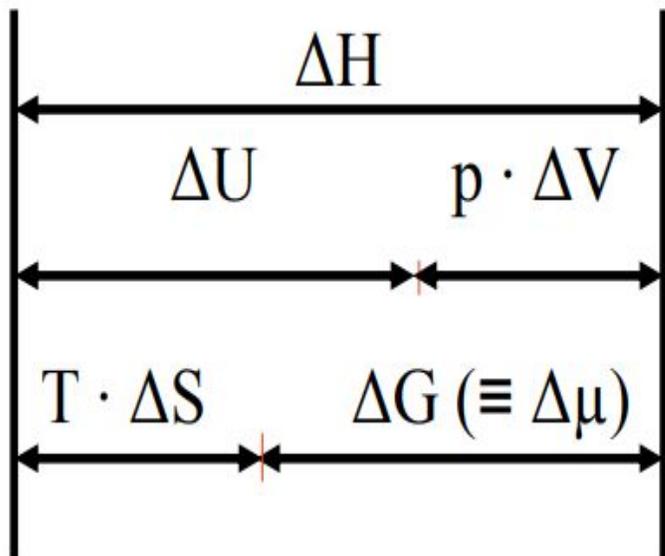
вещество	S^0, [Дж·моль⁻¹·К⁻¹]
UCl₂	19,0
UCl₃	38
UCl₄	47,4
UCl₆	62,0

Энергия Гиббса G

Суммарное влияние одновременного стремления системы перейти в состояние с наименьшей энергией (выделить теплоту, т.е. понизить энтальпию) и с максимальной в данных условиях степенью беспорядка (повысить энтропию) при $T, p = \text{const}$ отражает **изменение энергии Гиббса (ΔG)**

энтальпия реакции включает свободную энергию Гиббса и «несвободную» связанную энергию $T\Delta S$.

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



в химических процессах одновременно изменяются энергетический запас системы: (**энтальпийный фактор**) и степень ее беспорядка (**энтропийный фактор**)

энтропийный фактор: $T \Delta S$

представляет ту часть энергии системы, которая при данной температуре не может быть превращена в работу.

Эта **связанная энергия** способна лишь рассеиваться в окружающую среду в виде тепла (рост хаотичности системы).

Энергия Гиббса, представляющая собой убыль изобарного ($P = \text{const}$) потенциала, равна максимальной полезной работе.

Энергия Гиббса (G , кДж/моль): изобарно-изотермический потенциал или свободная энергия Гиббса

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

Знак ΔG определяет **направление самопроизвольного процесса**

$$\Delta G < 0$$

термодинамически разрешено \rightarrow

$$\Delta G = 0$$

равновесное состояние \rightleftharpoons

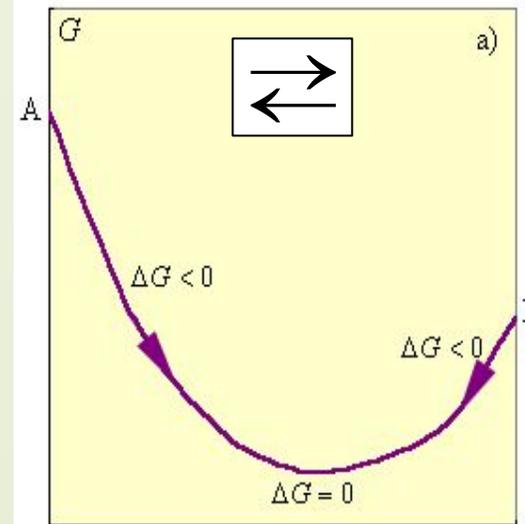
$$\Delta G > 0$$

термодинамически запрещено \leftarrow

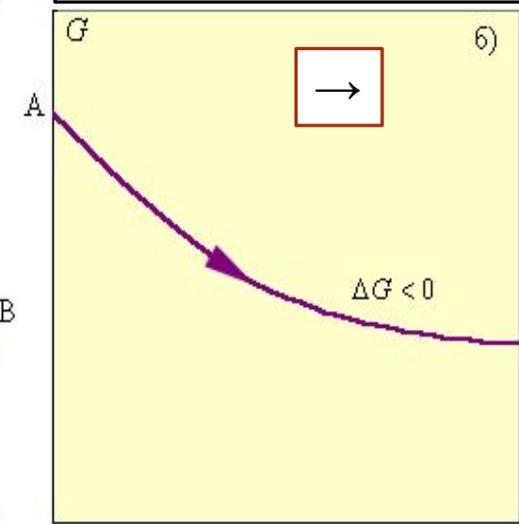
Энергия Гиббса, представляющая собой убыль изобарного ($P = \text{const}$) потенциала, равна максимальной полезной работе

Уменьшаясь с течением химического процесса, ΔG достигает минимума в момент равновесия ($\Delta G = 0$)

Обратимый процесс



необратимый процесс



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

Большинство реакций, протекающих при комнатной температуре самопроизвольно, экзотермичны.

$$\Delta H <$$

Если $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ или $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, знак ΔG зависит от соотношения ΔH и $T\Delta S$

Все возможные состояния системы $\Delta H \lesseqgtr T \cdot \Delta S$

- 1) $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$ - самая благоприятная ситуация
- 2) $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$ - самая неблагоприятная ситуация
- 3) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ - процесс может протекать при $\Delta H < T \cdot \Delta S$
- 4) $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ - процесс может протекать при $\Delta H > T \cdot \Delta S$

Реакция возможна, если она сопровождается уменьшением изобарного потенциала; $\Delta G < 0$

При комнатной температуре, когда значение T невелико, значение $T\Delta S$ также невелико, и обычно изменение энтальпии ΔH больше $T\Delta S$.

Чем выше температура, тем больше $T\Delta S$, и даже эндотермические реакции становятся осуществимыми

Стандартная энергия Гиббса образования вещества $\Delta G^0_{\text{обр.,298}}$ (кДж/моль)

$\Delta G^0_{\text{обр.,298}}$ - это изменение энергии Гиббса реакции образования одного моль вещества из простых веществ в их устойчивой модификации и агрегатном состоянии при стандартных условиях

Оценка устойчивости вещества по табличным значениям $\Delta G^0_{\text{обр.,298}}$

Если $\Delta G^0_{\text{обр.,298}} < 0$

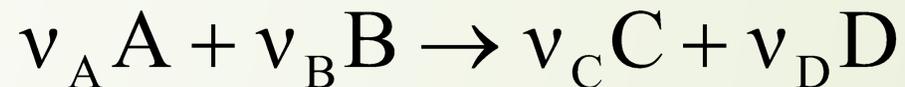
вещество устойчиво и его можно получить напрямую из простых веществ.

Если $\Delta G^0_{\text{обр.,298}} > 0$

вещество неустойчиво и его нельзя получить напрямую из простых веществ, а можно получить только косвенным способом.

	$\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	$\text{H}_2\text{S}_{(г)}$	$\text{H}_2\text{Se}_{(г)}$
$\Delta G^0_{\text{обр.,298}}$	- 228,45	-33,1	73,6
	(устойчиво)		(не устойчиво)

Расчет свободной энергии Гиббса в химических реакциях ($\Delta G^\circ_{\text{р-ции}}$)



1 способ: $\Delta G^\circ_{\text{реакции}} = \sum \nu_i \Delta G^\circ_{\text{обр.продуктов}} - \sum \nu_j \Delta G^\circ_{\text{обр.исх. в-}}$

$$\Delta G^\circ_{\text{реакц}} = \nu_C \Delta G^\circ_{\text{обр}}(C) + \nu_D \Delta G^\circ_{\text{обр}}(D) - \nu_A \Delta G^\circ_{\text{обр}}(A) - \nu_B \Delta G^\circ_{\text{обр}}(B)$$

2 способ: по уравнению Гиббса

$\Delta G^\circ_{\text{обр.}}$ - стандартная из справочника

$$\Delta G^\circ_{\text{реакции}} = \Delta H^\circ_{\text{реакции}} - T \Delta S^\circ_{\text{реакции}}$$

направление самопроизвольного процесса

для реальных условий

$\Delta G^\circ_{\text{р-ции}} < 0$, самопроизвольные реакции

$\Delta G^\circ_{\text{р-ции}} > 0$, обратная реакция.

$\Delta G^\circ_{\text{р-ции}} = 0$, равновесие.

$$\Delta G^\circ_{\text{реакц}} < -40 \quad 1 \rightarrow 2$$

$$\Delta G^\circ_{\text{реакц}} > 40 \quad 1 \leftarrow 2$$

$$\Delta G^\circ_{\text{реакц}} = -40 \div 40 \quad 1 \rightleftharpoons 2$$

фазовые переходы и реакции термического разложения



Разложение будет наблюдаться при температурах, равных и больше чем температура, при которой реакция находится в равновесии, т.е.

$$\Delta G_{\text{реакц,Т}} = 0$$

фазовые переходы

Тогда
$$\Delta G^{\circ}_{\text{реакции}} = \Delta H^{\circ}_{\text{реакции}} - T\Delta S^{\circ}_{\text{реакции}} = 0$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{реакц,298}} = T_{\text{равн}} \Delta S^{\circ}_{\text{реакц,298}}$$

$$T_{\text{разл}} \geq T_{\text{равн}} \geq \frac{\Delta H^{\circ}_{\text{реакц,298}}}{\Delta S^{\circ}_{\text{реакц,298}}}$$

Пример вычисления температуры протекания реакции



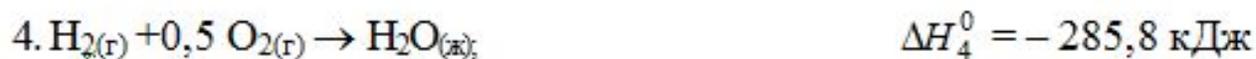
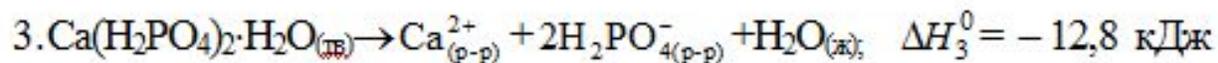
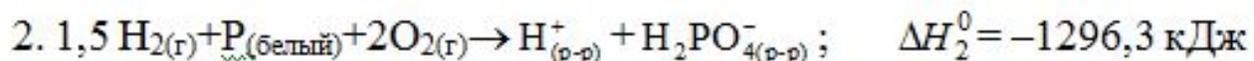
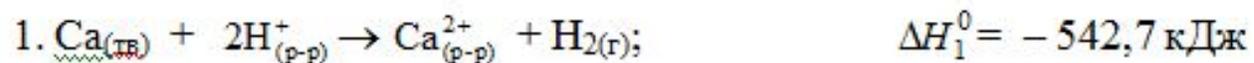
$\Delta H^0_{\text{обр}}$ кДж/моль	0	-242	-113	0
$S^0_{\text{обр}}$ Дж/град*моль	5,9	188,7	196,6	129,7

$$\Delta H^0_{\text{реакции}} = \sum_j \nu_j \Delta H^0_j - \sum_i \nu_i \Delta H^0_i = -113 + 242 = 129 \text{ кДж};$$

$$\Delta S_{\text{реакции}} = \sum_j \nu_j S^0_j - \sum_i \nu_i S^0_i = 196,6 + 129,7 - (5,9 + 188,7) = 131,7 \text{ Дж/град*моль}$$

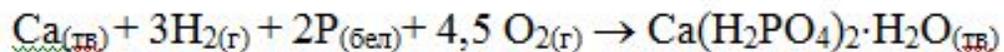
$$\Delta G = 129000 - 131,7T \quad \rightarrow \quad T = 1000 \text{ К}$$

Используя следующие термодинамические уравнения, рассчитайте стандартную энтальпию образования вещества $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}$, $\Delta H_{\text{обр}, 298}^0$:



Решение.

1. Составляем уравнение реакции, тепловой эффект которой необходимо определить. В данном случае – это уравнение реакции образования одного моля сложного вещества $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}$ из простых веществ, взятых в их устойчивой форме при стандартных условиях:

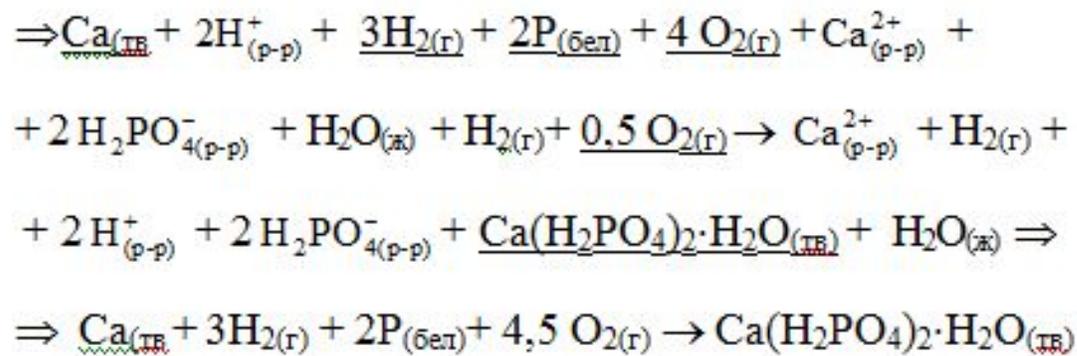


Тепловой эффект этой реакции есть стандартная энтальпия образования вещества, т.е.

$$\Delta H_{\text{реакц}}^0 = \Delta H_{\text{обр}, 298}^0 \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}.$$

2. Чтобы получить искомое уравнение, согласно закону Гесса, комбинируем четыре заданных уравнения следующим образом:

$$(1) + 2 \cdot (2) - (3) + (4) \Rightarrow$$



3. Чтобы найти ΔH^0 искомой реакции, комбинируем тепловые эффекты ΔH^0 заданных четырех реакций:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{реакц}}^0 &= \Delta H_1^0 + 2\Delta H_2^0 - \Delta H_3^0 + \Delta H_4^0 = \\ &= -542,7 + 2(-1296,3) + 12,8 - 285,8 = -3408,3 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

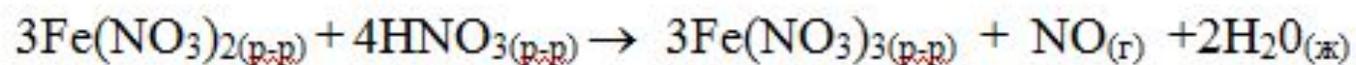
Полученный тепловой эффект и есть стандартная энтальпия образования

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}$:

$$\Delta H_{\text{обр},298}^0 \underline{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}} = -3408,3 \text{ кДж}$$

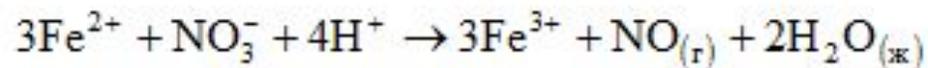
Расчет ΔH^0 реакций, протекающих в водных растворах, проводится по ионно-молекулярной форме уравнения.

Определить ΔH^0 реакции, протекающей в растворе при 25°C :



Решение.

Ионно-молекулярное уравнение реакции имеет вид:



Следовательно, $\Delta H^0 = 3\Delta H_{\text{обр}}^0 \text{Fe}^{3+} + \Delta H_{\text{обр}}^0 \text{NO}_{(\text{r})} + 2\Delta H_{\text{обр}}^0 \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} -$

$$-3\Delta H_{\text{обр}}^0 \text{Fe}^{2+} - \Delta H_{\text{обр}}^0 \text{NO}_3^- = -154,0 \text{ кДж}$$