

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Основные понятия и определения

Объект изучения в термодинамике – *система*. Под *системой* понимается тело или группа тел, состоящих из большого числа частиц и мысленно (или фактически) обособленных от окружающей среды. Различают гомогенные системы, они состоят из одной фазы; и гетерогенные, они состоят из двух или нескольких фаз.

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

Кроме того, системы делят на:

- открытые – те, которые обмениваются с окружающей средой и веществом и энергией;
- закрытые – те, которые обмениваются с окружающей средой энергией;
- изолированные – те, которые не обмениваются с окружающей средой ни веществом, ни энергией.

Переход системы из одного состояния в другое называется процессом.

Химическая система – частный случай термодинамической системы. Она может быть однофазной (гомогенной) или многофазной (гетерогенной). Пример: истинный раствор любой соли (NaCl , CuSO_4) – гомогенная система; насыщенный раствор любой соли с кристаллами (NaCl , CuSO_4) – гетерогенная система.

Для полного описания системы достаточно знать некоторое минимальное количество термодинамических свойств. Это параметры состояния системы: t , P , V , концентрация. Они связаны между собой функцией состояния. В общем случае функцию состояния можно записать: $f(t, P, V, n_1, \dots, n_i) = 0$. Частный случай функции состояния: $PV = nRT$ – уравнение состояния n молей идеального газа.

Функцией состояния называется параметрическое изменение, которое зависит от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути процесса. В соответствии с определением изменение функции состояния не зависит от пути и способа перехода системы из одного состояния в другое и определяется разностью значений функций в этих состояниях, т.е.:

$$\Delta f = f_{\text{кон.}} - f_{\text{нач.}} = f_2 - f_1.$$

К важнейшим функциям состояния, характеризующим химические системы, относятся:

- внутренняя энергия, U ;
- энтальпия, H ;
- энтропия, S ;
- свободная энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал), G ;
- свободная энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал), F .

Внутренняя энергия – общий запас энергии системы за вычетом кинетической энергии системы и потенциальной энергии ее положения. Она складывается из кинетической и потенциальной энергии молекул, атомов, атомных ядер и электронов, из энергии их взаимодействия между собой, энергии связей атомов, атомных ядер и электронов, из энергии их взаимодействия между собой и т.д. Обозначается: U , измеряется в кДж, кДж/моль.

Абсолютное значение внутренней энергии измерить невозможно, но можно измерить ее изменение ($\Delta U = U_2 - U_1$) при переходе из одного состояния в другое. ΔU считается положительной ($\Delta U > 0$), если при протекании какого-либо процесса внутренняя энергия возрастает, и отрицательной ($\Delta U < 0$), если при протекании какого-либо процесса она уменьшается.

Известны две формы передачи энергии от одной системы к другой: упорядоченную форму передачи энергии называют работой (A), а неупорядоченную – теплотой (Q).

Работа является мерой энергии, переданной от одного тела к другому за счет перемещения масс под действием каких-либо сил.

Теплота – мера энергии, переданная от одного тела к другому за счет разницы температур этих тел. Эта форма передачи энергии связана с хаотичным движением молекул соприкасающихся тел; при соударении молекулы более нагретого тела передают энергию молекулам менее нагретого тела. Переноса вещества при этом не происходит. И теплота, и работа измеряются в кДж.

В химической термодинамике считают положительными теплоту, подводимую к системе, и работу, которую система совершает против внешних сил. Внутреннюю энергию системы можно изменить: 1) совершив какую-либо работу над системой; 2) сообщив системе какое-то количество теплоты.

Внутренняя энергия является функцией состояния системы: ее изменение не зависит от пути и способа перехода системы из одного состояния в другое и определяется начальным и конечным состоянием, т.е.

$$\Delta U = U_2 - U_1. \quad (1)$$

Теплота (Q) и работа (A) функциями состояния системы не являются, т.е. количество поглощенной (или выделенной) в процессе теплоты и совершенной работы зависит от пути проведения процесса.

Первый закон термодинамики

Взаимосвязь между внутренней энергией, теплотой и работой устанавливает *первый закон (начало) термодинамики*. Его математическое выражение:

$$Q = \Delta U + A, \quad (2)$$

или для бесконечно малого изменения

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (3)$$

Это означает, что *теплота Q , подведенная к системе, расходуется на изменение ее внутренней энергии ΔU и на совершение системой работы A над внешней средой.*

Работа, совершаемая системой (над системой), складывается из полезной работы A^1 и работы расширения $p\Delta V$: $A = A^1 + p\Delta V$ или, для бесконечно малого изменения, $\delta A = \delta A^1 + p\delta V$. Т.к. Q и A можно измерить непосредственно, то, используя уравнение (2), можно рассчитать ΔU .

Изобарные процессы ($p = \text{const}$). Существует множество процессов, в которых полезная работа равна 0. В этом случае работа расширения является единственным видом работы, т.е.

$$A = p\Delta V. \quad (4)$$

В этом случае математическое выражение 1-го закона термодинамики запишется:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V, \quad (5)$$

где Q_p – теплота, подведенная к системе при постоянном давлении (изобарный процесс).

Учитывая, что $\Delta U = U_2 - U_1$ и $\Delta V = V_2 - V_1$, уравнение (4) запишется:

$$Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \quad (6)$$

Сумма $(U + pV)$ – энтальпия системы, обозначается H , т.е.

$$H = U + pV \quad (7)$$

и часто определяется как теплосодержание системы. Оно включает в себя внутреннюю энергию и работу, измеряется в кДж/моль, кДж. Подставив (6) в (5), получим:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad (8)$$

т.е. *теплота, подведенная к системе при постоянном давлении ($p = \text{const}$) расходуется на приращение энтальпии системы.*

Поскольку ΔH определяется разностью $(H_2 - H_1)$ и не зависит от пути и способа проведения процесса, *энтальпия является функцией состояния системы.*

Изохорные процессы ($V = \text{const}$). Если процесс протекает при постоянном объеме, $V = \text{const}$ ($\Delta V = 0$ и $p\Delta V = 0$) и система не совершает работы, то вся подведенная к системе теплота расходуется на приращение ее внутренней энергии, т.е.

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U, \quad (9)$$

то есть *теплота, подведенная к системе при постоянном объеме ($V = \text{const}$), расходуется на приращение внутренней энергии.*

Таким образом, для двух важных процессов – изобарного и изохорного – *теплота процесса приобретает свойства функции состояния, т.е. она не зависит от пути и способа осуществления процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы. Это – математическое следствие из I начала термодинамики.*

Следует отметить, что подавляющее большинство химических реакций происходит при постоянном давлении ($p = \text{const}$), поэтому в дальнейшем

основное внимание будет уделено изобарным процессам, а энергетический эффект реакции будет оцениваться изменением энтальпии.

Тепловой эффект химической реакции. Термохимия. Закон Гесса

Все химические процессы сопровождаются тепловыми эффектами.

Тепловым эффектом химической реакции называется теплота, выделяемая или поглощаемая в результате превращения исходных веществ в количествах, соответствующих уравнению химической реакции. При этом единственной работой является работа расширения, а исходные вещества и продукты реакции должны иметь одинаковую температуру.

Независимость теплоты химической реакции от пути процесса при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ ($A = p\Delta V$) впервые была установлена в 1836 г. русским ученым Г.И. Гессом. Эта закономерность известна как **закон Гесса: тепловой эффект химической реакции не зависит от пути ее протекания, а зависит лишь от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции.**

Закон составляет теоретическую основу *термохимии*, т.е. раздела химической термодинамики, в котором вычисляются тепловые эффекты различных физико-химических процессов: химических реакций, фазовых переходов, процессов растворения и кристаллизации и т. д.

Следует помнить, что все термохимические расчеты проводятся *при стандартных условиях*: $T = 298 \text{ K}$ (25°C), $p = 101,3 \text{ кПа}$ (1 атм.), например: ΔH_{298}^0 – стандартная энтальпия.

В термохимии уравнение химической реакции записывается с указанием теплового эффекта реакции (энтальпии) и агрегатного состояния веществ. Эти уравнения называют *термохимическими уравнениями*:



В термодинамике принято:

- в экзотермических процессах теплота выделяется, для них $\Delta H < 0$ и $\Delta U < 0$ (теплосодержание и внутренняя энергия системы уменьшаются);
- в эндотермических процессах теплота поглощается, для них $\Delta H > 0$ и $\Delta U > 0$ (теплосодержание и внутренняя энергия системы возрастают).

В термохимических расчетах широко используются три следствия из закона Гесса.

Первое следствие: тепловой эффект прямой реакции равен тепловому эффекту обратной реакции с противоположным знаком: $\Delta H_{\text{пр.}} = -\Delta H_{\text{обр.}}$

Второе следствие: тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот (энтальпий) сгорания исходных веществ и суммой теплот (энтальпий) сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов веществ, участвующих в процессе:

$$\Delta H_{\text{р.}} = \sum(v_i \cdot \Delta H_{\text{сг i}})_{\text{исх.}} - \sum(v_i \cdot \Delta H_{\text{сг i}})_{\text{прод.}}$$

где v_i – стехиометрический коэффициент для i -того вещества в уравнении реакции, $\Delta H_{\text{сг i}}$ – теплота (энтальпия) сгорания i -того вещества.

Теплота (энтальпия) сгорания – количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании одного моля вещества до высших окислов при данных условиях (р, Т). Численные значения теплот сгорания определяются по справочным изданиям.

Третье следствие: тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот (энтальпий) образования продуктов реакции и суммой теплот (энтальпий) образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов веществ, участвующих в процессе:

$$\Delta H_p = \sum(v_i \cdot \Delta H_{\text{обр. } i})_{\text{прод.}} - \sum(v_i \cdot \Delta H_{\text{обр. } i})_{\text{исх.}},$$

где v_i – стехиометрический коэффициент для i -того вещества в уравнении реакции, $\Delta H_{\text{обр. } i}$ – теплота (энтальпия) образования i -того вещества.

Под теплотой (энтальпией) образования понимается тепловой эффект реакции образования 1 моль вещества из простых веществ (измеряется в кДж/моль). Обычно используют стандартные энтальпии образования; их обозначают $\Delta H_{\text{обр. } 298}^0$ или $\Delta H_{f, 298}^0$ (часто один из индексов опускают и обозначают, например, ΔH_{298}^0). Стандартные энтальпии простых веществ, устойчивых в стандартных условиях (газообразный кислород, жидкий бром, кристаллический йод, ромбическая сера, графит и т.д.) принимаются равными нулю. Численные значения теплот (энтальпий) образования определяются по справочникам.

Энтропия

Если на систему оказать внешнее воздействие, в системе происходят определенные изменения. Если после снятия этого воздействия система может вернуться в первоначальное состояние, то процесс является обратимым. Если после снятия внешнего воздействия систему и окружающую среду нельзя вернуть в первоначальное состояние, то процесс – необратимый.

Процессы, протекающие без подвода энергии от внешнего источника, называются самопроизвольными. Например: падение камня с высоты, переход тепла от более нагретого тела к менее нагретому, стекание воды по желобу. При этом система из более упорядоченного состояния переходит в состояние менее упорядоченное и более вероятное. Человеческий опыт показал, что самопроизвольные процессы в обратном направлении не могут протекать самопроизвольно, т.е. самопроизвольно камень не полетит вверх, теплота не перейдет от холодного тела к нагретому, а вода не потечет вверх по желобу.

Многие химические процессы также протекают самопроизвольно, например, образование ржавчины на железе, растворение соли в воде и др. Каковы движущие силы и критерии самопроизвольных процессов?

Частицам (молекулам, атомам, ионам) присуще стремление к беспорядочному движению, поэтому система стремится перейти из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное. Так, если, например, баллон с газом (состояние I) соединить с сосудом, то газ из баллона будет

распределяться по всему объему сосуда (состояние II). При этом система из более упорядоченного состояния (с меньшим беспорядком) переходит в состояние менее упорядоченное (с большим беспорядком). *Количественной мерой беспорядка системы является термодинамическая функция состояния - энтропия (S).* Ее численное значение можно определить следующим образом:

$$S = R \cdot T \cdot \ln W, \quad (10)$$

т.е. S пропорциональна $\ln W$, где W – термодинамическая вероятность состояния системы или число вероятных микросостояний, которыми может быть реализовано данное макросостояние; $W > 1$.

При переходе системы из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное (из состояния I в состояние II) энтропия системы возрастает, т.е. $\Delta S = S_2 - S_1 > 0$.

Переход из менее упорядоченного состояния в более упорядоченное (из состояния II в состояние I) без воздействия извне невозможен. Такой процесс называется *несамопроизвольным*. Понятно, что в рассматриваемом примере представляется невероятным, чтобы газ сам собой собрался в баллоне. Очевидно, что в этом случае энтропия системы уменьшается ($\Delta S = S_2 - S_1 < 0$). Т.е.:

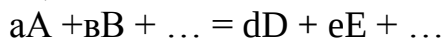
- все процессы, протекающие с уменьшением порядка в расположении частиц, сопровождаются увеличением энтропии, являются самопроизвольными процессами (процессы растворения, плавления, испарения, нагревания);
- все процессы, протекающие с увеличением порядка в расположении частиц, сопровождаются уменьшением энтропии, являются *несамопроизвольными* процессами (процессы конденсации, кристаллизации, охлаждения).

Таким образом, ***в изолированной системе самопроизвольные процессы протекают в сторону увеличения энтропии, $\Delta S > 0$ (II закон термодинамики).***

Системы, в которых протекают химические реакции, не являются изолированными, т.к. они сопровождаются тепловым эффектом, т.е. системы обмениваются энергией с окружающей средой. В неизолированных системах возможны процессы, в которых энтропия понижается. Например, при отводе тепла в окружающую среду расплав или стекло могут закристаллизоваться, а пар сконденсироваться (т.е. $\Delta S < 0$).

В отличие от энтальпии, для любого вещества абсолютное значение энтропии можно вычислить либо определить экспериментальным путем. Энтропии веществ принято относить к стандартным условиям: $T = 298 \text{ K}$; $P = 101,3 \text{ КПа}$. Обозначают S_{298}^0 и называют стандартной энтропией (численное значение стандартной энтропии определяется по справочным изданиям). Энтропия вещества измеряется в Дж/моль·К.

Значениями энтропии веществ пользуются для определения изменения энтропии системы в результате соответствующих реакций. Например для реакции, записанной в общем виде:



изменение энтропии выразится:

$$\Delta S = (dS_D + eS_E + \dots) - (aS_A + bS_B + \dots) = \sum(v_i \cdot S_i)_{\text{прод.}} - \sum(v_i \cdot S_i)_{\text{исх.}} \quad (11)$$

Энтропия системы измеряется в Дж/К.

Свободная энергия Гиббса

Все химические реакции обычно сопровождаются изменением как энтропии, так и энтальпии. Связь между энтальпией и энтропией системы устанавливает термодинамическая функция состояния, которая называется **свободной энергией Гиббса или изобарно-изотермическим потенциалом (G)**. Она характеризует направление и предел самопроизвольного протекания процессов в изобарно-изотермических условиях ($p = \text{const}$ и $T = \text{const}$). С энтальпией и энтропией системы свободная энергия Гиббса связана соотношением

$$G = H - TS. \quad (12)$$

Абсолютное значение измерить невозможно, поэтому используется изменение функции в процессе протекания того или иного процесса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (13)$$

Свободная энергия Гиббса измеряется в кДж/моль и кДж. *Физический смысл свободной энергии Гиббса:* свободная энергия системы, которая может быть превращена в работу. Для простых веществ свободная энергия Гиббса принимается равной нулю.

Знак изменения свободной энергии Гиббса ΔG и ее величина при $P = \text{const}$ определяют термодинамическую устойчивость системы:

- если в химическом процессе происходит снижение свободной энергии Гиббса, т.е. $\Delta G < 0$, процесс может протекать самопроизвольно, или говорят: процесс термодинамически возможен;
- если продукты реакции имеют больший термодинамический потенциал, чем исходные вещества, т.е. $\Delta G > 0$, процесс протекать самопроизвольно не может, или говорят: процесс термодинамически невозможен;
- если $\Delta G = 0$, то реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлении, т.е. реакция обратима.

Следовательно, *самопроизвольные процессы при $P = \text{const}$ идут с уменьшением свободной энергии Гиббса*. Этот вывод справедлив как для изолированных, так и для открытых систем.

Изменение энергии Гиббса системы при образовании 1 моль вещества из простых веществ, устойчивых в данных условиях, называется энергией Гиббса образования вещества $\Delta G_{\text{обр.}}$, измеряется в кДж/моль.

Если вещество находится в стандартных условиях, то энергия Гиббса образования называется стандартной энергией Гиббса образования вещества ($\Delta G_{\text{обр.298}}^0$). Стандартная энергия Гиббса образования простого вещества,

устойчивого в стандартных условиях, равна нулю. Значения $\Delta G^0_{\text{обр.298}}$ веществ приводятся в справочниках.

Изменение энергии Гиббса, как и изменение энтальпии и энтропии, *не зависит от пути процесса*, поэтому изменение энергии Гиббса химической реакции ΔG равно разности между суммой энергий Гиббса образования продуктов реакции и суммой энергий Гиббса образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta G^0_{298} = \sum(\nu_i \Delta G^0_{\text{обр. } i \text{ 298}})_{\text{пр.}} - \sum(\nu_i \Delta G^0_{\text{обр. } i \text{ 298}})_{\text{исх.}} \quad (14)$$