

# Энергетика химических процессов

# **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.**

# ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

- **Теплота** – проявление кинетической энергии, связанное с движением атомов и молекул;
- **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.



## Открытая ТС

*Обменивается с окружающей средой теплотой и работой*

## Изолированная ТС

*Не происходит обмена с окружающей средой теплотой и работой*

# Основные понятия

- **Параметры состояния:** состав системы (характеризуемый одним или несколькими параметрами), температура, давление, объем.
- **Функции состояния** - функции, изменения которых зависят только от начального и конечного состояний системы и не зависят от пути перехода.

● Это

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

- **Функции процесса** – функции, зависящие от промежуточных значений. Это работа  $A$ , теплота  $Q$

# ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Если к системе подводится теплота  $Q$ , то в общем случае, она расходуется на изменение внутренней энергии  $\Delta U$  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 составляющая** – энергия движения на атомно-молекулярном уровне (движение молекул, колебания атомов, вращение электронов в атомах и т.д.)
- **Потенциальная составляющая** - 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.

**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

$$Q_V = \Delta U$$

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

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

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

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

$$Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1$$

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

**H- энтальпия**

$$H = U + p \cdot V;$$

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

$$Q_p = \Delta H$$



# Энтальпия ( $H = U + p \cdot V$ )

Энтальпия  $H$  является энергетическим фактором и отражает изменение энергии взаимодействия между молекулами

\*Изменение энтальпии  $\Delta H$  характеризует тепловой эффект реакции:

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

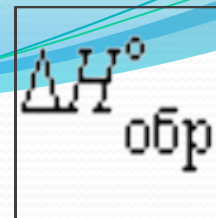
эндотермический процесс-поглощение теплоты  $\Delta H > 0$

- Стандартная теплота образования является

характеристикой реакционной способности и устойчивости вещества:

чем отрицательнее значение  $\Delta H^0$ , тем более устойчиво вещество

# Стандартная энтальпия образования



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

## стандартные условия

давление  $P = 101,325 \text{ кПа}$

температура  $T = 298 \text{ К}$

Концентрация  $C = 1 \text{ моль/л}$

$$\Delta H^{\circ}_{I_2(\text{т})} = 0$$

$$\Delta H^{\circ}_{I_2(\text{ж})} = 22$$

$$\Delta H^{\circ}_{I_2(\text{г})} = 62,3$$

Энтальпия образования простых веществ и катиона водорода в водном растворе принята равной нулю

# ТЕРМОХИМИЯ -

**Тепловой эффект реакции** - количество выделенного или поглощенного тепла при необратимом протекании хим.р-ции ( $P$  или  $V$  const), а единственной работой является работа расширения  **$A =$**

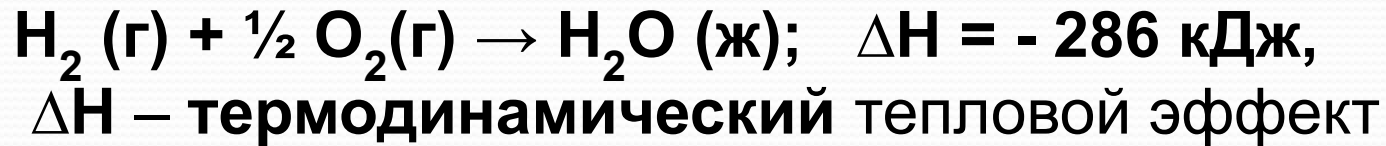
$$p \cdot \Delta V$$

**Стандартные условия:**

$$P = 1 \text{ атм} (101,3 \text{ кПа}); T = 298 \text{ К} (25 \text{ }^\circ\text{C});$$

$$n = 1 \text{ моль}, C = 1 \text{ моль/л}$$

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



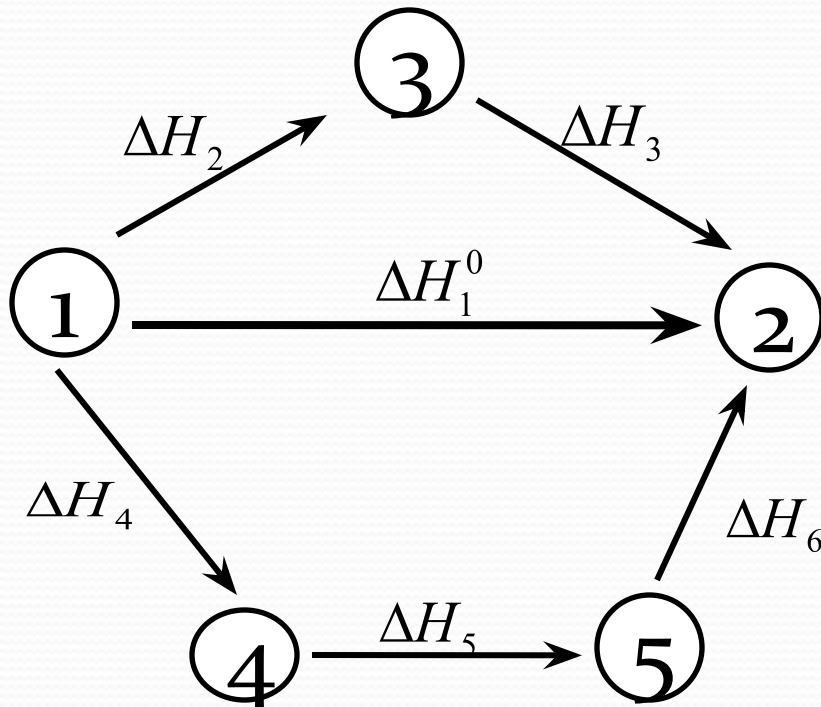
с термохимическими и термодинамическими уравнениями можно производить любые алгебраические действия, т. е.

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.

# 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.



$$\begin{aligned}\Delta H_1 &= \Delta H_2 + \Delta H_3 = \\ &= \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6\end{aligned}$$

# Законы термохимии

В основе термохимических расчетов лежат

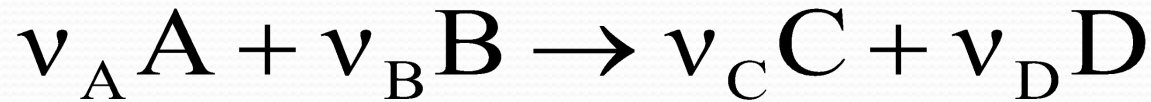
- Закон Лавуазье-Лапласса (1780 г.)
- Закон Гесса (1840 г.)
- Следствия из закона Гесса

## Закон Лавуазье-Лапласса

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

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

# Следствия из закона Гесса



Тепловой эффект реакции равен разности сумм энтальпий образования продуктов и исходных веществ реакций с учетом их 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 электролитов необходимо производить для ионной формы реакции

# Энтропия

*Энтропия* ( $S$ ) – термодинамическая функция состояния, которая служит мерой беспорядка (неупорядоченности) системы

## второй закон термодинамики

В изолированных системах энтропия самопроизвольно протекающего процесса увеличивается  $\Delta S > 0$



# Энтропия $S$ [Дж/моль·К] -

Термодинамическая вероятность  $W$  – число микросостояний, характеризующих данное макросостояние системы

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

постулат Планка

$W$ - термодинамическая вероятность;

$S$  – энтропия;

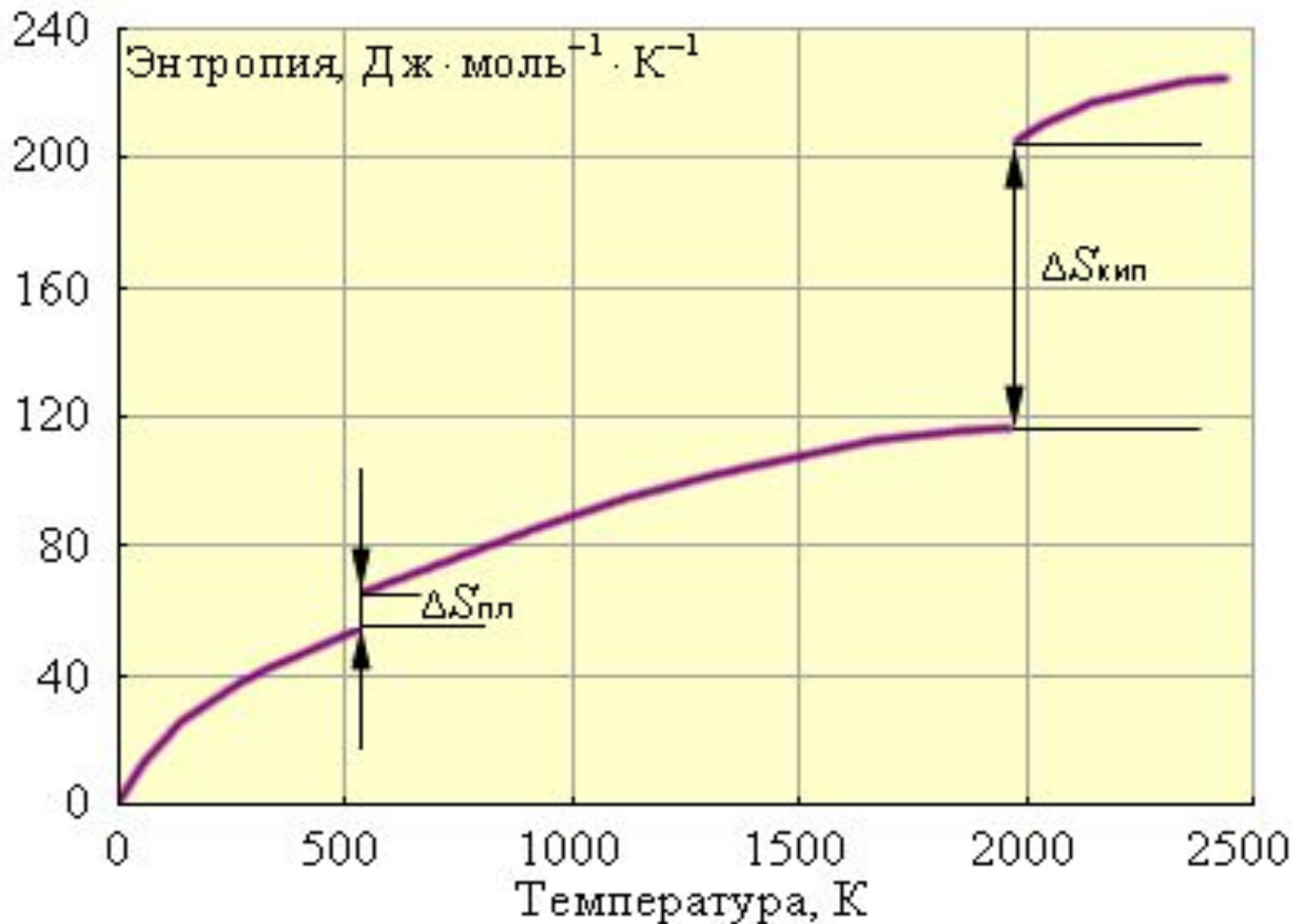
$R = 8,31$  Дж/моль·К;

Энтропия идеального кристалла ( $W = 1$ ) при абсолютном нуле равна нулю

# ЭНТРОПИЯ ЗАВИСИТ ОТ

- агрегатного состояния вещества. Энтродпия увеличивается при переходе от твердого к жидкому и особенно к газообразному состоянию (вода, лед, пар).
- изотопного состава ( $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ ).
- молекулярной массы одготипных соединений ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , н- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ).
- кристаллической структуры (аллотропии) – алмаз, графит.

# Зависимость энтропии от температуры



# Энергия Гиббса

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

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

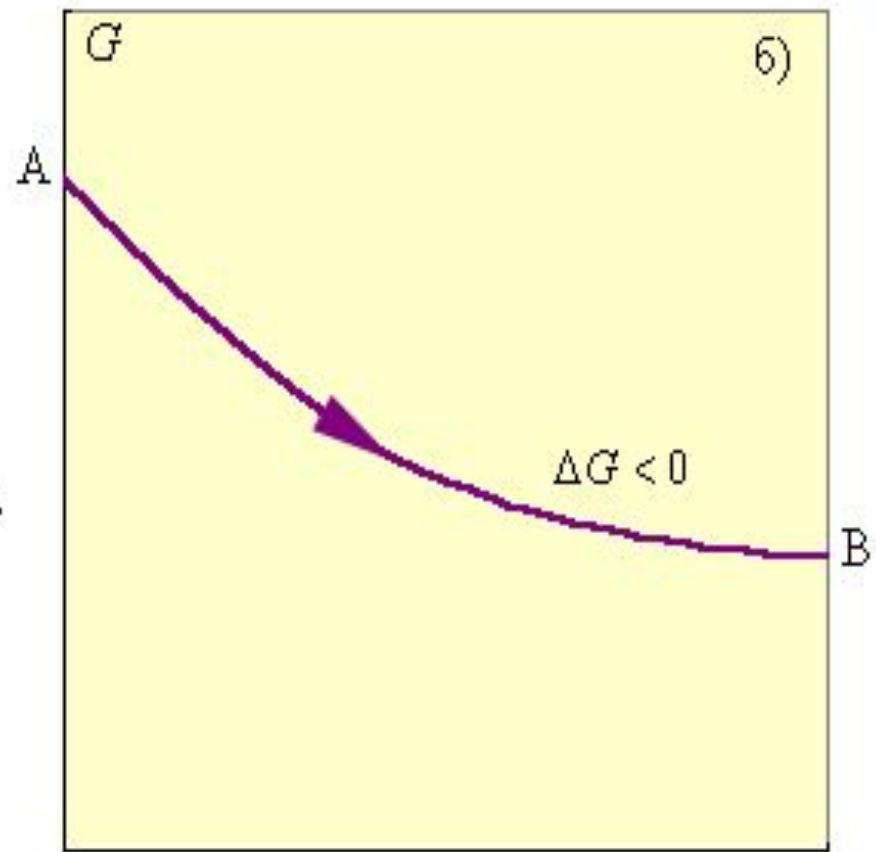
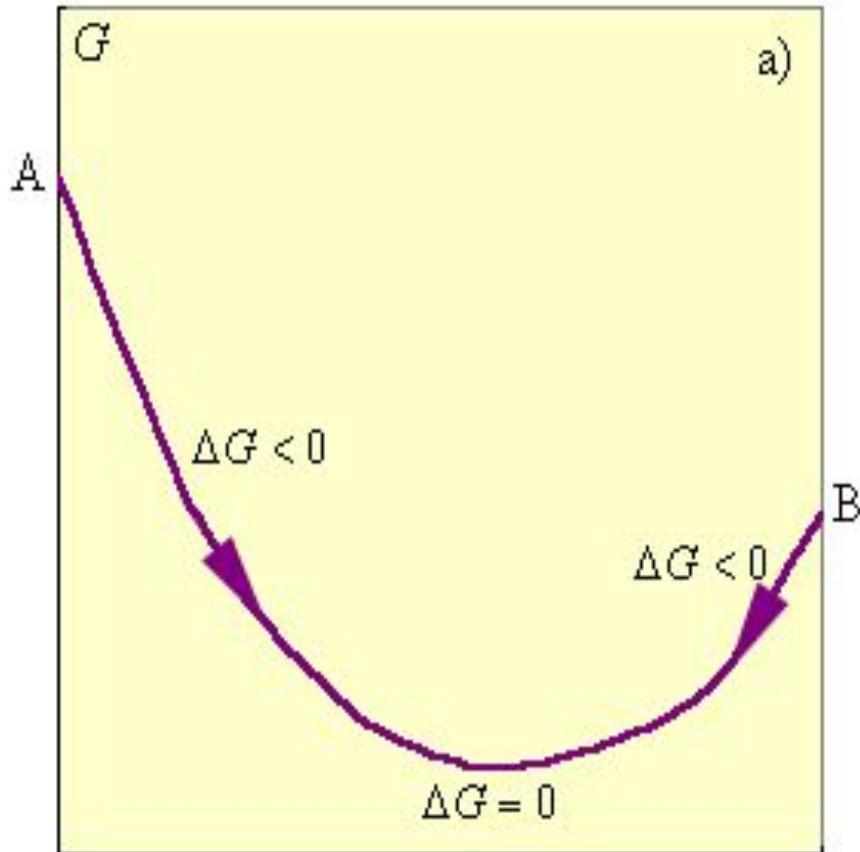
Знак  $\Delta G$  определяет направление реального процесса

$\Delta G < 0$	реакция термодинамически разрешена
$\Delta G = 0$	равновесное состояние
$\Delta G > 0$	процесс термодинамически запрещен

# Энергия Гиббса

обратимый процесс

необратимый процесс



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

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

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

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

### **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).

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

В случаях , когда  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S < 0$  или  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S > 0$   
знак  $\Delta G$  зависит от соотношения  $\Delta H$  и  $T\Delta S$

Большинство реакций, протекающих при комнатной температуре самопроизвольно, экзотермичны.  $\Delta H < 0$

Реакция возможна, если она сопровождается уменьшением изобарного потенциала;  
При комнатной температуре, когда значение  $T$  невелико, значение  $T\Delta S$  также невелико, и обычно изменение энтальпии больше  $T\Delta S$ .

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

• Если  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S > 0$ , то всегда  $\Delta G < 0$  и реакция возможна при любой температуре.

• Если  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S < 0$ , то всегда  $\Delta G > 0$ , и реакция с поглощением теплоты и уменьшением энтропии невозможна ни при каких условиях

В остальных случаях ( $\Delta H < 0, \Delta S < 0$  и  $\Delta H > 0, \Delta S > 0$ ) знак  $\Delta G$  зависит от соотношения  $\Delta H$  и  $T\Delta S$ .



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

- это изменение энергии Гиббса реакции образования одного моля вещества из простых веществ в их устойчивой модификации и агрегатном состоянии при стандартных условиях.

Если табличные значения  $\Delta G^0_{\text{обр}, 298} < 0$ , то вещество устойчиво и его можно получить напрямую из простых веществ.

Если табличные значения  $\Delta G^0_{\text{обр}, 298} > 0$ , то 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 (устойчиво)	-33,1	73,6 (не устойчиво)

# условия некоторых возможных процессов

1.  $\Delta H < 0$   
 $\Delta S > 0$   
 $\Delta G < 0$

$\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5 + 6\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$   
(реакция возможна при любой температуре)
2.  $\Delta H > 0$   
 $\Delta S < 0$   
 $\Delta G > 0$

реакция невозможна
3.  $\Delta H < 0$   
 $\Delta S < 0$   
 $\Delta G > 0, \Delta G < 0$

$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$  (возможна при низкой температуре)
4.  $\Delta H > 0$   
 $\Delta S > 0$   
 $\Delta G > 0, \Delta G < 0$

$\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})} = 2\text{NO}_{2(\text{г})}$  (возможна при высокой температуре).

# Расчет свободной энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) в химических реакциях

$\Delta G^\circ_{298 \text{ обр.}}$  - стандартная из справочника

$$1) \Delta G^\circ_{\text{реакции}} = \sum \Delta G^\circ_{\text{обр.продуктов}} - \sum \Delta G^\circ_{\text{обр.исх. в-в.}}$$

с учетом стехиометрических коэффициентов.

$$2) \Delta G^\circ_{\text{реакции}} = \Delta H^\circ_{\text{реакции}} - T \Delta S^\circ_{\text{реакции}}$$

$\Delta G < 0$ , самопроизвольные реакции

$\Delta G > 0$ , обратная реакция.

$\Delta G = 0$ , равновесие.

# фазовые переходы и реакции термического разложения

могут быть осуществлены при

$$T > \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta S^{\circ}}$$