

ЛЕКЦИЯ «ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ»

1. Основные понятия химической термодинамики.
2. Первое начало термодинамики. Энтальпия. Закон Гесса.
3. Второе начало термодинамики. Энтропия.
4. Свободная энергия системы.

1. Основные понятия химической термодинамики

Термодинамика – это наука о взаимных превращениях различных видов энергии. Термодинамика устанавливает законы этих превращений, а также направление самопроизвольного течения различных процессов в данных условиях.

При химических реакциях происходят глубокие качественные изменения в системе, рвутся связи в исходных веществах и возникают новые связи в конечных продуктах. Эти изменения сопровождаются поглощением или выделением энергии. В большинстве случаев этой энергией является теплота. Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, сопровождающие химические процессы, направление и пределы их самопроизвольного протекания называют **химической термодинамикой** (термохимией).

Термодинамическая система – вещество или совокупность веществ, реально или мысленно обособленных от окружающей среды.

Изолированная система (закрытая) – это система, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией.

Открытая система (незамкнутая) – это система, которая обменивается с окружающей средой и веществом, и энергией (почва, биологические объекты).

Термодинамические параметры – физические величины, характеризующие систему ($P, T, m \dots$).

Термодинамический процесс – изменение состояния системы, сопровождающееся изменением термодинамических параметров.

Процессы могут проходить при $T = \text{const}$ – изотермический

$P = \text{const}$ – изобарный

$V = \text{const}$ – изохорный

$P, T = \text{const}$ – изобарно-изотермический

Характеристические функции – характеризуют состояние термодинамической системы, не зависят от способа достижения системой данного состояния. Их значения определяются параметрами системы.

U – внутренняя энергия

H – энтальпия

S – энтропия

G – энергия Гиббса

F – энергия Гельмгольца

Внутренняя энергия системы U – включает в себя все виды энергии (энергию всех форм движения молекул, атомов, электронов, межмолекулярного взаимодействия и др. виды за исключением потенциальной энергии, обусловленной положением системы в пространстве, и кинетической энергии движения системы как целого). Абсолютное значение внутренней энергии U веществ неизвестно, так как нельзя привести систему в состояние, лишенное энергии. Внутренняя энергия, как и любой вид энергии, является функцией состояния, т. е. ее изменение однозначно определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода, по которому протекает процесс $\Delta U = U_2 - U_1$, где ΔU – изменение внутренней энергии системы при переходе от начального состояния U_1 в конечное U_2 . Если $U_2 > U_1$, то $\Delta U > 0$.

2. Первое начало термодинамики. Энтальпия. Закон Гесса

Первое начало термодинамики – энергия не возникает и не исчезает, а лишь переходит из одной формы в другую в строго эквивалентных количествах.

Изменение внутренней энергии можно измерить с помощью теплоты и работы. Количественно соотношение между внутренней энергией, теплотой и работой устанавливает первое начало термодинамики:

$$Q = \Delta U + A$$

Данное выражение означает, что теплота Q , поглощенная системой, идет на изменение внутренней энергии ΔU и на совершение работы A .

Теплота и работа функциями состояния не являются, ибо они служат формами передачи энергии и связаны с процессом, а не с состоянием системы. При химических реакциях A – это работа против внешнего давления, т. е. в первом приближении $A = p\Delta V$, где ΔV – изменение объема системы ($V_2 - V_1$). Так как большинство химических реакций проходит при постоянном давлении, то для изобарно-изотермического процесса ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$) теплота:

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

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

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

Сумму $U + pV$ обозначим через H , тогда

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

Величину H называют **энтальпией**. Таким образом, теплота при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$ приобретает свойство функции состояния и не зависит от пути, по которому протекает процесс. Отсюда теплота реакции в изобарно-изотермическом процессе Q_p равна изменению энтальпии системы ΔH (если единственным видом работы является работа расширения): $Q_p = \Delta H$.

Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния; ее изменение (ΔH) определяется только начальными и конечными состояниями системы и не зависит от пути перехода. Нетрудно видеть, что теплота реак-

ции в изохорно-изотермическом процессе ($V = \text{const}$; $T = \text{const}$), при котором $\Delta V=0$, равна изменению внутренней энергии системы: $Q_v = \Delta U$.

Теплоты химических процессов, протекающих при $P, T = \text{const}$ и $V, T = \text{const}$, называют **тепловыми эффектами**.

Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии ($T=298 \text{ K}$, $P=101,3 \text{ кПа}$), то тепловой эффект реакции называется **стандартной энтальпией реакции** ΔH^0 , измеряется в кДж/моль.

Тепловой эффект реакции – это количество тепла, которое выделяется или поглощается при протекании химической реакции.

Реакции, которые сопровождаются выделением теплоты, называют **экзотермическими** ($\Delta H < 0$, $H_2 < H_1$), а те, которые сопровождаются поглощением теплоты, – **эндотермическими** ($\Delta H > 0$, $H_2 > H_1$).

Уравнение химической реакции, в котором указывается тепловой эффект, а также агрегатное состояние участвующих в реакции веществ называется **термохимическим**. $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl} \quad \Delta H = -184,6 \text{ кДж}$

Теплотой образования (энтальпией) данного соединения называют тепловой эффект реакции образования 1 моль этого соединения из простых веществ, взятых в их устойчивом состоянии при данных условиях. Обычно теплоты образования относят к **стандартному состоянию**, т. е. 25°C (298°K) и $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, и обозначают через ΔH°_{298} . Энтальпия образования простых веществ в стандартных условиях равна нулю.

Термохимические расчеты основаны на **законе Гесса** (1840): тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояния системы, но не зависит от пути прохождения процесса.

Часто в термохимических расчетах применяют **следствие из закона Гесса**: тепловой эффект реакции ($\Delta H_{\text{х.р.}}$) равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом коэффициентов перед формулами этих веществ в уравнении реакции:

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \sum \Delta H^0_{\text{прод.}} - \sum \Delta H^0_{\text{исх}}$$

Для реакции $aA + bB = cC + dD$

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = (d\Delta H^0(D) + c\Delta H^0(C)) - (a\Delta H^0(A) + b\Delta H^0(B))$$

3. Второе начало термодинамики. Энтропия

Многие процессы протекают без подвода энергии от внешнего источника, такие процессы называются самопроизвольными (переход тепла от более нагретого тела к менее нагретому). Многие химические реакции также протекают самопроизвольно (образование ржавчины, растворение соли).

Движущей силой самопроизвольного процесса может являться стремление частиц к хаотичному движению, а системы – к переходу от более упорядоченного состояния к менее упорядоченному. Мерой неупорядоченности состояния системы служит термодинамическая функция – **энтропия (S)**. Она возрастает с увеличением движения частиц: при нагревании, испарении,

плавлении, расширении газа, ослаблении при разрыве связей между атомами и т. п. Процессы, связанные с упорядоченностью системы: конденсация, кристаллизация, сжатие, упрочнение связей, полимеризация и т. п., – ведут к уменьшению энтропии. Энтропия является функцией состояния, т. е. ее изменение (ΔS) зависит только от начального (S_1) и конечного (S_2) состояния и не зависит от пути процесса:

$$\Delta S = S_2 - S_1, \text{ если } S_2 > S_1, \text{ то } \Delta S > 0; \text{ если } S_2 < S_1, \text{ то } \Delta S < 0$$

Для вычисления изменения энтропии применяют следствие закона Гесса: $\Delta S_{\text{х.р.}} = \sum S^{\circ}_{\text{прод.}} - \sum S^{\circ}_{\text{исх.}}$

Второе начало термодинамики – в изолированных системах самопроизвольно идут только такие процессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии $\Delta S > 0$.

4. Свободная энергия системы

Свободная энергия системы – часть внутренней энергии системы, за счёт которой производится работа; характеризуется термодинамическими потенциалами:

а) изобарно-изотермический $G = H - TS$

б) изохорно-изотермический $F = U - TS$

Энергия Гиббса ΔG – служит критерием самопроизвольного протекания химической реакции при изобарно-изотермическом процессе

$$\Delta G = (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1); \Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

ΔG зависит от природы вещества, его количества и от температуры. Энергия Гиббса является функцией состояния, поэтому:

$$\Delta G_{\text{х.р.}} = \sum G^{\circ}_{\text{прод.}} - \sum G^{\circ}_{\text{исх.}}$$

$\Delta G = 0$ система находится в состоянии равновесия

$\Delta G < 0$ процесс принципиально осуществим

$\Delta G > 0$ процесс самопроизвольно проходить не может

Энергия Гельмгольца ΔF – характеризует направление и предел самопроизвольного протекания химической реакции при изохорно-изотермическом процессе

$$\Delta F = (U_2 - U_1) - T(S_2 - S_1); \Delta F = \Delta U - T\Delta S.$$

$\Delta F < 0$ реакция идёт самопроизвольно