

# **ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

**Внутри молекул имеется запас энергии. Эта энергия может быть высвобождена в виде:**

- 1. теплоты при сгорании топлива;**
- 2. в виде механической работы при горении топлива в машине или**
- 3. в виде электрической работы, если в результате химической реакции электроны движутся по электрической цепи.**

**Раздел науки, изучающий энергетические превращения, которыми сопровождаются физические и химические процессы, называется *термодинамикой*.**

## Системы, состояния и функции состояния

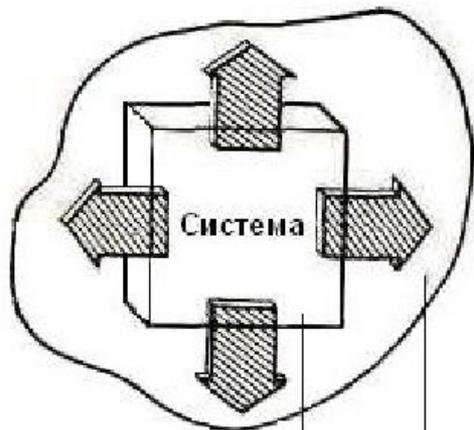
Можно условно считать, что вселенная состоит из двух частей:

1. *системы* и
2. *её окружения.*

*Система* – это часть вселенной, которая нас особенно интересует. Например, системой можно считать реакционный сосуд, машину или гальванический элемент. Окружение – это остальная часть вселенной, с которой система находится в прямом или косвенном контакте.

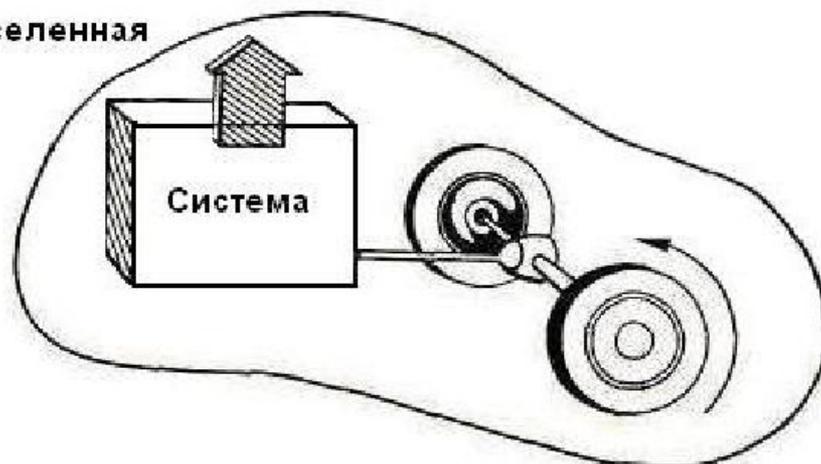
Например, на рисунке ниже показано, что **реакционный сосуд** может иметь тепловой контакт с окружением, **машина** – тепловой и механический, **гальванический элемент** – электрический.

Окружение представляет собой огромный, практически неизменяемый резервуар теплоты и работы. Когда теплота переходит *от системы в окружение*, температура **окружения не увеличивается**; если поршень **выдвигается из системы**, то это не влияет на **объём окружения**. Окружение слишком велико, чтобы реагировать на (относительно) небольшие изменения, происходящие в системе.

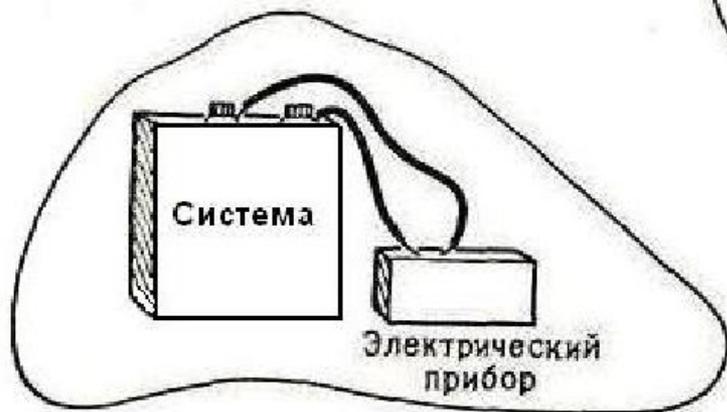


Система + окружение = вселенная

а) Тепловой контакт



б) Тепловой контакт + механический контакт



в) Электрический контакт

Итак, система может произвести работу, или над ней будет произведена работа; она может отдать тепло и к ней можно подвести тепло. При этом **всегда** изменяется её **внутренняя энергия**.

Введём обозначения: внутреннюю энергию обозначим буквой  **$U$** , количество работы – буквой  **$w$**  и количество теплоты буквой  **$q$** . Если система производит количество работы  **$w$** , то её внутренняя энергия  **$U$**  **уменьшается** на величину  **$w$** . Если из системы выделяется количество теплоты  **$q$** , то её энергия  **$U$**  тоже **уменьшается** на величину  **$q$** .

Пусть работа, производимая **над системой**, будет бесконечно малой величиной  **$dw$** , а **полученная системой теплота** – бесконечно малой величиной  **$dq$** . Тогда внутренняя энергия системы **возрастёт** на бесконечно малую величину  **$dU$** . Можно записать:

$$dU = dq + dw \quad (1)$$

Условимся, что  $dq$  имеет **положительный** знак, если теплота **переходит к системе** и её внутренняя энергия **увеличивается**. Если  $dq$  имеет **отрицательный** знак, то это означает, что теплота **выделяется из системы**.

Если  $dw$  имеет **положительный** знак, то это означает, что работа **совершается над системой** и внутренняя энергия её **увеличивается**. Если же  $dw$  имеет **отрицательный** знак, то работа **продельвается над внешним миром – окружением** и внутренняя энергия системы **уменьшается**.

Уравнение (1) есть математическое выражение **первого закона термодинамики**.

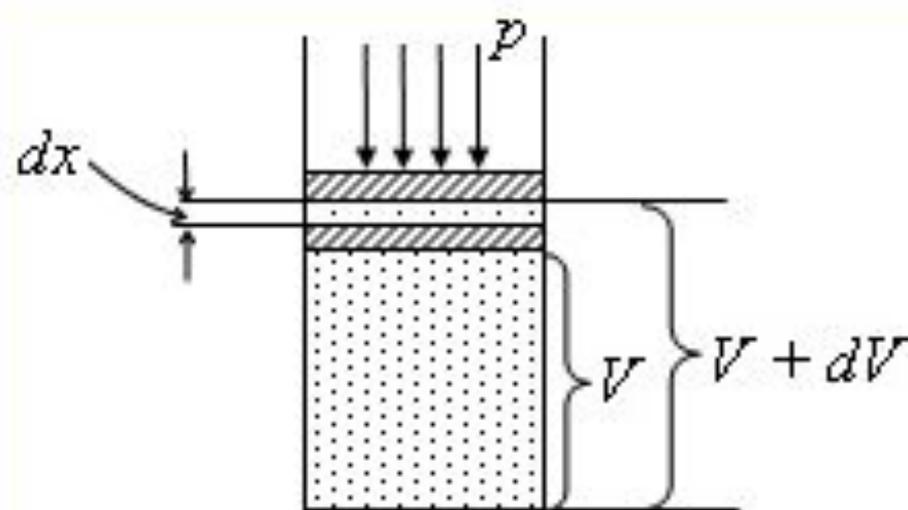
Термодинамическое понятие работы легче всего рассмотреть на системе, представляющей собой цилиндр с идеальным газом и поршнем.

Рассчитаем работу, которую совершают газы *при расширении*. Мы определим работу так, как это делается в элементарной физике. Когда объект перемещается на расстояние *dx против силы F(x)*, количество проделанной работы равно:

$$dw = -F(x) \cdot dx = -pdV \quad (2)$$

Это уравнение (2) иллюстрируется рисунком (1). Сила, действующая на поршень со стороны атмосферы, равна произведению площади поршня  $S$  на давление  $p$  (которое является удельной величиной, т.е. относится к единице площади).

*Сила имеет знак:* если сила действует в направлении  $(+ x)$ , способствуя движению, то она является *положительной*, и наоборот, если сила действует в направлении  $(- x)$ , то она является *отрицательной*.



смещение поршня  $dx$   
 площадь поршня  $S$   
 изменение объёма  $dV$   
 $dV = S \times dx$

Работа расширения газа от объёма  $V$  до  
 объёма  $V + dV$  совершается против  
 внешнего давления  $p$ , следовательно,  
 она равна  $dW = -p \cdot S \cdot dx = -p \cdot dV$

Работа на отрезке от  $x_H$  до  $x_K$  равна :

$$W = - \int_{x_H}^{x_K} F dx = -(x_K - x_H) \cdot F = -pdV$$

(если  $p = \text{const}$ ) (3)

Теперь рассмотрим *термодинамическое понятие теплоты*.

Если через стенки в систему переходит количество теплоты  $dq$ , то её энергия увеличивается на величину  $dU = dq$ , т.е. повышается температура системы. Для бесконечно малого изменения энергии (перехода теплоты)  $dT \sim dq$  или

$$dT = \text{const} \cdot dq$$

Более удобно записать это уравнение в виде:

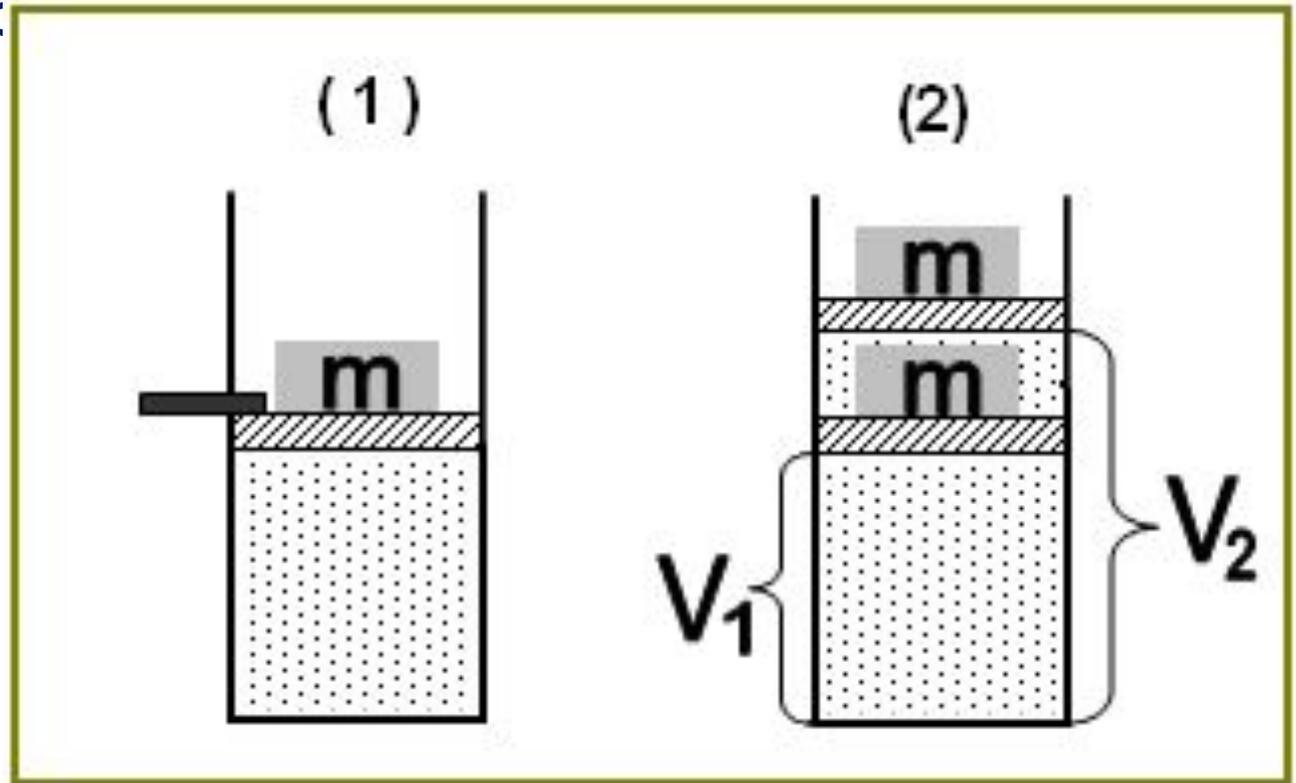
$$dq = CdT \tag{4}$$

Константа  $C$  называется теплоёмкостью системы. Теплоёмкость 1 моля вещества называется мольной теплоёмкостью и обозначается символом  $C_m$ . Теплоёмкость зависит от условий, при которых происходит переход теплоты к системе от окружения. Предположим, что система находится в замкнутом постоянном объёме. Тогда количество теплоты, необходимое для подъёма температуры на  $dT$  есть некая величина  $C_v dT$ , где индекс  $v$  у  $C$  означает, что **поддерживается постоянный объём**.

Если же системе разрешить расширяться или сжиматься при подводе теплоты, то для того, чтобы повысить её температуру на ту же величину  $dT$ , необходимо затратить количество теплоты

$$dq_p = C_p dT$$

Отметим здесь, что теплота измеряется в Джоулях (Дж) или в калориях (кал).  
1 кал = 4.184 Дж.



Рассмотрим рисунок. В первом случае газ находится в цилиндре под поршнем, на котором лежит груз  $m$ , то есть под давлением  $p$  и поршень **застопорен штифтом**. Во втором случае газ находится под тем же давлением  $p$ , но штифт вынут и поршень может двигаться.

Ясно, что во втором случае система будет изменяться в размерах, то есть совершать работу. Следовательно, подводимая к системе теплота расходуется не только на повышение температуры, но и на совершение работы расширения.

**Очевидно, что:**

$$C_v = dq/dT \quad (\text{при } V = \text{const})$$

$$C_p = dq/dT \quad (\text{при } p = \text{const})$$

Очевидно далее, что  $C_v dT$  есть теплота, переданная телу но её можно связать с увеличением внутренней энергии. При переходе теплоты в систему (или из системы), находящуюся при постоянном объёме никакой работы не совершается и, следовательно, вся она расходуется только на повышение внутренней энергии  $U$ :

$$dU = dq_v$$

При этом подразумевается, что и все другие формы работы, отличающиеся от « $pV$  – работы», тоже запрещены.

Как же быть с  $C_p$ ? Есть ли термодинамическая функция, являющаяся мерой  $dq_p$  – теплоты, поглощаемой при постоянном давлении? Определим (т.е. введём) новую функцию:

$$H = U + pV$$

Это определение пока что формально. Запишем полный дифференциал **функции  $H$** . Из её определения:

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (5)$$

По первому закону термодинамики :

$$dU = dq + dw = dq - pdV$$

Подставив это значение  **$dU$**  в (5), получим :

$$w = - \int_{x_H}^{x_K} F dx = -(x_K - x_H) \cdot F = -pdV$$

Наложим условие **постоянства давления**, что нас и интересует. Тогда:

$$(dH)_p = (dq)_p$$

Итак,

$$C_p = \left( \frac{\partial q}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Этот новый параметр  $H$  окажется очень полезным, у него особое название **ЭНТАЛЬПИЯ** или теплосодержание. Итак, энтальпия системы равна:

$$H = U + pV$$

# СОСТОЯНИЯ

В термодинамике систему определяют её **состоянием**. Под этим понимают, что она имеет какие-то свойства. Например, идеальный газ в цилиндре можно характеризовать **тремя параметрами: давлением, объёмом и температурой**. Эти 3 свойства связаны уравнением состояния идеального газа (уравнением Клапейрона – Менделеева):

$$pV = nRT$$

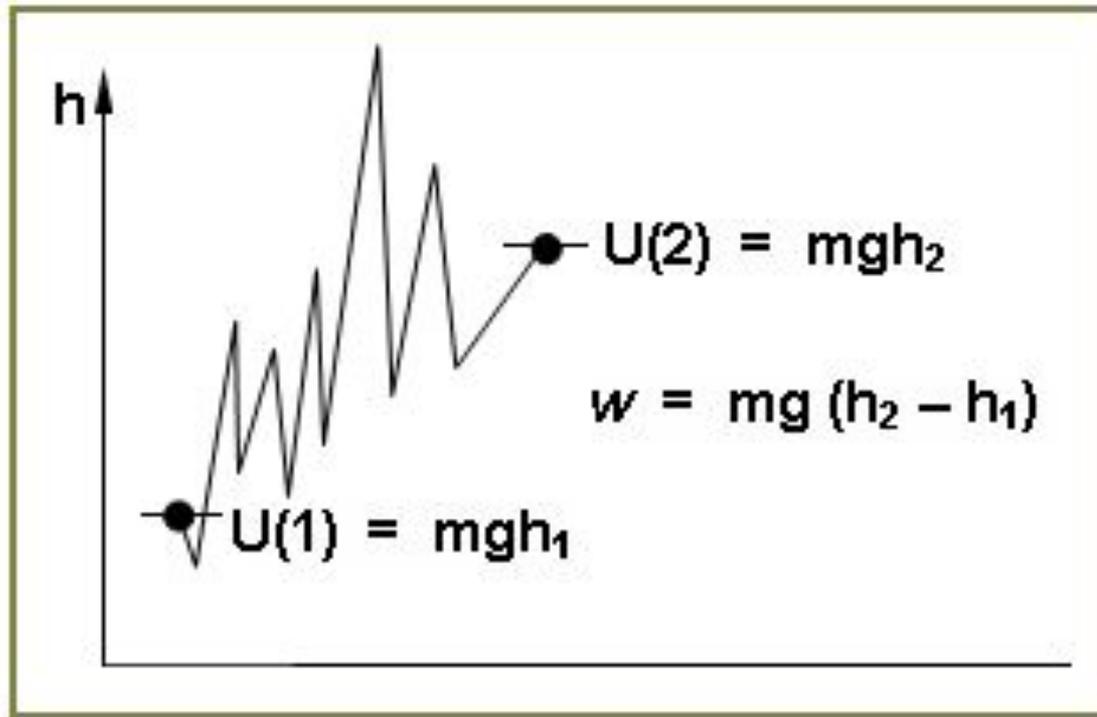
где  $n$  - число молей газа,  $R$  – газовая постоянная.

Очевидно, что любые 2 свойства, скажем,  $p$  и  $V$ , однозначно определяют третье –  $T$ , и т.д. Можно характеризовать состояние идеального газа в цилиндре и другими 2 – мя параметрами или свойствами, например, энергией и объёмом, или энтальпией и давлением. Все эти свойства, описывающие состояние системы, являются **функциями состояния**.

Предположим, что мы перешли из одного состояния системы, характеризуемого функциями (параметрами)  $p_i, V_i, T_i$

в другое  $p_f, V_f, T_f$

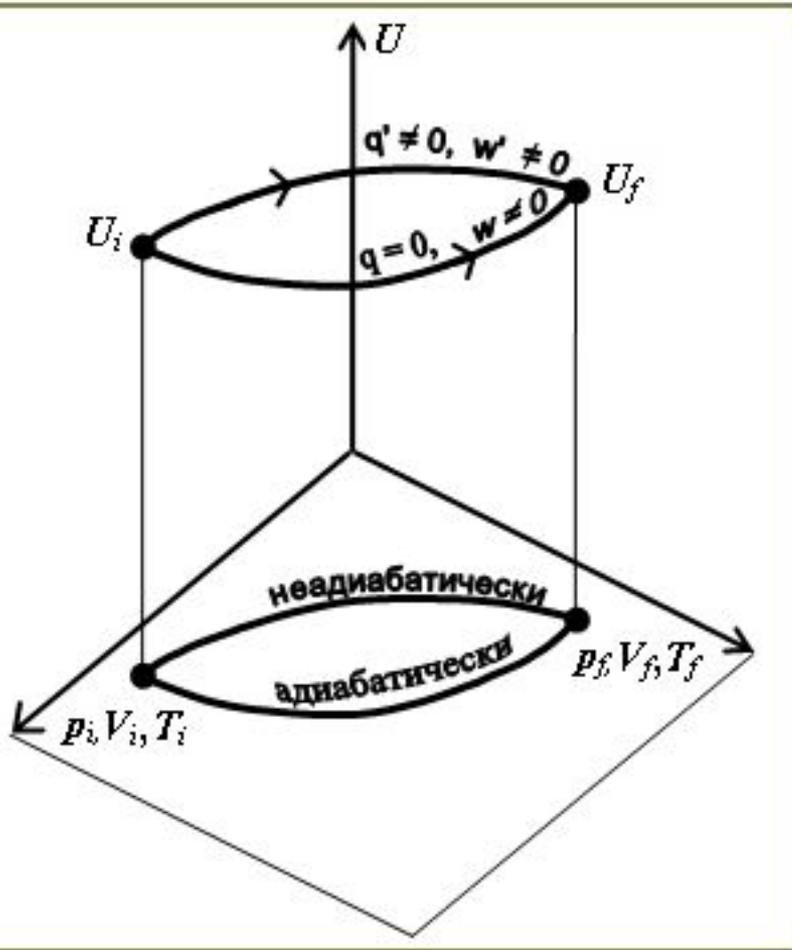
Так вот, изменение функции состояния **не будет зависеть** от пути перехода. Например, если изменить объём газа от  $V_1$  до  $V_2$ , то изменение  $\Delta V$  не будет зависеть от любых промежуточных изменений объёма.



Аналогия с поднятием груза массы  $m$  в поле силы тяжести с высоты  $h_1$  на высоту  $h_2$ . как можно видеть работа зависит только от **начального и конечного** положения груза.

Итак, функция состояния системы **не зависит от пути, по которому это состояние было получено.**

Оказывается, что **внутренняя энергия газа** является



А вот работа и теплота не являются таковыми и зависят от пути перехода. Пусть сначала мы сжали газ *адиабатически* (т.е. без теплообмена с окружением). Газ находился в сосуде при давлении  $p_i$ , температуре  $T_i$ , и занимал объём  $V_i$ . После сжатия объём газа стал  $V_f$ , а давление возросло до  $p_f$  и температура до  $T_f$ . Очевидно, что в этом случае  $dU = dw$ . Во втором случае мы опять переходим из состояния  $p_i, V_i, T_i$  в состояние  $p_f, V_f, T_f$ , но сжатие в этом случае *неадиабатическое*, т.е. система находится в тепловом контакте с окружением.

**Внутренние энергии** начального и конечного состояния не изменятся, так как они являются функциями состояния, а **теплота** и **работа** будут различными для этих двух путей перехода. Поскольку некоторое количество теплоты  $q'$  во **втором случае уходит из системы**, ясно, что

$$w' \neq w \quad \text{и что} \quad w' > w.$$

Откуда же известно, что  $U$  есть **функция состояния**? Это **опытный факт**, иначе можно было бы построить **вечный двигатель**.

Оказывается, энтальпия тоже является функцией состояния. Зачем же нам понадобилась эта функция?

Оказывается, удобно описывать состояние системы функцией  $U$ , когда в качестве переменных используют  $V$  и  $T$ , в случае же если в качестве переменных используются  $p$  и  $T$ , удобно брать функцию  $H$ . Мы видели это при обсуждении теплоёмкости.

# ТЕПЛОТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Мы рассмотрим реакционный сосуд, как термодинамическую систему. К счастью очень большое число химических реакций протекает при **постоянном давлении**: мы ведь проводим их просто при атмосферном давлении. В этом случае для обсуждения **энергии химических реакций** необходимо привлечь функцию состояния – **энтальпию**. Она не будет зависеть от пути перехода:

$$\Delta H = q_p$$

то есть наблюдаемое изменение теплоты (теплосодержания) можно отождествить с изменением энтальпии.

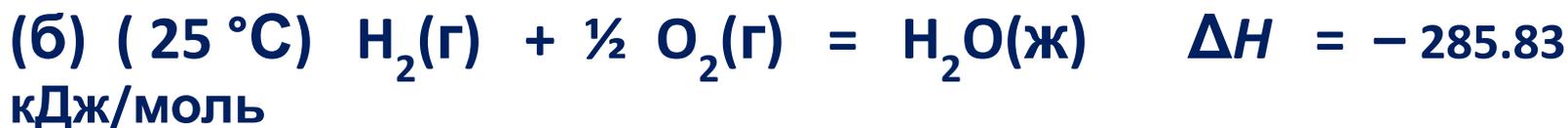
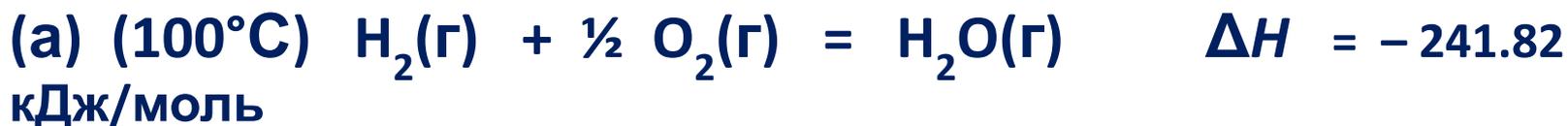
Итак, мы установили идентичность термохимически наблюдаемых величин  $(q_p)$  или  $(q_v)$

с изменением термодинамических функций состояния ( $\Delta U$  или  $\Delta H$ ). В этом состоит основная связь между термохимией и термодинамикой.

## СТАНДАРТНОЕ СОСТОЯНИЕ

Чтобы однозначно определить и понять величины изменений энергии в химических процессах, необходимо прежде всего ввести представление о стандартном состоянии любого вещества.

Чтобы было понятно, о чём идёт речь, рассмотрим, например, реакцию:



Очевидно, что парообразные молекулы воды, полученные по реакции (а), должны выделить теплоту парообразования при конденсации в жидкую воду. так вот, за стандартное состояние для любого вещества принимают ту фазу (газообразную, жидкую или твёрдую), в которой оно находится при 25 °С (298.16 K) и давлении 1 атм (101.325 Ньютон / кв.м) или 101.325 кПа или 0.1013 МПа.

Итак, все физические или химические изменения происходят либо с выделением, либо с поглощением энергии и с изменением теплосодержания – энтальпии. Это изменение энтальпии можно записать в виде:

$$\Delta H = H_{\text{(конечн.продуктов)}} - H_{\text{(исходн.реагентов)}}$$

**Если и исходные вещества и конечные продукты находятся в стандартных состояниях, то**

$$\Delta H = \Delta H^0$$

**Теплота выделяется, когда теплосодержание исходных веществ больше чем у конечных продуктов и тогда**

**$\Delta H < 0$  - это случай экзотермической реакции. Ну, и наоборот, если теплосодержание продуктов больше, чем реагентов то реакция эндотермическая и  $\Delta H > 0$ .**

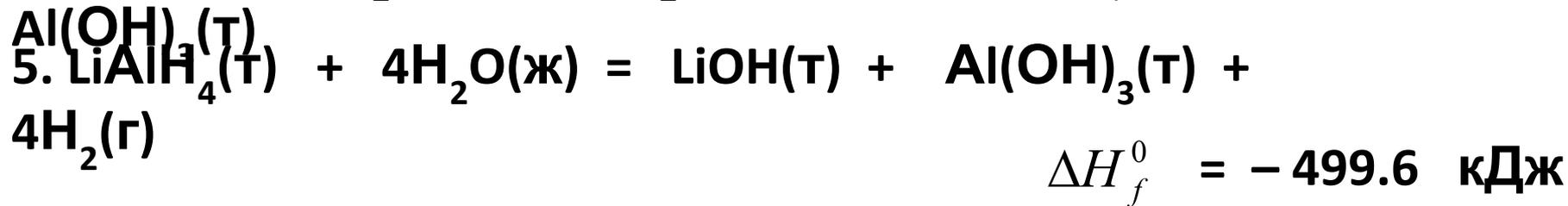
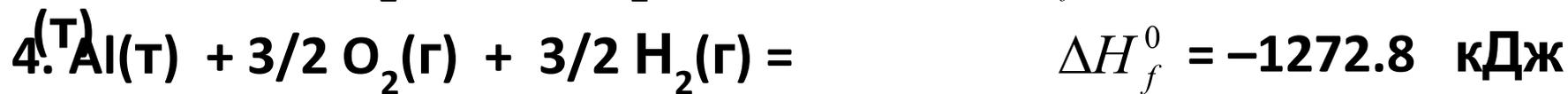
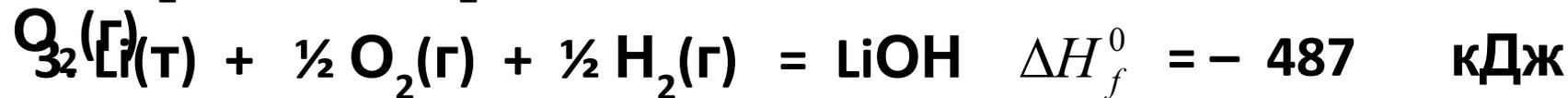
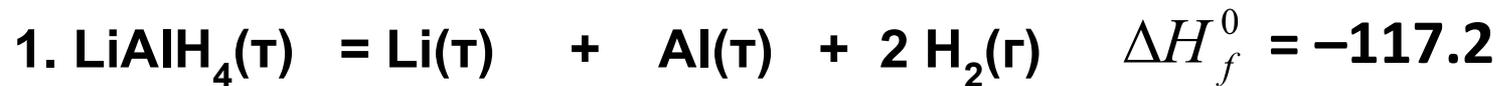
***Энтальпия любого химического элемента в его стандартном состоянии равна 0.***

# ЗАКОН ГЕССА

Закон Гесса является следствием того факта, что энтальпия - **есть функция состояния**.

Следовательно, если у нас закреплены начальное и конечное состояния системы, то каким бы путём, то есть через какие бы промежуточные реакции, мы не пришли из начального состояния в конечное, изменение энтальпии будет одно и то же.

**Закон Гесса состоит в том, что изменение энтальпии любой реакции можно выразить в виде суммы изменений энтальпий в серии реакций, на которые формально можно подразделить общую реакцию.**  
**Пример 1. Рассмотрим серию нескольких реакций.**



**Уравнения (1) – (4) дают в сумме уравнение (5)**

$\Delta H_p^0$  **есть сумма значений**

$\Delta H_f^0$  **продуктов реакции - сумма**

$\Delta H_f^0$

**исходных веществ (реагентов). При этом каждое значение умножается на стехиометрический коэффициент.**

$\Delta H_f^0$

## Особые значения изменения энтальпии

### Энтальпия ионизации

