

Основы химической термодинамики

Первый закон термодинамики и термохимии. Тепловой эффект реакции. Закон Гесса и его следствия. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Стандартный тепловой эффект. Второй закон термодинамики в термохимии. Закон действующих масс. Степень диссоциации. Термодинамические свойства диссоциирующих газов. Константа равновесия и максимальная работа реакции. Зависимость константы равновесия от давления и температуры. Тепловая теорема Нернста. Абсолютная энтропия. Стандартные значения термодинамических функций веществ.

Условное топливо – принятая при расчетах единица учёта органического топлива, то есть нефти и ее производных, природного и специально получаемого при перегонке сланцев и каменного угля газа, каменного угля, торфа – которая используется для сличения полезного действия различных видов топлива в их суммарном учёте.

СССР и Россия 1 условного топлива (у.т.):

теплота от 1 кг каменного угля = **29,3 МДж** или **7000 ккал**.

Международное энергетическое агентство (IEA) - **ТОЕ** (англ. Tonne of oil equivalent) – русск. нефтяной эквивалент:

1 т нефтяного эквивалента = 41,868 ГДж или 11,63 МВт·ч.

Применяется также баррель нефтяного эквивалента (**БОЕ**):

1 toe = 7,11 (7,33 или 7,4) boe.

В США цены на энергоносители измеряют в \$ на единицу ММВtu (1 млн. БТЕ) (1 Btu \approx 1054,615 Дж), для этого используется понятие «термальная цена» топлива. Например, цена нефти в 2010 году — около 12\$ за ММВtu, природного газа около 5\$, а угля около 2\$, что объясняется спросом на такие виды топлива.

1 ГДж \equiv 26,8 м³ CH₄ при н.у.: 1 млн. БТЕ \equiv 28,263682 м³ CH₄ при н.у.



Герман Иванович Гесс (фр. **Germain Henri Hess**, 1802- 1850) — русский химик, академик Петербургской Академии наук (1834), один из основоположников термохимии.

Химические реакции делятся на **экзотермические** - с выделением теплоты, и **эндотермические**, т.е. протекающие с поглощением теплоты.

Уравнение первого закона термодинамики для процесса, сопровождающегося химическими превращениями:

$$dQ = dU + pdV + dL^*$$

dL^* — дифференциал других возможных видов работы, совершающейся в процессе химической реакции (например, электрической работы, магнитной работы).

Выбор знаков для теплоты и работы является условным. В термохимии часто полагают Q положительным при выделении теплоты системой в ходе реакции.

Для нас положительная - теплота, сообщаемая системе, и работа, произведенную системой.

Теплота, выделяемая или поглощаемая при протекании физико-химических процессов при условии, что процесс протекает непрерывно при постоянных объёме и температуре (V и T) или давлении и температуре (p и T), а единственным видом работы является работа против внешнего давления, называется тепловым эффектом: $dL^* = 0$

Нет изменений, то постоянство любых двух параметров соответствующей точкой, отражающее состояние, а так – процесс. Из первого закона следует

$$Q_v = U_2 - U_1 \quad Q_v^* = U_1 - U_2$$

Все за счет убыли

$$Q_p = H_2 - H_1 \quad Q_p^* = H_1 - H_2$$

1840 г.

Закон Гесса: тепловой эффект реакции, состоящей из нескольких промежуточных стадий, не зависит от этих промежуточных стадий или их последовательности, а полностью определяется начальным и конечным состояниями системы.

Следствия закона Гесса:

1. Тепловой эффект образования соединения из исходных веществ не зависит от способа, которым это соединение получено
2. Тепловой эффект разложения какого-либо химического соединения до определенных продуктов равен и противоположен по знаку тепловому эффекту образования этого соединения из тех же продуктов (закон Лавуазье и Лапласа).
3. Разность между тепловыми эффектами превращения двух различных систем в одинаковые продукты реакции равна тепловому эффекту перехода одной системы в другую. Или наоборот: разность тепловых эффектов превращения двух одинаковых химических систем в различные продукты реакции равна тепловому эффекту перехода одних продуктов реакции в другие. Так как в термохимических таблицах часто приводятся значения тепловых эффектов образования (теплот образования) веществ из элементов в изобарно-изотермическом процессе при так называемых стандартных условиях ($p = 760$ мм рт. ст. = $101,325$ кПа и $t = 25$ °C), то это же следствие из закона Гесса можно сформулировать следующим образом: тепловой эффект реакции равен алгебраической сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ, т.е.

$$Q_p = \sum_{i=1}^N (Q_{pi} \text{ обр})_{\text{прод}} - \sum_{j=1}^M (Q_{pj} \text{ обр})_{\text{исход}}$$

Можно показать,

в случае реакций между идеальными газами:

$$Q_p - Q_v = 8314 \cdot T \cdot \Delta v$$

Рассмотрим - $\sum_{i=1}^N \nu_i A_i \rightleftharpoons \sum_{j=1}^M \nu'_j A'_j$

$$Q_p = Q_{p0} + \left[\sum_{j=1}^M \int_{T_1}^{T_2} \nu_j c'_{pj} dT - \sum_{i=1}^N \int_{T_1}^{T_2} \nu_i c_{pi} dT \right]$$

$$Q_v = Q_{v0} + \left[\sum_{j=1}^M \int_{T_1}^{T_2} \nu_j c'_{vj} dT - \sum_{i=1}^N \int_{T_1}^{T_2} \nu_i c_{vi} dT \right]$$

Уравнение Кирхгофа

$$\frac{dQ_p}{dT} = \sum_{j=1}^M \nu_j c'_{pj} - \sum_{i=1}^N \nu_i c_{pi}$$

$$\frac{dQ_v}{dT} = \sum_{j=1}^M \nu_j c'_{vj} - \sum_{i=1}^N \nu_i c_{vi}$$

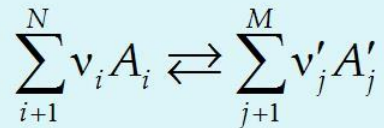
Стандартный тепловых эффект

$$Q_p = Q_{p(T=298,15)} + \left[\sum_{j=1}^M \int_{T=298,15}^T \nu_j c'_{pj} dT - \sum_{i=1}^N \int_{T=298,15}^T \nu_i c_{pi} dT \right]$$

$$Q_v = Q_{v(T=298,15)} + \left[\sum_{j=1}^M \int_{T=298,15}^T \nu_j c'_{vj} dT - \sum_{i=1}^N \int_{T=298,15}^T \nu_i c_{vi} dT \right]$$

Химическое равновесие и второй закон термодинамики

Равновесии – минимум соответствующих потенциалов



Ранее $dS = 0, \quad S = S_{\max}$

Для этих условий при $v = \text{const}$ - U
 при $p = \text{const}$ - H

Свободная энергия Гельмгольца (изохорно – изотермический потенциал)

$$F = U - TS \qquad dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)_T dv = -SdT - pdV$$

Свободная энергия Гиббса (изобарно – изотермический потенциал)

$$\Phi = H - TS \qquad d\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T dp = -SdT + Vdp$$

Для фазовых переходов (поток массы $dG \neq 0$) и химических реакций

$$\varphi = h - Ts \qquad d\varphi = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_T dp = -sdT + vdp$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial G} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial F}{\partial G} \right)_{v,T} = \left(\frac{\partial H}{\partial G} \right)_{p,S} = \left(\frac{\partial U}{\partial G} \right)_{v,S} = \varphi$$

Химическую обратимость реакций нельзя смешивать с их термодинамической обратимостью. Последняя присуща лишь идеальному процессу, протекающему при условии механического, теплового и химического равновесия

Опытным путем было установлено, что одни химические вещества реагируют друг с другом легко и быстро, другие — с трудом, третьи вообще не реагируют.

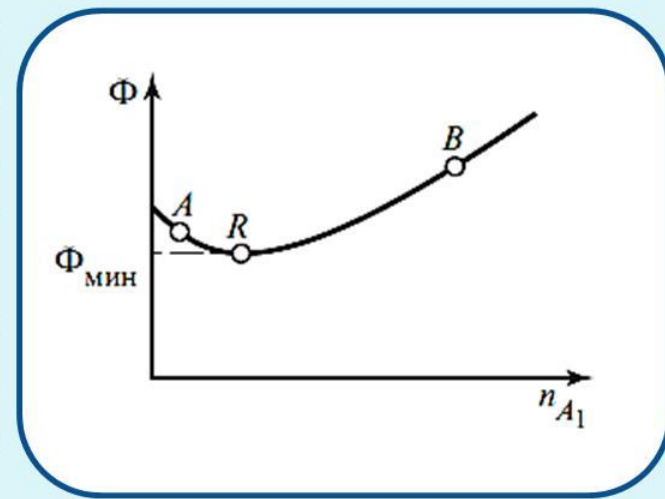
Мера химического сродства лучше всего определяется изменением (уменьшением) термодинамического потенциала в результате реакции:

$$\Phi = H - TS; \quad S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p; \quad \Phi = H + T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p$$

$$L_{p,T} = \Phi_1 - \Phi_2 = H_1 - H_2 + T \left(\frac{\partial \Phi_1 - \Phi_2}{\partial T} \right)_p = -Q_p + T \left(\frac{\partial L_{p,T}}{\partial T} \right)_p$$

**Обратимая работа химреакции
максимальна, определяется – начальным и
конечным состоянием**

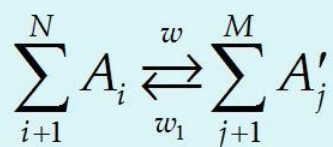
$$L_m = \Phi_1 - \Phi_2 = H_1 - H_2 + T(S_1 - S_2) = -Q_p + T(S_1 - S_2)$$



**Уравнение
Гиббса—Гельмгольца**

$$L_x = -Q_p + T \left(\frac{\partial L_x}{\partial T} \right)_p$$

Константа равновесия и степень диссоциации



$$w = K[A_1][A_2] \dots,$$

$$w_1 = K_1[A'_1][A'_2] \dots,$$

Закон действующих масс:

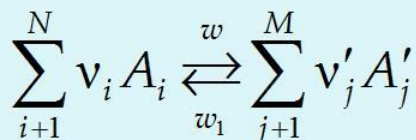
химическое действие вещества пропорционально его активной массе (в случае гомогенной газовой реакции — концентрации).

$$w = w_1,$$

$$K[A_1][A_2] \dots = K_1[A'_1][A'_2] \dots,$$

$$\frac{K}{K_1} = \frac{[A_1][A_2] \dots}{[A'_1][A'_2] \dots} = K_c - \text{константа равновесия}$$

$$w = w_1,$$



$$\frac{K}{K_1} = \frac{\prod_{i=1}^N [A_i]^{v_i}}{\prod_{j=1}^M [A'_j]^{v'_j}} = K_c$$

Правило Ле-Шателье—Брауна : каждое изменение одного из факторов равновесия вызывает превращение системы в таком направлении, что фактор, нарушивший равновесие, стремится к своему первоначальному значению.

$$p_i = \frac{n_i}{V} R_{\mu} T = [A_i] R_{\mu} T$$

$$K_c = \frac{\prod_{i=1}^N [A_i]^{v_i}}{\prod_{j=1}^M [A'_j]^{v'_j}} = \frac{\prod_{i=1}^N [p_{A_i}]^{v_i}}{\prod_{j=1}^M [p_{A'_j}]^{v'_j}} (R_{\mu} T)^{\Delta v}; \quad \Delta v = \sum_{i=1}^N v_i - \sum_{j=1}^M v'_j$$

$$K_p = \frac{\prod_{i=1}^N [p_{A_i}]^{v_i}}{\prod_{j=1}^M [p_{A'_j}]^{v'_j}} \quad K_c = K_p (R_{\mu} T)^{\Delta v}$$

В литературе можно встретить различные значения констант равновесия для одних и тех же реакций и для одних и тех же внешних условий. Дело в том, что иногда в выражениях для констант равновесия в числителе фигурируют произведения концентраций (или парциальных давлений) исходных продуктов в соответствующих степенях, а в знаменателе — те же произведения для продуктов реакций, а в некоторых же случаях берется обратное соотношение.

Диссоциация – частичный или полный распад вещества на его составные части.

В каждом случае по-своему, например: $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$

справа налево – диссоциация.

Степень диссоциации α - отношение числа молей первоначально взятого вещества, распавшегося на продукты диссоциации, ко всему первоначальному количеству вещества в молях M_0 .

$(1 - \alpha)M_0$ – число молей N_2O_4

$2\alpha M_0$ – число молей NO_2

$M = (1 - \alpha)M_0 + 2\alpha M_0 = (1 + \alpha)M_0$ - общее число молей смеси

$$[\text{NO}_2] = \frac{(1 - \alpha)M_0}{V}; \quad [\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{2\alpha M_0}{V}; \quad K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{4\alpha^2}{(1 - \alpha)} \frac{M_0}{V}.$$

$$pV = M_0(1 + \alpha) R_\mu T; \quad \frac{M_0}{V} = \frac{p}{(1 + \alpha) R_\mu T}; \quad K_c = \frac{4\alpha^2}{(1 - \alpha^2)} \frac{p}{R_\mu T}; \quad K_p = \frac{4\alpha^2 p}{(1 - \alpha^2)}.$$

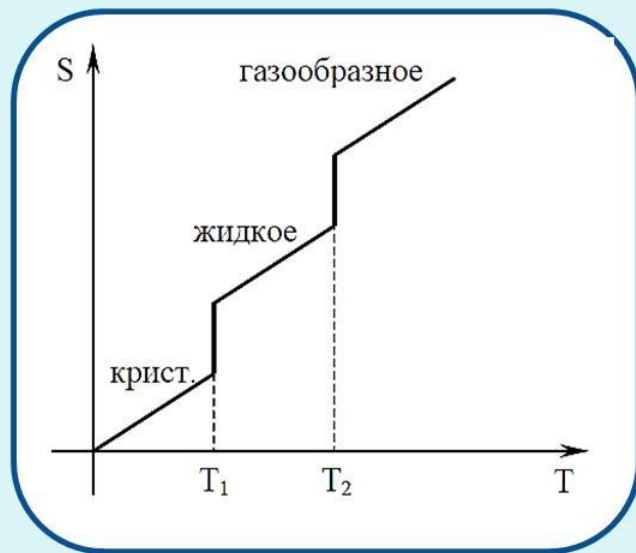
$$\mu_2 = 2\mu_1$$

В соответствии с законом Кирхгофа

$$c_p^{\text{см}} = \alpha c_{p1} + (1 - \alpha)c_{p2} + \frac{Q_p^{\text{дисс}}}{2\mu_1} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p.$$

Теория диссоциации и равновесного состава – для нахождения кинетических констант, определения скоростей и теплот реакций по результатам экспериментов. Как следствие – доказательство тепловой теоремы Нернста. Мы – только понятие.

В 1906 г. В. Нернст пришел к выводу, что изменение энтропии многих химических реакций пренебрежимо мало. Опыт показывает, что не только при абсолютном нуле, но и вообще при очень низких температурах свойства твёрдых тел мало зависят от температуры. В. Нернст высказал утверждение, что в конденсированных системах вблизи абсолютного нуля кривые ΔG (ΔF) и ΔH (ΔU) имеют общую касательную, параллельную оси температур (тепловая теорема Нернста).



М. Планк (1912 г.) постулировал, что энтропия при достижении абсолютного нуля обращается в нуль независимо от физико-химической природы, свойств и агрегатного состояния простого вещества, т. е. $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$

В. Нернст - к окончательной формулировке третьего начала термодинамики: никаким конечным процессом нельзя охладить тело до абсолютного нуля.

$$s = \int_0^{T'_s} c'_p \frac{dT}{T} + \frac{r'}{T'_s} + \int_0^{T''_s} c''_p \frac{dT}{T} + \frac{r''}{T''_s} + \int_0^{T'''_s} c'''_p \frac{dT}{T}$$

Понятие о неравновесной термодинамике



Ларс Онзагер (1903 - 1976) — норвежско-американский физхимик и физик, лауреат Нобелевской премии по химии (1968). Известен как создатель теории необратимых реакций и один из разработчиков основ неравновесной термодинамики.

Соотношениями взаимности Онзагера

При небольших отклонениях от равновесия термодинамический поток J_i можно представить в виде линейной комбинации термодинамических движущих сил X_n :

$$J_i = \sum_n L_{in} \cdot X_n$$

Движущая сила, сопряжена с потоком и определяет прямой эффект при $i = n$, или при $i \neq n$ сопряжена с другими потоками и характеризует перекрёстные эффекты по отношению к процессу i .

L_{in} - феноменологические коэффициенты при прямом и перекрёстных эффектах, причём влияние прямого эффекта существенно превышает влияние перекрёстных эффектов: $L_{ii} \gg L_{ij}$

Характеристика производства энтропии

$$\sigma = \sum_{i=1}^N J_i \cdot X_i = \sum_{i=1}^N \left(\sum_{j=1}^N L_{ij} \cdot X_j \right) \cdot X_i \geq 0$$

Принцип симметрии феноменологических коэффициентов

- $L_{ij} = L_{ji} \quad (i \neq j)$

Теплопроводность - Фурье

$$X_T = \nabla T^{-1}; L_{TT} = \lambda T^2$$

Диффузия - Фика

$$X_c = -RT \nabla c_i; L_{cc} = D(RT)^{-1}$$

II- ая часть. Тема 16

Методы непосредственного преобразования теплоты в электроэнергию

Схема, цикл и коэффициент полезного действия установки с магнитогидродинамическим генератором. Термоэлектрические генераторы и их коэффициент полезного действия. Термодинамические основы преобразования энергии в топливных элементах.

Цикл термоэлектрической установки



Жан Шарль Пельтье (фр. Jean-Charles Peltier, 1785, —1845) — французский физик, автор трудов по термоэлектричеству, электромагнетизму, метеорологии.

Томас Иоганн Зеебек (Thomas Johann Seebeck, 1770—1831) — немецкий физик.



В 1821 г.Т.И. Зеебек обнаружил эффект, существо которого состоит в следующем: в электрической цепи, составленной из двух разнородных проводников, возникает разность электрических потенциалов, если точки спаев этих двух проводников помещены в среды с разными температурами-электродвижущая сила: $\Delta E = \alpha \Delta T$.

Открыт Ж. Пельтье в 1834 году.

Суть явления исследовал в 1838 году Ленц: поместил каплю воды в углубление на стыке двух стержней из висмута и сурьмы. При пропускании электрического тока в одном направлении капля превращалась в лёд, при смене направления тока — лёд таял, что позволило установить, что в зависимости от направления протекающего в эксперименте тока, помимо джоулева тепла выделяется или поглощается дополнительное тепло, которое получило название **тепла Пельтье**. $Q = \Pi I$. Π — коэффициент Пельтье.

$$\Pi = \alpha T$$

Как и всякая тепловая машина, термоэлектрогенератор может превращать теплоту в работу только в том случае, если имеются источники теплоты с разными температурами. Как обычно, среду с более высокой температурой T_1 , в которой размещен горячий спай термоэлектрической цепи, будем называть горячим источником, а среду с меньшей температурой T_2 (в ней находится холодный спай) — холодным источником.

$$\Delta E = \alpha(T_1 - T_2),$$

$$Q_1^{\Pi} = \alpha T_1 I - \text{от горячего}$$

$$L = \alpha(T_1 - T_2)I$$

$$Q_2^{\Pi} = \alpha T_2 I - \text{холодному}$$

В то же время горячему источнику «возвращается» примерно половина количества теплоты, выделяющейся в виде джоулевых потерь в термоэлектродах.

$$Q_1 = Q_1^{\Pi} + Q_{\lambda} - 0.5Q_R$$

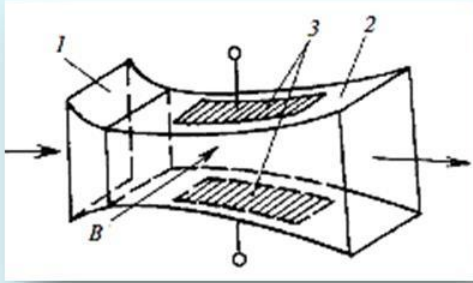
$$Q_2 = Q_2^{\Pi} + Q_{\lambda} + 0.5Q_R$$

Идеальный КПД

$$L_{\text{ц}} = Q_1 - Q_2 = Q_1^{\Pi} - Q_2^{\Pi} - Q_R = I^2 R \quad (R - \text{того, кому пошло электричество})$$

$$\eta_t = \frac{I^2 R}{Q_1^{\Pi} + Q_{\lambda} - 0.5Q_R}$$

Цикл МГД-установки



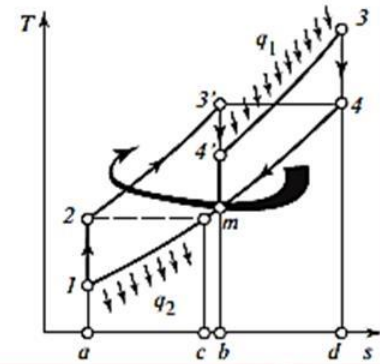
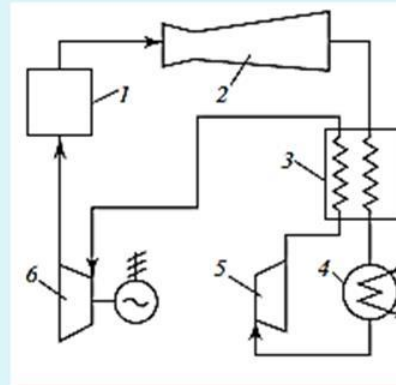
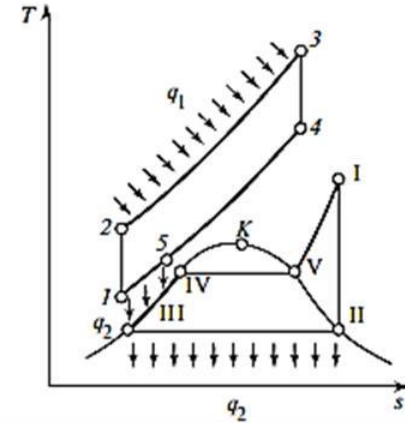
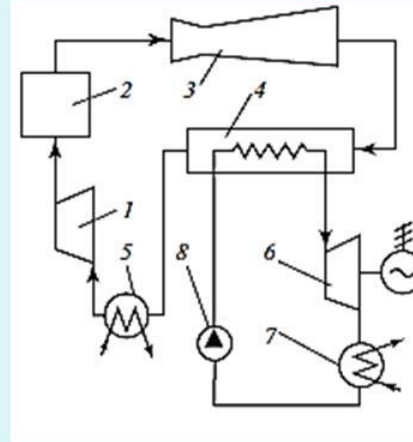
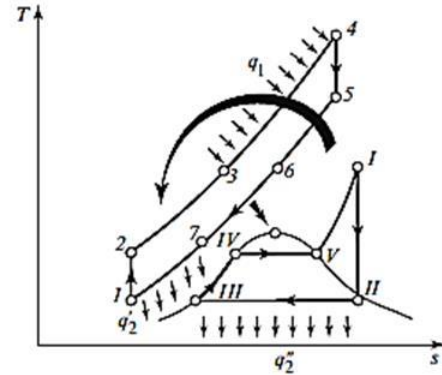
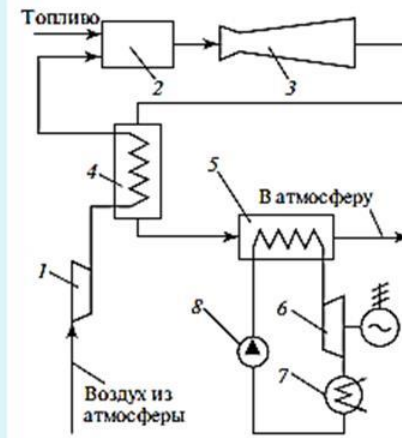
$$l_T = h_1 - h_2$$

Удельная мощность пропорциональна величине σw^2 , где σ , w — эл. проводность и скорость рабочего тела в канале МГД-генератора.

$$\eta_t^{\text{МГД откр}} = \frac{m(h_4 - h_5 - h_2 + h_1) + (h_I - h_{II})}{m(h_4 - h_3)}$$

$$\eta_t^{\text{МГД зам}} = \frac{m(h_3 - h_4 - h_2 + h_1) + (h_I - h_{II})}{m(h_3 - h_2)}$$

МГД-установка замкнутого цикла с ГТУ и ядерным реактором 1



Термодинамика топливного элемента

На топливном электроде (аноде) ТОТЭ адсорбированная и каталитически активированная молекула топлива, например, водорода или оксида углерода (II) взаимодействует с ионом кислорода, поступающим из электролита, в результате чего образуется молекула воды и появляются свободные электроны



Для определения возможности самопроизвольного протекания реакций окисления топлива пользуются термодинамическими параметрами: энтальпией реакции ΔH , изменением энергии Гиббса системы ΔG , а также величиной, равной связанной энергии с обратным знаком, называемой теплотой Пельтье Q_{II} , и константой равновесия реакции K_p при температурах, соответствующих температуре запуска и рабочей температуре ЭХГ

$$Q_{\text{II}} = -T\Delta S$$

$$\eta_k = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - T \frac{\Delta S}{\Delta H} = -\frac{nFE_{\text{cp}}}{\Delta H}$$

n , F , E_{cp} - количество электронов, участвующих в реакции, постоянная Фарадея, средняя разность равновесных электродных потенциалов элемента при полном использовании топлива или электродвижущая сила.