

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
**УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

**Р.Ф. Юльметова**  
**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА**

**Учебно-методическое пособие**

 **УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

**Санкт-Петербург**

**2015**

УДК 544 (075)

**Юльметова Р.Ф.** Химическая термодинамика: Учеб.-метод. пособие. – СПб.: Университет ИТМО; ИХиБТ, 2015. – 40 с.

Учебно-методическое пособие разработано на кафедре промышленной экологии с целью оказания методической помощи обучаемым при подготовке к практическим и семинарским занятиям по дисциплине «Дополнительные главы физической химии». Оно соответствует государственному общеобразовательному стандарту по данной дисциплине.

Предназначено для бакалавров направления 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии всех форм обучения.

**Рецензент: доктор техн. наук, проф. А.Г. Щербак (ЦНИИ «Электроприбор»); кандидат техн. наук, доц. кафедры технологии приборостроения А.Н. Сисюков**

**Рекомендовано к печати редакционно-издательским советом Института холода и биотехнологий**



**Университет ИТМО** – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 – 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2015

© Юльметова Р.Ф., 2015

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Цель преподавания курса «Дополнительные главы физической химии» состоит не только в формировании знаний о законах физической химии, но и в применении ее основных теоретических положений, расчетных и экспериментальных методов для решения практических задач в области технологических и природоохранных мероприятий. Фундаментальный подход в изучении взаимосвязи физических и химических процессов является основой для более глубокого исследования качественной стороны химических превращений и для прогнозирования оптимальных условий проведения химико-технологических процессов.

Практикум составлен в соответствии с программой по дополнительным главам физической химии. Основная цель настоящего учебно-методического пособия – оказать студентам помощь в организации самостоятельной работы, контроля усвоения материала, подготовки к выполнению практических работ; сориентировать в основных понятиях и проблемах курса «Дополнительные главы физической химии»; помочь освоить приемы и способы решения конкретных задач из различных областей физической химии; сформировать умения применять полученные теоретические знания и практические навыки в решении прикладных задач своей будущей деятельности.

Выпускник по направлению подготовки 241000 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» с квалификацией «бакалавр» в соответствии с целями основной образовательной программы при изучении дисциплины «Дополнительные главы физической химии» должен реализовать следующие компетенции в самостоятельных работах:

а) общекультурные:

– владение культурой мышления, способностью к обобщению, анализу, восприятию информации, постановке цели и выбору путей ее достижения(ОК-1);

– использование основных положений и методов социальных, гуманитарных и естественных наук при решении социальных и профессиональных задач (ОК-10);

б) профессиональные:

– способность осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для из-

мерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции (ПК-7);

– способность участвовать в совершенствовании технологических процессов с позиций энерго- и ресурсосбережения, минимизации воздействия на окружающую среду (ПК-8);

– способность участвовать в проектировании отдельных стадий технологических процессов с использованием современных информационных технологий (ПК-23).

Дисциплина «Дополнительные главы физической химии» относится к циклу математических и естественно-научных дисциплин Б.2 (вариативная часть Б2.2) и имеет шифр Б2.2.1. Необходимыми условиями для освоения являются: знание понятий и законов физической химии, ее основных теоретических положений и области их практического использования; законов электрохимии, электрохимических методов и электролиза; свойства растворов и основные положения теории растворов электролитов; неравновесные явления в электролитах; кинетику протекания электрохимических реакций; умение формировать связи между физическими и химическими явлениями для более глубокого изучения качественной стороны химических превращений и для прогнозирования оптимальных условий проведения химико-технологических процессов; прогнозировать оптимальные условия проведения процессов, позволяющих обеспечить наиболее быстрое и полное их протекание; владение навыками осуществления технологического процесса, основанного на электролизе; проведения измерения параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции с помощью потенциометрических приборов; творческое применение полученных знаний при создании новых и совершенствовании действующих технологических процессов для решения технологических и природоохранных задач.

Содержание дисциплины является логическим продолжением содержания дисциплин подготовки бакалавров дисциплины общенаучного цикла: физическая химия, физико-химические методы анализа, общая и неорганическая химия, физика и служит основой для дальнейшего изучения цикла профессиональных дисциплин, а именно: промышленной экологии, теоретических основ энерго- и ресурсосбережения в химической технологии, общей химической технологии, методов и приборов контроля качества окружающей среды, процессов и аппаратов защиты окружающей среды.

## ТЕМА ПРАКТИЧЕСКОГО ЗАНЯТИЯ № 1

### Химическая термодинамика. Основные понятия термодинамики. Термодинамическая система

Термодинамика – наука, изучающая взаимные переходы теплоты и работы в равновесных системах и при переходе к равновесию. Химическая термодинамика является разделом химии, который изучает превращение одних видов энергии в другие, энергетические эффекты, сопровождающие различные физико-химические процессы, а также условия самопроизвольного протекания процессов и их равновесия. Таким образом, химическая термодинамика – раздел физической химии, в котором термодинамические методы применяются для анализа химических явлений: химических реакций, фазовых переходов и процессов в растворах.

Объект изучения термодинамики – термодинамические системы, т.е. макроскопические объекты, отделенные от окружающего пространства реальной или мысленной поверхностью. Системы бывают:

- открытые, в которых существует обмен энергией и веществом с окружающей средой; открытая система обменивается с другими системами и энергией, и веществом. Например, горящая спичка, работающий двигатель автомашины, растущее дерево, и т.д.;

- закрытые или замкнутые, в которых существует обмен энергией с окружением, но нет обмена веществом. Например, запаянный сосуд с реагирующим веществом способен обмениваться энергией с окружающей средой (например, способом теплопередачи, излучения, изменением объема системы), но не веществом;

- изолированные, в которых нет обмена с окружающей средой ни энергией, ни веществом. Изолированная система не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни веществом. В природе не существует изолированных систем. Любая реальная система взаимодействует с окружающей средой. И поэтому понятие изолированная система – это воображаемое теоретическое построение.

Состояние системы описывают с помощью макроскопических параметров, к которым относятся: объем, давление, температура, количество вещества, концентрация, энергия и ряд других. Параметры бывают:

- внутренние, которые определяются только координатами тел системы, например: плотность или внутренняя энергия  $U$ ;

– внешние, которые определяются координатами тел в окружающей среде, например, объем  $V$  (при фиксированном положении стенок сосуда) или напряженность электрического поля  $E$ ;

– экстенсивные, которые прямо пропорциональны массе системы или числу частиц, например объем  $V$ , энергия  $U$ , энтропия  $S$ , теплоемкость  $C$ ;

– интенсивные, которые не зависят от массы системы или числа частиц, например температура  $T$ , плотность, давление  $p$ .

Следовательно, состояние системы характеризуется параметрами состояния, к которым относят: объем, давление, температуру, количество вещества, концентрацию, энергию и ряд других. Если все параметры состояния не изменяются во времени, то говорят, что система находится в равновесном состоянии, или просто – в равновесии. В химической термодинамике свойства системы рассматриваются в ее равновесных состояниях: начальном (исходном) и конечном. Состояние системы описывается с помощью термодинамических функций, которые зависят от параметров. Различают:

– функции состояния, которые зависят только от состояния системы и не зависят от пути, по которому это состояние получено;

– функции перехода, значения которых зависят от пути, по которому происходит изменение системы.

Примеры функций состояния: энергия  $U$ , энтальпия  $H$ , энергия Гельмгольца  $F$ , энергия Гиббса  $G$ , энтропия  $S$ . Термодинамические параметры объем  $V$ , давление  $p$ , температуру  $T$  также можно считать функциями состояния, т. к. они однозначно характеризуют состояние системы. Примеры функций перехода: теплота  $Q$  и работа  $A$ .

### *Вопросы и задачи для самоподготовки к практическим занятиям*

1. Перечислите известные Вам виды энергии, входящие в понятие внутренней энергии, например, воды, количеством 1 моль.

2. Найдите ошибки в следующем рассуждении: если энергия есть функция состояния, а теплота есть энергия, то и теплота есть функция состояния.

3. Каковы свойства внутренней энергии? Можно ли измерить внутреннюю энергию, в каких единицах ее выражают? Можно ли определить изменение внутренней энергии изолированной системы?

4. Если в изолированной системе происходит горение магния в кислороде, как изменится ее энергия? (внутренняя?) Куда тратится выделившееся количество энергии в форме тепла, излучения?

5. Увеличится ли внутренняя энергия колбы с реагирующими веществами, если перенести ее с первого этажа на девятый?

6. Вы поднялись пешком с первого этажа на девятый. Какие из перечисленных величин являются функциями состояния: а – пройденное расстояние; б – количество совершенной работы; в – количество времени, затраченного на подъем; г – количество остановок; д – изменение высоты над уровнем реки Невы; е – количество теплоты, выделенное вашим организмом?

7. При каких условиях изменение внутренней энергии равно теплоте, получаемой системой из окружающей среды?

8. Энергия, теплота и работа измеряются в одних и тех же единицах – джоулях. Можно ли на основании этого считать, что данные понятия равнозначны?

9. Как изменилась внутренняя энергия реакционной замкнутой системы, если в результате процесса, прошедшего в ней при постоянном объеме, тепловой эффект реакции  $Q_v = -41$  кДж/моль?

10. Предположим, что в результате процесса при постоянном давлении изменение внутренней энергии системы оказалось равным нулю ( $\Delta U = 0$ ). Что можно сказать о таком процессе?

11. Может ли изменение внутренней энергии полностью превращаться в работу?

## ТЕМА ПРАКТИЧЕСКОГО ЗАНЯТИЯ № 2

### Энергетика химических реакций Химико-термодинамические расчеты

К важнейшим величинам, характеризующим химические системы, относятся внутренняя энергия  $U$ , энтальпия  $H$ , энтропия  $S$  и энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал)  $G$ . Все эти величины представляют собой функции состояния, т. е. зависят только от состояния системы, но не от способа, которым это состояние достигнуто. Протекание химической реакции сопровождается изменением внутренней энергии реагирующих систем. Если внутренняя энергия системы уменьшается ( $\Delta U < 0$ ), то реакция протекает с выделением энергии (экзотермические реакции). Если же внутренняя энергия системы возрастает ( $\Delta U > 0$ ), то процесс сопровождается поглощением энергии из внешней среды (эндотермические реакции). Если в результате протекания химической реакции система поглотила количество теплоты  $Q$  и совершила работу  $A$ , то изменение внутренней энергии  $\Delta U$  определяется уравнением

$$\Delta U = Q - A.$$

Согласно закону сохранения энергии,  $\Delta U$  зависит только от начального и конечного состояний системы, но не зависит от способа осуществления процесса (реакции). Напротив,  $Q$  и  $A$  при разных является только разность этих величин, но не каждая из них в отдельности. Функции  $U$ ,  $Q$  и  $A$  обычно выражают в джоулях или в килоджоулях. Если реакция протекает при постоянном объеме ( $\Delta V = 0$ , изохорный процесс), то работа расширения системы ( $A = P\Delta V$ ) равна нулю. Если при этом не совершаются и другие виды работы (например, электрическая), то  $\Delta U = Q_v$ , где  $Q_v$  – тепловой эффект реакции (т. е. количество поглощенной системой теплоты), протекающей при постоянном объеме. В случае экзотермической реакции  $Q_v < 0$ , для эндотермической реакции  $Q_v > 0$ . Химические реакции чаще осуществляются не при постоянном объеме, а при постоянном давлении  $P$  ( $\Delta P = 0$ , изобарный процесс). В подобных случаях для характеристики процесса удобнее пользоваться не внутренней энергией  $U$ , а энтальпией  $H$ , которая определяется соотношением

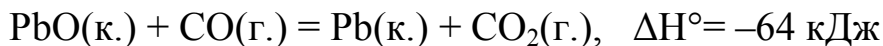
$$H = U + P\Delta V.$$



Как видно, энтальпия имеет ту же размерность, что и внутренняя энергия, и поэтому обычно выражается в джоулях или килоджоулях. При постоянстве давления

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V,$$

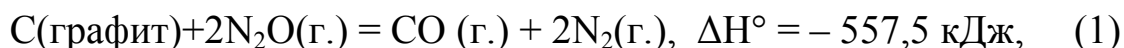
т. е. изменение энтальпии равно сумме изменения внутренней энергии ( $\Delta U$ ) и совершенной системой работы расширения ( $P\Delta V$ ). Если при этом никакие другие виды работы не совершаются, то  $\Delta H = Q_p$ , где  $Q_p$  – тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении. Для экзотермической реакции  $Q_p < 0$ , для эндотермической  $Q_p > 0$ . Изменение внутренней энергии или энтальпии принято относить к тому случаю, когда все исходные вещества и все продукты реакции находятся в стандартных состояниях. Стандартным состоянием вещества при данной температуре называется его состояние в виде чистого вещества при давлении (в случае газов – при парциальном давлении данного газа), равном нормальному атмосферному давлению (101,325 кПа, или 760 мм рт. ст.). Условия, при которых все участвующие в реакции вещества находятся в стандартных состояниях, называются стандартными условиями протекания реакции. Отнесенные к стандартным условиям изменения соответствующих величин называются стандартными изменениями и их обозначения снабжаются верхним индексом  $^\circ$ :  $\Delta U^\circ$  – стандартное изменение внутренней энергии при химической реакции,  $\Delta H^\circ$  – стандартное изменение энтальпии при химической реакции (или, короче, стандартная энтальпия реакции). Стандартная энтальпия реакции образования 1 моль данного вещества из простых веществ называется стандартной энтальпией образования этого вещества. Эту величину обычно выражают в килоджоулях на моль. Энтальпия и внутренняя энергия образования простых веществ, согласно приведенному определению, равны нулю. Если элемент образует несколько простых веществ (графит и алмаз, белый и красный фосфор и т. п.), то стандартным считается состояние элемента в виде наиболее устойчивой при данных условиях модификации (например, при обычных условиях – графит в случае углерода,  $O_2$  в случае кислорода и т. д.); энтальпия и внутренняя энергия образования этой, наиболее устойчивой модификации принимаются равными нулю. Химические уравнения, в которых указаны изменения энтальпии (тепловые эффекты реакций), называются термохимическими уравнениями. Например, уравнение



означает, что при восстановлении 1 моля PbO оксидом углерода (II) выделяется количество теплоты, равное 64 кДж. Сокращения «к.», «ж.» и «г.» указывают соответственно на кристаллическое, жидкое или газообразное состояние вещества. Следствием закона сохранения энергии является положение, экспериментально установленное в 1840 г. Г.И. Гессом (закон Гесса). Обозначив искомую величину через  $x$ , запишем термохимическое уравнение образования  $\text{N}_2\text{O}$  из простых веществ, лежащее в основе термохимических расчетов: *тепловой эффект химической реакции (т. е. изменение энтальпии или внутренней энергии системы в результате реакции) зависит только от начального и конечного состояний участвующих в реакции веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса.*

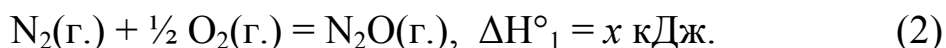
Из закона Гесса следует, в частности, что термохимические уравнения можно складывать, вычитать и умножать на численные множители.

**Пример 1.** Исходя из теплоты образования газообразного диоксида углерода ( $\Delta H^\circ = -393,5 \text{ кДж/моль}$ ) и термохимического уравнения

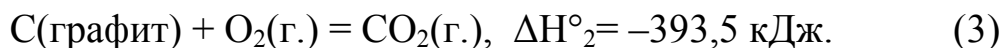


вычислить теплоту образования  $\text{N}_2\text{O(г.)}$ .

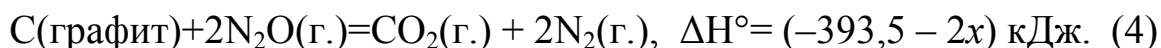
**Р е ш е н и е .** Веществ



Запишем также термохимическое уравнение реакции образования  $\text{CO}_2(\text{г.})$  из простых веществ:



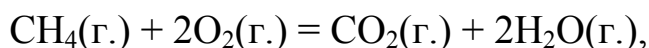
Из уравнений (2) и (3) можно получить уравнение (1). Для этого умножим уравнение (2) на два и вычтем найденное уравнение из (3). Имеем



Сравнивая уравнения (1) и (4), находим

$$-393,5 - 2x = -557,5, \text{ откуда } x = 82,0 \text{ кДж/моль.}$$

**Пример 2.** Определить стандартное изменение энтальпии  $\Delta H^\circ_{\text{реакции}}$  горения метана

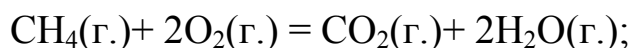


зная, что энтальпии образования  $\text{CO}_2(\text{г.})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$  и  $\text{CH}_4(\text{г.})$  равны соответственно  $-393,5$ ,  $-241,8$  и  $-74,9$  кДж/моль.

**Решение.** Запишем термохимические уравнения реакций образования  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_4$ :



Сложив уравнение (1) с удвоенным уравнением (2) и вычтя из найденной суммы уравнение (3), получим термохимическое уравнение интересующей нас реакции:



$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{\text{CO}_2(\text{г.})} + 2\Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{г.})} - \Delta H^\circ_{\text{CH}_4(\text{г.})}.$$

Используя данные задачи, для искомой величины найдем

$$\Delta H^\circ = -393,5 - 241,82 + 74,9 = -802,2 \text{ кДж}.$$

Последний пример иллюстрирует важное следствие закона Гесса, применение которого упрощает многие термохимические расчеты:

*стандартное изменение энтальпии химической реакции равно сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энтальпий образования исходных веществ.*

Другой закон термохимии открыт русским ученым Г.И. Гессом в 1836 г. и читается он так:

*тепловой эффект химической реакции не зависит от способа ее проведения, а зависит лишь от начального и конечного состояния реагирующих веществ.*

Или в другом распространенном варианте: *если химический процесс протекает в несколько стадий, то общий тепловой эффект процесса равен алгебраической сумме тепловых эффектов отдельных, промежуточных стадий.*

**Пример 3.** Рассчитать тепловой эффект реакции превращения графита в алмаз при стандартных условиях, зная теплоту сгорания алмаза и графита, которая соответственно равна 393 кДж и 395 кДж.

**Решение.** Напишем термохимические уравнение реакции горения графита и алмаза:



Вычтем из первого уравнения второе и после упрощения получим



Таким способом можно легко вычислить изменения энтальпии процессов, которые неподдаются прямому экспериментальному определению.

**Пример 4.** Вычислить теплоту превращения жидкой воды в пар.

**Решение.** Напишем термохимические уравнения реакций образования воды из простых веществ для жидкого и парообразного состояния воды:



используя справочные данные энтальпий образования воды.

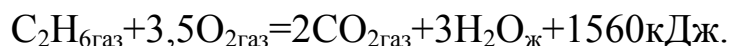
Вычтем из первого уравнения второе и получим



Таким образом, теплота испарения 1 моль воды составляет 44,0 кДж.

**Пример 5.** Теплота сгорания этана 1560 кДж/моль. Вычислить теплоту образования этана, если известно, что теплота образования воды и углекислого газа соответственно равна 285,8 кДж/моль и 393,5 кДж/моль.

**Решение.** Запишем термохимическое уравнение реакции горения этана



Согласно закону Гесса, тепловой эффект реакции равен

$$Q_{\text{реакции}} = \Sigma Q_{\text{продукт.}} - \Sigma Q_{\text{исход. в-ва.}}$$

В соответствии с термохимическим уравнением реакции горения

$$1560 = (2Q^\circ\text{CO}_{2\text{газ}} + 3Q^\circ\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) - (Q^\circ\text{C}_2\text{H}_{6\text{газ}} + 3,5Q^\circ\text{O}_{2\text{газ}}).$$

Подставляя значения теплоты образования, получим

$$1560 = (2393,5 + 3285,8) - (Q^\circ\text{C}_2\text{H}_{6\text{газ}} + 3,50)$$

или

$$1560 = 1644,4 - Q^\circ\text{C}_2\text{H}_{6\text{газ}} \text{ и } Q^\circ\text{C}_2\text{H}_{6\text{газ}} = 84,4 \text{ кДж/моль}.$$

### *Вопросы и задачи для самоподготовки к практическим занятиям*

1. В чем различие энергетических изменений с точки зрения системы и внешней среды процессов обмена энергией? Что называют тепловым эффектом реакции? Чему равен тепловой эффект реакции при постоянном объеме? При постоянном давлении?

2. В каком процессе (какова его особенность) окажется, что  $Q_v = Q_p$ ?

3. Рассматривая выражение изменения внутренней энергии системы при постоянном давлении  $\Delta U = Q_p + A$ , можно ли сказать, что это первый закон термодинамики?

4. Опишите физический смысл следующего выражения:  $Q_p = \Delta U + A$ .

5. Изменение внутренней энергии  $\Delta U$ , как известно, является функцией состояния, т.е. не зависит изменение энергии  $\Delta U$  от пути перехода, а работа и теплота зависят. Как это понимать, если  $\Delta U = Q_p + A$ ?

6. В результате химического процесса, оказалось, что  $\Delta H > 0$ . Энергосодержание системы увеличилось? Уменьшилось? Каков знак теплового эффекта реакции?

7. Процесс диссоциации молекул водорода  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$  протекает с изменением энтальпии  $\Delta H = 436$  кДж/моль. Энергосодержание системы при этом процессе уменьшилось? Увеличилось?

8. Процесс горения водорода в кислороде сопровождается изменением энтальпии  $\Delta H = -241$  кДж/моль. Что произошло с энергосодержанием системы?

9. При растворении 1 моль атомов цинка в разбавленной серной кислоте при  $25^\circ\text{C}$  выделяется 143,1 кДж теплоты. Одновременно выделяется 1 моль водорода, причем против внешнего давления совершается работа. Определите изменение внутренней энергии системы.

10. Отличается ли, а если да, то насколько, тепловой эффект реакции при постоянном давлении, от такового этой же реакции в приведенном предыдущем примере при постоянном объеме?

11. Какова связь между энтальпией и внутренней энергии системы?

12. Какие условия являются стандартными?

13. Что называют стандартной теплотой (энтальпией) образования вещества?

14. Найдите значение энтальпии образования следующих веществ:  $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{кр.}}$ ,  $\text{CH}_4(\text{г.})$ ,  $\text{O}_2(\text{г.})$ ,  $\text{CO}_2(\text{г.})$ ,  $\text{Fe}_{\text{кр.}}$ . Чему равна теплота образования соответствующих веществ?

15. Запас внутренней энергии больше у 1 моль воды в жидком или кристаллическом виде?

16. Приведите формулировку первого начала термодинамики и напишите его математическое выражение. Укажите, какие величины, входящие в это уравнение, зависят от пути процесса.

17. Что изучает термохимия? Каково соотношение термодинамического и термохимического тепловых эффектов?

18. Каков физический смысл внутренней энергии и энтальпии системы? Можно ли определить абсолютное значение этих функций?

19. Каков физический смысл величин  $\Delta U$  и  $\Delta H$ ?

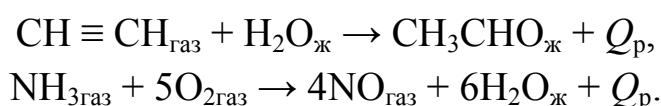
20. Назовите факторы, влияющие на величину теплового эффекта.

21. Приведите формулировку закона Гесса, проиллюстрируйте закон конкретным примером.

22. Что понимают под стандартными теплотами образования и сгорания?

23. Каково соотношение теплоты сгорания углерода и теплоты образования углекислого газа?

24. Приведите формулировку следствий закона Гесса по определению тепловых эффектов реакций через теплоты образования и сгорания. Пользуясь справочником, рассчитайте тепловые эффекты изобарных процессов при стандартных условиях для реакций:



25. Какие из следующих реакций являются эндотермическими:

1.  $0,5\text{N}_2(\text{г.}) + \text{O}_2(\text{г.}) + 33,5 \text{ кДж} = \text{NO}_2(\text{г.});$
2.  $0,5\text{N}_2(\text{г.}) + 1,5\text{H}_2(\text{г.}) = \text{NH}_3(\text{г.}) + 46 \text{ кДж};$
3.  $0,5\text{N}_2(\text{г.}) + 0,5\text{O}_2(\text{г.}) = \text{NO}(\text{г.}); \quad \Delta H^\circ = 90 \text{ кДж};$
4.  $0,5\text{O}_2(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.}) = \text{H}_2\text{O}(\text{пар}); \quad \Delta H^\circ = -242 \text{ кДж}?$

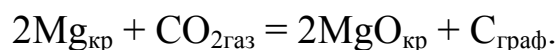
26. Определите теплоту сгорания жидкого бензола при стандартных условиях.

27. Реакция горения этилового спирта выражается термохимическим уравнением

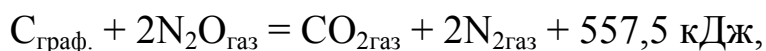


Вычислите тепловой эффект реакции. Какое количество тепла выделится при сгорании 92 г этилового спирта?

28. Пользуясь справочными данными, вычислите тепловой эффект реакции:



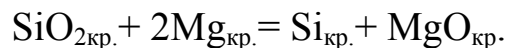
29. Исходя из энтальпии образования газообразного  $\text{CO}_2$  и термохимического уравнения



вычислите теплоту образования  $\text{N}_2\text{O}_{\text{газ}}$ , если

$$\Delta H^\circ_{\text{CO}_{2\text{газ}}} = -393,5 \text{ кДж/моль}.$$

30. Вычислите изменение энтальпии реакции



31. Исходя из уравнения реакции



вычислите энтальпию образования диоксида марганца.



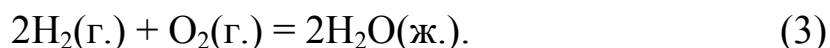
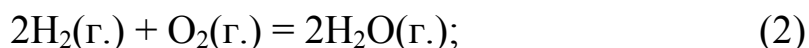
## ТЕМА ПРАКТИЧЕСКОГО ЗАНЯТИЯ № 3

### Направленность химических процессов. Энтропия Энергия Гиббса

Направление, в котором самопроизвольно протекает химическая реакция, определяется совместным действием двух факторов: 1) тенденцией к переходу системы в состояние с наименьшей внутренней энергией (в случае изобарных процессов – с наименьшей энтальпией) и 2) тенденцией к достижению наиболее вероятного состояния, т. е. состояния, которое может быть реализовано наибольшим числом равновероятных способов (микросостояний). Мерой первой из этих тенденций для изобарных процессов служит изменение энтальпии в химической реакции: отрицательный знак  $\Delta H$  указывает на уменьшение, а положительный – на возрастание энтальпии системы.

Мерой вероятности состояния системы в термодинамике принято считать энтропию  $S$  – величину, пропорциональную логарифму числа равновероятных микросостояний, которыми может быть реализовано данное макросостояние. Энтропия имеет размерность энергии, деленной на температуру; обычно ее относят к 1 моль вещества (молярная энтропия) и выражают в Дж/(моль·К). Из изложенного ясно, что энтропия возрастает при переходе вещества из кристаллического состояния в жидкое и из жидкого в газообразное, при растворении кристаллов, при расширении газов, при химических взаимодействиях, приводящих к увеличению числа частиц, и прежде всего частиц в газообразном состоянии. Напротив, все процессы, в результате которых упорядоченность системы возрастает (конденсация, полимеризация, сжатие, уменьшение числа частиц), сопровождаются уменьшением энтропии.

**Пример 6.** Не производя вычислений, определить знак изменения энтропии в следующих реакциях:



**Р е ш е н и е .** В реакции (1) 1 моль вещества в кристаллическом состоянии образует 3 моль газов, следовательно,  $\Delta S_1 > 0$ . В реакциях (2) и (3) уменьшается как общее число молей, так и число молей га-

зообразных веществ, так что  $\Delta S_2 < 0$  и  $\Delta S_3 < 0$ . При этом  $\Delta S_3$  имеет более отрицательное значение, чем  $\Delta S_2$ , так как

$$\Delta S_{\text{H}_2\text{O (ж.)}} < \Delta S_{\text{H}_2\text{O (г.)}}$$

Для энтропии справедливо утверждение, аналогичное рассмотренному выше для  $\Delta H$ : *изменение энтропии системы в результате химической реакции ( $\Delta S$ ) равно сумме энтропии продуктов реакции за вычетом суммы энтропии исходных веществ.*

Как и при вычислении энтальпии, суммирование производят с учетом числа молей участвующих в реакции веществ. Следует иметь в виду, что в отличие от энтальпии образования энтропия простого вещества, даже находящегося в кристаллическом состоянии, не равна нулю, так как при температуре, отличной от абсолютного нуля, макросостояние кристалла может быть реализовано не единственным микросостоянием, а большим числом равновероятных микросостояний. Функцией состояния, одновременно отражающей влияние обеих упомянутых выше тенденций на направление протекания химических процессов, служит энергия Гиббса, связанная с энтальпией и энтропией соотношением

$$G = H - TS,$$

где  $T$  – абсолютная температура.

Как видно, энергия Гиббса имеет ту же размерность, что и энтальпия, поэтому обычно выражается в джоулях или килоджоулях. Для изобарно-изотермических процессов (т. е. процессов, протекающих при постоянных температуре и давлении) *изменение энергии Гиббса*

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

Как и в случае  $\Delta H$  и  $\Delta S$ , *изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  в результате химической реакции равно сумме энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы энергий Гиббса образования исходных веществ*; суммирование производят с учетом числа молей участвующих в реакции веществ. Энергию Гиббса образования относят к 1 моль вещества и обычно выражают в кДж/моль; при этом  $\Delta G^\circ$  образования наиболее устойчивой модификации простого вещества принимают равной нулю. При постоянстве температуры и давления химические реакции могут самопроизвольно протекать только в таком направлении, при котором энергия Гиббса системы уменьшается ( $\Delta G < 0$ ).

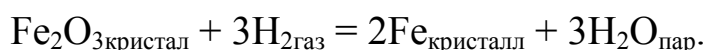
Так, если для какой-либо реакции  $\Delta H < 0$  (экзотермическая реакция), а  $\Delta S > 0$ , то из последнего уравнения следует, что при всех температурах  $\Delta G < 0$ ; это значит, что реакция может самопроизвольно протекать при любых температурах. Если  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S < 0$ , то реакция возможна при условии, что член  $\Delta H$  в уравнении для энергии Гиббса больше по абсолютному значению, чем член  $T\Delta S$ ; поскольку абсолютное значение члена  $T\Delta S$  с ростом множителя  $T$  увеличивается, то указанное условие будет осуществляться при достаточно низких температурах. Иначе говоря, при низких температурах наиболее вероятно самопроизвольное протекание экзотермических реакций, даже если при этом энтропия системы уменьшается.

При высоких температурах наиболее вероятно протекание реакций, сопровождающихся возрастанием энтропии, в том числе и эндотермических реакций.

### Примеры расчета энергии Гиббса

На примере двух конкретных процессов рассмотрим, как рассчитывается свободная энергия (энергия Гиббса) и на основании полученных результатов сделаем выводы о возможности и условиях протекания процессов.

**Пример 7.** Возможен ли при обычных (стандартных) условиях процесс восстановления оксида железа (III) водородом? Процесс протекает в соответствии с уравнением



**Решение.** Для ответа на вопрос задачи необходимо знать изменение изобарно-изотермического потенциала при стандартных условиях для вышеприведенной реакции, т. е.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0.$$

Для этого, как видно, нужно знать стандартное изменение энтальпии и энтропии в процессе. Из термодинамического справочника выписываем энтальпии образования и энтропии всех веществ, входящих в уравнение реакции и сводим данные в таблицу.

**Термодинамические характеристики исходных веществ  
и продуктов реакции**

Вещество	$\Delta H^0$ , кДж/моль	$\Delta S^0$ , кДж/моль
$\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{кр.}}$	821,3	89,96
$\text{H}_{2\text{газ}}$	0	130,65
$\text{Fe}_{\text{кр.}}$	0	27,15
$\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$	-241,84	188,74

Рассчитаем изменение энтальпии и энтропии реакции при стандартных условиях в соответствии с законом Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{\text{реакции}} &= \sum \Delta H^0_{\text{продуктов}} - \sum \Delta H^0_{\text{исходных веществ}} = \\ &= (2\Delta H^0_{\text{Fe}_{\text{кр.}}} + 3\Delta H^0_{\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}}) - (\Delta H^0_{\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{кр.}}} + 3\Delta H^0_{\text{H}_{2\text{газ}}}) = \\ &= [20 + 3(-241,84)] - [(-821,3) + 30] = 95,78 \text{ кДж/ моль}. \end{aligned}$$

Таким образом, изменение энтальпии в реакции при стандартных условиях составляет величину  $\Delta H^0_{\text{реакции}} = 95,74$  кДж/моль. Изменение энтропии в реакции при стандартных условиях оказалось равным  $\Delta S^0_{\text{реакции}} = 138,61$  Дж/(моль·К).

При температуре 298К изменение энергии Гиббса составит

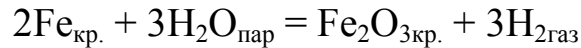
$$\begin{aligned} \Delta G^0_{\text{реакции}} &= \Delta H^0_{\text{реакции}} - T \Delta S^0_{\text{реакции}} = \\ &= 95,78 - 2980,1386 = + 54,48 \text{ кДж/ моль}. \end{aligned}$$

Изменение энтропии  $\Delta S^0$  реакции также рассчитаем в соответствии с законом Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta S^0_{\text{реакции}} &= \sum S^0_{\text{продуктов}} - \sum S^0_{\text{исходных веществ}} = \\ &= (2S^0_{\text{Fe}_{\text{кр.}}} + 3S^0_{\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}}) - (S^0_{\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{кр.}}} + 3S^0_{\text{H}_{2\text{газ}}}) = \\ &= (227,15 + 3188,74) - (89,96 + 3130,65) = 138,61 \text{ Дж/(моль·К)}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^0_{\text{реакции}} &= \Delta H^0_{\text{реакции}} - T \Delta S^0_{\text{реакции}} = \\ &= 95,78 - 2980,1386 = + 54,48 \text{ кДж/ моль}. \end{aligned}$$

Большая положительная величина  $\Delta G^0_{\text{реакции}} = +54,48$  кДж/моль указывает на невозможность восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{кр}}$  водородом до металлического железа при стандартных условиях. Наоборот, противоположный процесс



характеризуется отрицательной величиной изменения энергии Гиббса:

$$\Delta G^0_{\text{обратной реакции}} = -54,48 \text{ кДж/моль.}$$

Из чего следует, что такая реакция возможна. Действительно, этот процесс самопроизвольно протекает, и результатом его является окисление (коррозия) железа, что мы и наблюдаем повседневно.

А при каких условиях (при какой температуре) будет наблюдаться равновесие в данной системе? В равновесном состоянии изменение энергии Гиббса системы равно нулю, т. е.

$$\Delta G^0_{\text{равновес}} = \Delta H^0_{\text{равновес}} - T_{\text{равновес}} \Delta S^0_{\text{равновес}} = 0,$$

Откуда

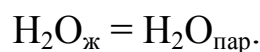
$$T_{\text{равновес}} = \Delta H^0_{\text{равновес}} / \Delta S^0_{\text{равновес}} = 95780 / 138,61 = 691,0 \text{ К.}$$

При этой температуре обе реакции: восстановление и окисление железа равновероятны, их скорости одинаковы. При температуре ниже 691,0 К железо самопроизвольно окисляется водяными парами до оксида железа с выделением водорода, а при температуре выше 691 К, наоборот, водород восстанавливает оксид железа до металлического.

Таким образом, используя основные понятия и термодинамические закономерности, мы оценили принципиальную возможность протекания как прямой, так и обратной реакции, а также и температуру равновесного состояния реакционной системы.

**Пример 8.** Возможен ли процесс испарения воды при стандартных условиях? Каково влияние температуры на этот процесс?

**Р е ш е н и е.** Для решения вопроса о возможности данного процесса нужно знать изменение энергии Гиббса при его протекании. Поэтому вначале составим термохимическое уравнение требуемого перехода:



Для расчета изменения энергии Гиббса этого перехода, равного

$$\Delta G^0_{\text{испар}} = \Delta H^0_{\text{испар}} - T\Delta S^0_{\text{испар}}$$

нужно рассчитать изменение энтальпии  $\Delta H^0_{\text{испар}}$  и энтропии  $\Delta S^0_{\text{испар}}$  этого процесса.

Рассчитаем изменение энтальпии этого перехода при стандартных условиях:

$$\Delta H^0_{\text{испар}} = \Delta H^0_{\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}} - \Delta H^0_{\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}}$$

и изменение энтропии в этом процессе при этих же условиях:

$$\Delta S^0_{\text{испар}} = S^0_{\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}} - S^0_{\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}}$$

Подставляя табличные данные, получаем

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{\text{испар}} &= -241,84 - (-285,84) = 44 \text{ кДж/моль}, \\ \Delta S^0_{\text{испар}} &= 188,74 - 69,96 = 118,78 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}. \end{aligned}$$

Зная эти величины, рассчитываем изменение энергии Гиббса при этом переходе для стандартных условий:

$$\Delta G^0_{\text{испар}} = \Delta H^0_{\text{испар}} - T\Delta S^0_{\text{испар}} = 44000 - 298 \cdot 118,78 = +8603,6 \text{ Дж}.$$

Полученная величина энергии Гиббса  $\Delta G^0_{\text{испар}} = +8,6 \text{ кДж}$  явно величина положительная ( $\Delta G^0_{\text{испар}} > 0$ ), и, следовательно, процесс испарения воды при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  невозможен. Но наш повседневный опыт говорит об обратном: вода испаряется при комнатных условиях. Как это объяснить?

Расчет нами проведен для стандартных условий, когда водяные пары имеют парциальное давление  $101325 \text{ Па}$  при температуре  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . В реальных же условиях парциальное давление водяных паров много меньше (всего  $3647 \text{ Па}$ ) при этой температуре, что отвечает равновесному состоянию системы: «вода жидкая – пар». Если бы в реальных условиях парциальное давление водяных паров оказалось бы равным  $101325 \text{ Па}$ , то, естественно, никакого самопроизвольного испарения жидкой воды в этих условиях не происходило бы (потому  $\Delta G_{\text{испар}} > 0$ ), а вот обратный процесс – конденсации водяного пара наблюдался бы.

Рассчитаем, при какой температуре наступит равновесие между скоростью испарения и конденсации водяных паров, если их пар-

циальное давление будет 101325 Па. В состоянии равновесия изменение энергии Гиббса равно нулю  $\Delta G_{\text{испар.}} = 0$  и

$$\Delta G_{\text{испар.}} = 0 = \Delta H_{\text{испар.}} - T\Delta S_{\text{испар.}}$$

Стало быть температура равновесного состояния  $T_{\text{равн.}}$  определяется выражением

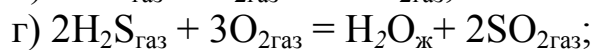
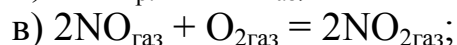
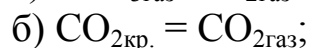
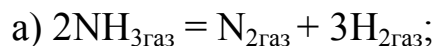
$$T_{\text{равн.}} = \Delta H_{\text{испар.}} / \Delta S_{\text{испар.}} = 44000 / 118,78 \approx 370,43 \text{ К,}$$

или  $t = 97,4 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Значение  $97,4 \text{ }^\circ\text{C}$  близко температуре кипения воды, равной  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Различие в  $2,6 \text{ }^\circ\text{C}$  обусловлено тем, что мы воспользовались стандартными значениями энтальпии и энтропии для  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  и не учитывали их зависимость от температуры. Превышение температуры системы над ее равновесным значением приведет к преобладанию скорости испарения воды по сравнению со скоростью конденсации, и тогда изменение энергии Гиббса окажется отрицательной величиной. При понижении температуры системы относительно ее равновесного значения возобладает скорость конденсации водяных паров, поэтому  $\Delta G_{\text{испар.}}$  будет положительной величиной.

### *Вопросы и задачи для самоподготовки к практическим занятиям*

1. Не производя вычислений, качественно оцените знак изменения энтропии  $\Delta S$  в следующих процессах:



2. Укажите знаки изменения энтальпии и энтропии ( $\Delta H$  и  $\Delta S$ ) для процессов: испарения воды с поверхности водоема, для процесса адсорбции водяных паров на холодном предмете, внесенном в теплое помещение с улицы.

3. Почему процесс растворения происходит самопроизвольно?

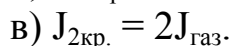
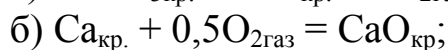
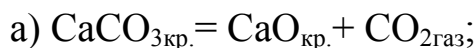
4. Почему при низких температурах критерием, определяющим направление реакции, может служить знак  $\Delta H$ , а при достаточно высоких температурах таким критерием является знак  $\Delta S$ ?

5. Почему энтропия кристалла меньше, чем энтропия того же вещества в газообразном состоянии?

6. Почему растворение твердого или жидкого вещества в воде приводит к возрастанию энтропии, тогда как растворение газа вызывает уменьшение энтропии?

7. В каком случае энтропия системы больше: смесь диоксида углерода, воды, соединений азота и минеральных веществ и дерево, выросшее из них?

8. Вычислите изменение энтропии для каждой из следующих реакций, протекающих при стандартных условиях:



9. Что можно сказать о прочности связей в простых веществах между атомами, если энтропия возрастает в ряду:

вещество:  $\text{C}_{\text{алмаз}}$ ,  $\text{Be}_{\text{кр.}}$ ,  $\text{SiO}_{2\text{кр.}}$ ,  $\text{Pb}_{\text{кр.}}$ ,  $\text{Hg}_{\text{жид.}}$ ,  $\text{Hg}_{\text{газ.}}$ .

Вещество	$\text{C}_{\text{алмаз}}$	$\text{Be}_{\text{кр.}}$	$\text{SiO}_{2\text{кр.}}$	$\text{Pb}_{\text{кр.}}$	$\text{Hg}_{\text{жид.}}$	$\text{Hg}_{\text{газ.}}$
$S^0$ , кДж/(моль·К)	2,44	9,54	41,8	64,9	77,4	74,9

10. Расположите представленные вещества в порядке возрастания молярной энтропии:



11. Каким образом, согласно представлениям классической термодинамики, энтропия связана с температурой?

12. Как изменяется энтропия водного раствора ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$  в результате процесса гидратации?

13. Как Вы можете объяснить то, что чем сложнее состав молекул, тем больше их энтропия?



14. Энтальпийным или энтропийным фактором определяется направление химических реакций при очень низких температурах?

15. При каких по знаку изменениях энтальпий  $\Delta H$  и энтропии  $\Delta S$  в системе возможны только экзотермические процессы?

16. Что больше: энтальпия моля водяных паров или энтальпия моля жидкой воды? Как это понять, если самопроизвольно происходит испарение воды?

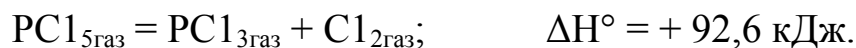
17. Почему неверно утверждение, что во всех самопроизвольных процессах системы стремятся к состоянию с минимальной энергией?

18. Почему неверно утверждение, что во всех самопроизвольных процессах происходит повышение энтропии? Когда оно справедливо?

19. В каком из следующих случаев реакция возможна при любых температурах:

а)  $\Delta H < 0, \Delta S > 0$ ; б)  $\Delta H > 0; \Delta S < 0$ ; в)  $\Delta H < 0, \Delta S < 0$ ?

20. Вычислите, при какой температуре начнется диссоциация пентахлорида фосфора, протекающая по уравнению



21. При какой температуре наступит равновесие в реагирующей системе:



## ТЕМА ПРАКТИЧЕСКОГО ЗАНЯТИЯ № 4

### Применение основ химической термодинамики в исследовании процессов электрохимического разделения загрязненных природных сред

Процессы разделения являются процессами химической технологии. Также как и в процессах химической технологии среди них можно выделить пять основных групп. *Первая группа* – гидромеханические процессы, скорость которых определяется законами гидродинамики. К ним относятся осаждение взвешенных в жидкой или газообразной среде частиц под действием силы тяжести, центробежной силы или сил электрического поля, фильтрование жидкостей или газов под действием разности давлений. *Вторая группа* – тепловые процессы, скорость которых определяется законами теплопередачи. В эту группу входят процессы выпаривания, конденсации и др. *Третья группа* – массообменные (диффузионные) процессы. Скорость этих процессов определяется скоростью перехода веществ из одной фазы в другую, т.е. законами массопередачи. К диффузионным процессам относятся абсорбция, адсорбция, ректификация, экстракция, сушка и др. *Четвертая группа* – химические процессы, связанные с превращением веществ и изменением их химических свойств. Скорость этих процессов определяется закономерностями химической кинетики. *Пятая группа* – механические процессы – включает классификацию сыпучих материалов.

Рассмотрим описанные выше процессы разделения.

1. Осаждение. К важнейшим техническим способам осаждения относятся: осаждение под действием силы тяжести (отстаивание), осаждение под действием центробежной силы и осаждение под действием сил электрического поля.

2. Фильтрование – разделение суспензий или пылей с помощью пористой перегородки – фильтра, способной задержать взвешенные частицы, находящиеся в жидкости или газе. Различают фильтрование под действием перепада давления и центробежное фильтрование (центрифугирование).

3. Конденсация – охижение паров различных веществ путем отвода от них тепла. Различают поверхностную конденсацию и конденсацию смешением.

4. Выпаривание – процесс концентрирования растворов твердых нелетучих веществ путем удаления жидкого летучего растворителя в виде паров.

5. Абсорбция – поглощение газов или паров из газовых или паровых смесей жидкими поглотителями, называемыми абсорбентами. Десорбция – выделение абсорбированных компонентов из жидкости. Различают физическую абсорбцию и хемосорбцию.

6. Ректификация – разделение жидких однородных смесей на составляющие вещества или группы веществ в результате противоточного взаимодействия паровой смеси и жидкой смеси.

7. Экстракция – извлечение одного или нескольких растворенных веществ из одной жидкости другой жидкостью, практически не смешивающейся (или частично смешивающейся) с первой. Один из основных (наряду с ректификацией) способов разделения жидких однородных смесей.

8. Сублимация – перенос вещества из твердой фазы в паровую, минуя жидкую. Для сублимации характерна обратимость процесса. Благодаря этому возможно выделение сублимацией из смеси твердых веществ одного или нескольких компонентов, а затем в других условиях десублимация их, т.е. выделение нужного компонента из паровой фазы в чистом виде.

9. Адсорбция – поглощение газов или паров из газовых смесей или растворенных веществ из растворов твердыми поглотителями, называемыми адсорбентами. Особенностью процессов адсорбции являются избирательность и обратимость.

10. Сушка – процесс удаления влаги из твердых влажных материалов путем ее испарения и отвода образующихся паров.

11. Процессы мембранного разделения смесей, или мембранные процессы, – процессы разделения смесей посредством полупроницаемых мембран (обратный осмос, ультрафильтрация, испарение через мембрану, диализ, электродиализ, диффузионное разделение газов).

12. Классификация – процесс разделения однородного сыпучего материала по размерам кусков (частиц).

По виду затрачиваемой энергии процессы разделения подразделяются на:

1) механические процессы разделения – затрачивается только механическая работа (мембранное разделение, фильтрование, осаждение);

2) термические процессы разделение (ректификация, выпаривание, сублимация, конденсация);

3) электрические процессы разделения (некоторые процессы мембранного разделения, осаждение под действием электрического поля).

В установках центрифугирования, мембранного разделения, в циклах адсорбции–десорбции, работающих за счет изменения давления, затрачивается только работа (механическое разделение), в процессах абсорбционно-десорбционных, ректификации и др. – только тепло (термическое разделение).

Термодинамическое описание систем разделения. Термодинамика при конечном времени используется для анализа, оценки предельных возможностей и выявления направлений совершенствования различных технологических и природных процессов.

К типовым задачам термодинамического описания систем разделения относится составление балансовых уравнений для вещества, энергии и энтропии внешних по отношению к процессу потоков.

Уравнения термодинамических балансов – материального, энергетического и энтропийного – связывают между собой параметры входных и выходных потоков в стационарном режиме. Балансовые уравнения позволяют выявить зависимость между параметрами внешних потоков (расходами, концентрациями, температурами, давлениями и т. д.) и количеством производимой в процессе энтропии. В обратимых процессах производство энтропии равно нулю, в необратимых – больше нуля. Отсюда следуют ограничения, накладываемые на входные потоки – выделяется множество достижимости в пространстве параметров входных и выходных потоков. Если же на си-

стему наложить дополнительное условие заданной средней интенсивности или конечной продолжительности, то можно найти минимально возможное при данных ограничениях производство энтропии (рассеяние энергии). В реальных системах производство энтропии меньше минимально возможного, что сужает область достижимости.

Основываясь на балансовых уравнениях, можно исследовать характер зависимостей между традиционными показателями эффективности технологического процесса (производительность, КПД, и т. д.) и термодинамическими – количеством рассеянной энергии и производимой энтропией. Как правило, эти зависимости монотонно ухудшаются с ростом рассеяния и достигают своих предельных значений в обратимом процессе.

Производство энтропии является мерой степени потери полезной энергии при её преобразовании. Поэтому уменьшение производства энтропии приводит к улучшению процесса и повышению показателей его эффективности – повышению КПД, уменьшению энергетических затрат, повышению производительности и т. д., при сохранении остальных показателей неизменными. Кроме того, при помощи балансовых уравнений может быть исследована чувствительность показателей эффективности процесса к производству энтропии или связь между различными характеристиками процесса.

*Материальный баланс.* Обозначим число молей  $i$ -го компонента в системе через  $N_i$ . Изменение числа молей  $i$ -го компонента в системе за единицу времени определяется потоками вещества и протекающими в системе химическими реакциями:

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_j g_j x_{ij} + \sum_j g_{dj} + \sum_v \alpha_{kv} W_v,$$

где  $x_{ij}$  – мольная доля  $i$ -го компонента в  $j$ -м потоке;  $\alpha_{kv}$  – стехиометрический коэффициент, с которым  $k$ -й компонент входит в уравнение  $v$ -й реакции ( $\alpha_{kv} > 0$ ) для расходуемых веществ),  $W_v$  – скорость  $v$ -й реакции.

*Энергетический баланс.* Изменение энергии системы  $E$  за единицу времени определяется потоками энергии вносимой и уносимой

вместе с конвекционными потоками вещества, изменением энергии за счёт диффузионного обмена веществом, потоками тепла (за счёт теплопроводности, переноса излучением, химической реакции):

$$\frac{dE}{dt} = \sum_j g_j h_j + \sum_j q_{dj} + \sum_j q_j - p,$$

где  $h_i$  – удельная энтальпия  $j$ -го материального потока;  $h_{dj}$  – поток энергии, приносимый вместе с молекулами вещества, поступающего диффузно.

*Энтропийный баланс.* Изменение энтропии системы  $S$  происходит вследствие притока энтропии вместе с веществами, поступающими конвективно и диффузионно, притока и отвода тепла и производства энтропии  $\sigma$  вследствие неравновесности процессов, происходящих внутри самой системы:

$$\frac{dS}{dt} = \sum_j g_j s_j + \sum_j g_{dj} s_{dj} + \sum_j \frac{q_j}{T_j} + \sigma,$$

где  $\frac{q_j}{T_j}$  – изменение энтропии под влиянием  $j$ -го потока тепла с температурой  $T_j$ .

Производство энтропии (диссипация энергии) заведомо неотрицательно. Отметим, что если рассматривается стационарный режим процесса, когда

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dN_i}{dt} = \frac{dS}{dt} = 0,$$

то эти уравнения из дифференциальных превращаются в алгебраические.

При рассмотрении циклического процесса балансы можно записать не для каждого момента времени, а за цикл работы установки. Так как в начале и конце цикла состояние системы одинаково, то общее изменение энергии, количества вещества и энтропии за цикл равно нулю. Балансы в этом случае также сводятся к системе соотношений, связывающих средние за цикл значения слагаемых, стоящих в правых частях уравнений.

Для закрытых систем, состоящих из нескольких равновесных подсистем, термодинамические балансы имеют форму

$$\dot{S}_0 = \sum_i \dot{S}_i; \quad \dot{E}_0 = \sum_i \dot{E}_i; \quad \dot{N}_0 = \sum_i \dot{N}_i,$$

где  $i$  – номер подсистемы, а индекс «0» относится к системе в целом. В свою очередь,  $\dot{S}_i$ ,  $\dot{E}_i$ ,  $\dot{N}_i$  определяются соотношениями термодинамических балансов.

Производство энтропии в различных типовых процессах. Поскольку в балансовые уравнения входит производство энтропии, то, исходя из них, можно получить выражения, позволяющие рассчитать производство энтропии. Рассмотрим несколько конкретных примеров выражений для производства энтропии в стационарном режиме.

Статический режим обмена между двумя термодинамическими подсистемами возможен, если в процессе обмена интенсивные переменные подсистем неизменны.

Подсистемы, интенсивные переменные которых не изменяются при обмене веществом и энергией, называются термодинамическими резервуарами (источниками бесконечной ёмкости). Каждая из подсистем является равновесной. Именно такие системы будут рассмотрены ниже. Везде предполагается, что смеси веществ представляют собой идеальные растворы. Давление (если специально не оговорено иное) в ходе взаимодействия не изменяется и во всех взаимодействующих подсистемах одинаково.

Определение предельно возможных значений показателей эффективности и оценка степени термодинамического совершенства организации процесса. Подставив в уравнения балансов минимально

возможное количество произведённой энтропии  $\Delta S_{ir}^*$ , можно найти предельные значения традиционных показателей эффективности. Отношение минимально возможного (при заданной интенсивности процесса) количества производимой энтропии  $\Delta S_{ir}^*$  к фактическому (производимому в реальном процессе)  $\Delta S_{ir}$  определяет коэффициент термодинамического совершенства организации процесса

$$\eta_s = \frac{\Delta S_{ir}^*}{\Delta S_{ir}}.$$

Отношение предельно-возможного значения обычного показателя эффективности процесса (энергетических и сырьевых затрат, производительности и т.д.)  $k^*$  к фактическому  $k$

$$\eta = \frac{k^*}{k},$$

также может использоваться для оценки степени совершенства организации процесса. Это позволяет оценить возможность и целесообразность его дальнейшего улучшения. Также можно сравнить изменение температуры, концентрации, давления в режиме, при котором минимизируется производимая энтропия, с их фактическим изменением в реальном процессе. В ряде случаев это позволяет выявить новые способы совершенствования организации процесса (путём изменения конструкции аппаратов, добавления новых точек подвода или отвода веществ, и т. п.).

Термическое разделение. Для системы термического разделения ( $p = 0$ ) поток затрачиваемого на разделения тепла

$$q_+ = \frac{T_+}{T_+ - T_-} \sum_{i=1}^2 g_i (\Delta s_{0i} T - \Delta h_{0i}) + \frac{\sigma T_- T_+}{T_+ - T_-}.$$

Первое из слагаемых зависит только от параметров внешних потоков и представляет собой обратимые затраты тепла, а второе отражает кинетику процесса и связанную с ней диссипацию энергии.

Механическое разделение. Рассмотрим систему разделения, использующую работу с интенсивностью  $p$  без подвода и отвода тепла



$(q^+ = q^- = 0)$ , при этом входные и выходные потоки имеют одинаковые температуры и давления.

Подводимая для разделения мощность

$$p = g_0 RT \left[ \sum_{i=1}^2 \varepsilon_i \sum_{j=1}^m \ln x_{ij} - \sum_{j=1}^m x_{0j} \ln x_{0j} \right] + T\sigma = a^0 + T\sigma.$$

Первое слагаемое в этом выражении представляет минимальную мощность разделения, которая соответствует обратимому процессу ( $\sigma = 0$ ). Эта работа равна разности обратимой работы полного разделения исходного потока

$$a_0^0 = -g_0 RT \sum_j x_{0j} \ln x_{0j}$$

и суммарной обратимой работы полного разделения выходных потоков  $a_1^0$  и  $a_2^0$ .

Обратимые оценки сильно занижены, реальная работа разделения может оказаться существенно большей. Поэтому важно приблизить оценки к реальности за счет учета конечной продолжительности процесса или заданной интенсивности потоков. При этом оценки должны включать коэффициенты массопереноса и зависеть от продолжительности процесса  $\tau$ . Для получения подобных оценок нужно выбрать такое изменение потоков массопереноса во времени или по длине аппарата, при котором работа разделения минимальна. Однако в большинстве аппаратов возможности изменения профиля концентраций ограничены. Изменять можно лишь краевые условия и расходы потоков. Схема Вант–Гоффа обладает большими возможностями управления. Поэтому естественно использовать ее для получения оценки минимальной работы разделения при конечном времени.

Во всех рассмотренных примерах из уравнений термодинамических балансов, вытекало, что показатель эффективности использования энергии в термодинамических системах (технический КПД) монотонно уменьшался с ростом производства энтропии  $\sigma$ , то есть с ростом необратимых потерь энергии. Величина  $\sigma$  зависит от кинетики тепло- и массообменных процессов, а также кинетики химических реакций. Урав-

нения кинетики связывают диссипативные потоки энергии и вещества с интенсивными переменными взаимодействующих подсистем. Задача оптимальной в термодинамическом смысле организации процесса состоит в том, чтобы выбором температур, давлений, химических потенциалов взаимодействующих подсистем, а также коэффициентов в уравнениях кинетики добиться минимума производства энтропии при заданной интенсивности потоков. В распределенных стационарных системах (трубчатых теплообменниках, реакторах, колонных аппаратах и пр.) интенсивные переменные меняются по длине, и требуется найти оптимальный закон изменения этих переменных вдоль аппарата, в нестационарных процессах требуется найти закон изменения интенсивных переменных во времени. Важным свойством производства энтропии в системе является ее аддитивность, что позволяет на первом этапе разбить сложную систему на отдельные подсистемы, оптимизировать каждую из подсистем при тех или иных параметрах поступающих и выходящих из нее потоков. На следующем этапе требуется так согласовать средние интенсивности потоков, чтобы удовлетворить системным связям и минимизировать суммарное производство энтропии.

Как правило, для реализации найденных законов изменения температур, давлений, химических потенциалов мы можем изменять объемы подсистем, коэффициенты тепло- и массообмена. Самым простым и самым распространенным способом изменения коэффициентов тепло- и массообмена является установление и разрыв контактов между подсистемами. В тех случаях, когда перечисленные способы управления не позволяют реализовать оптимального решения, величина  $\sigma^*$ , соответствующая этому решению, дает оценку снизу для производства энтропии. Таким образом, при заданной интенсивности процесса нельзя получить производство энтропии меньше, чем  $\sigma^*$ . Подстановка  $\sigma^*$  в выражение для термического КПД или другого показателя эффективности, монотонно зависящего от  $\sigma$ , позволяет получить верхнюю оценку, которую при заданной интенсивности нельзя превзойти. Естественно, что эта оценка ниже обратимой.

#### *Вопросы и задачи для самоподготовки к практическим занятиям*

1. Охарактеризуйте пять основных групп процессов разделения.
2. Дайте определение следующим понятиям: осаждение, фильтрование, конденсация, выпаривание, абсорбция, ректификация, экс-

тракция, сублимация, адсорбция, сушка, процессы мембранного разделения, классификация.

3. Классифицируйте процессы разделения по виду затрачиваемой энергии.

4. Что позволяют выявить уравнения термодинамических балансов – материального, энергетического и энтропийного?

5. Объясните уравнение материального баланса.

6. Объясните уравнение энергетического баланса.

7. Объясните уравнение энтропийного баланса.

8. Если параметры одной подсистемы меняются, как следует изменять параметры другой, чтобы обеспечить максимальную среднюю интенсивность целевого потока (если ставится задача о предельной производительности, а не о предельной экономичности при заданной производительности)?

9. Как производится определение предельно возможных значений показателей эффективности и оценка степени термодинамического совершенства организации процесса?

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

**Глинка Н.Л.** Задачи и упражнения по общей химии. – М.: Интеграл-пресс, 2005.

**Киреев В.А.** Краткий курс физической химии. – М.: Химия, 1978.

**Киреев В.А.** Курс физической химии. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1975.

**Плановский А.Н., Николаев П.И.** Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии: Учеб. для вузов. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1987.

**Стромберг А.Г., Семченко Д.П.** Физическая химия: Учеб. для вузов. – М.: Высш. шк., 2006.

**Эткинс П.** Физическая химия. – М.: Мир, 2007.

## СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	3
ТЕМА ПРАКТИЧЕСКОГО ЗАНЯТИЯ № 1	
Химическая термодинамика. Основные понятия термодинамики	
Термодинамическая система .....	5
ТЕМА ПРАКТИЧЕСКОГО ЗАНЯТИЯ № 2	
Энергетика химических реакций. Химико-термодинамические	
расчеты.....	8
ТЕМА ПРАКТИЧЕСКОГО ЗАНЯТИЯ № 3	
Направленность химических процессов. Энтропия	
Энергия Гиббса .....	17
ТЕМА ПРАКТИЧЕСКОГО ЗАНЯТИЯ № 4	
Применение основ химической термодинамики	
в исследовании процессов электрохимического разделения	
загрязненных природных сред .....	26
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	36

**Миссия университета** – генерация передовых знаний, внедрение инновационных разработок и подготовка элитных кадров, способных действовать в условиях быстро меняющегося мира и обеспечивать опережающее развитие науки, технологий и других областей для содействия решению актуальных задач.

---

## ИНСТИТУТ ХОЛОДА И БИОТЕХНОЛОГИЙ



Институт холода и биотехнологий является преемником Санкт-Петербургского государственного университета низкотемпературных и пищевых технологий (СПбГУНиПТ), который в ходе реорганизации (приказ Министерства образования и науки Российской Федерации № 2209 от 17 августа 2011г.) в январе 2012 года был присоединен к Санкт-Петербургскому национальному исследовательскому университету информационных технологий, механики и оптики.

Созданный 31 мая 1931года институт стал крупнейшим образовательным и научным центром, одним из ведущих вузов страны в области холодильной, криогенной техники, технологий и в экономике пищевых производств.

За годы существования вуза сформировались известные во всем мире научные и педагогические школы. В настоящее время фундаментальные и прикладные исследования проводятся по 20 основным научным направлениям: научные основы холодильных машин и термотрансформаторов; повышение эффективности холодильных установок; газодинамика и компрессоростроение; совершенствование процессов, машин и аппаратов криогенной техники; теплофизика; теплофизическое приборостроение;

машины, аппараты и системы кондиционирования; хладостойкие стали; проблемы прочности при низких температурах; твердотельные преобразователи энергии; холодильная обработка и хранение пищевых продуктов; тепломассоперенос в пищевой промышленности; технология молока и молочных продуктов; физико-химические, биохимические и микробиологические основы переработки пищевого сырья; пищевая технология продуктов из растительного сырья; физико-химическая механика и тепло-и массообмен; методы управления технологическими процессами; техника пищевых производств и торговли; промышленная экология; от экологической теории к практике инновационного управления предприятием.

На предприятиях холодильной, пищевых отраслей реализовано около тысячи крупных проектов, разработанных учеными и преподавателями института.

Ежегодно проводятся международные научные конференции, семинары, конференции научно-технического творчества молодежи.

Издаются научно-теоретический журнал «Вестник Международной академии холода» и Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Холодильная техника и кондиционирование», Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Процессы и аппараты пищевых производств», Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Экономика и экологический менеджмент».

В вузе ведется подготовка кадров высшей квалификации в аспирантуре и докторантуре.

Действуют два диссертационных совета, которые принимают к защите докторские и кандидатские диссертации.

Вуз является активным участником мирового рынка образовательных и научных услуг.

**[www.ifmo.ru](http://www.ifmo.ru)**

**[ihbt.ifmo.ru](http://ihbt.ifmo.ru)**

Юльметова Ралия Фагимовна

# **ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА**

## **Учебно-методическое пособие**

*Ответственный редактор*  
Т.Г. Смирнова

*Титульный редактор*  
Е.О. Трусова

*Компьютерная верстка*  
Д.Е. Мышковский

*Дизайн обложки*  
Н.А. Потехина

*Печатается*  
*в авторской редакции*

---

Подписано в печать 20.02.2015. Формат 60×84 1/16

Усл. печ. л. 2,33. Печ. л. 2,5. Уч.-изд. л. 2,31

Тираж 50 экз. Заказ № С 13

---

Университет ИТМО. 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

Издательско-информационный комплекс  
191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9