Лекция №2
Термодинамика горения.

1. Термодинамические системы. Их равновесие. Виды энергии.
2. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия, энтальпия. Процессы v = const и p = const
3. Тепловой эффект реакции. Энтальпия образования веществ из элементов при стандартных условиях.

1. При обсуждении законов термодинамики полезно классифицировать системы по признаку: имеется ли поток энергии или вещества через границы этой системы, и совершается ли работа этой системой.

А. Изолированная система не обменивается с окружением ни массой, ни энергией.
Б. Закрытая система обменивается энергией, но не обменивается веществом с окружением.
В. Открытые системы обмениваются с окружением, как энергией, так и массой.

Интенсивной величиной является такая величина, которая не изменяется, когда размер системы увеличивается добавлением к ней аналогичной системы. Такими величинами являются: плотность, температура, давление, удельная внутренняя энергия и т.д. Экстенсивной величиной является такая величина, значение которой увеличивается пропорционально увеличению системы. Примеры экстенсивных величин: объем, масса, общая запасенная энергия, общая энтальпия и т.д. Интенсивные величины образуются при делении одной экстенсивной величины на другую.

А. Нулевой закон термодинамики гласит, что существует интенсивная величина, называемая температурой,

$$T = T(p, V, n) \quad (1)$$

значение которой одинаково для всех систем находящихся в равновесии друг с другом. Другими словами, когда два тела имеют одинаковую температуру с третьим телом, то они имеют одинаковую температуру по отношению друг к другу, и будут находиться в равновесии, если будут в термическом контакте. Этот закон предполагает существование стандартной шкалы температур для измерений температуры. Уравнение (1) называется уравнением состояния.

2. Первый закон термодинамики (сохранение энергии) гласит, что существует экстенсивная функция (величина), называемая запасенной энергией E, которую формируют следующие ее виды:
1) Внутренняя энергия:

U → Uв – внутримолекулярная энергия,
U → Uк – кинетическая энергия теплового движения

2) Кинетическая энергия КЕ – энергия организованного потока вещества.
3) Потенциальная энергия ПЕ – энергия, обусловленная действием какого-либо потенциального поля.
Таким образом, можно записать:

$$E = U + КЕ + ПЕ \quad (2), \text{ где}$$
$$E = E(p, V, n) \quad (3)$$

Величина E обладает тем свойством, что для закрытых систем (нет обмена массой) тепло, подведенное к системе в результате квазистатистического процесса распределяется, как:

$$\delta\hat{Q} = d\mathrm{E} + \delta\hat{W} \quad (4)$$

Где ^ указывает на то, что величина не является термодинамической характеристикой, а δ указывает на то, что даже при незначительном (малом) изменении не существует дифференциала, так как изменение $\hat{Q}$ и $\hat{W}$ зависит от пути изменения состояния системы. Заметим, что $\delta\hat{W}$ есть работа, произведенная системой, которая для системы, находящейся в механическом равновесии, равна pdV.

Первый закон термодинамики также гласит, что если изменение состояния системы происходит по замкнутому циклу, то есть параметры системы возвращаются к первоначальному значению, то интеграл по замкнутому контуру от тепла, подведенного к системе, равен интегралу от работы совершенной системой, то есть

$$\oint\delta\hat{Q} = \oint\delta\hat{W} \quad (5),$$

Где $\oint\delta\hat{Q}$ интеграл по замкнутому контуру от тепла, подведенного к системе или отведенного от нее в течение цикла, а $\oint\delta\hat{W}$ интеграл по контуру от работы, совершенной системой или над системой. Первый закон также утверждает, что существует функция состояния, называемая энергией системы, и определяет изменение этой величины в зависимости от взаимодействия с окружающим пространством.
Существование термодинамической величины E может быть продемонстрировано следующим образом: уравнение (5) может быть записано так, что интеграл по замкнутому контуру разбивается на две части по пути “a” и “b”. Рис 1.

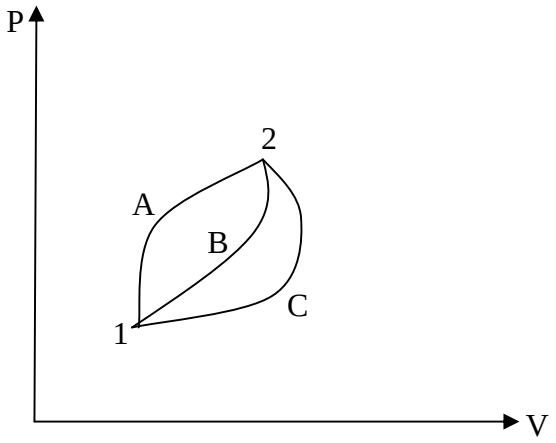

Рис.1 Демонстрация существования функции состояния E.

В результате получаем:

$$\int_{1a}^{2a}\delta\hat{Q} + \int_{2b}^{1b}\delta\hat{Q} = \int_{1a}^{2a}\delta\hat{W} + \int_{2b}^{1b}\delta\hat{W} \quad (6)$$

Теперь рассмотрим другой контур, система изменяется от состояния 1 к состоянию 2 по пути «a» как прежде, а возвращается в состояние 1 по пути «c». Тогда:

$$\int_{1a}^{2a}\delta\hat{Q}+\int_{2c}^{1c}\delta\hat{Q}=\int_{1a}^{2a}\delta\hat{W}+\int_{2c}^{1c}\delta\hat{W} \quad (7)$$

После вычитания (7) из (6) и преобразуя, получим:

$$\int_{2b}^{1b}(\delta\hat{Q}-\delta\hat{W})=\int_{2c}^{1c}(\delta\hat{Q}-\delta\hat{W}) \quad (8)$$

Так как “b” и “c” представляют произвольные процессы между состояниями “1” и “2”, то $\delta\hat{Q}-\delta\hat{W}$ есть одно и тоже для всех процессов между “1” и “2”. Поэтому разность $\delta\hat{Q}-\delta\hat{W}$ зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от процесса, по которому система совершает переход из одного состояния в другое. Из этого мы можем заключить, что $\delta\hat{Q}-\delta\hat{W}$ есть функция состояния, и поэтому является полным дифференциалом системы. Эта величина есть энергия системы, и выражается символом E.

$$dE = \delta Q - \delta\hat{W} \quad (9),$$

где знак перед $\delta\hat{W}$ отрицательный, потому что $\delta\hat{W}$ есть работа, совершаемая системой. Физический смысл величины E в том, что она представляет полную энергию системы в данном состоянии. Эта энергия может быть представлена во многих формах, включая тепловую, кинетическую (потока), потенциальную (в выбранной системе координат); энергию, связанную со структурой строения молекул и т.д. По существу она должна включать все формы энергии, которые изменяются в рассматриваемом процессе.
При изучении процессов горения и взрыва удобно рассматривать отдельно кинетическую энергию потока (массовый поток), потенциальную энергию системы в целом; отдельно, все остальные виды энергии, а именно энергию химических связей и кинетическую энергию теплового движения молекул рассматривать как внутреннюю энергию U.
Поэтому:

$$E = U + KE + ПЕ.$$

Кинетическая энергия потока KE учитывается в балансе энергии при высоких скоростях потока ~ сотни метров в секунду, а потенциальная энергия включается в баланс для систем, размер которых сравним с размером толщины атмосферы.
При медленных режимах горения (потоки отсутствуют) учитывается только внутренняя энергия. В тоже самое время при рассмотрении механизмов горения часто учитывается скорость потока и потенциальная энергия, хотя в балансе энергии эти формы энергии принебрежимы по сравнению с внутренней энергией.
Для закрытых систем при квазистатических обратимых процессах первый закон термодинамики записывается:

$$dU = \delta\hat{Q} - pdV \quad (10),$$

где $\delta\hat{Q}$ - тепло, подведенное к системе и pdV – работа, совершенная системой. Здесь P и U – функции состояния системы, которые связаны с другими функциями V и T уравнением состояния:

$$p = p(V,T),\ U = U(V,T) \quad (11)$$

Для процессов, протекающих при условиях v = const, тепло подведенное к системе идет на увеличение внутренней энергии, из (10) – следствие первого закона термодинамики.

$$dU = dQ\ (v = const) \quad (12)$$

Если же система находится в адиабатических условиях (изолирована) dQ = 0 и v = const, то

$$dU = 0,\ U = const\ (dQ = 0,\ v = const) \quad (13)$$

Для изучения процессов, протекающих при постоянном давлении, полезно ввести новую функцию состояния системы, энтальпию H:

$$H = U + pV \quad (14)$$

или

$$dH = dU + pdV + vdp \quad (15)$$

При p = const из (15) получается

$$dU = dH - pdV \quad (16)$$

Сравнивая (16) и (10), получаем, что при p = const

$$dH = dQ \quad (17)$$

Если же условия адиабатические и dQ = 0, а значит и

$$dH = 0 \text{ (при } p = \text{const)} \quad (18)$$

Итак, из проделанных выкладок следует, что 1) при условии, если процесс в системе проходит при условии v = const, внутренняя энергия в изолированной системе сохраняется; 2) при условии, если процесс проходит при условии p=const – энтальпия системы сохраняется, система изолирована

Если в системе происходит химическая экзотермическая реакция в условиях v = const, то полная внутренняя энергия в системе сохраняется. Однако, при этом происходит повышение температуры, а следовательно, и давления в системе. Это означает, что потенциальная энергия химических связей реагентов уменьшается до потенциальной энергии связей продуктов, и эта разница в потенциальных энергиях переходит в тепловую энергию продуктов реакции.

Аналогичное рассуждение проходит и для случая p = const, когда сохраняется энтальпия системы. Для записи условия сохранения энтальпии системы необходимо условиться о начале отсчета энтальпии. За начало отсчета принимаются значения энтальпии при стандартных условиях Tc = 298,16 K и Pc = 1 атм. для чистых химических элементов. При этом все химические элементы берутся в тех фазах, в которых они находятся в естественных условиях при стандартных условиях. Наиболее часто встречающиеся элементы и их состояние: при стандартных условиях;

Водород – H2 газ молекула;

Кислорода – O2 газ молекула;

Углерод – Ст твердый графит (сажа);

Азот – N2 газ молекула;

Хлор- Cl2 газ молекула;

Таблица №1. Стандартные теплоты образования веществ из стандартных элементов (T=298.15 K)

Вещество	ΔH_0^c ккал/моль	Вещество	ΔH_0^c ккал/моль	Вещество	ΔH_0^c ккал/моль
Br_2 (г)	7,34	HF (г)	-65,4	N	113
Br_2 (ж)	0	F_2 (г)	0	NO (г)	21,58
HBr (г)	-8,71	H	52,1	N_2	0
C (г)	170,89	H_2 (г)	0	NH_3	-10,97
$C_т$ (алмаз)	0,45	OH (г)	9,432	C_2N_2 (г)	73,87
$C_т$ (графит)	0	H_2O (г)	-57,798	O	59,559
CO (г)	-26,42	H_2O (ж)	-68,32	O_2 (г)	0
CO_2 (г)	-94,054	H_2O_2 (г)	-31,83	O_3 (г)	34,2
CH_4 (г)	-17,895	H_2O_2 (ж)	-44,84	NH_4NO_3 (т)	-87,27
C_2H_6 (г)	-20,236	CH_2O_2 –флд	-27,7	HNO_3 (ж)	-41,4
C_3H_8 (г)	-24,82	CH_3OH (г)	-48,08	S (г)	66,68

C_4H_{10} (г) –п	-29,812	CH_3OH (ж)	-57,02	$S_т$	0
C_4H_{10} (г) –изо	-31,452	C_2H_2 (г)	54,19	SO_2 (г)	-70,947
C_5H_{12} (г) –п	-35	C_2H_4 (г)	12,54	SO_3 (г)	-94,59
C_6H_6 (г) –бензол	19,82	C_2H_5OH (г)	-53,3	H_2S (г)	-4,88
C_7H_8 (г) –толуол	11,95	C_2H_4O	-12,58	HCl (г)	-22,063

Энтальпия элементов при стандартных условиях принимается равной нулю.

Энтальпия других веществ при стандартных условиях равна теплоте образования этих веществ из элементов при стандартных условиях. Энтальпии образования некоторых веществ при стандартных условиях даны в таблице 1.
Отрицательная теплота образования вещества из элементов, например: $C_т + O_2 = CO_2$, ΔH_0^c = -94,054 ккал/моль означает, что тепло при такой реакции выделяется, и чтобы стандартные условия сохранились, необходимо тепло отводить из системы. Отсюда знак минус перед теплотой образования. Большинство веществ имеют отрицательную теплоту образования. Это значит, что образовавшиеся из элементов вещества имеют более устойчивые химические связи, чем элементы в стандартном состоянии.
Но поскольку и реагенты, и продукты реакции образованы из одних и тех же элементов и количественная мера этих элементов одинакова, как для реагентов, так и для продуктов реакции, то очевидно, что разница в теплотах образования продуктов и реагентов при стандартных условиях из элементов равна тепловому эффекту реакции между реагентами с образованием продуктов реакции.

Если уравнение реакции имеет вид:

$$\sum_i n_i M_i = \sum_j n_j M_j \quad (19)$$

То тепловой эффект при стандартных условиях:

$$Q_p = -\left[\sum n_j \Delta H_{0j}^c - \sum n_i \Delta H_{0i}^c\right] \quad (20)$$

Здесь n_i и n^j – соответственно стехиометрические коэффициенты при молекулах реагентов M_i и молекулах продуктов реакции M_j. ΔH_{0i}^c и ΔH_{0j}^c - соответственно теплоты образования реагентов и продуктов из элементов их составляющих при стандартных условиях. Q – тепловой эффект ккал/моль, при стандартных условиях.

Пример 2.1 Определить тепловой эффект по теплотам образования для реакции
$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$
$i = 1; M_1 = CH_4; i = 2; M_2 = O_2$
$j = 1; M_1 = CO_2; j = 2; M_2 = H_2O$

Q = - [-94,054 + 2 * (-57,798) – (-17,895) – 2 * 0] = 191, 755 ккал/моль CH_4

В случае, если горение проходит в условиях v = const, то тепловой эффект определяется разностью внутренних энергий образования молекул продуктов и реагентов

$$Q_V = -\left[\sum n_j \Delta U_{0j}^c - \sum n_j \Delta U_{0i}^c\right] \quad (21)$$

Пример 2.2 Определить тепловой эффект реакции горения водорода в условиях v = const и $T = T_c$

Тепловой эффект при p = const $Qp = -(\Delta H^c_{0j,i}) = -(\Delta H^c_{0j} - \Delta H^c_{0i})$

Тепловой эффект при v = const $Qv = -(\Delta U^c_{0j} - \Delta U^c_{0i})$

Из определения энтальпии при p = const следует

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

Применяя последнее равенство для нашего случая, получим:

$$-Q_p = -Q_v + P\Delta V$$

В условиях p = const и $T = T_c$ объем может изменяться только за счет изменения количества частиц в результате реакции

$$P\Delta V = RT_c\Delta n = RT_c(\sum n_j - \sum n_i)$$

Для реакции $H_2 + 1/2\ O_2 = H_2O$ $\Delta n = 1 - 3/2 = -½$

Поэтому $Q_v = Q_p - RT_c$ ½ = 57,798 – 1,9871*298,16/2*1000 = 57,5 ккал/моль

Видно, что разница в тепловых эффектах составляет всего

$\eta =$ (57,798-57,5)/57,798 * 100% = 0,5%

Примечание: Из решения видно, что для реакций, идущих с уменьшением числа частиц $Q_v < Q_p$

И наоборот, если число частиц в результате реакции возрастает, то $Q_v > Q_p$

При горении метана $\Delta n = 0$ и $Q_v = Q_p$

Основные результаты лекции.

1. Существует полная энергия системы, состоящая из внутренней энергии, кинетической энергии и потенциальной энергии.

$$E = U + KE + ПЕ$$

2. По первому закону термодинамики для замкнутых систем

$$dE = \delta Q - \delta W$$

Изменение энергии в системе связано с подводом тепла и совершения ей работы.

3. Если замкнутая система совершает полный цикл, то есть её параметры пришли в первоначальное состояние, то интеграл от тепла, подведенного к системе, вдоль замкнутого контура равен интегралу от работы по этому же контуру;

$$\oint \delta Q = \oint \delta W$$

Из последнего равенства следует, что существует функция состояния – полная энергия, которая зависит только от состояния системы, но не от процесса, по которому она попала в это состояние.

4. Если в системе отсутствуют массовые потоки, то предыдущий пункт относится к внутренней энергии. (Потенциальная энергия также мала).

$$\Delta U = U_2 - U_1$$ (не зависят от пути)

5.Существует функция состояния – энтальпия

$$H = U + pV$$

такая, что $\Delta H = H_2 - H_1$ (не зависит от пути, процесса)

6. При условии V = const → $\Delta U = \Delta Q$, т.е. изменение внутренней энергии равно теплу подведенному к системе, для изолированных систем $\Delta Q = 0$ и следовательно $\Delta U = 0$, т.е. U = const – внутренняя энергия сохраняется. При условии p = const → $\Delta H = \Delta Q$, т.е. изменение энтальпии системы равно теплу подведенному к ней, для изолированных систем $\Delta Q = 0$, а следовательно $\Delta H = 0$, т.е. H = const.

Энтальпия системы сохраняется.

Вопросы для домашней работы.

1.Определить тепловотуобразования CO_2 из $C_т$ и O_2, если

$$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2 – 67{,}63 \frac{ккал}{моль}$$

$$Ст + O_2 = CO - 26{,}42 \frac{ккал}{моль}$$

2.Определить тепловой эффект следующих реакций.

$$C_2H_6 + 3\ O_2 = 2CO_2 + 3H_2O$$

$$C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O$$

$$H_2 + O_2 = H_2O$$

3.Определить теплоту гидратации этилена используя результаты предыдущей задачи:

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$$

4. Определить тепловой эффект реакции

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$

$$CH_4 + \frac{3}{2} O_2 = CO + 2H_2O$$

5. Определить тепловой эффект реакции

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 10O_2 = 8CO_2 + 11H_2O + 4CO$$

Если тепловой эффект реакции с продуктами полного окисления

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 12O_2 = 12CO_2 + 11H_2O$$

Равен $Q=1235{,}3\frac{ккал}{моль}$