

Лекция №3

Второй закон термодинамики в процессах горения

1. Энтропия и второй закон термодинамики. Свободная энергия Гиббса и направление процесса.
2. Замороженный и равновесные составы.

1. Второй закон термодинамики постулирует существование функции состояния называемой энтропией S , и определяет ее основные свойства. В термодинамике понятие энтропия вводится с помощью определения:

«Для закрытой системы при ее переходе из состояния «1» в состояние «2» путем обратимого процесса изменение энтропии выражается:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta \hat{Q}}{T} \right)_{обр.} \quad (1)»$$

Где индекс «обр.» означает обратимость процесса между состояниями «1» и «2», $\delta \hat{Q}$ - тепло подводимое к системе или отводимое от неё. При добавлении тепла к системе $(\delta Q)_{обр.}$ - положительное, и следовательно, $S_2 - S_1 > 0$. T - абсолютная температура.

Важно заметить, что изменение энтропии между состояниями «1» и «2» не зависит от пути перехода и от того процесс $1 \longrightarrow 2$ обратимый или нет, ведь энтропия функция состояния!

Большинство процессов в природе и технике необратимые и для определения изменения энтропии при необратимом процессе, если известны начальное и конечное состояние, достаточно подобрать обратимый процесс, который, переводит систему из того же состояния «1» в то же состояние «2» и воспользоваться выражением (1) для обратимого процесса.

Первый закон термодинамики гласит:

$$dU = \delta Q + \delta W.$$

Для обратимого процесса это выражение можно записать в виде:

$$dU = TdS - pdV$$

Так для обратимых процессов тепло, подведенное к системе, выражается через изменение энтропии, то согласно (1)

$$dS = \frac{\delta Q_{обр.}}{T}$$

Механическая работа, совершаемая над системой при обратимом процессе:

$$\delta W = -pdV$$

Так в любой момент времени при обратимом процессе существует равновесное давление P .

Можно в самом общем случае доказать, что производимая над системой работа всегда больше в случае необратимого процесса, чем в случае обратимого, т.е. :

$$(W_{необр.}) > (W_{обр.}) \quad (2)$$

Неравенство (2) предполагает совпадение начального и конечного состояния системы.

Это неравенство возникает по одной из двух причин:

А) Необратимость процесса обусловлена диссипативными процессами, и для преодоления диссипации требуется добавочная работа, а следовательно, меньший подвод тепла, так как часть работы, затраченная на преодоление диссипации, переходит в тепло.

Б) Процесс необратим из-за того, что он осуществляется в устройстве, которое не позволяет системе совершить работу, например расширение газа в вакуум.

Согласно первому закону термодинамики при переходе системы из одного состояния в другое:

1) для обратимого процесса

$$\Delta H_o = T\Delta S - p\Delta V = \Delta Q_o + \Delta W_o$$

2) для необратимого процесса

$$\Delta H_H = \Delta Q_H + \Delta W_H$$

Если начальное и конечное состояния совпадают, то $\Delta U_o = \Delta U_H$ (функция состояния), а $\Delta W_H > -pdV$ (3), то из двух последних записей следует:

$$\Delta Q_o = T\Delta S > \Delta Q_H$$

Это означает, что для изолированной системы ($\Delta Q = 0$) в случае обратимого процесса

$$\Delta S = 0 \quad (3)$$

для необратимого процесса в изолированной системе:

$$dS > 0 \quad (4)$$

Из (3) и (4) следует, что энтропия изолированной системы при ее эволюции может меняться таким образом, что

$$\Delta S \geq 0 \quad (5)$$

Изменение энтропии будет продолжаться, пока не будет достигнуто равновесие, при котором энтропия достигает максимума, таким образом:

Равновесное состояние изолированной системы характеризуется такими значениями своих параметров, при которых $S = \text{максимум}$

(6)

Если система не является изолированной, то ее можно представить частью изолированной системы например: Вселенной. Тогда при любом процессе в рассматриваемой подсистеме энтропия во Вселенной будет возрастать и при достижении равновесия достигнет максимума. Если в рассматриваемой

подсистеме выполняются условие $P=\text{const}$ и $T=T_{\text{системы}}$, то условие равновесия для данной подсистемы запишется в виде:

$$\Delta G=0$$

$$G=\text{минимум}$$

(7)

Где G - свободная энергия Гиббса, и она определяется как

$$G = H - TS \quad (8)$$

Равновесная ситуация в системе, находящейся в контакте с резервуаром, температура и давление которого постоянны, характеризуется такими значениями параметров, при которых

$G = \text{минимум}$

(9)

При движении системы к равновесию, то есть чтобы процесс проходил самопроизвольно, свободная энергия Гиббса должна уменьшаться

$$\Delta G < 0 \quad (10)$$

Таким образом, если рассматривать химическую реакцию и взять изменение свободной энергии Гиббса в процессе ее протекания, то можно утверждать, что для системы, в которой изменение $\Delta G < 0$ реакция пойдет в направлении от реагентов к продуктам. Если рассмотреть изменение свободной энергии Гиббса при стандартных условиях, то получим:

$$\Delta G_{cm} = (n_j \Delta H_{0j}^c - n_i \Delta H_{0i}^c) - T_c [(\sum n_j (\Delta S_j) - n_i (\Delta S_i))] \quad (11)$$

$$\text{Или } \Delta G_0^c = \sum n_j \Delta G_{0j}^c - \sum_i n_i \Delta G_{0i}^c \quad (12)$$

Величины ΔG_0^c - то есть свободные энергии Гиббса для образования веществ из элементов при стандартных условиях затабулированы для различных веществ, также как и теплоты образования см. таблицу.

Таблица №1

Свободные энергии образования $\Delta g_0^c \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ при 298°K

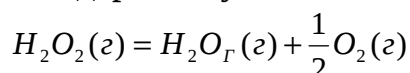
Вещество	$\Delta g_0^c \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	Вещество	$\Delta g_0^c \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	Вещество	$\Delta g_0^c \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
----------	--	----------	--	----------	--

H_2O	- 54,64	NH_3	-3,97	$CH_3OH_{ж}$	-39,73
H_2O_2	-24,7	CO	-32,81	$C_2H_5OH_{ж}$	-41,77
O_3	39,06	CO_2	-94,26	$C_6H_6_{ж}$	29,76
HCl	-22,77	CH_4	-12,14	$CH_3COOH_{ж}$	-93,8
SO_2	-71,79	C_2H_6	-7,86	CH_3Cl	-17,1
H_2S	24,9	C_3H_8	-5,61	H	160,84
NO	20,72	nC_4H_{10}	-3,75	$C_{(r)}$	81,47
C_2H_4	16,28	nC_4H_{10}	-4,3	N	54,99
C_2H_2	50,00	nC_3H_{12}	-2,0	O	
1 C_4H_8	17,09	13 C_4H_6	36,01		

Примечание: Свободная энергия образования стандартных элементов равно 0 :

$$g_{0H_2}^C = g_{0N_2}^0 = g_{0O_2}^0 \dots\dots\dots = 0$$

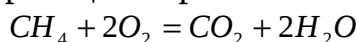
Пример 3.1 определить изменение энергии Гиббса для реакции при стандартных условиях



$$\Delta G = \sum n_j \Delta g_{oj}^C - \sum n_i \Delta g_{oi}^C = \left[1 \cdot \Delta g_{oH_2O}^C + \frac{1}{2} \Delta g_{oO_2}^C \right] - 1 \Delta g_{oH_2O_2}^C = -54,64 + \frac{1}{2} \cdot 0 - (-24,7) = -29,9 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$$

Изменение свободной энергии значительное и $\Delta G < 0$, так что данная реакция имеет большую вероятность идти в этом направлении- распада перекиси водорода

Определить изменение свободной энергии при стандартных условиях для реакции горения метана:



$$\Delta G_o^C = \sum n_j \Delta g_{oj}^C - \sum n_i \Delta g_{oi}^C = 1 \cdot \Delta g_{oCO_2}^C + 2 \Delta g_{oH_2O}^C - 1 \cdot \Delta g_{oCH_4}^C - 2 \Delta g_{oO_2}^C =$$

$$= -94,26 + 2(-54,64) - (-12,14) - 2 \cdot 0 = -191,4 \frac{\text{ккал}}{\text{моль } CH_4}$$

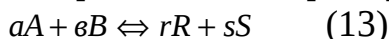
Из анализа таблицы №1 и сравнения величин теплового эффекта реакции горения и изменения свободной энергии Гиббса можно сделать уже ранее сделанный нами вывод, что чем больше тепловой эффект реакции, тем больше уменьшается свободная энергия системы в результате реакции. То есть, чем экзотермичнее реакция, тем более вероятно ее протекание в данном направлении.

Кроме термодинамического определения энтропии согласно выражению (1), существует определение энтропии с точки зрения статистической механики. Любая система, состоящая из определенного набора частиц и имеющая в запасе определенную энергию, может реализоваться множеством допустимых состояний.

При этом система стремится реализоваться таким образом, что количество этих допустимых состояний максимально, то есть система стремится к наиболее вероятному состоянию, которое характеризуется тем, что в этом

состоянии в системе наблюдается термическое, механическое и химическое равновесие. По этому определению энтропия является мерой вероятности находиться системе в рассматриваемом состоянии, и эта вероятность максимальна в состоянии термодинамического равновесия, также как и энтропия.

2. Химические реакции обычно могут идти как в одном, так и в противоположном направлении. Например, реакция



может идти слева направо и справа налево, при этом первая реакция считается прямой, а вторая обратной. Когда скорости прямой и обратной реакции сравниваются, наступает равновесие, а концентрации веществ при этом называются равновесными, которые связаны между собой константой равновесия:

$$K_p = \frac{P_R^r \cdot P_S^s}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (14)$$

Где P_R, P_S, P_A, P_B - парциальные давления соответствующих веществ. Если давление в системе сохраняется $P = P_0$, то константа равновесия записывается как:

$$K_p = \frac{\left(\frac{P_R}{P_0}\right)^r \left(\frac{P_S}{P_0}\right)^s}{\left(\frac{P_A}{P_0}\right)^a \left(\frac{P_B}{P_0}\right)^b} \quad (15)$$

Если рассматривать изменение свободной энергии Гиббса в результате химической реакции (13), то получим:

$$\Delta G = G_{\text{продукты}} - G_{\text{реагенты}} = (G_R + G_S) - (G_A + G_B) = [(G_R^0 + G_S^0) - (G_A^0 + G_B^0) + RT \ln P_R^r P_S^s - RT \ln P_A^a P_B^b] = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_R^r P_S^s}{P_A^a P_B^b} \quad (16)$$

Если теперь предположить, что система находится в равновесии, то положив $\Delta G=0$ получим:

$$-\Delta G^0 = RT \ln \frac{P_R^r P_S^s}{P_A^a P_B^b} \quad (17)$$

И если теперь вспомнить, что при равновесии $K_p = \frac{P_R^r \cdot P_S^s}{P_A^a \cdot P_B^b}$ (18)

То имеем: $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$ (19)

Или $K_p = \exp - \frac{\Delta G^0}{RT}$ (20)

Уравнения (19) и (20) показывают связь между изменением свободной энергии Гиббса в результате реакции проведенной при $T=\text{const}$ и $P=P_0$ и константой равновесия при данной произвольной температуре и давлении. При выводе (16) использовалось соотношение:

$$dG = VdP - SdT \quad (21)$$

Которое для изотермического процесса при $T = \text{const}$, но не обязательно $T_c = 298^\circ\text{C}$

$$dG = VdP = \frac{nRT}{P}dP = nRTd(\ln P) \quad (22)$$

Интегрирование от P_0 до P дает

$$G - G^0 = nRT[\ln P - \ln P_0] \quad (23)$$

Из (23) уже следует (16)

Для того чтобы воспользоваться выражением (20), необходимо определить разницу свободных энергий при образовании продуктов реакции и реагентов при произвольной температуре T , то есть необходимо уметь определять $\Delta G^0_{(T)}$.

Воспользуемся, широко используемом в химии, уравнением Гиббса-Гельмгольца в виде:

$$\left(\frac{d(\Delta G^0_{(T)})}{d(1/T)} \right)_P = \Delta H^0_{(T)}$$

Но так как: $\Delta G^0_{(T)} = -R \cdot T \cdot \ln K_p \quad (19)$,

то получим уравнение Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^0_{(T)}}{R}$$

Разница теплот образования продуктов реакции и реагентов при температуре T складывается из разности их теплот образования при стандартных условиях и разности тепловых частей энтальпии при данной температуре. Эту последнюю можно найти с помощью таблиц теплосодержаний, либо с помощью температурной зависимости теплоемкости продуктов реакции и реагентов.

$$\Delta H^0_{(T)} = \Delta H^c_o + H^{\text{продукты}}_{(T)} - H^{\text{реагенты}}_{(T)}$$

С использованием данных о зависимости теплоемкостей от температуры в виде:

$$c_{p_i} = a_j + b_j \cdot T + \frac{c_j}{T^2}$$

получим уравнение Кирхгофа:

$$\Delta H^0_{(T)} = \Delta H^c_o + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \Delta c \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right),$$

где Δa , Δb и Δc - разности суммарных коэффициентов в температурной зависимости теплоемкости продуктов реакции и реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов.

Пример 3.2.

Вычислить константу равновесия для реакции: $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$ при 298°C и при 1000°K.

При 298°C: $\Delta G^\circ = \Delta G_c^\circ = -RT \ln K$;

Из таблицы №1:

$$\Delta G_c^\circ = \sum_j n_j \Delta G_{0j}^\circ - \sum_i n_i \Delta G_{0i}^\circ = -94,26 - (-32,81) - \frac{1}{2} \cdot 0 = -61,45 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$$

$$\ln K = \frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{61450}{298 \cdot 1,987} = 103,78$$

$$K = e^{103,78} = 10^{45,06}$$

По уравнению Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K}{d \frac{1}{T}} = - \frac{\Delta H^\circ}{R}$$

$$\Delta H_{(1000)}^\circ = \Delta H_0^\circ + \Delta a(1000 - 298) + \frac{\Delta b}{2}(1000^2 - 298^2) + \Delta c \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{1000} \right)$$

$$\Delta H_{(1000)}^\circ = -94,054 - 26,42 + 702 \cdot \left(10,55 - 6,342 - \frac{1}{2} \cdot 7,52 \right) + \frac{10^{-3}}{2} \cdot 9,11 \cdot 10^5 \left(2,16 - 1,836 - \frac{0,81}{2} \right) + \left(-2,04 + \frac{0,9}{2} \right) \cdot 10^{-5} \cdot 2,35 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta H_{(1000)}^\circ = -67634 + 314,5 - 36,8 - 3,66 \cdot 10^{-8} \approx -67356 \frac{\text{дж}}{\text{моль}}$$

$$\ln \frac{K_{1000}}{K_{298}} = \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{298} \right) \cdot \frac{67356}{1,987} = -79,85$$

$$\ln(K_{1000}) = -79,85 + 103,78 = 23,92$$

$$K_{1000} = 10^{23,92/2,303} = 10^{10,38}$$

Обращает на себя внимание, что $\Delta H^\circ \approx \Delta H_0^\circ$! и для оценок этим можно пользоваться.

Например, для T=2500°K:

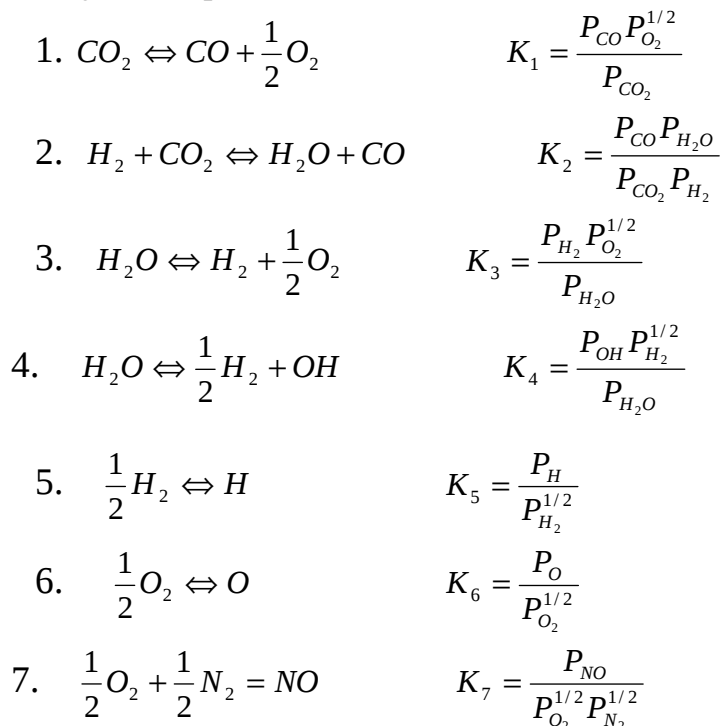
$$\ln \frac{K_{2500}}{K_{1000}} = \left(\frac{1}{2500} - \frac{1}{1000} \right) \cdot \frac{67356}{1,987}$$

$$K_{2500} = 10^{1,38} \approx 24$$

Из приведенного примера видно, что при повышении температуры равновесие смещается в пользу эндотермической реакции, идущей с увеличением числа частиц. Для таких реакций характерно положительное изменение энтропии порядка 30 кал/(моль·град) на одну образовавшуюся частицу.

Изменение свободной энергии, отнесенное к стандартным условиям T=298°K, определяется в основном тепловым эффектом и имеет большую отрицательную величину. При повышении температуры отрицательное изменение энтропии для прямой реакции сильно смещает равновесие в сторону обратной реакции. Таким образом, можно считать, что при горении смесей с температурой продуктов сгорания T>2200 °K, конечные продукты сгорания H₂O и CO₂ начнут распадаться с образованием неустойчивых частиц,

и в результате в системе установится равновесие. Состав и температура продуктов сгорания, определенные без учета диссоциации, называются замороженными. При установлении равновесия увеличивается число частиц и понижается температура; в продуктах сгорания необходимо учитывать следующие реакции:



В таблице №2 даны величины указанных констант равновесия в зависимости от температуры.

Таблица №2

Таблица 6.1. Константы равновесия реакций (p_i в атм)							
$T, ^\circ\text{K}$	$K_1 = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{CO}_2}}$	$K_2 = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}$	$K_3 = \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$	$K_4 = \frac{p_{\text{OH}} p_{\text{H}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$	$K_5 = \frac{p_{\text{H}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}$	$K_6 = \frac{p_{\text{O}}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}}$	$K_7 = \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{N}_2}^{1/2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}$
298,15	$8,624 \cdot 10^{-46}$	$5,122 \cdot 10^{-5}$	$8,884 \cdot 10^{-41}$	$8,841 \cdot 10^{-47}$	$2,433 \cdot 10^{-36}$	$2,500 \cdot 10^{-41}$	$6,474 \cdot 10^{-18}$
400	$3,720 \cdot 10^{-33}$	$6,507 \cdot 10^{-4}$	$5,716 \cdot 10^{-30}$	$3,126 \cdot 10^{-34}$	$1,328 \cdot 10^{-26}$	$3,370 \cdot 10^{-30}$	$6,976 \cdot 10^{-12}$
600	$8,234 \cdot 10^{-21}$	$3,555 \cdot 10^{-2}$	$2,316 \cdot 10^{-19}$	$6,299 \cdot 10^{-22}$	$4,602 \cdot 10^{-17}$	$2,871 \cdot 10^{-19}$	$6,024 \cdot 10^{-8}$
800	$1,219 \cdot 10^{-14}$	$2,382 \cdot 10^{-1}$	$5,116 \cdot 10^{-14}$	$9,703 \cdot 10^{-16}$	$2,883 \cdot 10^{-12}$	$7,927 \cdot 10^{-14}$	$5,607 \cdot 10^{-6}$
1000	$6,048 \cdot 10^{-11}$	$7,011 \cdot 10^{-1}$	$8,626 \cdot 10^{-11}$	$5,192 \cdot 10^{-12}$	$2,258 \cdot 10^{-9}$	$4,562 \cdot 10^{-10}$	$8,517 \cdot 10^{-5}$
1200	$1,733 \cdot 10^{-8}$	1,383	$1,253 \cdot 10^{-8}$	$1,617 \cdot 10^{-9}$	$1,964 \cdot 10^{-7}$	$2,489 \cdot 10^{-8}$	$5,229 \cdot 10^{-4}$
1400	$9,746 \cdot 10^{-7}$	2,188	$4,445 \cdot 10^{-7}$	$9,858 \cdot 10^{-8}$	$4,840 \cdot 10^{-6}$	$9,401 \cdot 10^{-7}$	$1,912 \cdot 10^{-3}$
1600	$1,981 \cdot 10^{-5}$	3,031	$6,534 \cdot 10^{-6}$	$2,160 \cdot 10^{-6}$	$5,411 \cdot 10^{-5}$	$1,440 \cdot 10^{-5}$	$5,054 \cdot 10^{-3}$
1800	$2,044 \cdot 10^{-4}$	3,852	$5,305 \cdot 10^{-5}$	$2,391 \cdot 10^{-5}$	$3,564 \cdot 10^{-4}$	$1,208 \cdot 10^{-4}$	$1,077 \cdot 10^{-2}$
2000	$1,314 \cdot 10^{-3}$	4,625	$2,841 \cdot 10^{-4}$	$1,637 \cdot 10^{-4}$	$1,619 \cdot 10^{-3}$	$6,643 \cdot 10^{-4}$	$1,971 \cdot 10^{-2}$
2200	$5,988 \cdot 10^{-3}$	5,332	$1,123 \cdot 10^{-3}$	$7,901 \cdot 10^{-4}$	$5,606 \cdot 10^{-3}$	$2,685 \cdot 10^{-3}$	$3,232 \cdot 10^{-2}$
2400	$2,109 \cdot 10^{-2}$	5,968	$3,534 \cdot 10^{-3}$	$2,934 \cdot 10^{-3}$	$1,553 \cdot 10^{-2}$	$8,611 \cdot 10^{-3}$	$4,876 \cdot 10^{-2}$
2600	$6,095 \cdot 10^{-2}$	6,538	$9,322 \cdot 10^{-3}$	$8,896 \cdot 10^{-3}$	$3,821 \cdot 10^{-2}$	$2,311 \cdot 10^{-2}$	$6,904 \cdot 10^{-2}$
2800	$1,509 \cdot 10^{-1}$	7,045	$2,142 \cdot 10^{-2}$	$2,301 \cdot 10^{-2}$	$8,143 \cdot 10^{-2}$	$5,392 \cdot 10^{-2}$	$9,296 \cdot 10^{-2}$
3000	$3,301 \cdot 10^{-1}$	7,489	$4,408 \cdot 10^{-2}$	$5,240 \cdot 10^{-2}$	$1,571 \cdot 10^{-1}$	$1,124 \cdot 10^{-1}$	$1,202 \cdot 10^{-1}$
3200	$6,530 \cdot 10^{-1}$	7,885	$8,281 \cdot 10^{-2}$	$1,076 \cdot 10^{-1}$	$2,796 \cdot 10^{-1}$	$2,139 \cdot 10^{-1}$	$1,505 \cdot 10^{-1}$
3400	1,190	8,232	$1,446 \cdot 10^{-1}$	$2,027 \cdot 10^{-1}$	$4,654 \cdot 10^{-1}$	$3,775 \cdot 10^{-1}$	$1,834 \cdot 10^{-1}$
3600	2,024	8,537	$2,370 \cdot 10^{-1}$	$3,558 \cdot 10^{-1}$	$7,325 \cdot 10^{-1}$	$6,258 \cdot 10^{-1}$	$2,184 \cdot 10^{-1}$
3800	3,249	8,806	$3,689 \cdot 10^{-1}$	$5,880 \cdot 10^{-1}$	1,100	$9,836 \cdot 10^{-1}$	$2,553 \cdot 10^{-1}$
4000	4,968	9,047	$5,492 \cdot 10^{-1}$	$9,239 \cdot 10^{-1}$	1,586	1,478	$2,936 \cdot 10^{-1}$

Константы равновесия реакций при (P_i в атм)

При определении замороженного состава продуктов сгорания будем исходить из следующих определений и правил.

Смесь является стехиометрической, если кислорода как раз хватает до полного окисления горючего реагента. В этом случае говорят, что коэффициент избытка воздуха равен 1.

Если кислорода в смеси больше чем требуется до полного окисления, то говорят, что смесь обеднена горючим и коэффициент избытка воздуха в этом случае определяемый как отношение фактического содержания воздуха в системе к требуемому для стехиометрического состава больше 1.

$$\alpha = \frac{\beta_{\text{факт}}}{\beta_{\text{стех}}} > 1$$

При $\alpha > 1$ в продуктах сгорания остается неиспользованный кислород воздуха.

При $\alpha < 1$ смесь считается обогащенной горючим и кислорода не хватает до полного окисления горючего, и в продуктах сгорания может появиться СО или даже H_2 . В дальнейшем мы рассматриваем случай, когда кислорода обязательно хватает для окисления углерода до СО. Правило Альтмана – Картера рекомендует формировать состав замороженных продуктов сгорания следующим образом:

1. в первую очередь окисляется весь углерод до СО
2. во вторую очередь окисляется водород до H_2O насколько хватит
3. в третью очередь оставшийся кислород окисляет СО до CO_2 насколько хватит.

Пример 3.3 определить состав продуктов сгорания для окисления метана

при $\alpha = 2$; $\alpha = \frac{3}{2}$; $\alpha = \frac{3}{4}$; $\alpha = 0,5$; $\alpha = \frac{5}{6}$

При стехиометрии $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$; $\beta_{\text{нб}} = 2$ $\alpha = 1$

$\alpha = 2$; $CH_4 + 4O_2 = CO_2 + 2H_2O + 2O_2$; $\alpha = \frac{3}{2}$; $CH_4 + 3O_2 = CO_2 + 2H_2O + O_2$;

$\alpha = \frac{3}{4}$; $CH_4 + \frac{3}{2}O_2 = CO + 2H_2O$; $\alpha = \frac{1}{2}$; $CH_4 + O_2 = CO + H_2O + H_2$;

$\alpha = \frac{5}{6}$; $CH_4 + \frac{5}{3}O_2 = \frac{2}{3}CO + 2H_2O + \frac{1}{3}CO_2$;

$\alpha = \frac{1}{2}$: $CH_4 + O_2 = xCO + yH_2O + zH_2 + \eta CO_2 = CO + H_2O + H_2$

Сохранение элементов:

-1вый шаг

C: $1 = x$;

-2рой шаг

O: $2 = 1 + y$; $\rightarrow y = 1$;

-3ий шаг

$$\text{H: } 4 = 2y + 2z; \rightarrow z = 1;$$

-4ый шаг (кислорода не осталось)

$$\eta = 0$$

$$\alpha = \frac{3}{4}; \text{CH}_4 + \frac{3}{2}\text{O}_2 = x\text{CO} + y\text{H}_2\text{O} + z\text{H}_2 + \eta\text{CO}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$$

-1 шаг

$$\text{C: } 1 = x;$$

-2 шаг

$$\text{O: } 3 = 1 + y; \rightarrow y = 2;$$

$$z = 0; \eta = 0;$$

$$\alpha = \frac{5}{6}; \text{CH}_4 + \frac{5}{3}\text{O}_2 = x\text{CO} + y\text{H}_2\text{O} + z\text{H}_2 + \eta\text{CO}_2 = \frac{2}{3}\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{3}\text{CO}_2$$

-1 шаг

$$\text{C: } 1 = x;$$

-2 шаг

$$\text{O: } \frac{10}{3} = 1 + 2y; y = \frac{7}{3} - \text{не может быть больше } 2\frac{x}{3}, \text{ значит } y = 2; z = 0.$$

Остался кислород а значит есть $\text{CO}_2 \Rightarrow$ **1ый и 2рой шаги:**

$$\text{C: } 1 = x + \eta$$

$$\text{O: } \frac{10}{3} = x + 2 + 2\eta; \rightarrow \eta = \frac{1}{3}; x = \frac{2}{3}$$

Основные результаты лекции:

1. Второй закон термодинамики утверждает, что в изолированной системе энтропия не может убывать. $dS \geq 0$. В условиях термодинамического равновесия в изолированной системе энтропия достигает максимума $dS = 0$.
2. Всегда некоторая подсистема А входит в изолированную систему, является ее частью. Любая система входит во Вселенную, которая является изолированной системой. Если в подсистеме А идет процесс такой что $P = \text{const}$ и температура системы А равна температуре полной системы, то условие $dS \geq 0$ для Вселенной соответствует условию $dG \leq 0$ для подсистемы А, а условие $S = \text{max}$ для Вселенной соответствует условию $G = \text{min}$, $dG = 0$ где $G = H - TS$ – свободная энергия Гиббса подсистемы А
3. Изменение свободной энергии Гиббса при сильно экзотермических реакциях указывает на то, что эти реакции идут до полного окисления или до конечных продуктов, которые в рассматриваемом случае являются устойчивыми молекулами. Такой состав продуктов сгорания является замороженным, а температура соответствующая ему адиабатической замороженной.
4. При сильно экзотермических реакциях температура продуктов сгорания может быть выше 2000°K , а при таких условиях необходимо учитывать диссоциацию устойчивых молекул CO_2 и H_2O на неустойчивые частицы O , H , OH , CO , с образованием NO , H_2 и O_2 .

Такое превращение замороженных продуктов горения приводит их к равновесному состоянию и к равновесной температуре.

Вопросы для домашней работы.

1. Почему в выражении $\Delta S = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}}$ стоит индекс «обр.»
2. При горении в условиях $P = \text{const}$ система совершает работу или работа совершается над системой.
3. Чем объяснить, что для реакции образования CO_2 из C и O_2
 $\Delta H_0^\circ \approx \Delta G_0^\circ$ а для реакции образования CO из C и O_2
 $\Delta H_0^\circ > \Delta G_0^\circ$.
4. Почему энтальпия образования уменьшается от метана к бутану, а свободная энергия образования увеличивается.
5. Оценить изменения свободной энергии для реакции распада озона. Будет ли эта реакция протекать самопроизвольно.