**Лекція 3. ЕНЕРГЕТИКА ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ**

1. Природа енергії.

**Енергія** – це здатність до виконання роботи або переносу тепла.

А = Fs, тобто. робота пов’язана з переміщенням тіла проти дії певної сили, а енергія – це «щось», необхідне для виконання роботи.

**Матерія** – те, що наповнює Всесвіт, а **енергія** – те, що рухає матерією.

Форми енергії: теплова, світлова, хімічна, механічна (рух. елемент. частинок), електрична.

**Хімічні перетворення** – це якісний стрибок, при якому зникають одні речовини та утворюються інші. Перебудова електронних структур атомів, іонів і молекул, що відбувається при цьому, супроводжується виділенням або поглинанням теплоти, світла, електрики і т.д. – іншими словами –**перетворення хімічної енергії в інший вид енергії.**

**Хімічна термодинаміка** – наука, яка встановлює:

1) закони перетворень різних видів енергії;

2) закономірності обміну енергією м/д системою та зовнішнім середовищем;

3) можливість та напрямок мимовільного перебігу процесів за певних умов.

**Деякі поняття хімічної термодинаміки**

***Термодинамічна система*** – тіло або група тіл, що перебувають у взаємодії і подумки виділяються з навколишнього матеріального простору. Між окремими частинами термодинамічної системи, а також між системою та довкіллям відбувається обмін енергією.

***Гомогенна система*** не має в собі поверхонь розділу, що відокремлюють один від одного різні за властивостями частини системи. У гетерогенних системах такі поверхні поділу є. ***Ізольована система*** має постійний обсяг і не обмінюється з довкіллям ні речовиною ні енергією.

Сукупність усіх хімічних та фізичних властивостей системи характеризує її стан. Для характеристики стану системи використовуються ***термодинамічні параметри –***

|  |  |
| --- | --- |
| ***параметри процесу:*** | ***параметри стану:*** |
| **Т** **─**температура;  **Р −** тиск;  **ν −** кількість речовини,  **С −** концентрація; | **U ─** внутрішня енергія;  **H ─** ентальпія;  **S ─** ентропія;  **G ─** енергія Гіббса. |

Будь-яка зміна, що відбувається в системі та пов’язана зі зміною хоча б одного з термодинамічних параметрів стану, називається ***термодинамічним процесом*** або, коротко, процесом.

За характером зміни параметрів системи розрізняють такі процеси:

- р = const , ізобарний процес, **ΔU= QP**

- V= const , ізохорний процес, **ΔU=** QV

- Т= const, ізотермічний процес.

**Термодинамічні функції (ΔU, ΔН, S, ΔG)**

**1-ий закон т/д :** енергія не зникає, а перетворюється з одного виду на інший.

***Функції стану (U, H, S, G)*** мають ту загальну властивість, що їх зміна (Δf) не залежить від шляху процесу, а залежить від початкового та кінцевого стану системи (рис. 1):



Рис. 1.Схема зміни функції стану під час процесу

**1. U – внутрішня енергія системи** – це загальний запас енергії системи, що складається з енергії руху та взаємодії молекул, ядер та е- в атомі, молекулах та кристалах, внутрішньоядерної енергії (крім кінетичної та потенційної енергії системи). Виміряти неможливо, т.к. не можна привести систему до стану, позбавленого енергії. Вимірюють **ΔU0298=U2 – U1** .

**2. H – ентальпія (або тепловий ефект хімічної реакції** при р = const) – міра енергії, що накопичується речовиною при її утворенні. Вимірюють **ΔН0298 [кДж/моль].**

У хімічних процесах енергія може виявлятися у різних формах, але найчастіше у вигляді теплоти, і тоді енергетичний ефект хімічного процесу називається ***тепловим ефектом***. Для процесів, що протікають за умови сталості тиску, тепловий ефект хімічного процесу позначається ***ΔНхім.проц..***

Якщо запас енергії у кінцевих речовин вищий, ніж у початкових, система поповнила запас енергії рахунок навколишнього середовища. Така реакція називається ***ендотермічною*** та ***ΔНхім.проц> 0.***

Коли запас енергії в продуктів реакції менше, ніж у початкових речовин, система виділила в навколишнє середовище якусь кількість енергії. Така реакція називається ***екзотермічною*** та ***ΔНхим.проц<0.***

***Величина теплового ефекту залежить від природи речовин, їх кількості та умов проведення процесу.*** Якщо ми хочемо мати уявлення про чисельну величину теплового ефекту, то його слід відносити до певної кількості речовини та до певних умов проведення процесу. У термохімічних розрахунках широко користуються ***стандартними умовами:***

**Р** = 101,3 кПа,

**Т** = 298 К (25оС),

**ν** = 1 моль.

***Термодинамічні функції*** у стандартних умовах записуються наступним чином:

***ΔНf* 0утворення (298) (ΔН0); S0298 (S0); ΔG*f* 0 утворення (298) (ΔG0).**

Їх значення наводяться у довідковій літературі та використовуються у термодинамічних розрахунках.

***Стандартна ентальпія утворення складної речовини* ΔН0утворення (298)** є енергетичним ефектом, що супроводжує утворення 1 моль складної речовини з простих речовин, стійких у стандартних умовах.

Розглянемо кілька процесів, у яких утворюється вода.

2 Н2 (газ) + О2 (газ) → 2 Н2О(газ) ; ΔН1

Н2 (газ) + О (газ) → Н2О (газ) ; ΔН2

Н2 (газ) + 1∕2 О2 (газ) → Н2О (газ) ; ΔН3 = ΔН0утворення (298)(Н2О)

Са(ОН)2 (кристал.) → СаО(кристал.) + Н2О ; ΔН4

При р = const зміна ΔU відбувається у вигляді теплоти QP (енергообмін з навколишнім середовищем).

**Термохімічні розрахунки**

Розділ хімії, що вивчає теплові ефекти, називається ***термохімією***, а реакції, в яких вказуються теплові ефекти ***термохімічними реакціями***. У цих реакціях під формулами речовин розуміють їх кількості, виражені в моль, тож у рівняннях реакцій допустимі дробові коефіцієнти.

Закон Гесса є основним законом термохімії. Він встановлений дослідним шляхом та відповідає положенням хімічної термодинаміки. Якщо процес проведений при V,Т - const або Р,Т - const, то під тепловим ефектом розуміють кількість теплоти, яка виділиться або поглинеться при проведенні реакції (див. розділ 1.3).

***Закон Г.І.Гесса говорить: тепловий ефект хімічних реакцій, що протікають при V,Т-const або Р,Т-const, не залежить від шляху протікання процесу, а визначається лише початковим і кінцевим станом системи.***

***З закону Гесса випливає, що тепловий ефект хімічного процесу дорівнює різниці між сумами ентальпій утворення продуктів реакції та вихідних речовин:***

**ΔН хімічного процесу= Σ ν∙ΔН утв.(продуктів реакції) - Σ ν∙ΔН утв.(вихідних речовин),** (1.3)

де ν ─ стехіометричні коефіцієнти у рівнянні реакції.

**Задача.**

Обчислити тепловий ефект реакції утворення двокальцієвого силікату (2СаО∙SiO2 ) із відповідних оксидів.

**Розв’язок.**

Запишемо рівняння хімічного процесу та під символами речовин вкажемо число моль речовин, що беруть участь у реакції

**2 СаО + SiO2** → **2СаО∙SiO2**

2 моль 1 моль 1 моль

Рівняння (1.3) для цього процесу в стандартних умовах має вигляд:

ΔН0хім. проц. =[1моль∙ΔН0 (2СаО∙SiO2**)**]─ [2моль∙ΔН0(СаО) +1моль∙ΔН0 (SiO2)]=

=[1моль∙ ( ─ 2500 кДж/ моль) ] ─ [2моль∙ (─ 635 кДж/ моль) +

1моль∙ ( ─ 911 ) кДж/ моль) ] = ─ 319 кДж

Значення ΔН0  взяті із довідкової літератури.

Процес утворення двокальцієвого силікату (2СаО∙SiO2) з відповідних оксидів є процесом екзотермічним.

**НАПРЯМОК ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ**

**3. S0298**– **ентропія – кількісна міра безладу системи** [Дж/мольК]**.**

Більшість процесів являє собою два одночасно явища, що відбуваються: передачу енергії і зміни в упорядкованості розташування частинок відносно одна одної

S↑

Система упорядкована → Система розупорядкована

(лід) S↓ (вода)

S0298 – стандартна ентропія (на 1 моль речовини) – табл. значення.

Проблема принципової здійсненності процесу має значення для технології, а тим самим, і для економіки. Для вирішення цієї проблеми необхідно знати, можливий чи неможливий даний хімічний процес, а також, у якому напрямку за заданих умов він буде мимовільно протікати.

Мимовільними називаються процеси, які йдуть без зовнішнього впливу. Хімічна термодинаміка вводить ***функції***, що визначають напрямок ***мимовільного перебігу процесу.***

Якщо система ***ізольована*** (не обмінюється з навколишнім середовищем ні речовиною, ні енергією), то мимовільно протікають процеси у бік ***збільшення її невпорядкованості***. Прикладом таких процесів може бути розподіл повітря по всьому об’єму приміщення, розчинених частинок по всьому об’єму розчину. ***Мірою цієї невпорядкованості є функція стану системи, яку називають ентропією та позначають S.***

Величина ентропії залежить від природи речовини, умов у термодинамічній системі, агрегатного стану та кількості речовини. Прийнято, що ентропія ідеально утвореного кристала при 0 К дорівнює нулю. Це і є початкова точка, завдяки якій можна розрахувати абсолютні значення ентропії. Щоб ентропії речовин були порівнянними, їх, як і теплові ефекти, прийнято відносити до певних умов, найчастіше ентропію відносять до стандартних умов та позначають S0 298 .

Зміна ентропії процесу *S* дорівнює різниці між сумами ентропій продуктів реакції та вихідних речовин:

**ΔSхімічного процесу= Σ ν · Sпродуктів реакції - Σ ν · S вихідних речовин.**

***В ізольованій системі мимовільні процеси протікають у бік збільшення ентропії.*** Таким чином, якщо в результаті процесу ***S* 0**, то процес термодинамічно можливий, якщо ж ***S* 0**, то його мимовільне перебіг у ізольованій системі виключається.

У неізольованих системах можливі процеси, що супроводжуються зменшенням ентропії, тому необхідний інший критерій мимовільного перебігу процесу.

Зміна ентальпії **ΔНхім. процесу**  відображає, переважно, прагнення частинок до об’єднання у більші агрегати, тобто до упорядкованості системи, а ентропія – до невпорядкованості. У стані рівноваги, коли обидві тенденції однакові, тобто ***ентропійний та ентальпійний фактори компенсують один одного,*** єсправедливою рівність

**ΔНхім. процесу**  = **Т · ΔSхім. процесу**

Одиницями вимірювання зміни ентальпії є величина кДж/моль, а ентропії – Дж/(моль · К). Щоб зіставити ці величини, їх потрібно виразити в однакових одиницях, помноживши зміну ентропії на температуру К.

**4. Функція стану ΔG** називається ***ізобарно-ізотермічним потенціалом або вільною енергією Гіббса***, вона враховує спільний вплив на перебіг хімічного процесу ентальпійного та ентропійного факторів

**ΔG = ΔН – Т · ΔS.**

Судити про можливість мимовільного перебігу процесу можна за знаком зміни функції вільної енергії: якщо ***G* 0**, процес є термодинамічно можливим; якщо ***G* 0**, те перебіг процесу є неможливим, тобто всі процеси можуть спонтанно протікати у бік зменшення вільної енергії.

Стандартні значення зміни енергії Гіббсу процесів утворення складних речовин ΔG0обр.(298) зведені в таблиці та використовуються в термодинамічних розрахунках.

Зміна енергії Гіббса хімічного процесу може бути розрахована за формулами:

**ΔGхім. процесу**  = **ΔHхім. процесу –** **Т · ΔSхім. процесу**;

**ΔGхім. процесу= Σ ν · ΔGпродуктів реакції- Σ ν · ΔG вихідних речовин.**

**Якщо ΔG0 < 0 ,** то процес протікає мимовільно,

**ΔG0 >0 ,** то реакція йде у зворотному напрямку,

**ΔG0  = 0 ,** то система перебуває у динамічній рівновазі.