

Н.В. Иноземцев

**Основы термодинамики и кинетики
химических реакций**

**Москва
«Книга по Требованию»**

Н11 **Н.В. Иноземцев**
Основы термодинамики и кинетики химических реакций / Н.В. Иноземцев – М.: Книга по Требованию, 2023. – 257 с.

ISBN 978-5-458-26589-8

Настоящая работа представляет собой изложение лекций, читаемых автором на моторостроительном факультете Московского авиационного института им. Серго Орджоникидзе и Военной академии механизации и моторизации Красной армии им. Сталина, по основам термодинамики и кинетики химических реакций (курс специальной термодинамики). Курс термодинамики и кинетики химических реакций, возникший несколько лет назад, вполне оправдал себя и в настоящее время рассматривается как один из основных предметов прикладного характера, необходимых инженеру моторостроительной специальности в его практической деятельности. В современном машиностроении, особенно двигателестроении, технические задачи становятся все более и более сложными по своему характеру и часто затрагивают такие вопросы, разрешение которых требует применения наиболее совершенного аппарата современных физико-химических дисциплин. Такими дисциплинами, помимо физики, химии и общего курса технической термодинамики, являются химическая термодинамика, в которой общие термодинамические законы рассматриваются с точки зрения применения их к химическим процессам, и физическая химия, основными задачами которой являются обобщение фактического материала по химии, объединение его в общие закономерности и развитие этих обобщений на базе физики и термодинамики. Основы термодинамики и кинетики химических реакций и представляют собой дисциплину, в которой в систематизированном виде излагаются основные, имеющие наиболее существенное значение для инженера-моториста, разделы химической термодинамики и физической химии. На материал, приводимый в настоящем курсе, опирается один из фундаментальных вопросов теории двигателей – анализ и расчет процесса горения, который подвергается в последнее время в нашей технической литературе усиленной разработке.

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

учебника снабжена задачами и расчетными примерами, часть которых приводится в решенном виде. Условия задач, не имеющих решения, в большинстве составлены под руководством автора аспирантом Московского авиационного института им. Серго Орджоникидзе В. К. Кошкиным, которому автор приносит за это свою искреннюю благодарность.

Автор приносит также благодарность проф. А. В. Квасникову, просмотревшему рукопись и давшему ряд ценных указаний и советов.

Н. Иноземцев.

Глава I

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ И ПРИМЕНЕНИЕ ЕГО К ХИМИЧЕСКИМ ПРОЦЕССАМ

§ 1. Первый закон термодинамики

История физики и механики говорит нам о многочисленных попытках построения так называемого вечного двигателя, представляющего собой машину, которая, будучи заведена однажды, могла бы в дальнейшем работать бесконечно долгое время, не производя при этом никаких затрат.

Однако, все такие попытки построения машины, создающей работу из «ничего», были разбиты тысячетным человеческим опытом. Самые остроумные предложения по созданию *perpetuum mobile* I рода¹ — вечного двигателя без затраты энергии — всегда оканчивались неудачей. Бесчисленность таких неудач постепенно приводило людей к мысли о невозможности построения такого двигателя. Становилось очевидным, что работа не может быть создана даровым способом, для каждого действия необходимы те или иные затраты — «из ничего ничего не бывает». Большой опыт в этом вопросе, накопленный веками, и привел к тому, что уже в конце XVIII в. научные учреждения (в частности, Французская академия наук) перестали рассматривать всякие предложения, касающиеся создания подобных двигателей.

Все эти обстоятельства и вместе с тем значительное развитие техники в первой половине XIX в. настолько подготовили почву, что одновременно целый ряд ученых (Джоуль, Майер, Гельмгольц и др.) пришел в середине XIX в. к заключениям, составившим сущность первого закона термодинамики.

Наиболее существенным являются работы Майера, в которых последний высказал первый закон термодинамики в виде закона эквивалентности тепловой энергии и работы и вычислил значение механического эквивалента тепла.

¹ В отличие от *perpetuum mobile* II рода, который будет рассмотрен при изучении второго закона термодинамики.

Для изложения выводов Майера воспользуемся уравнением:

$$c_p - c_v = AR, \quad (1)$$

в котором c_p — теплоемкость газа при $p = \text{const}$,
 c_v — теплоемкость газа при $v = \text{const}$,
 R — газовая постоянная.

Исследование процессов с $p = \text{const}$ и $v = \text{const}$ показывает, что в первом случае, кроме повышения внутренней энергии газа, совершается некоторая механическая работа, в то время как во втором случае такой работы не имеется. В связи с этим тепло, затраченное на изобарический процесс расширения, всегда больше тепла изоплерического процесса. По этой же причине c_p всегда больше c_v ; при этом разность $c_p - c_v$ представляет собой то тепло, которое превращается в работу изобарического процесса. При весе газа $G = 1$ кг и изменении температуры в изобарическом процессе на 1° эта работа, как известно, численно равняется величине R ; поэтому, на основании уравнения (1), можно заключить, что каждому килограмм-метру произведенной работы соответствует расход тепла равный:

$$A = \frac{c_p - c_v}{R} \left[\frac{\text{кал.}}{\text{кгм}} \right]$$

Обратно, если газ при постоянном давлении охлаждается на 1° , то от него необходимо отнять количество тепла равное c_p . При этом сам газ выделит только количество тепла равное c_v по той же причине, по какой он при нагревании мог поглотить только c_v кал./кг град. Остальное количество тепла $c_p - c_v$ мы получим вследствие превращения затраченной работы в теплоту.

Таким образом, каждой единице теплоты, возникающей вследствие превращения в тепло работы, будет соответствовать работа:

$$\frac{R}{c_p - c_v} = \frac{1}{A} = E \left[\frac{\text{кгм}}{\text{кал.}} \right]$$

Величины A и E получили название эквивалентов превращения; при этом A называется термическим эквивалентом работы, а E — механическим эквивалентом тепла.

Используя полученные выше соотношения, Майер по опытным измерениям c_p и c_v вычислил механический эквивалент тепла, который по его данным оказался равным 365 кгм/кал. Более точные измерения, произведенные в дальнейшем целым рядом ученых, дали во всех случаях одинаковое значение механического эквивалента тепла, которое в настоящее время считается равным 427 кгм/кал. Соответственно $A = 1/427$ кал./кгм.

Полученная эквивалентность в превращениях тепла в работу и обратно, установленная Майером в 1842 г., и представляет собой первый закон термодинамики.

В соответствии с изложенным закон гласит: Если каким-либо образом теплота превращается в механическую работу, то каждой превращенной в работу и, следовательно, исчезнувшей как тепло единице теплоты — калории соответствует 427 кгм появившейся работы (механический эквивалент тепла). И наоборот, каждому килограмм-метру затраченной и превратившейся в теплоту механической работы соответствует $1/427$ кал. появившейся теплоты (термический эквивалент работы).

Из изложенного вытекает, что первый закон термодинамики устанавливает эквивалентность в превращениях тепла в работу и работы в теплоту.

В связи с этим уместно отметить громадный разрыв во времени практического осуществления этих двух противоположных превращений.

Превращение механической энергии в тепло было известно человечеству с незапамятных времен. Еще первобытный человек практически использовал это превращение и мог добывать огонь с помощью трения. «Практическое открытие превращения механического движения так старо, — говорит Энгельс, — что от него можно считать начало человеческой истории».

Однако, признание прямой превращаемости механической работы в теплоту не вызывало в течение многих тысячелетий потребности в постановке обратной проблемы. Лишь с развитием техники и ростом необходимости в создании рационального двигателя, могущего удовлетворить потребности развивающейся индустрии и транспорта, можно было ожидать технического решения задачи о создании теплового двигателя, т. е. машины, в которой теплота превращается в механическую работу.

Первой попыткой осуществить такой двигатель было изобретение Героном Александрийским за 120 лет до нашей эры реактивного шара, вращающегося за счет реакции вытекающего из него пара. Но в силу слабо развитой техники в то время эта машина не получила распространения, и лишь спустя почти два тысячелетия, в середине XVIII в., промышленный переворот в Англии принес решение проблемы превращения тепла в механическую работу. Мы имеем в виду появление в Англии паровых машин, связываемых обычно с именем Джемса Уатта, первый патент которого относится к 1769 г. Следует отметить, что в промышленных странах уже в конце XVII в. и начале XVIII в. получили заметное распространение водоподъемные паровые машины, которые послужили основанием для создания усовершенствованной паровой машины. Однако, толь-

ко с постройкой паровой машины Уатта можно считать окончательно решенным вопрос о превращении тепла в работу двигателя. И все же понадобилось еще около 80 лет для того, чтобы явления, связанные с превращением тепловой энергии в механическую, получили достаточную ясность. Только в 1842 г., как уже указывалось, работами Майера была установлена эквивалентность в превращениях тепловой и механической энергий, и тем самым была высказана мысль о законе сохранения энергии, который окончательно был сформулирован Гельмгольцом в 1847 г.

Таким образом, согласно первому закону термодинамики, если в процессе появляется некоторое количество работы, то взамен должно исчезнуть строго эквивалентное количество тепловой энергии. Отсюда, очевидно, следует, что энергия, и, в частности, механическая работа, не может быть создана даровым способом. Следовательно, нельзя создать машину, которая бы постоянно давала работу, не затрачивая тепло. Другими словами, построить вечный двигатель нельзя, ибо это противоречит первому закону термодинамики. Вот почему одной из самых кратких формулировок этого закона является: *perpetuum mobile* (вечный двигатель) *pro* да невозможен.

§ 2. Уравнение первого закона

Если некоторое количество тепла dQ кал. превращается в механическую работу dL кгм, то, согласно первому закону термодинамики, $dQ = AdL$.

Однако, это простое соотношение между подведенной теплотой dQ и работой dL не всегда является справедливым. В общем случае количество тепла, затраченное на рабочее тело, не эквивалентно произведенной этим телом работе. Если предположить, что разность между подведенной теплотой и работой соответствует какому-то изменению энергии рабочего тела dE , то в этом случае будем иметь:

$$dQ - AdL = dE,$$

или

$$dQ = AdL + dE.$$

(2)

Изменение энергии рабочего тела — dE может складываться из изменения внутренней энергии тела — dU , изменения внешней (видимой) кинетической энергии тела — $Gd\left(\frac{W^2}{2g}\right)$ кгм и из изменения внешней потенциальной энергии тела — Gdh кгм, где G — вес тела, W — скорость движения тела, h — высота тела над условным уровнем.

В таком случае уравнение (2) принимает вид:

$$dQ = AdL + dU + AdG \left(-\frac{W^2}{2g} \right) + AGdh. \quad (3)$$

Полученное уравнение и представляет математическую запись первого закона термодинамики для общего случая изменений, происходящих в рабочем теле. Однако, очень часто изменения внешней кинетической энергии тела $-d\left(\frac{W^2}{2g}\right)$ и внешней потенциальной $-dh$ бывают чрезвычайно малы по сравнению с изменением внутренней энергии тела $-dU$, и с ними не считаются. В таком случае

$$dQ = AdL + dU,$$

или

$$dQ = dU + AdL, \quad (4)$$

Относя все величины к одному килограмму газа, получаем:

$$dq = du + Adl. \quad (5)$$

Если выразить величины du и dl через параметры, то уравнение (5) принимает вид:

$$dq = c_v dT + Apdv. \quad (6)$$

Для конечного процесса соответственно имеем:

$$q = \Delta u + Al \quad (7)$$

и

$$q = c_v (T_2 - T_1) + A \int_{v_1}^{v_2} p dv. \quad (8)$$

Полученные уравнения в дальнейшем и будут нами рассматриваться как выражения первого закона термодинамики.

В заключение укажем на правило знаков, принимаемых обычно в технической термодинамике. Для тепла q положительный знак принимается в том случае, когда система (газ) получает тепло извне. Изменение внутренней энергии считается положительным, когда имеет место увеличение внутренней энергии системы. Наконец, работа l считается положительной, когда газ совершает работу над внешней средой.

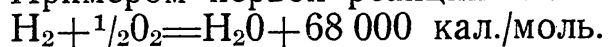
§ 3. Уравнение первого закона в применении к химическим процессам

Все химические реакции сопровождаются тепловыми явлениями.

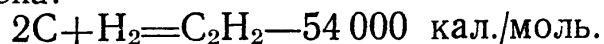
При этом реакции могут идти с выделением тепла или с его поглощением. Химическая реакция, идущая с выделением тепла, на-

зывается экзотермической, а реакция, сопровождающаяся поглощением тепла, называется эндотермической.

Примером первой реакции является реакция образования воды:



Примером эндотермической реакции является образование ацетилена:



Применим к процессу, идущему в системе в результате химической реакции, первый закон термодинамики.

Согласно этому закону,

$$Q = \Delta U + AL.$$

Однако, прежде чем применять это уравнение к химическим процессам, сделаем необходимые замечания. Прежде всего относительно знаков величин, входящих в уравнение первого закона. Применительно к химическим процессам обычно принимаются знаки отличные от тех, которые принимаются в технической термодинамике. В термохимии систему рассматривают извне. В этом случае:

+ Q соответствует выделившейся теплоте;

+ ΔU соответствует уменьшению внутренней энергии системы;

+ L соответствует совершенной системой работе.

Второе замечание касается работы, совершаемой химической реакцией. В дальнейшем, как это принимается в курсах химической термодинамики и физической химии, эта работа, всегда выраженная в калориях, будет нами обозначаться одной лишь буквой A . В уравнении первого закона, так же как и в других формулах работы, термический эквивалент A всегда будет опускаться. Поэтому при решении задач это обстоятельство следует учитывать и выражать работу A в соответствующих единицах. Кроме того, следует иметь в виду, что если в технической термодинамике под работой L понималась лишь одна работа расширения или сжатия газа, то в настоящем курсе, в зависимости от условий опыта, в величину работы A могут входить не только работа расширения, но также и работы электрическая, световая и др., которые могут быть получены за счет теплоты, выделяющейся при совершении реакции. Все эти работы вместе с работой расширения включаются в слагаемое A .

Наконец, последнее замечание в отношении единицы количества вещества, принимаемого в настоящем курсе.

В отличие от технической термодинамики, где все уравнения относятся к одному килограмму газа, здесь все уравнения мы будем относить к одной килограмм-молекуле (молю) вещества. В связи с этим все величины, входящие в уравнение первого закона, нами будут обозначаться большими буквами (Q , U , A).

По той же причине теплоемкости газа в дальнейших уравнениях будут представлять собой молекулярные теплоемкости μC_v и μC_p . Однако, для упрощения обозначенный множитель μ мы будем опускать и величины молекулярных теплоемкостей обозначать, как и прежде, через C_v и C_p .

С учетом всех принятых замечаний уравнение первого закона термодинамики применительно к химическим процессам будет иметь вид:

$$\Delta U = Q + A, \quad (9)$$

где ΔU — уменьшение внутренней энергии,

Q — теплота реакции

A — работа реакции.

Для элементарного химического процесса уравнение первого закона принимает вид:

$$-dU = dQ + dA. \quad (10)$$

Последнее вытекает из того, что в дифференциальном исчислении принято всегда брать со знаком плюс приращение, а не уменьшение дифференциала. Поэтому величина $-dU$ в уравнении (10) соответствует $+U$ в уравнении (9) и представляет отрицательное приращение, т. е. уменьшение внутренней энергии в согласии с принятыми нами выше знаками.

Обозначим работу расширения через L , а все остальные возможные работы при химической реакции — через A_x . Тогда уравнения (9) и (10) примут вид:

$$\Delta U = Q + A_x + L, \quad (11)$$

$$-dU = dQ + dA_x + dL. \quad (12)$$

Изменение внутренней энергии ΔU распределяется между Q и A различно, в зависимости от условий опыта. В том случае, когда реакция идет в условиях полной обратимости, мы будем иметь максимум работы $-A_{\max}$ и, следовательно, минимум теплоты, не превращенный в работу, т. е. в этом случае

$$\Delta U = Q_{\min} + A_{\max}, \quad (13)$$

где A_{\max} называется максимальной работой реакции и принимается за мерило химического сродства реакции.

Наоборот, в случае, когда по условию ведения реакции никакой работы, кроме расширения, не производится, мы имеем A_{\min} и, следовательно, наибольшее количество свободной теплоты Q_{\max} . Для этого случая

$$\Delta U = Q_{\max} + A_{\min}, \quad (14)$$

где Q_{\max} называется тепловым эффектом реакции, наблюдаемым во время опыта,

$$A_{\min} = L = \int p dV - \text{механическая работа расширения.}$$

Последний случай обычно имеет место в калориметре, где в работу превращается лишь та доля теплоты, которая соответствует расширению.

§ 4. Тепловой эффект реакции при $V = \text{const}$

Если химическая реакция протекает между твердыми и жидкими веществами без участия в ней газов, то такая реакция почти не сопровождается изменением объема. То же самое относится и к газовым реакциям, идущим в замкнутых сосудах.

В этом случае $dV = 0$, и следовательно,

$$L = A_{\min} = \int p dV = 0,$$

в результате чего

$$\Delta U = U_1 - U_2 = Q_{v \max}, \quad (15)$$

где $Q_{v \max}$ — тепловой эффект реакции при постоянном объеме.

В этом случае тепловой эффект реакции соответствует изменению внутренней энергии.

§ 5. Тепловой эффект реакции при $P = \text{const}$

Если химическая реакция протекает при постоянном давлении, то уравнение (14) примет вид:

$$\Delta U = Q_{p \max} + p(V_2 - V_1), \quad (16)$$

где $Q_{p \max}$ — тепловой эффект реакции при постоянном давлении. Полученное уравнение можно преобразовать:

$$\Delta U = U_1 - U_2 = Q_{p \max} + pV_2 - pV_1;$$

откуда

$$Q_{p \max} = U_1 - U_2 + pV_1 - pV_2,$$

или

$$Q_{p \max} = I_1 - I_2 = \Delta I, \quad (17)$$

где $I = U + pV$ — теплосодержание газа.

Таким образом, для процесса с $p = \text{const}$ тепловой эффект реакции соответствует уменьшению теплосодержания.

§ 6. Соотношение между $Q_{v \max}$ и $Q_{p \max}$

В зависимости от того, как ведется реакция — при постоянном объеме или при постоянном давлении — получаются различные тепловые эффекты $Q_{v \max}$ и $Q_{p \max}$. Последнее объясняется тем, что

в процессе с постоянным давлением часть теплоты соответствует работе, получающейся за счет изменения объема.

При химических реакциях изменение объема обусловливается возникновением или исчезновением некоторого числа килограмм-молекул (молей) газообразных веществ. Применяя для последних, как для идеальных газов, характеристические уравнения, получим для процесса с $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ ¹:

$$p(V_2 - V_1) = (n_2 - n_1)RT = \Delta n \cdot RT, \quad (18)$$

где n_1 и n_2 — числа молей газообразных веществ до и после реакции,

$\Delta n = n_2 - n_1$ — приращение числа молей,

R — универсальная газовая постоянная, выраженная в калориях.

Принимая $R = 1,985 = 2 \frac{\text{кал.}}{\text{моль}}$, получим:

$$p(V_2 - V_1) = 2\Delta nT. \quad (19)$$

Согласно предыдущему имеем:

$$Q_{v \text{ max}} = \Delta U$$

и

$$\Delta U = Q_{p \text{ max}} + p(V_2 - V_1);$$

откуда

$$Q_{v \text{ max}} = Q_{p \text{ max}} + p(V_2 - V_1). \quad (20)$$

Подставляя в последнее уравнение выражение (19), получаем:

$$Q_{v \text{ max}} = Q_{p \text{ max}} + 2\Delta nT$$

и

$$Q_{p \text{ max}} - Q_{v \text{ max}} = -2\Delta n \cdot T. \quad (21)$$

Пользуясь последним уравнением, можно найти соотношение между $Q_{p \text{ max}}$ и $Q_{v \text{ max}}$. В зависимости от реакции, добавочная работа $2\Delta nT$ может быть положительной или отрицательной.

Если реакция, идущая при постоянном давлении, сопровождается расширением, т. е. увеличением числа молей, то Δn будет положительным, и, согласно уравнению (21),

$$Q_{p \text{ max}} < Q_{v \text{ max}}.$$

Физически последнее неравенство можно объяснить тем, что на совершение положительной работы расширения требуется теплота,

¹ Химические реакции рассматриваются, как известно, при постоянной температуре до и после реакции.