

КУРС НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Павел Евгеньевич Казин,
Владимир Павлович Зломанов*

Раздел 1: Теоретические основы неорганической химии

Лекция 1. Химическая термодинамика.
Первый закон термодинамики

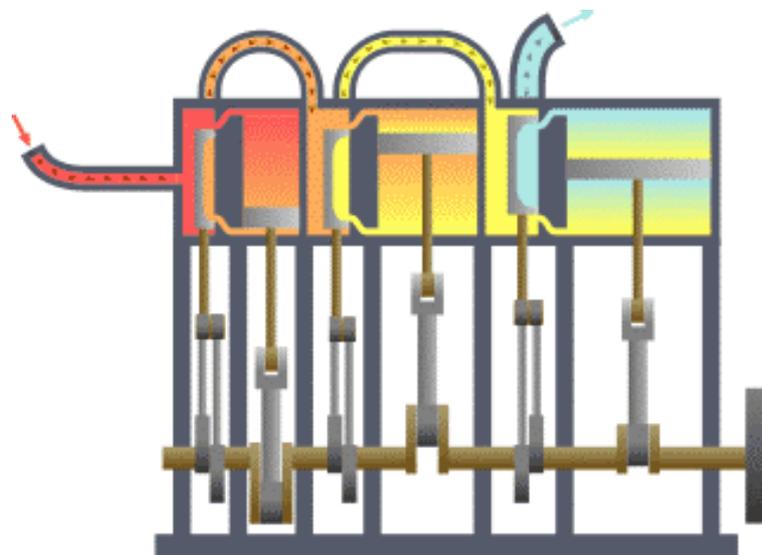
Паровая машина

I н.э. – Герон, Александрия

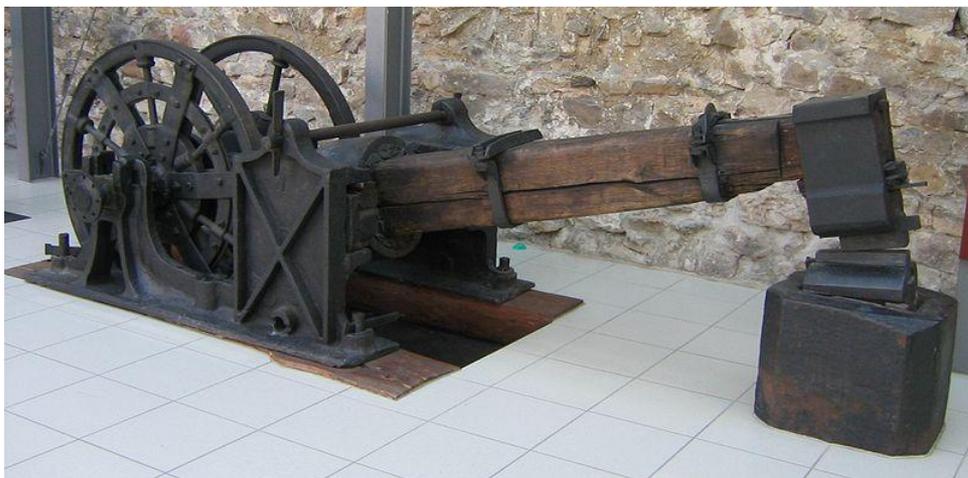
Баня Герона



1698 г. - поршневой паровой насос Томас Сейвери (патент)



Упрощённая схема паровой машины с тройным расширением. Пар высокого давления (красный цвет) от котла проходит через машину, выходя в конденсатор при низком давлении (голубой цвет).



Паровой молот

Термодинамика – макроскопическая теория, описывающая явления, сопровождающие взаимные превращения теплоты и работы.

Химическая термодинамика – раздел химии, изучающий энергетику химических и фазовых превращений, направление протекания процессов в физико-химических системах, химические и фазовые равновесия.

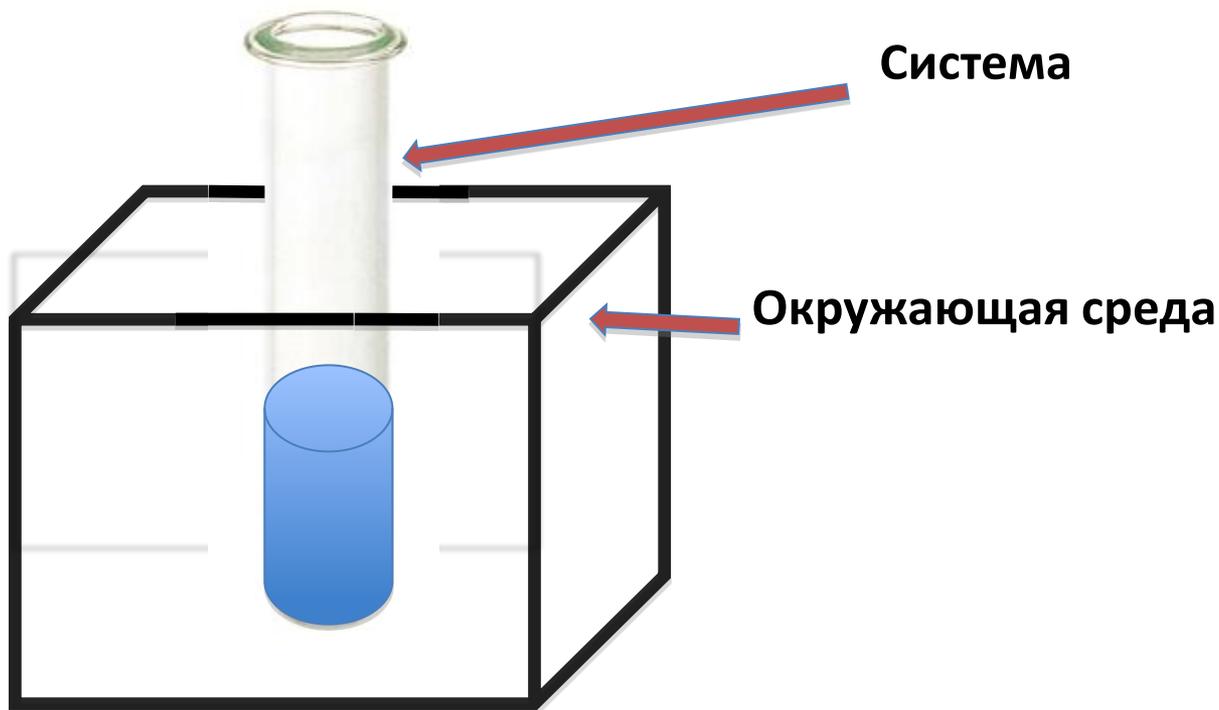
Энергия

Теплота

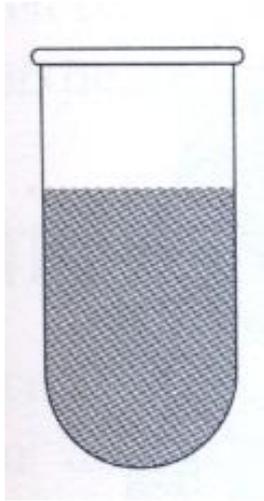
Работа

Термодинамическая система – интересующая нас макроскопическая часть пространства, отделенная от **окружающей среды** видимой или воображаемой границей.

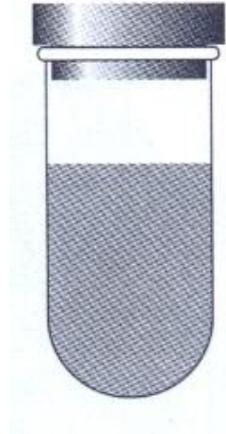
Система содержит совокупность тел, способных обмениваться друг с другом энергией и веществом, и может по-разному взаимодействовать с окружающей средой



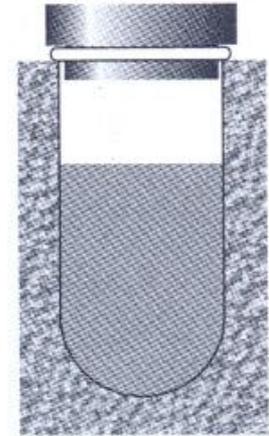
Типы термодинамических систем



Открытая:
обмен веществом и энергией



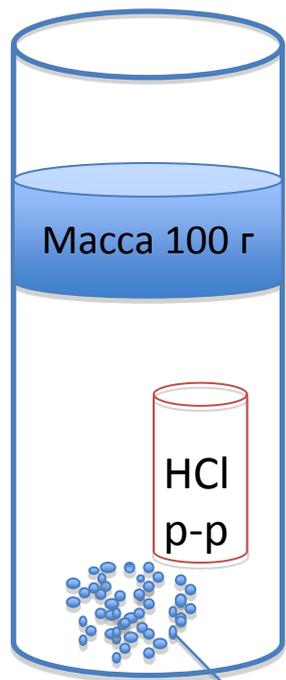
Закрытая:
обмен энергией,
но НЕ веществом



Изолированная:
НЕТ обмена веществом
и НЕТ обмена энергией

Основная

Система характеризуется термодинамическими параметрами



Температура (T), давление (p), объем (V), количество вещества (n), масса (m), концентрация (C)

Классификация термодинамических параметров:

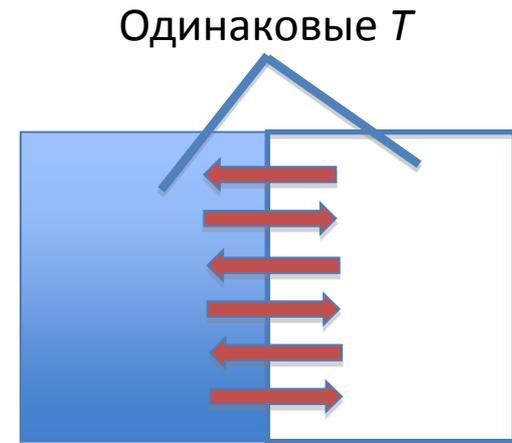
Экстенсивные – зависят от количества вещества – объем, масса

Интенсивные – не зависят от количества вещества – температура, давление, концентрация

$T, p, V, n(\text{HCl}), n(\text{Zn}), n(\text{H}_2\text{O})$

Температура – мера “холодности” системы

Определяет направление перехода энергии при соприкосновении 2-х тел:



Переход энергии в виде тепла (теплоты)

Температурные шкалы



Андерс Цельсий
(Швеция)
1701-1744

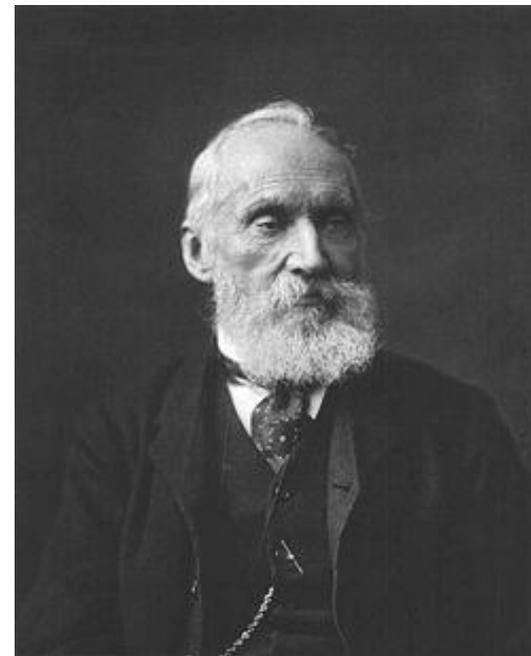
0°C - температура замерзания воды
100°C – температура кипения воды



Шкала
Фаренгейта

Шкала
Цельсия

Шкала
Кельвина



Лорд Кельвин
(Великобритания)
1824-1907

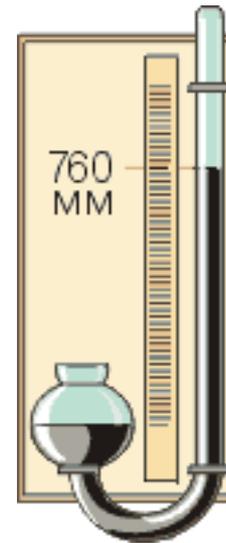
Абсолютная шкала температур:
газовый термометр – при нагревании
($p=\text{const}$) на 1 градус газы расширяются на
одну и ту же величину – $(1/273.15)$ часть.

$$T(\text{K}) = t^{\circ}\text{C} + 273.15 \approx t^{\circ}\text{C} + 273$$

Давление

$$\text{Давление} = \frac{\text{Сила}}{\text{Площадь}}$$

$$P = \frac{F}{S}$$



Ртутный барометр

$$1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст. (Торр)} = 101325 \text{ Па}$$

Уравнение состояния – уравнение, описывающее взаимосвязь между параметрами состояния (p, T, V)

Идеальный газ – между атомами (молекулами) которого отсутствует взаимодействие

Уравнение Менделеева-Клапейрона - *уравнение состояния идеального газа:*

$$pV = nRT$$

n - число молей газа; R - универсальная газовая постоянная $R=8.314$ Дж/(моль*К)

Работа (A)

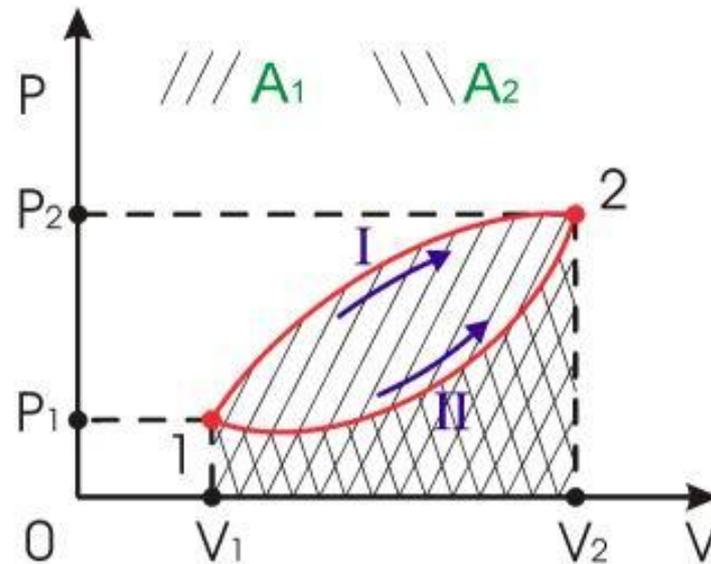
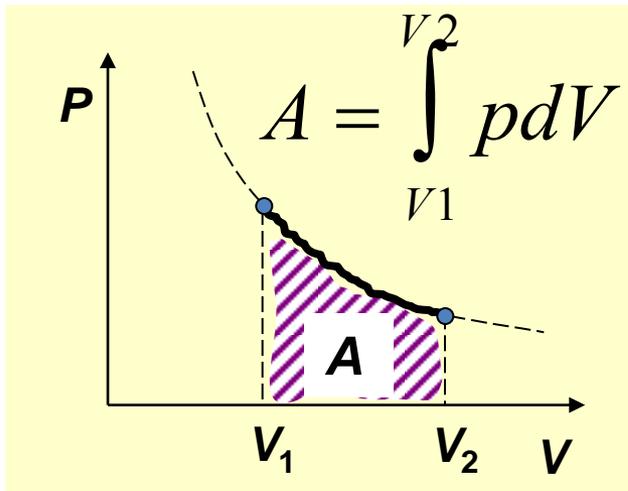
Механическая работа = Сила \times Расстояние
($A = F \times L$)

$$[A] = \text{Н} \times \text{м} = \text{кг} \times \text{м}^2 \times \text{сек}^{-2} = \text{Дж}$$

1 калория = 4,1868 Дж

Работа расширения газа:

$$A = p \times (V_2 - V_1) = p \times \Delta V$$



Работа **зависит** от пути процесса и не является свойством системы

Внутренняя энергия (U)

Определение: Внутренняя энергия системы (U) – общий запас энергии в системе.

Включает: энергии движения и взаимодействия частиц, составляющих систему (атомов, ядер, электронов, молекул)

НЕ включает: кинетическую энергию системы как целого и ее потенциальную энергию в поле внешних сил.

Расчет абсолютной величины U невозможен - только ее изменение при переходе из одного состояния в другое $\Delta U = U_2 - U_1$

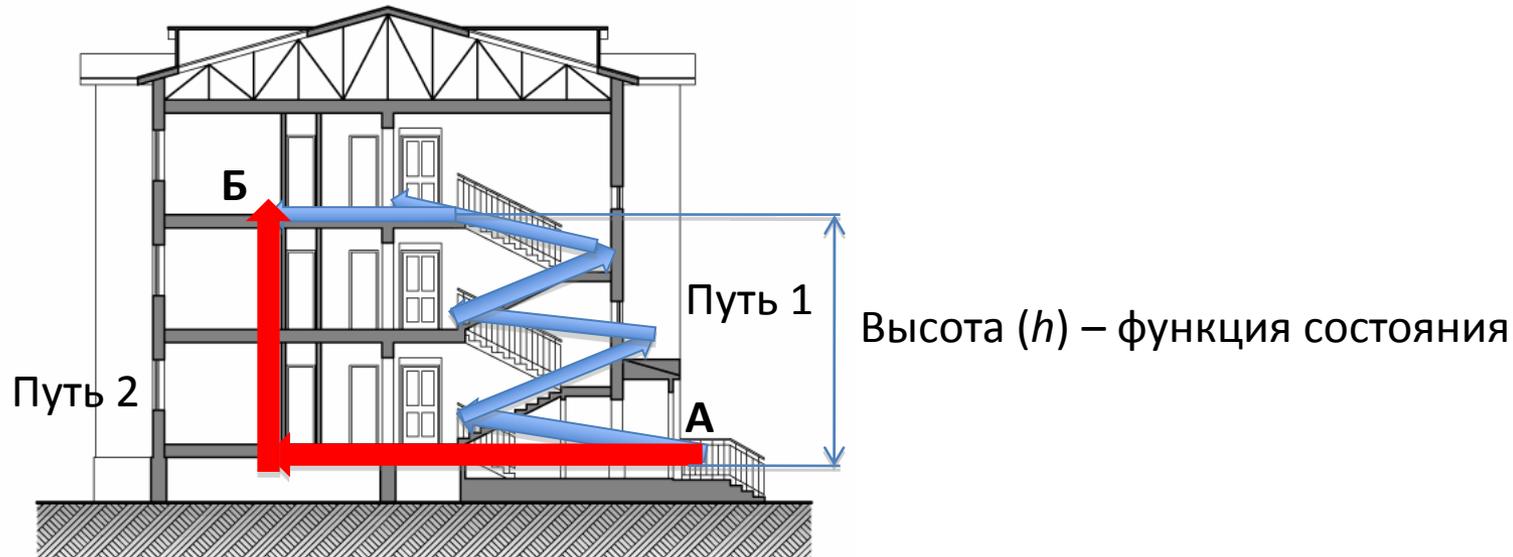
Первый закон термодинамики:

В любом процессе приращение внутренней энергии системы $\Delta U = U_2 - U_1$ равно количеству сообщаемой системе теплоты Q за вычетом работы A , совершаемой системой:

$$\Delta U = Q - A$$

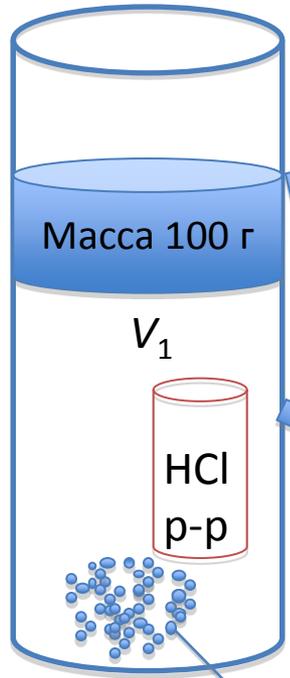
Следствие закона сохранения энергии

Функция состояния: величина, зависящая только от конечного и начального состояния системы, но не зависящая от пути перехода в это состояние.



U – функция состояния; A и Q – нет

U_1



ΔU

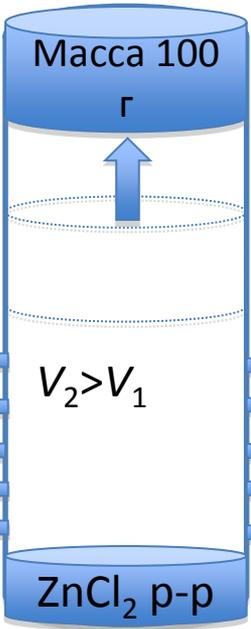
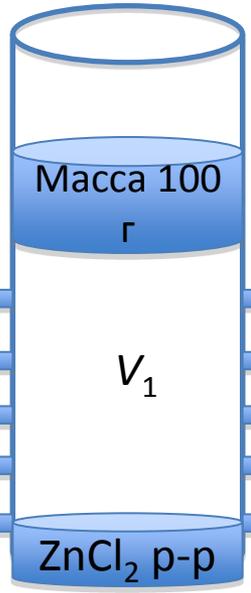
$T = \text{const}$
 V постоянен,
 p меняется.

$\Delta U = -Q_1$

V меняется,
 p постоянно.

$\Delta U = -Q_2 - A_{\text{расш.}}$

U_2



Окружающая среда

Q_1

Энергия в виде тепла

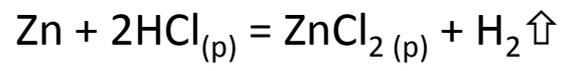
Система

Окружающая среда

Q_2

Энергия в виде работы

Система



Энтальпия (H)

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

$$A_{\text{расш.}} = p \times \Delta V$$

Теплота, передаваемая системе при постоянном объеме:

$$Q_V = \Delta U, \Delta V = 0$$

Теплота, передаваемая системе при постоянном давлении:

$$Q_p = \Delta U + A = \Delta U + p\Delta V = \Delta(U + pV) \equiv \Delta H$$

$$H \equiv U + pV \quad \text{Энтальпия (тоже функция состояния)}$$

$$Q_p - Q_V = \Delta H - \Delta U = p\Delta V = \Delta nRT$$

$$p = \text{const}$$

Термохимия – наука, изучающая тепловые эффекты химических реакций

Закон Гесса: тепловой эффект химической реакции не зависит от способа перехода от исходного состояния к конечному, а определяется только природой и состоянием исходных веществ и продуктов реакции.

Экзотермический процесс

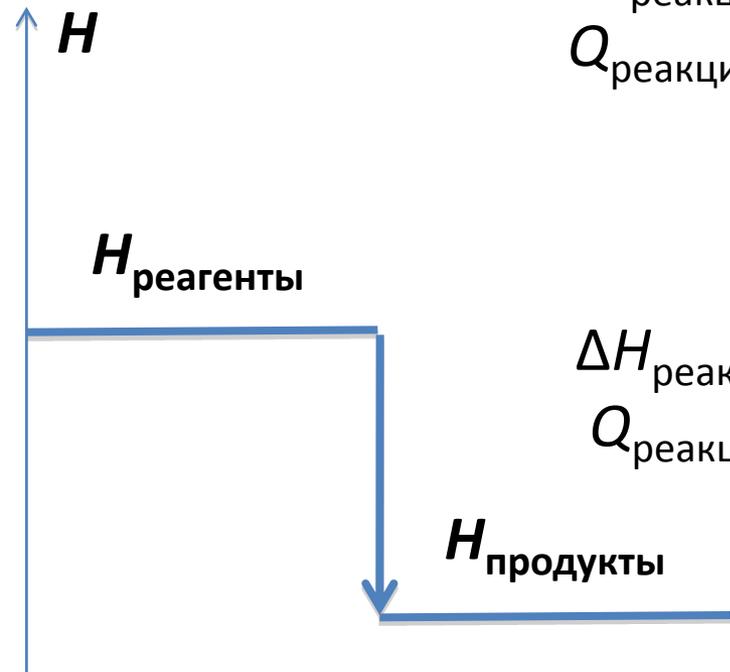
$\Delta H_{\text{реакции}} < 0$ (система понижает энергию),

$Q_{\text{реакции}} > 0$ (теплота выделяется в окружающую среду)

Эндотермический процесс

$\Delta H_{\text{реакции}} > 0$ (система повышает энергию),

$Q_{\text{реакции}} < 0$ (теплота поглощается из окружающей среды)



ПРИМЕР использования Закона Гесса:

Реакция взаимодействия аммиака ($\text{NH}_{3(g)}$) и ($\text{HCl}_{(r)}$) в воде с образованием 1М раствора NH_4Cl : (1) $\text{NH}_{3(g)} + \text{HCl}_{(r)} + \text{aq} = \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$; ΔH_1

Способ I

(2) $\text{NH}_{3(g)} + \text{HCl}_{(r)} = \text{NH}_4\text{Cl}_{(т)}$; $\Delta H_2 = -175.22$ кДж/моль
(выделяется, $Q_2 = +175.22$ кДж/моль)

(3) $\text{NH}_4\text{Cl}_{(т)} + \text{aq} = \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$; $\Delta H_3 = +16.41$ кДж/моль
(поглощается, $Q_3 = -16.41$ кДж/моль)

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = -158.81 \text{ кДж/моль}$$

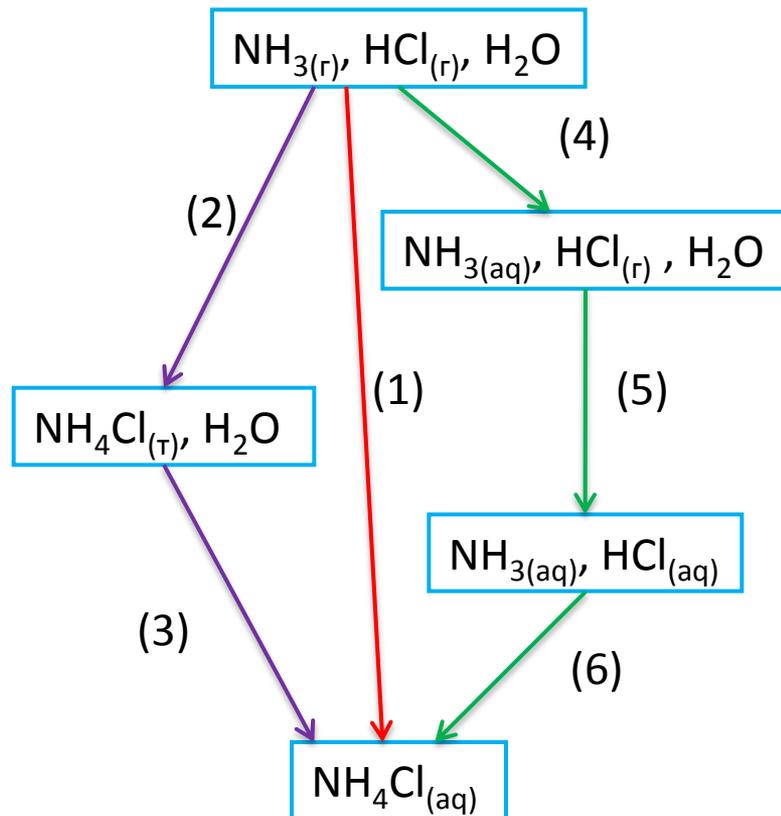
Способ II

(4) $\text{NH}_{3(g)} + \text{aq} = \text{NH}_{3(\text{aq})}$; $\Delta H_4 = -34.93$ кДж/моль
(выделяется, $Q_4 = +34.93$ кДж/моль)

(5) $\text{HCl}_{(r)} + \text{aq} = \text{HCl}_{(\text{aq})}$; $\Delta H_5 = -72.51$ кДж/моль
(выделяется, $Q_5 = +72.51$ кДж/моль)

(6) $\text{HCl}_{(\text{aq})} + \text{NH}_{3(\text{aq})} = \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$; $\Delta H_6 = -51.37$ кДж/моль
(выделяется, $Q_6 = +51.37$ кДж/моль)

$$\Delta H_1 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 = -158.81 \text{ кДж/моль}$$



Стандартное состояние вещества:

Жидкие и твердые: устойчивое состояние вещества (чистого) при давлении 1 атм.

Газ: состояние идеального газа при давлении 1 атм.

Раствор: 1 моль/л

Пример: Углерод – графит (но не алмаз).

ΔH^0_T – стандартная энтальпия при давлении 1 атм. и выбранной T

Стандартные энтальпии образования соединений $\Delta_f H^0_T$ из простых веществ.

Для простого вещества $\Delta_f H^0_T = 0$.

$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = H_2O_{(ж)}$, $\Delta_r H^0_{298} = \Delta_f H^0_{298} (H_2O) = -286 \text{ кДж/моль}$ – энтальпия образования воды



$$\Delta H^0_{T(\text{реакции})} = n_3 \Delta_f H^0_T(C) + n_4 \Delta_f H^0_T(D) - n_1 \Delta_f H^0_T(A) - n_2 \Delta_f H^0_T(B)$$

$$\Delta U^0_{T(\text{реакции})} = n_3 \Delta_f U^0_T(C) + n_4 \Delta_f U^0_T(D) - n_1 \Delta_f U^0_T(A) - n_2 \Delta_f U^0_T(B)$$

Продукты

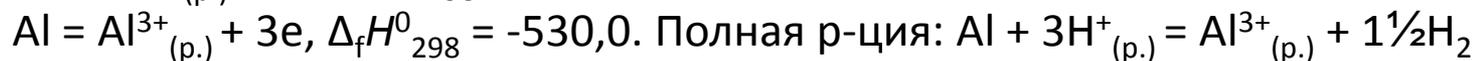
Реагенты

Стандартные энтальпии образования некоторых веществ (кДж/моль)

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$	Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$	Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$	Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$
Al(г.)	326,3	Cl(г.)	121,3	NH ₃ (г.)	-46,19	H ₂ O(г.)	-241,82
Al ³⁺ (р.)	-530,0	Cl ⁻ (р.)	-167,2	NH ₄ ⁺ (р.)	-132,4	H ₂ O(ж.)	-285,83
AlF ₃ (тв.)	-1510	HCl(г.)	-91,8	NH ₄ Cl(тв.)	-314,2	H ₂ O(тв.)	-291,85
AlBr ₃ (тв.)	-513,4	HCl(р.)	-166,9	N ₂ H ₄ (г.)	95,4	H ⁺ (р.)	0
Al ₂ O ₃ (тв.)	-1676	ClO ₂ (г.)	105	NO(г.)	91,25	OH ⁻ (р.)	-230,19
Fe(г.)	416,31	Cl ₂ O(г.)	75,7	NO ₂ (г.)	34,2	O ₃ (г.)	142,3
Fe ³⁺ (р.)	-46,39	HBr(г.)	-34,1	N ₂ O ₄ (г.)	9,66	SO ₂ (г.)	-296,9
FeO(тв.)	-272,4	HI(г.)	26,57	HNO ₃ (г.)	-135,1	SO ₃ (г.)	-396,1
Fe ₂ O ₃ (тв.)	-822,2	ICl(г.)	17,41	NO ₃ ⁻ (р.)	-207,5	H ₂ S(г.)	-20,15
Ca(OH) ₂ (тв.)	-985,6	CO ₂ (г.)	-393,5	PCl ₃ (ж.)	-319	CaO(тв.)	-634,9

Стандартная энтальпия образования CO₂ – энтальпия р-ции: C_(графит) + O_{2(г)} = CO_{2(г)}

Стандартная энтальпия образования ионов в растворе:



Энергии различных процессов

1. Энергия связи



2. Энергия атомизации



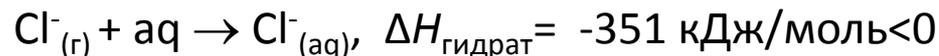
3. Энергия ионизации



4. Энергия сродства к электрону



5. Энергия гидратации



6. Энергия кристаллической решетки



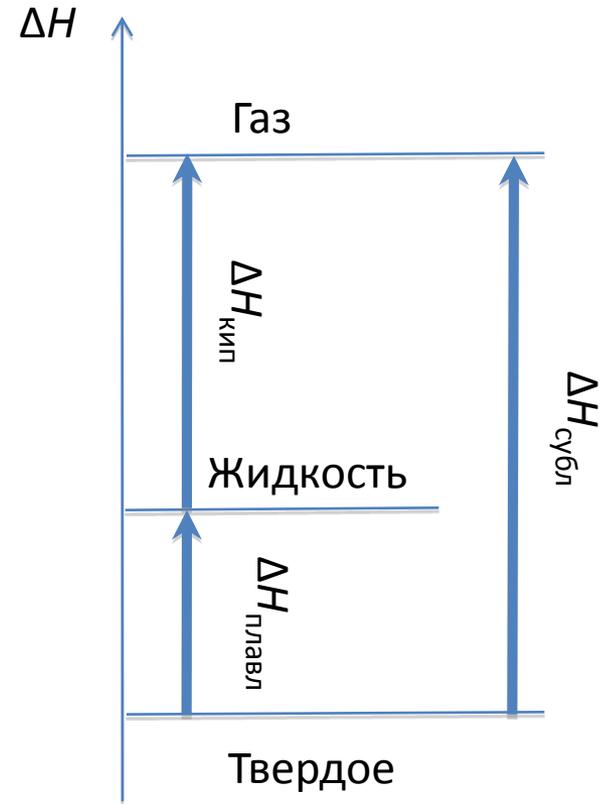
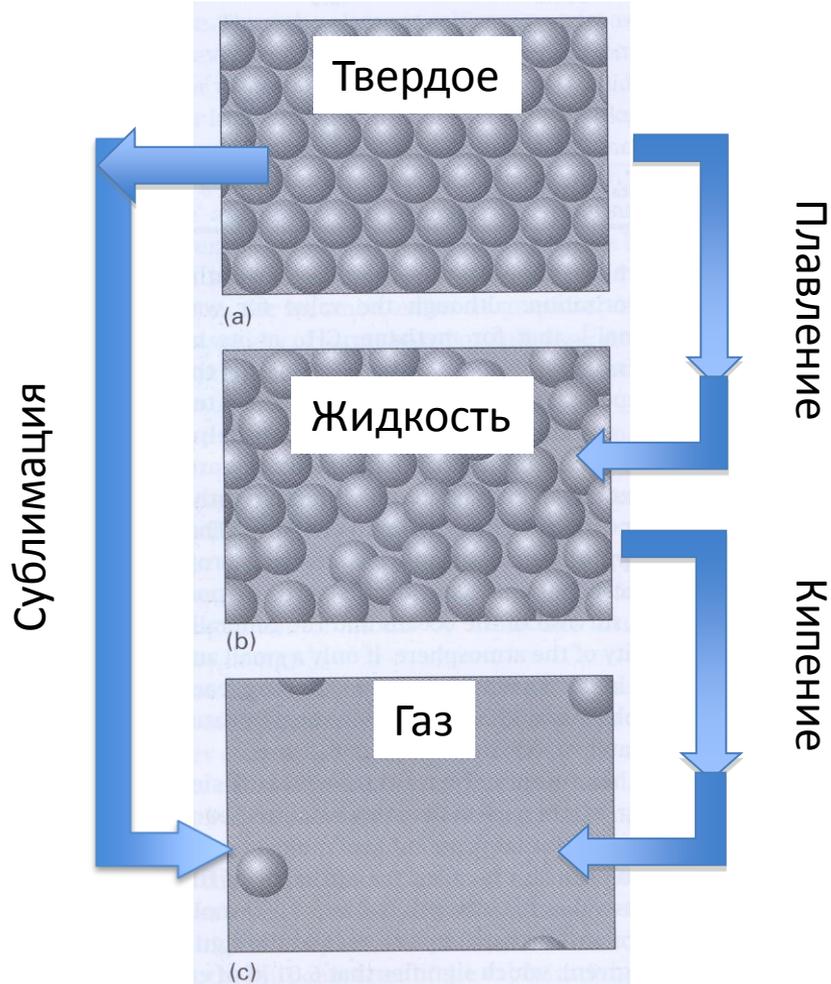
7. Теплота плавления



8. Теплота испарения



Энтальпийная диаграмма

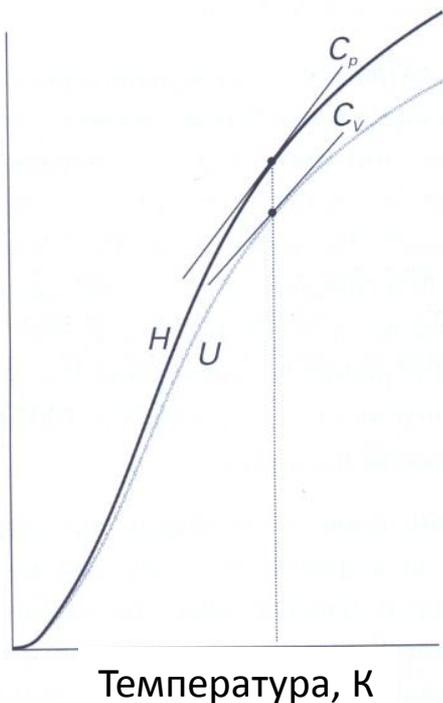


$$\Delta H_{(\text{субл})} = \Delta H_{(\text{плавл})} + \Delta H_{(\text{кипения})}$$

Температурная зависимость U и H (Закон Кирхгофа)

Мольной теплоемкостью (C_p , C_v) называется количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моля вещества на 1 градус

Энтальпия или внутренняя энергия



$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \approx \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \approx \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

$$H_{T_2} = H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$U_{T_2} = U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

Теплоемкости веществ при 298 К

Вещество	$c_p,^*$ Дж/(моль · К)
Ag(тв.)	25,4
Al(тв.)	24,4
H ₂ O(ж.)	76,3
Fe ₂ O ₃ (тв.)	103,9
NaCl(тв.)	50,5
HCl(г.)	29,14

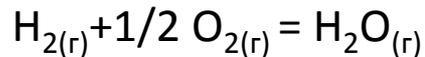
Для химической реакции: $\nu_1 a_1 + \nu_2 a_2 + \dots = \nu_1 b_1 + \nu_2 b_2 \dots$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT + \sum \Delta H_{\text{ф.п.прод.}} - \sum \Delta H_{\text{ф.п.реаг.}}$$

$$\Delta C_P = \sum_1^j \nu_j C_{P,j} - \sum_1^i \nu_i C_{P,i}$$

продукты реагенты

Пример:



$$\Delta C_p = C_{p, \text{H}_2\text{O}} - C_{p, \text{H}_2} - 1/2 C_{p, \text{O}_2}$$

Для реакции $\Delta C_p \approx 0$



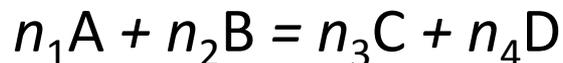
$\Delta_r U$ и $\Delta_r H$ - ПОЧТИ НЕ ЗАВИСЯТ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Основные выводы:

1. Первый закон термодинамики постулирует существование внутренней энергии (U), являющейся величиной не измеряемой, но ее изменение м.б. рассчитано из измеряемых величин - теплоты (Q) и работы (A) - в виде:

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

2. U и H (но не A и Q !) являются функцией состояния (не зависят от пути протекания процесса, а только от конечного и начального состояния). Из этого вытекает закон Гесса, и для химических реакций тепловой эффект (ΔU или ΔH) может быть рассчитан в виде:



$$\Delta H^0_{T(\text{реакции})} = n_3\Delta_f H^0_T(C) + n_4\Delta_f H^0_T(D) - n_1\Delta_f H^0_T(A) - n_2\Delta_f H^0_T(B)$$

$$\Delta U^0_{T(\text{реакции})} = n_3\Delta_f U^0_T(C) + n_4\Delta_f U^0_T(D) - n_1\Delta_f U^0_T(A) - n_2\Delta_f U^0_T(B)$$

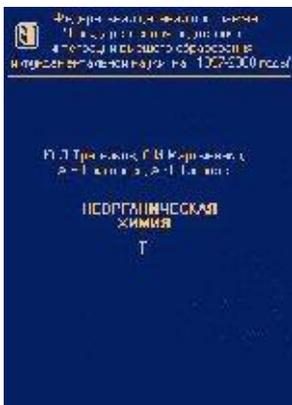
3. U и H вещества зависят от температуры (закон Кирхгофа). Однако для химической реакции температурная зависимость ΔU и ΔH обычно очень мала.

Литература



1. *М.Е.Тамм, Ю.Д.Третьяков*

Неорганическая химия: В 3-х т. Т. 1: Физико-химические основы неорганической химии: Учебник для студ. высш. учеб. заведений



2. *Ю.Д.Третьяков, Л.И.Мартыненко, А.Н.Григорьев, А.Ю.Цивадзе*

**Неорганическая химия, Том 1 и 2 для химических факультетов государственных университетов
М.: "Химия", 2001**

3. *Ахметов Н. С.* **Общая и неорганическая химия. - М.: Высш. шк.; Академия, 2001. - 743с.**

4. *Горшков В. И., Кузнецов И. А.* **Физическая химия. - М.: Изд-во МГУ, 1993. - 330 с.**



Герман Иванович Гесс
1802-1850



Фриц Габер

1868-1934

Нобелевская премия – 1918

Синтез аммиака,

Боевое применение хлора

Цикл Борна-Габера