Неорганічна хімія

Роман Гладишевський

кафедра неорганічної хімії

Львівський національний університет імені Івана Франка

Тема 8.

Закони термодинаміки та термохімії.

Перший закон термодинаміки

Енергія ізольованої системи є сталою та зберігається за будь-яких змін (1842, 1847).

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

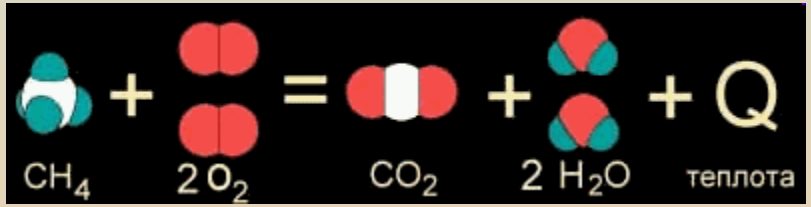
Юліус Роберт фон Майєр
1814-1878

Герман фон Гельмгольц
1821-1894

$$\Delta H = n\, C_P\, \Delta T$$
$$\Delta U = n\, C_V\, \Delta T$$

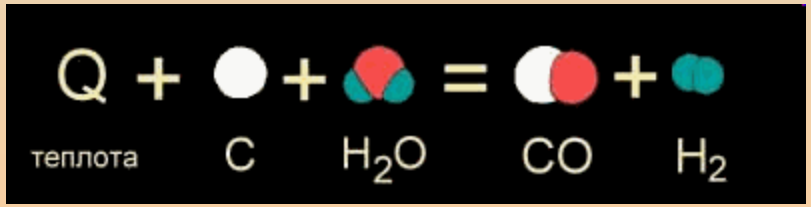
Стандартна ентальпія утворення складної речовини – ентальпія утворення 1 моля складної речовини з простих речовин, стабільних за стандартних умов (T = 298,15 К (25°С), P = 1,01·10^5 Па (1 атм)).

H_2(г) + ½O_2(г) = H_2O(р), $\Delta H°_{298}$ = -285,8 кДж/моль



CH_4(г) + 2 O_2(г) = CO_2(г) + 2 H_2O(р) + 890 кДж

$\Delta H°_{298}$ = -890 кДж/моль



C(т) + H_2O(г) + 131,3 кДж = CO(г) + H_2(г)

$\Delta H°_{298}$ = +131,3 кДж/моль

$$\Delta H_f^{\ominus} \qquad \Delta_f H^{\ominus} \qquad \Delta H_{298}^{\circ}$$

Сполука	Стан	$\Delta H°_{298}$, кДж/моль
NH_3	г	-46,1
Na_2CO_3	т	-1131
NaCl	т	-411,12
NaOH	т	-426,7
$NaNO_3$	т	-424,8
SO_2	г	-297
H_2SO_4	р	-814
SiO_2	т	-911
NO_2	г	+33
NO	г	+90
H_2O	р	-285,8
CO_2	г	-393,5
H_2	г	0
F_2	г	0

Стандартна ентальпія згорання – ентальпія реакції згорання 1 моля речовини в кисні до утворення оксидів із найвищим ступенем окиснення.

Стандартна ентальпія розчинення – ентальпія процесу розчинення 1 моля речовини в нескінченно великій кількості розчинника.

$$\Delta H^\circ_{\text{розчинення}} = \Delta H^\circ_{\text{ґратки}} + \Delta H^\circ_{\text{гідратації}}$$

Стандартна ентальпія гідратації – кількість теплоти, яка виділяється при переході 1 моля іонів із вакууму у водний розчин.

Стандартна ентальпія нейтралізації – ентальпія реакції взаємодії сильних кислот і основ з утворенням 1 моля води за стандартних умов.

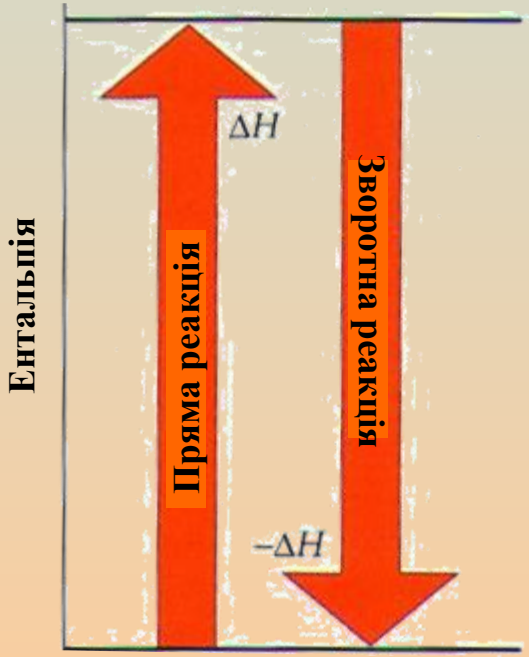
Закони термохімії

Закон Лавуазьє-Лапласа (1780): ентальпія прямої реакції рівна за абсолютним значенням і протилежна за знаком ентальпії зворотної реакції.

$$\Delta H_{пр} = -\Delta H_{зв}$$

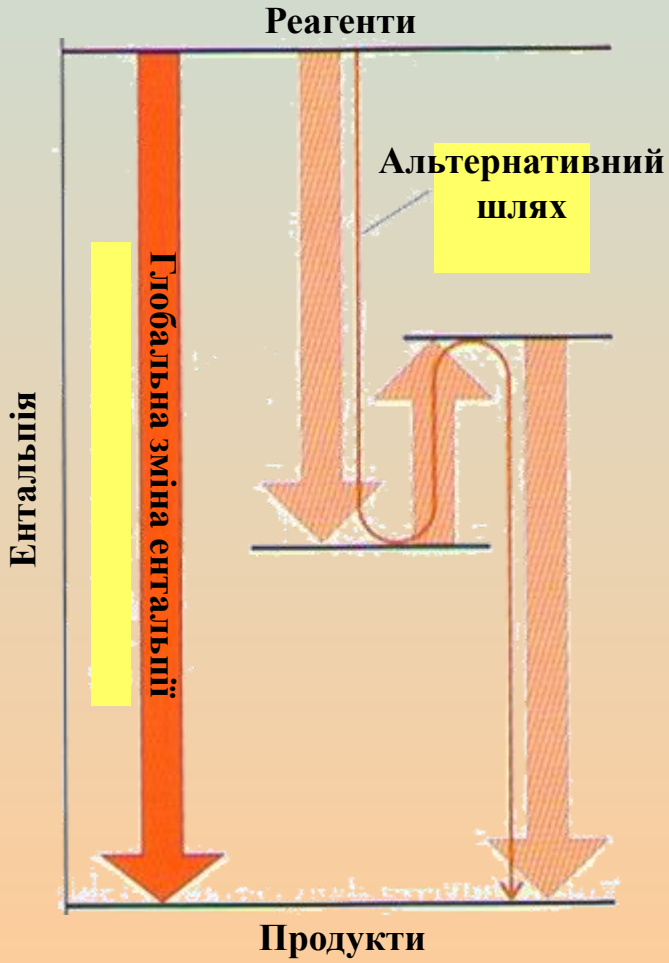
Антуан Лоран Лавуазьє
1743-1794

П’єр Сімон Лаплас
1749-1827



Закон Гесса (1840): ентальпія реакції залежить лише від початкового та кінцевого стану реагентів і продуктів і не залежить від шляху перебігу реакції, тобто від кількості та характеру проміжних стадій.

Герман Гесс
1802-1850

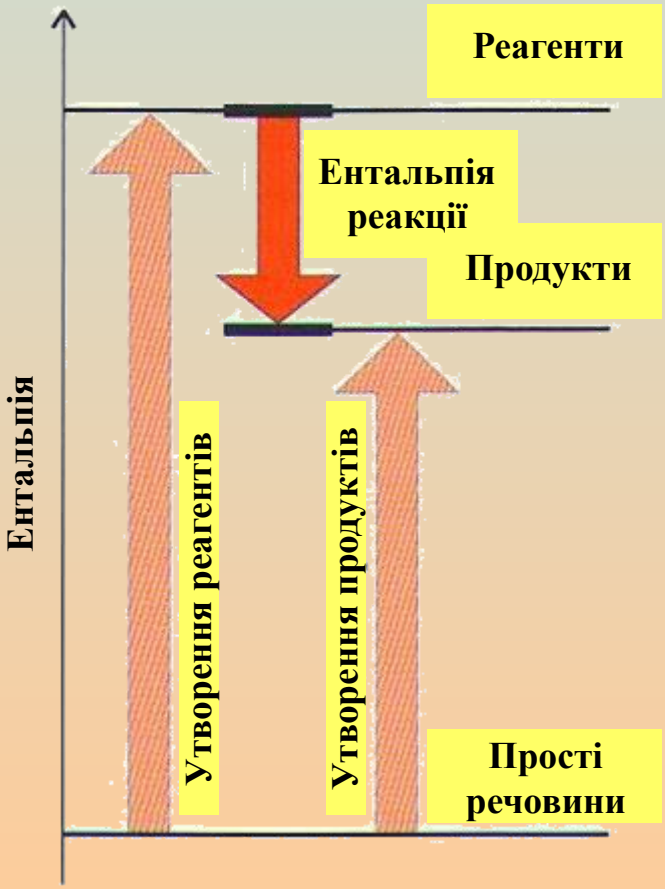


Наслідки із закону Гесса:

- ентальпія утворення сполуки не залежить від способу її одержання;

- ентальпія реакції дорівнює різниці між сумою ентальпій утворення продуктів реакції та сумою ентальпій утворення реагентів.

$$\Delta H_{реак} = \Sigma n\, \Delta H_{прод} - \Sigma n\, \Delta H_{реаг}$$



$C(тв) + O_2(г) = CO_2(г)$ $\Delta H°_{298} = -393,5$ кДж/моль

$C(тв) + ½O_2(г) = CO(г)$ $\Delta H°_{298} = -110,5$ кДж/моль

$CO(г) + ½O_2(г) = CO_2(г)$ $\Delta H°_{298} = -283,0$ кДж/моль

$2SO_2(г) + O_2(г) + 2H_2O(р) = 2H_2SO_4(р)$

$\Delta H°_{298} = 2\cdot(-814) – [2\cdot(-297) + 0 + 2\cdot(-285,8)] = -462,4$ кДж/моль

(на 2 моль H_2SO_4)

Можливість перебігу хімічних реакцій

Принцип Томсена-Бертло (1867): реакція здійснюється лише тоді, коли вона супроводжується виділенням теплоти, тобто є екзотермічною.

Термодинамічна ймовірність

$$W = n!$$

(n – кількість станів)

Ентропія

$$S = k \ln W = 2{,}3k \lg W$$

Молярна ентропія

$$S_m = R \ln W$$

$$k = 1{,}38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$$

$$R = k N_A = 8{,}31 \text{ Дж/(моль К)}$$

Людвіг Больцман
1844-1906

$$\Delta H_{пл} = T_{пл} \Delta S_{пл}$$

Другий закон термодинаміки

В ізольованій системі спонтанні процеси відбуваються у напрямку збільшення ентропії.

$\Delta S > 0$: процес термодинамічно можливий;
$\Delta S < 0$: самочинний перебіг процесу неможливий

Постулат Клаузіуса (1850): теплота не може самочинно без компенсації перейти від системи з меншою температурою до системи з більшою температурою.

Постулат Томсона (1851): неможливо усю теплоту перетворити на роботу.

Третій закон термодинаміки

При температурі, що прямує до нуля, ентропія всіх речовин у стані ідеальних кристалів стає нульовою (1906).

$$T \to 0:\ W = 1,\ S = R \ln 1 = 0$$

Вальтер Герман Нернст
1864-1941

$$\Delta S_{реак} = \Sigma n\, \Delta S_{прод} - \Sigma n\, \Delta S_{реаг}$$

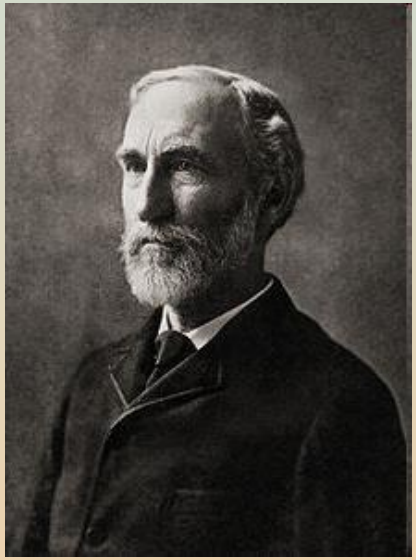
$$S°(C_{алмаз}) = 2{,}37 \text{ Дж/(моль К)}$$
$$S°(C_{графіт}) = 5{,}74 \text{ Дж/(моль К)}$$
$$S°(O_2) = 205 \text{ Дж/(моль К)}$$

$$\Delta S = \Delta Q / T$$

Вільна енергія Гіббса

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$$

ізобарно-ізотермічні реакції



Джозайя Уіллард Гіббс
1839-1903

$$\Delta G_{\text{реак}} = \Sigma n\,\Delta G_{\text{прод}} - \Sigma n\,\Delta G_{\text{реаг}}$$

$\Delta G = 0$: стан хімічної рівноваги
$\Delta G < 0$: пряма реакція
$\Delta G > 0$: зворотна реакція

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$$

Критерій перебігу процесу (реакції) = ентальпійний (енергетичний) фактор – ентропійний (структурний) фактор

$\Delta H < 0$ **(екзотермічна),** $\Delta S > 0 \rightarrow \Delta G < 0$ **(спонтанно)**

$\Delta H < 0$ **(екзотермічна),** $\Delta S < 0 \rightarrow \Delta G < 0$ **(**$\Delta H > T\,\Delta S$**, спонтанно)**

$\Delta H > 0$ **(ендотермічна),** $\Delta S > 0 \rightarrow \Delta G < 0$ **(**$\Delta H < T\,\Delta S$**, спонтанно)**

$\Delta H > 0$ **(ендотермічна),** $\Delta S < 0 \rightarrow \Delta G > 0$

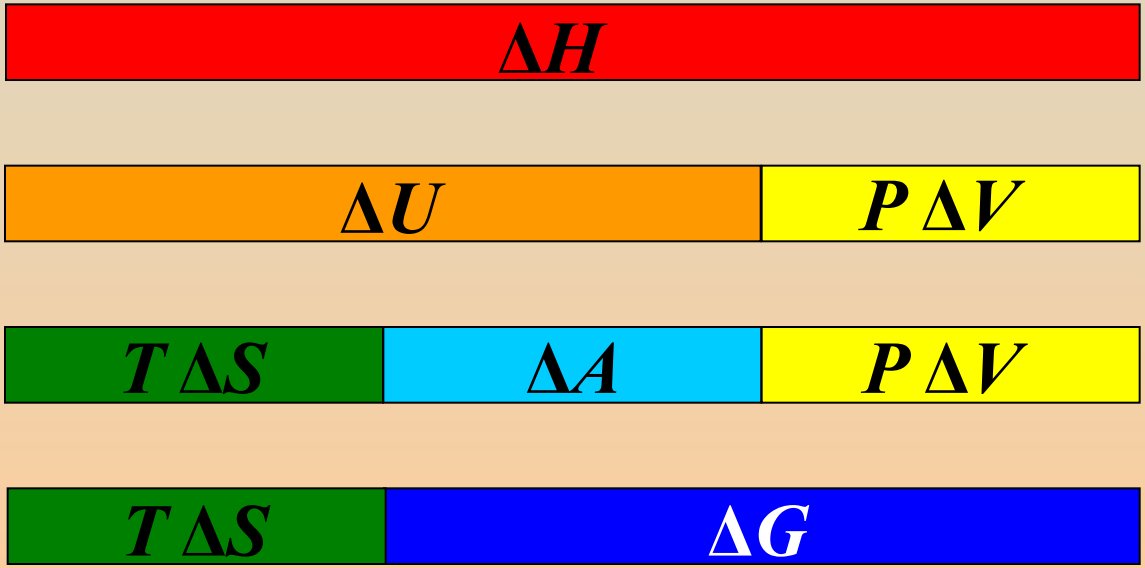
Енергія Гельмгольца

$$\Delta A = \Delta U - T\,\Delta S$$

ізохорно-ізотермічні реакції

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S = \Delta U + P\,\Delta V - T\,\Delta S = \Delta A + P\,\Delta V$$

Термодинамічні співвідношення



Перший закон термодинаміки: енергія ізольованої системи є сталою та зберігається за будь-яких змін.

Закон Лавуазьє-Лапласа: ентальпія прямої реакції рівна за абсолютним значенням і протилежна за знаком ентальпії зворотної реакції.
Закон Гесса: ентальпія реакції залежить лише від початкового та кінцевого стану реагентів і продуктів і не залежить від шляху перебігу реакції.

Другий закон термодинаміки: в ізольованій системі спонтанні процеси відбуваються у напрямку збільшення ентропії.

Третій закон термодинаміки: при температурі, що прямує до нуля, ентропія всіх речовин у стані ідеальних кристалів стає нульовою.

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

$$\Delta H_{\text{пр}} = -\Delta H_{\text{зв}}$$

$$\Delta H_{\text{реак}} = \Sigma n\,\Delta H_{\text{прод}} - \Sigma n\,\Delta H_{\text{реаг}}$$

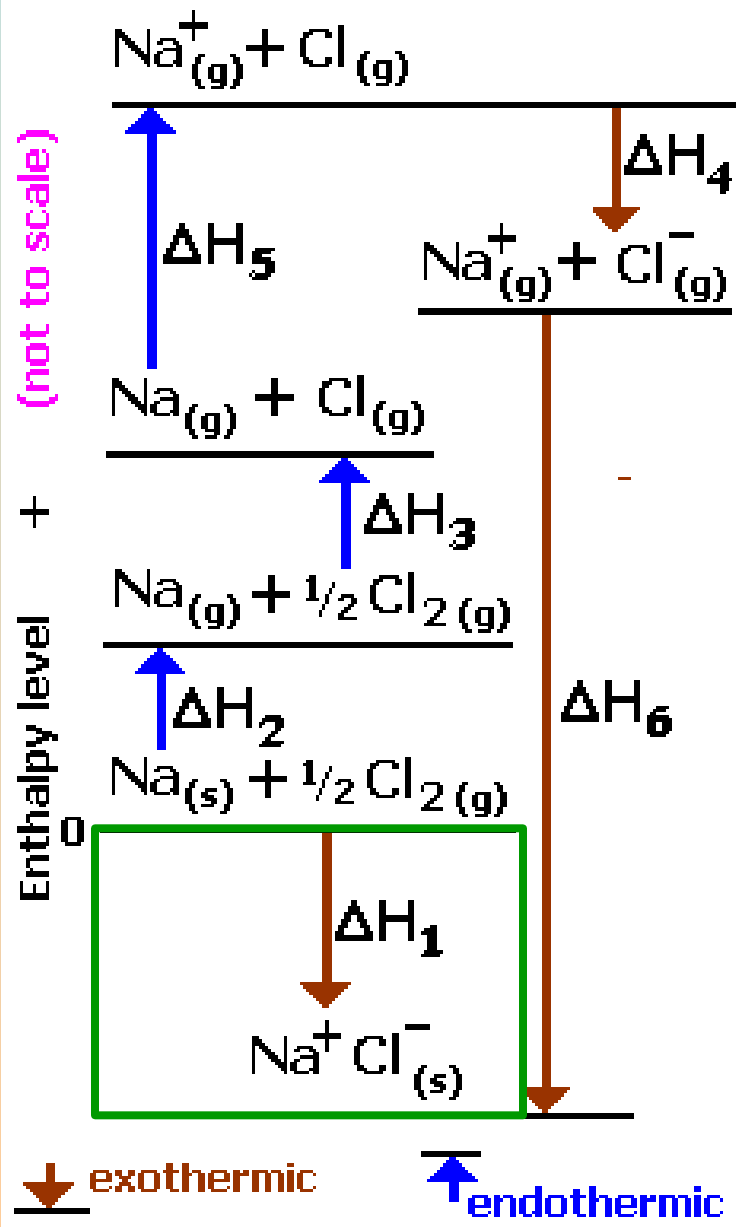
$$\Delta S_{\text{реак}} = \Sigma n\,\Delta S_{\text{прод}} - \Sigma n\,\Delta S_{\text{реаг}}$$

$$\Delta G_{\text{реак}} = \Sigma n\,\Delta G_{\text{прод}} - \Sigma n\,\Delta G_{\text{реаг}}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$$

$$\Delta A = \Delta U - T\,\Delta S$$

Термодинамічний цикл Борна-Габера



Na(кр) + ½Cl_2(г) = NaCl(кр)

$$\Delta H°_{утв} = \Delta H°_{вип} + ½\Delta H°_{дис} + \Delta H°_{іон} + \Delta H°_{елек} + \Delta H°_{грат}$$

$$\Delta H°_{грат} = -785{,}3\ кДж/моль$$

$Mg(тв) + F_2(г) = MgF_2(тв)$

$\Delta H°_{утв} = -1123$ кДж

$\Delta H°_{грат}$ - ?

$Mg(тв) \rightarrow Mg(г)$

$\Delta H°_{вип} = 148$ кДж

$F_2(г) \rightarrow 2F(г)$

$\Delta H°_{дис} = 159$ кДж

$Mg(г) \rightarrow Mg^{+}(г) + e^{-}$

$\Delta H°_{іон} = 738$ кДж

$Mg^{+}(г) \rightarrow Mg^{2+}(г) + e^{-}$

$\Delta H°_{іон} = 1450$ кДж

$F(г) + e^{-} \rightarrow F^{-}(г)$

$\Delta H°_{елек} = -328$ кДж