

Основные понятия химии. Элементы химической термодинамики

Лекция №2 курса

«Общая и неорганическая химия»

для биоинженеров и биофизиков

Химия –

наука о превращениях веществ,
связанных с изменением
электронного окружения
атомных ядер

Д.И.Менделеев*:

"Ближайший предмет химии составляет изучение однородных веществ, из сложения которых составлены все тела мира, превращений их друг в друга и явлений, сопровождающих такие превращения."

*Менделеев Д. Основы Химии 6-е издание С-Пб, тип. В.Демакова, 1895.
– 780 с., с.2

Вещество – вид материи, которая обладает массой покоя. Состоит из элементарных частиц: электронов, протонов, нейтронов, мезонов и др.

Химия изучает главным образом вещество, организованное в атомы, молекулы, ионы и радикалы. Такие вещества принято подразделять на простые и сложные (хим. соединения).

Простые вещества образованы атомами одного хим. элемента и потому являются формой его существования в свободном состоянии, например, сера, железо, озон, алмаз.

Сложные вещества образованы различными элементами и могут иметь состав постоянный (стехиометрические соединения или *дальтони́ды*) или меняющийся в некоторых пределах (нестехиометрические соединения или *бертоллиды*).

АТОМ

(от греч. atomos – неделимый),
наименьшая частица химического
элемента, носитель его свойств.

Элементы химические,
совокупности атомов с
определенным зарядом ядра Z .

Д.И.Менделеев*:

"Родилось атомное представление о веществе еще в древности и до последнего времени (1895) борется с динамическим представлением, считающим вещество только проявлением сил."

"На современный атомизм, по моему мнению, прежде всего должно смотреть, как на прием или способ, удобоприменимый при получении весомого вещества природы."

* Менделеев Д. Основы Химии 6-е издание С-Пб, тип. В.Демакова, 1895. – 780 с., с.155

Д.И.Менделеев*:

«Итак, атомное учение, допускающее лишь конечную механическую делимость, должно быть, до сих пор по крайней мере, принимаемо только, как прием, подобный тому приему, который употребляет математик, когда сплошную кривую линию разбивает на множество прямых линий. В атомах — есть простота представления, но нет необходимости к ним прибегать.»

* Менделеев Д. Основы Химии 6-е издание С-Пб, тип. В.Демакова, 1895. — 780 с., с.158

Молекула

(новолат. *molecula*,

уменьшит. от лат. *moles* – масса),

микрочастица, образованная из двух

или большего числа атомов и

способная к самостоятельному

существованию.

Ионы

(от греч. *ion* – идущий),
одноатомные или многоатомные
частицы, несущие электрический
заряд.

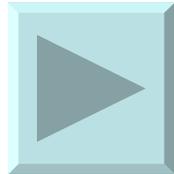
Положительные ионы называют
катионами (от греч. *kation*,
буквально – идущий вниз),
отрицательные – *анионами* (от греч.
anion, буквально идущий вверх).

Валентность

(от лат. *valentia* – сила),

способность атома присоединять
или замещать определенное число
других атомов или атомных групп с
образованием химической связи.

Теория и эксперимент



Как правильно?



Теория и эксперимент

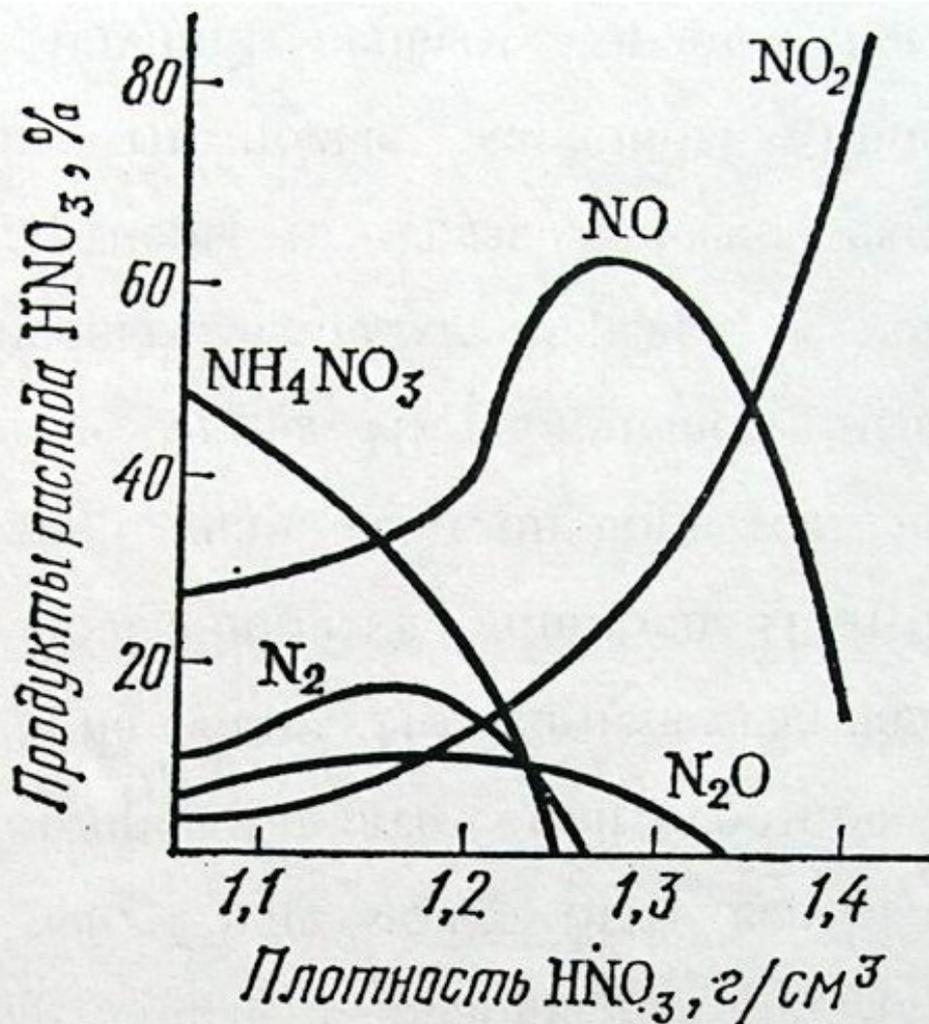
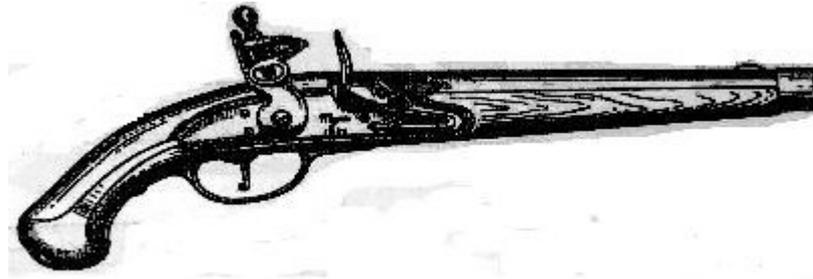


Рис. 159. Влияние концентрации HNO_3 на характер продуктов ее восстановления железом

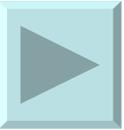
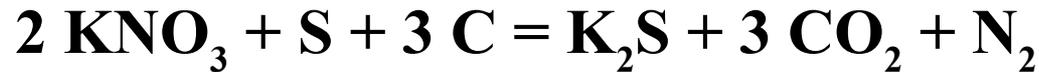
Ахметов Н.С.

Общая и неорганическая химия:
Учеб. для химико-технол. вузов.
— М.: Высш. шк., 1988. — 640 с.,
с.340

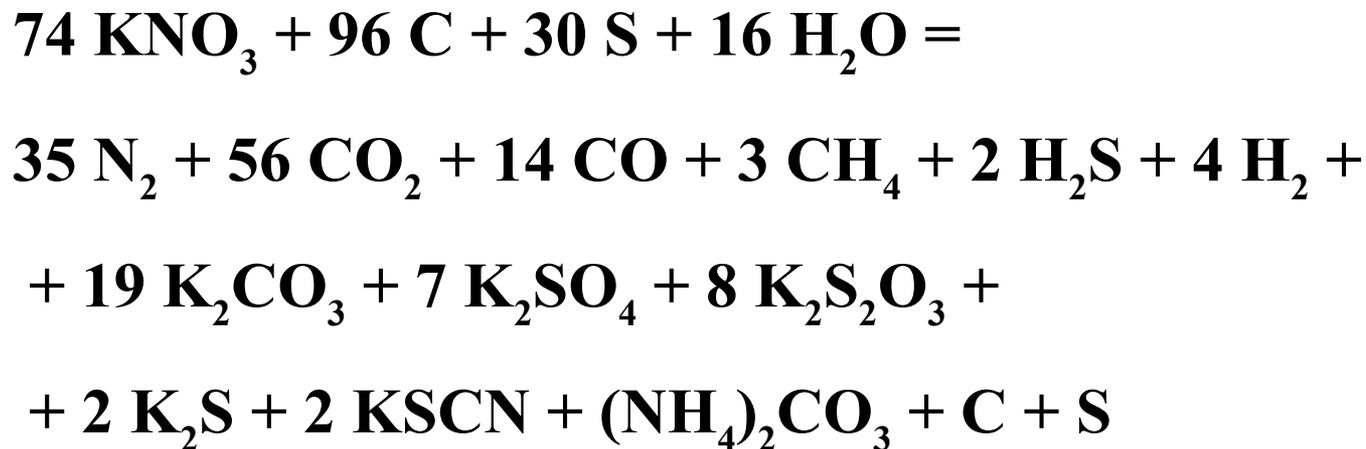
Теория и эксперимент



Реакция горения черного пороха из учебников:



Реакция горения черного пороха для практических расчетов:

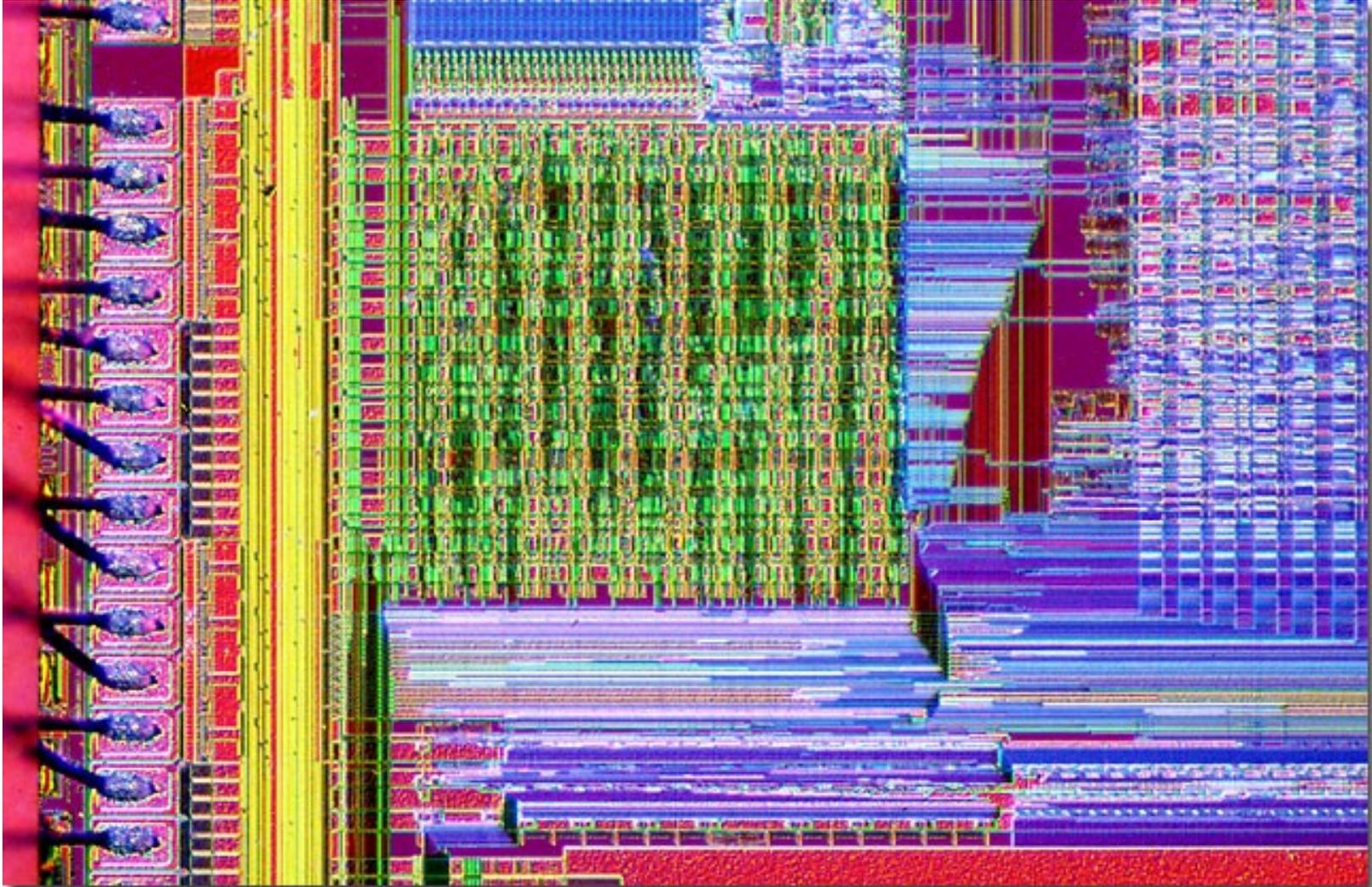


Нанохимия и нанотехнологии

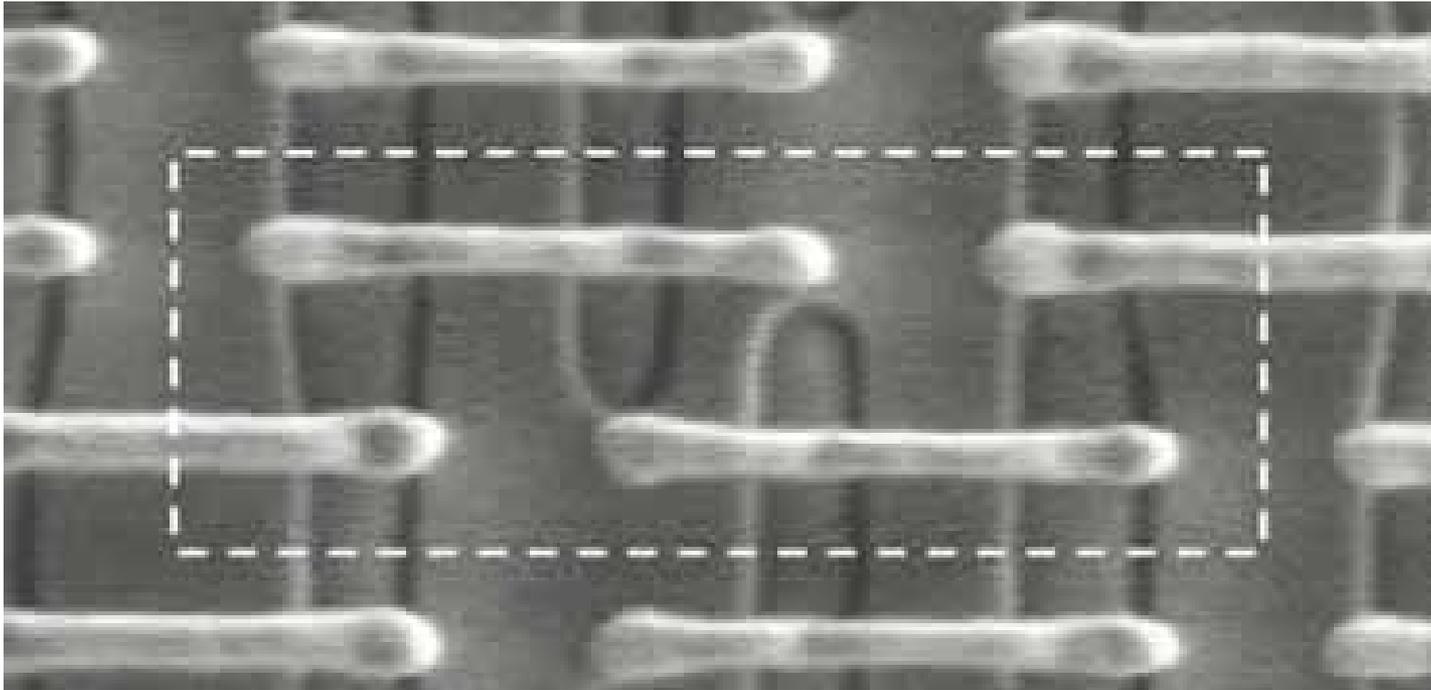
| Год выпуска | Модель процессора | Кол-во транзисторов |
|-------------|----------------------|---------------------|
| 1971 | 4004 | 2.250 |
| 1972 | 8008 | 2.500 |
| 1974 | 8080 | 5.000 |
| 1978 | 8086 | 29.000 |
| 1982 | 286 | 120.000 |
| 1985 | 386 TM | 275.000 |
| 1989 | 486 TM DX | 1.180.000 |
| 1993 | Pentium | 3.100.100 |
| 1997 | Pentium II | 7.500.000 |
| 1999 | Pentium III | 24.000.000 |
| 2000 | Pentium 4 | 42.000.000 |
| | | |

Pentium Pro 150MHz Microprocessor (5,5 mln Trn, 350 nm)

<http://micro.magnet.fsu.edu/chipshots/pentium/index.html>



Ячейки памяти SRAM на основе 65-нм технологии

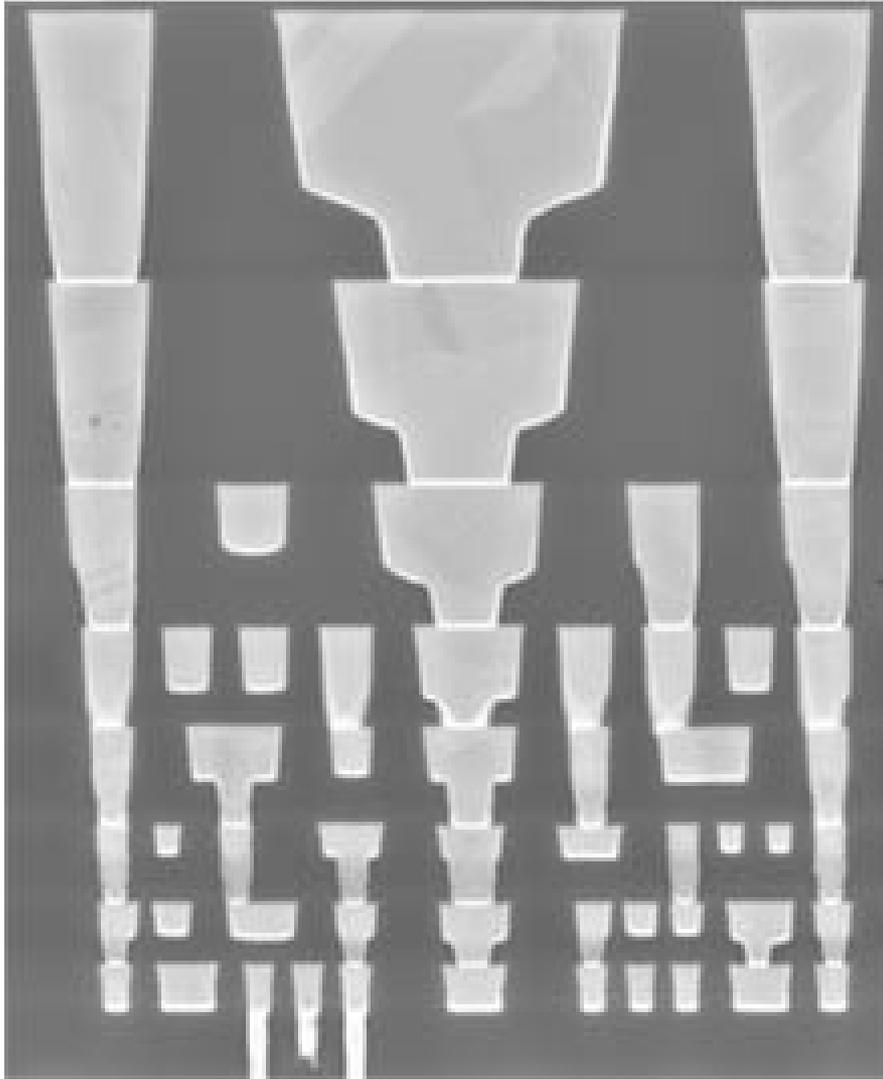


В ноябре 2003 года корпорация Intel использовала 65-нм процесс для производства микросхем SRAM (Static Random Access Memory) .

Каждая ячейка SRAM-памяти содержит шесть транзисторов, упакованных на площади 0,57 мкм² (см. фото).

Около 10 миллионов таких транзисторов могут уместиться на площади один квадратный миллиметр

Ячейки памяти SRAM на основе 65-нм технологии



65-нм транзисторы корпорации Intel имеют затвор с уменьшенным до 35 нм размером и с толщиной подзатворного оксида около 1,2 нм, что обеспечивает повышение производительности и снижение емкостного сопротивления затвора.

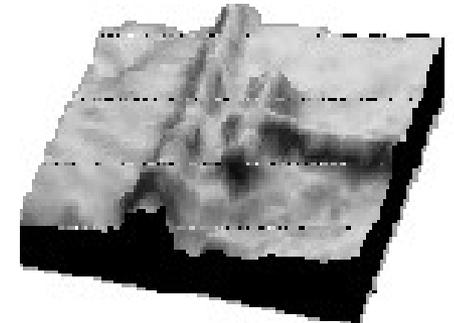
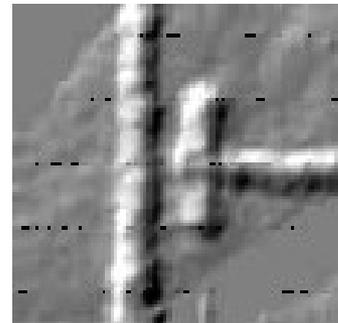
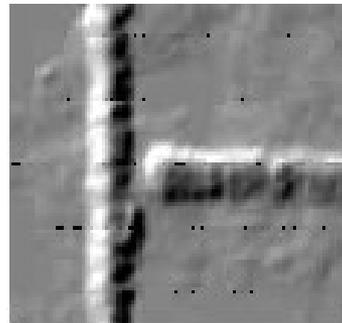
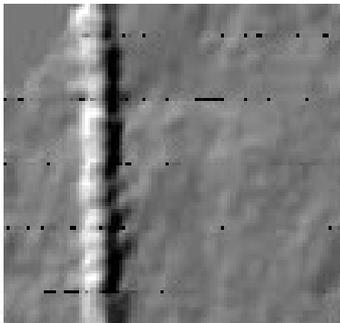
Понижение емкости затвора в конечном счете снижает потребление энергии.

Новый процесс позволяет добиться интеграции восьми слоев межкомпонентных соединений (см. фото)

Формирование нанодорожек на примере создания макета нанотранзистора. Ширина дорожки - 40 нм.

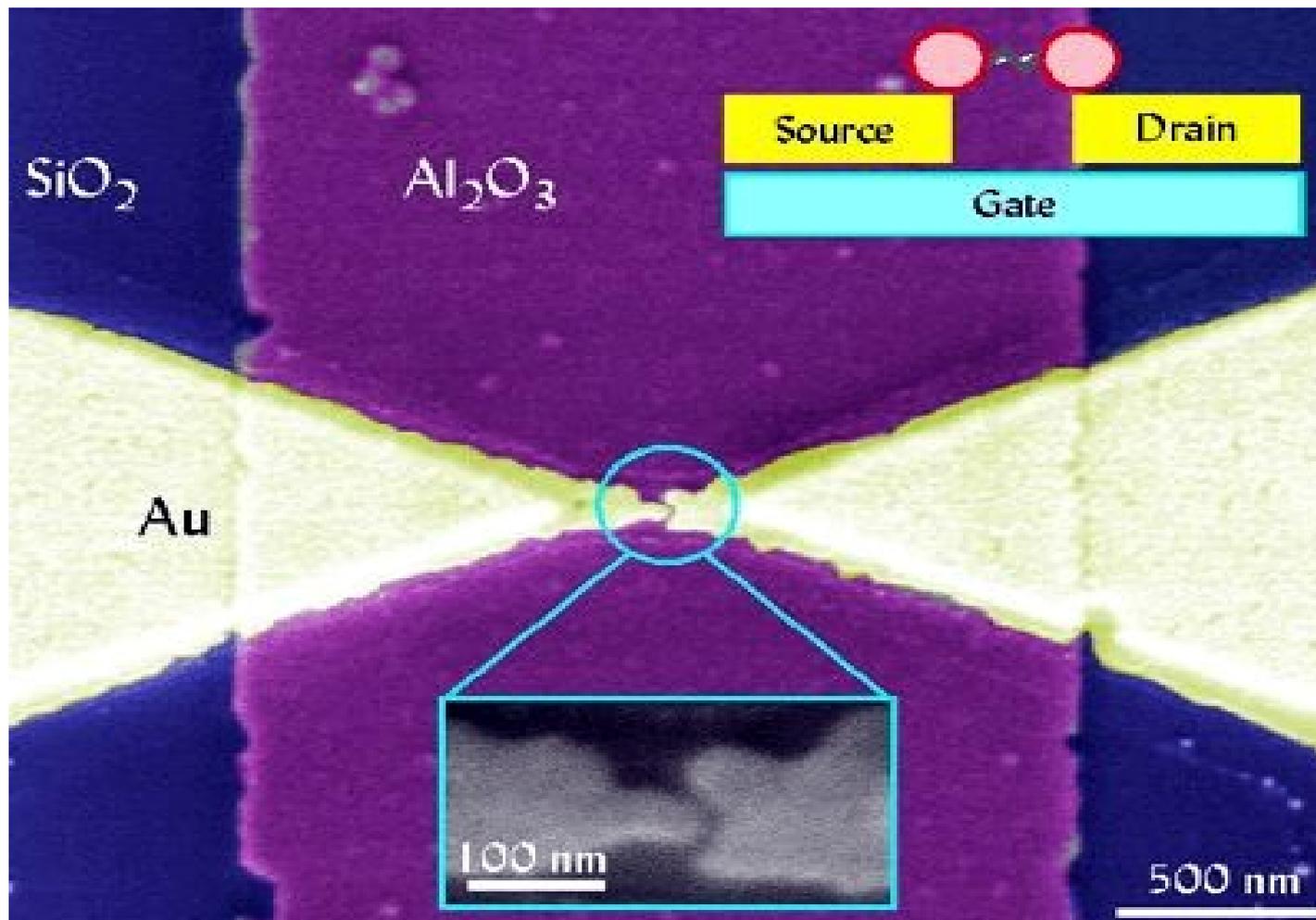
Размер кадра 400x400 нм

(<http://www.chipinfo.ru/literature/chipnews/200110/1.html#nanotechnology5>)



Увеличенная фотография транзистора из двух атомов ванадия

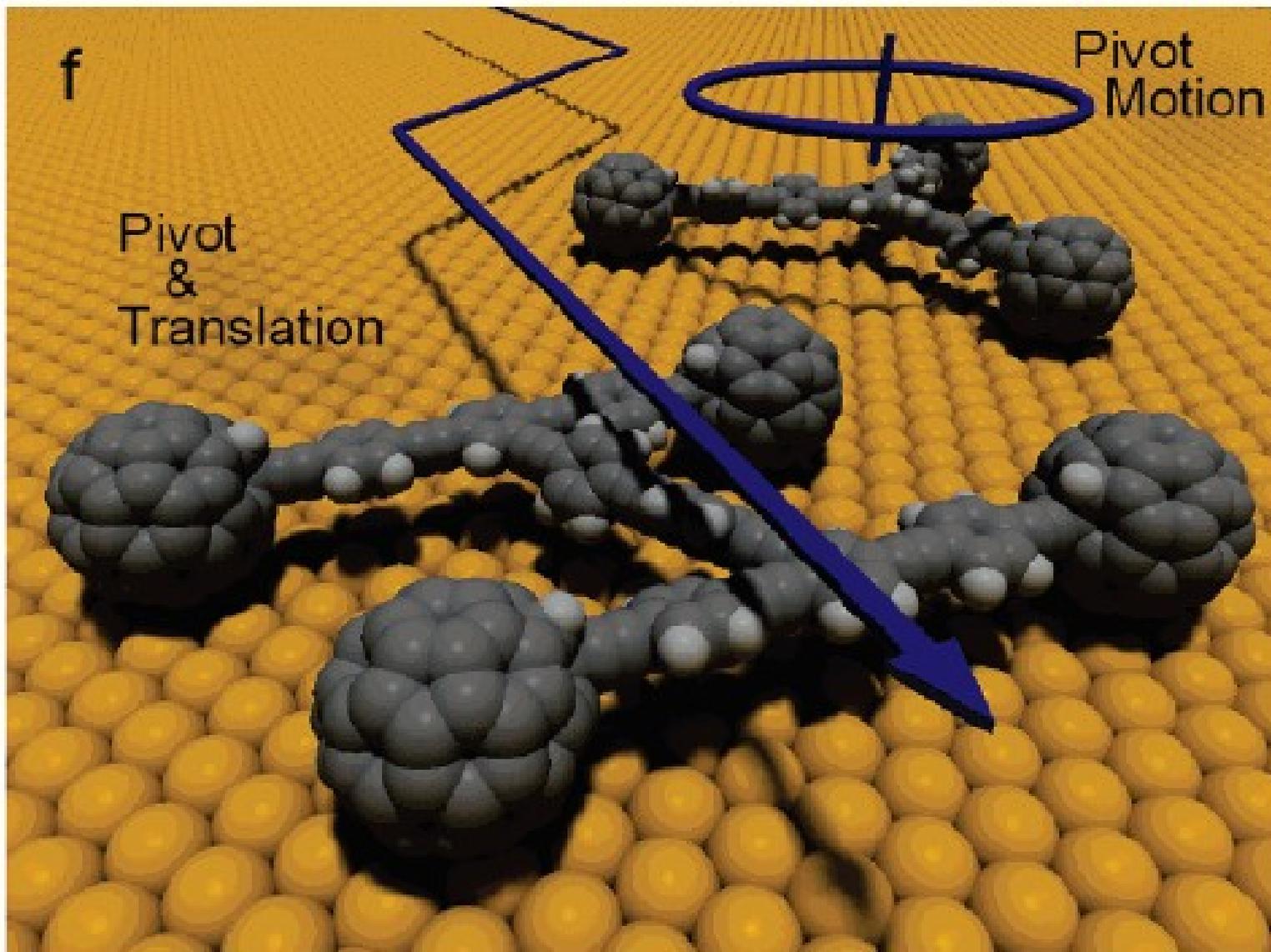
<http://science.compulenta.ru/30978/>



Наноавтомобиль на фуллереновых колесах (модель)

Nano Letters 2005, Vol.5, No. 11, 2330-2334

<http://psj.nsu.ru/news/topnews/content/dn1.htm>



Наноавтомобиль на фуллереновых колесах (СТМ)

Nano Letters 2005, Vol.5, No. 11, 2330-2334

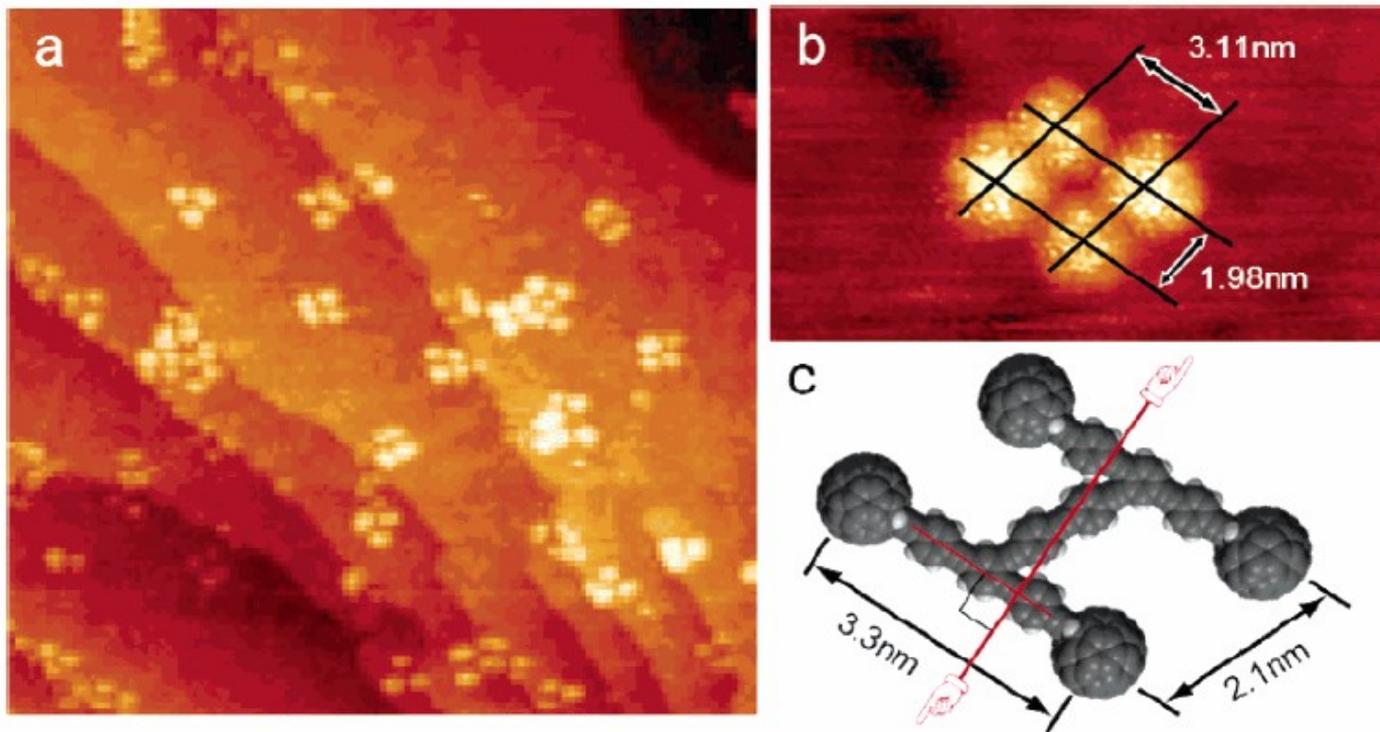


Figure 2. Nanocar **1** on Au(111) surface. (a) STM image (bias voltage [V_b] = 0.4 V, tunneling current [I_t] = 10 pA; image size is $73 \times 70 \text{ nm}^2$) of the nanocars (**1**) deposited on Au(111) by dosing valve. Bright features are fullerene wheels; intramolecular OPE and alkyl groups are not visible. (b) High-resolution STM image ($V_b = 0.4 \text{ V}$, $I_t = 60 \text{ pA}$). The orientation of the molecules can be determined by

Наноавтомобиль на фуллереновых колесах (синтез)

Nano Letters 2005, Vol.5, No. 11, 2330-2334

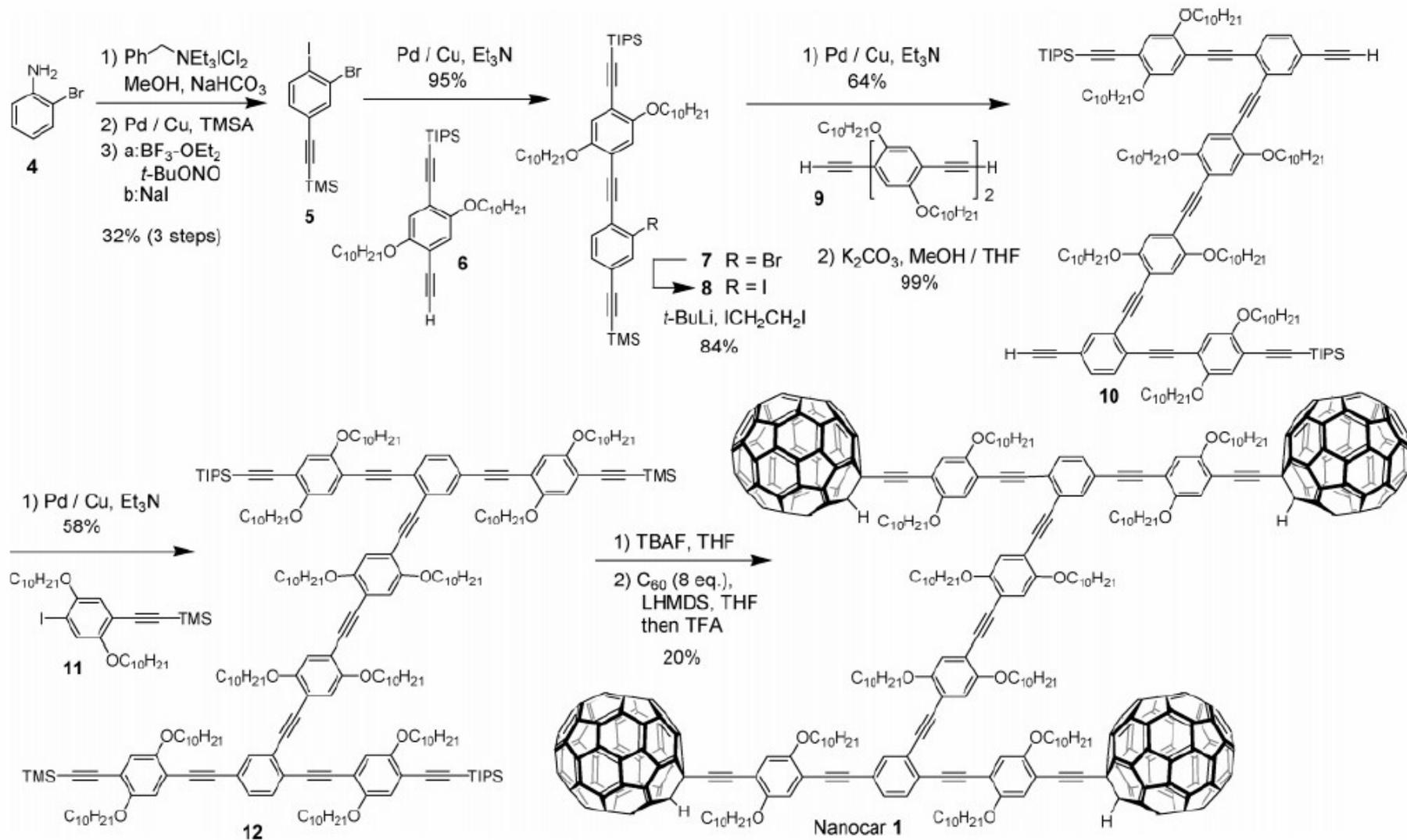
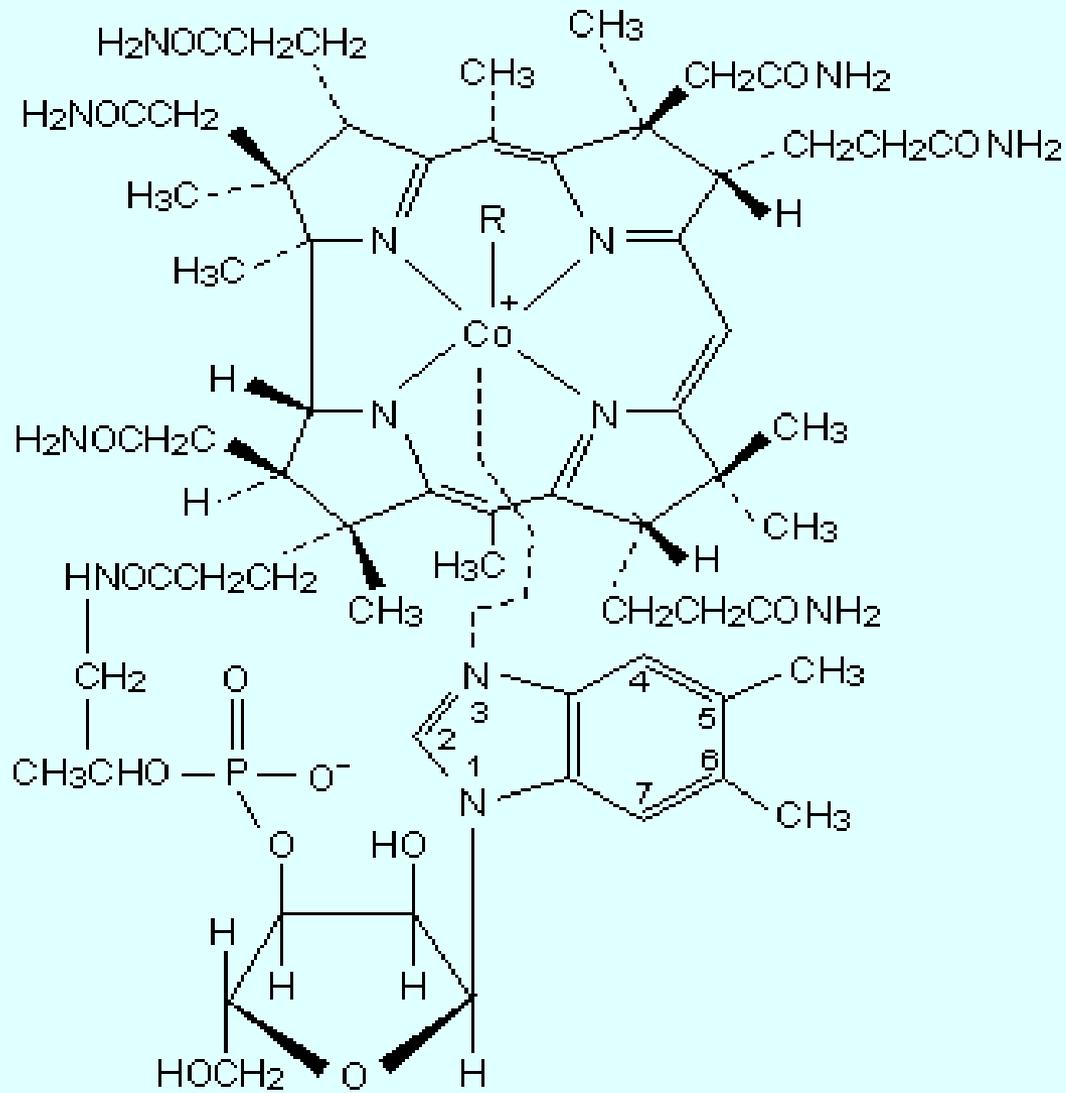


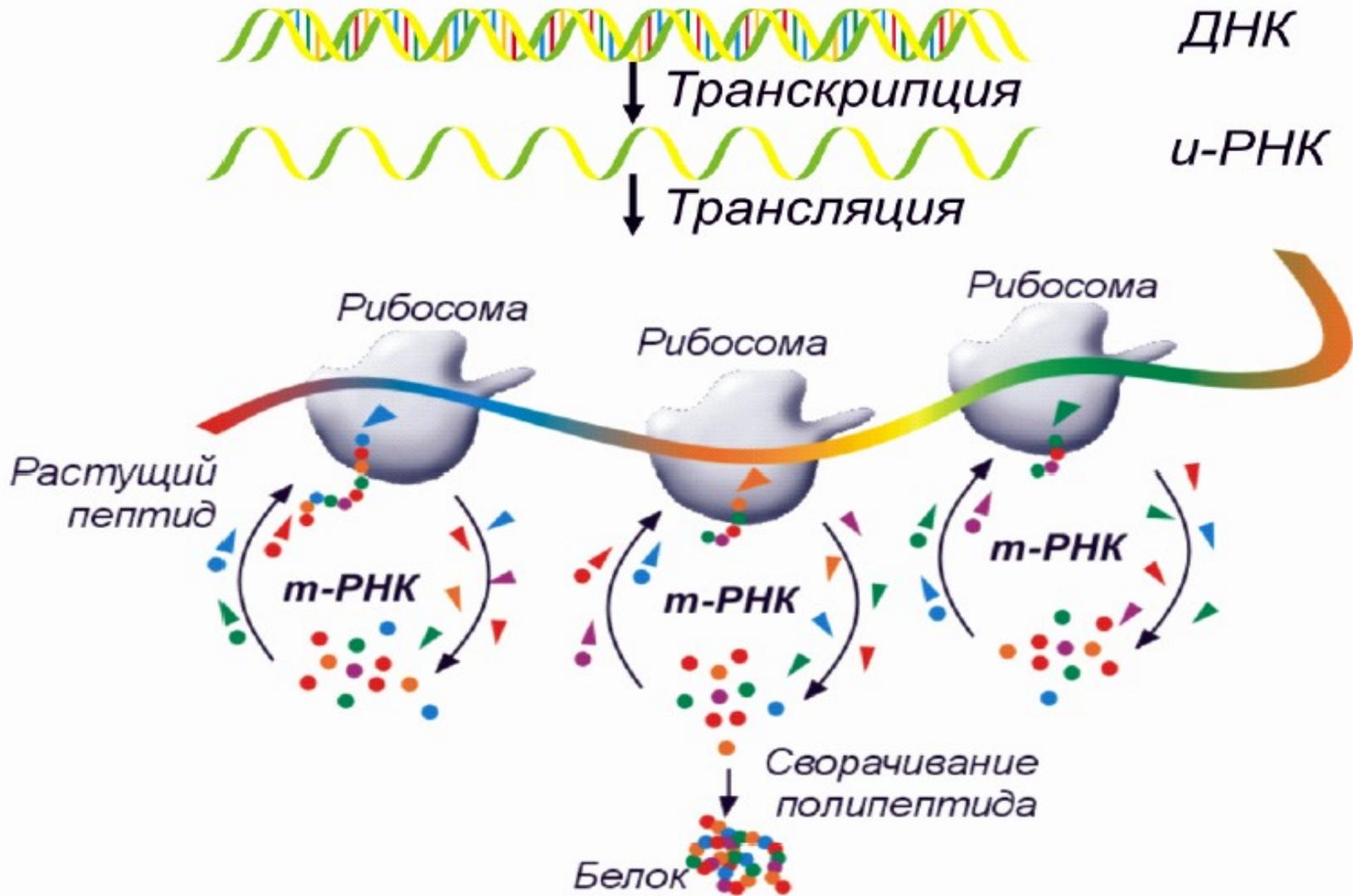
Figure 1. Synthesis and structure of nanocar 1. The synthesis of nanocar 1 involves extensive Pd-catalyzed coupling reactions, and four

Витамин В12 (цианокобаламин)

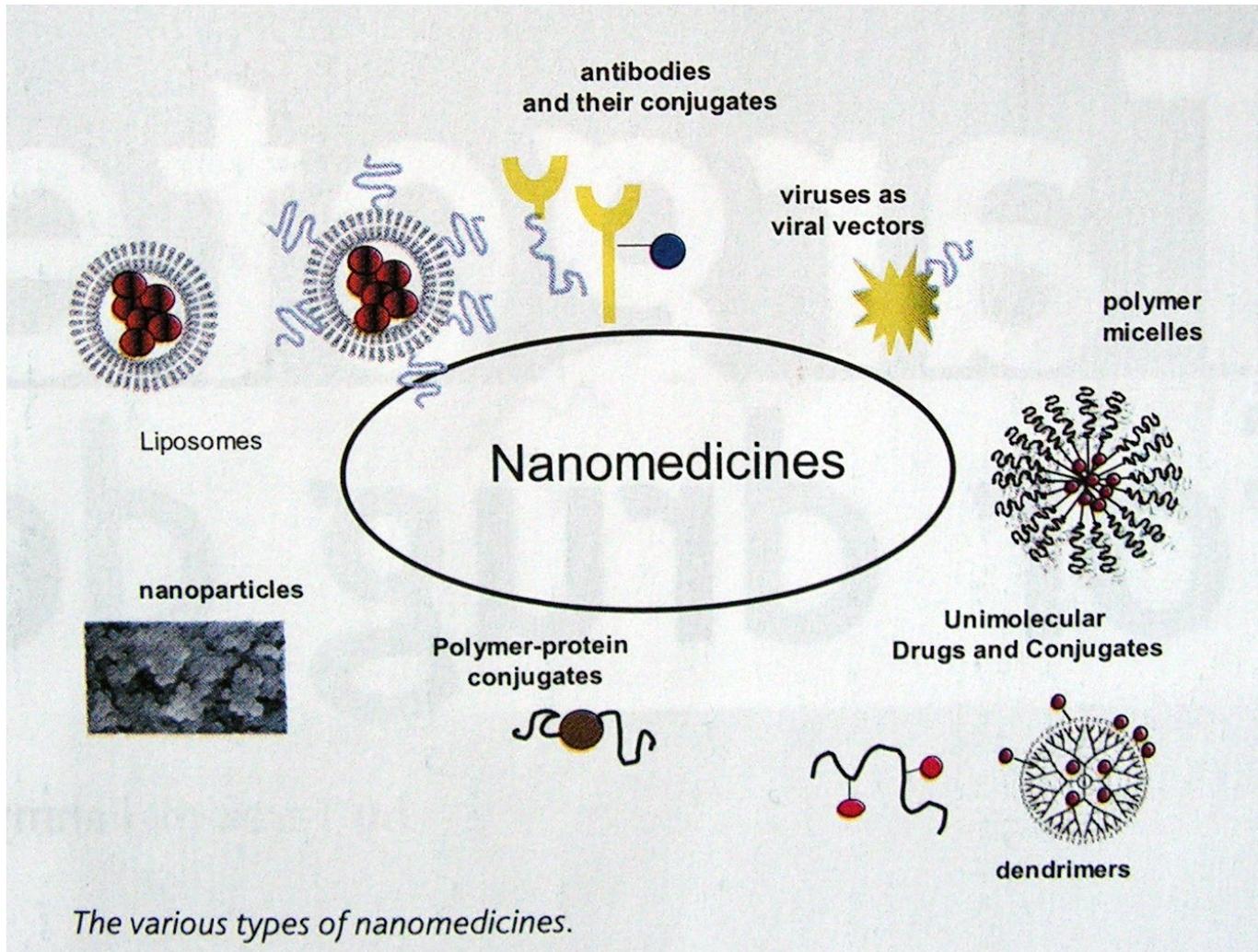


Процесс синтеза белка рибосомами

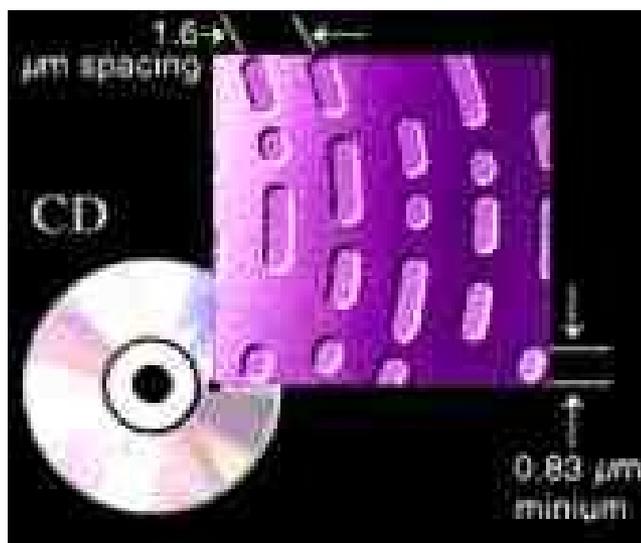
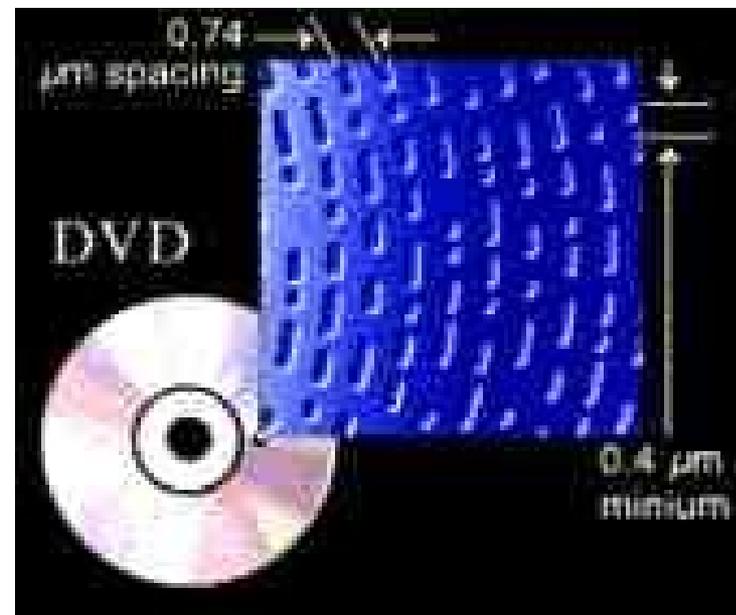
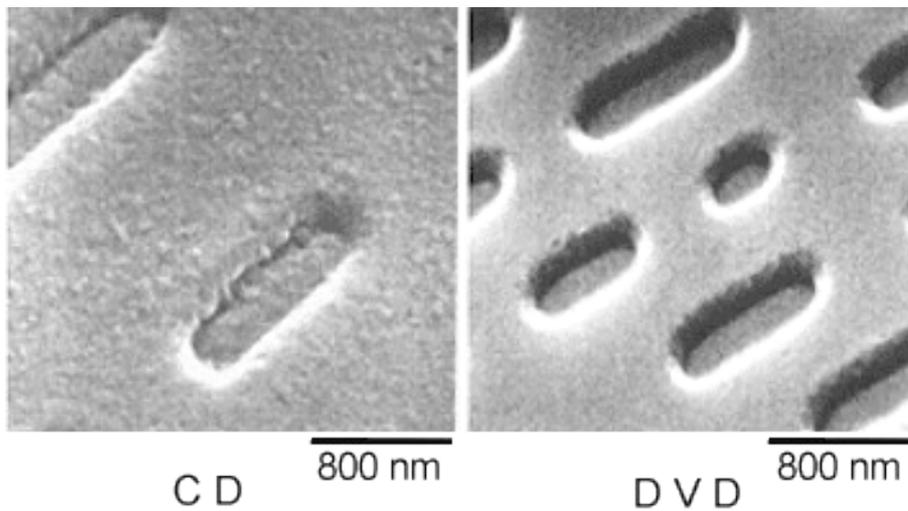
(«Нанотехнологии для всех» www.nanonewsnet.ru)



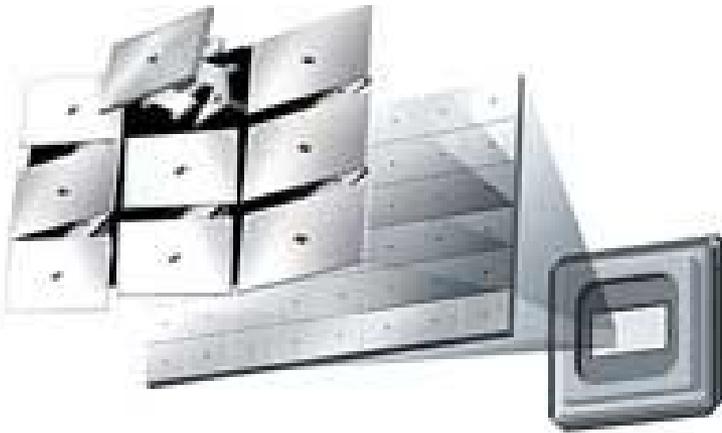
Nanotoday - August 2005 (www.nanotoday.com)



Нанотехнология перед вами – DVD



Нанотехнология перед вами – DLP-проектор

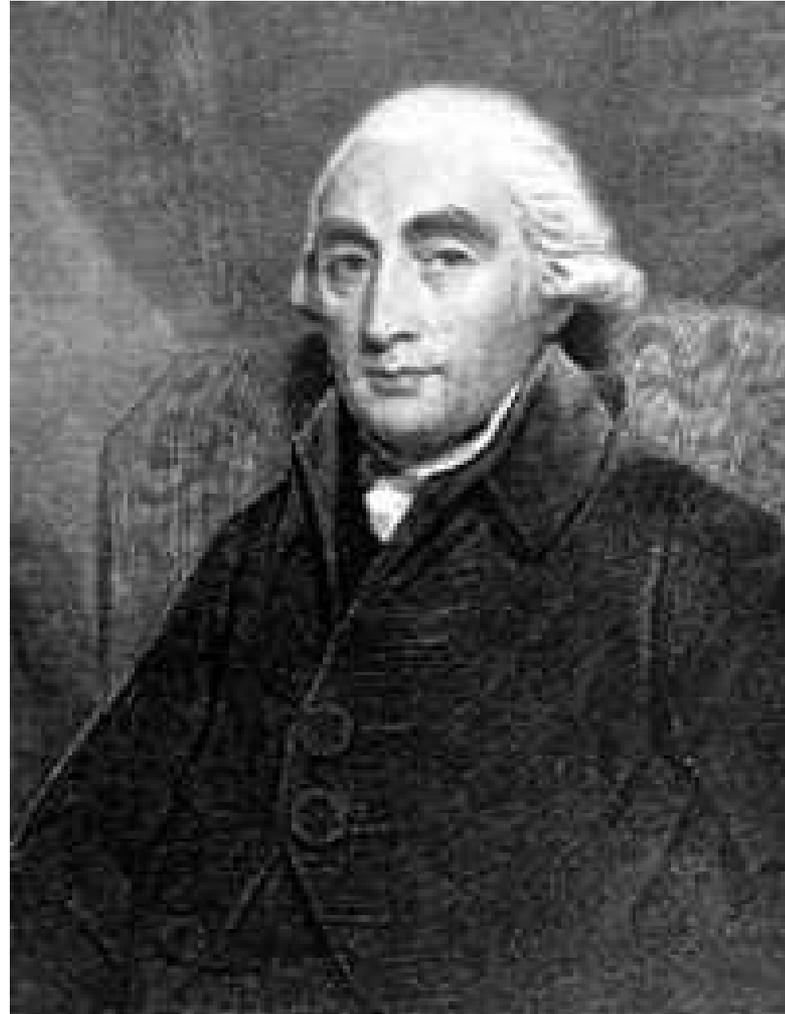


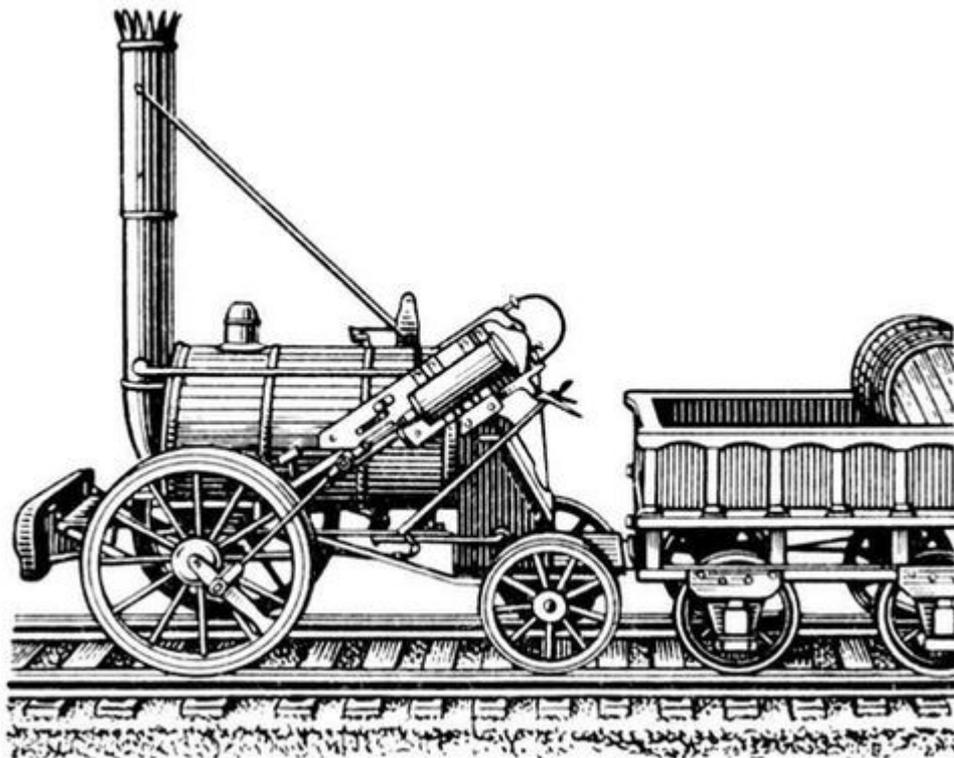
DMD™ (Цифровое микрозеркальное устройство)



DLP (Digital Lighting Processing™)
матрица DMD (Digital Micromirror Device),
SVGA: 848x600; **508,800** зеркал

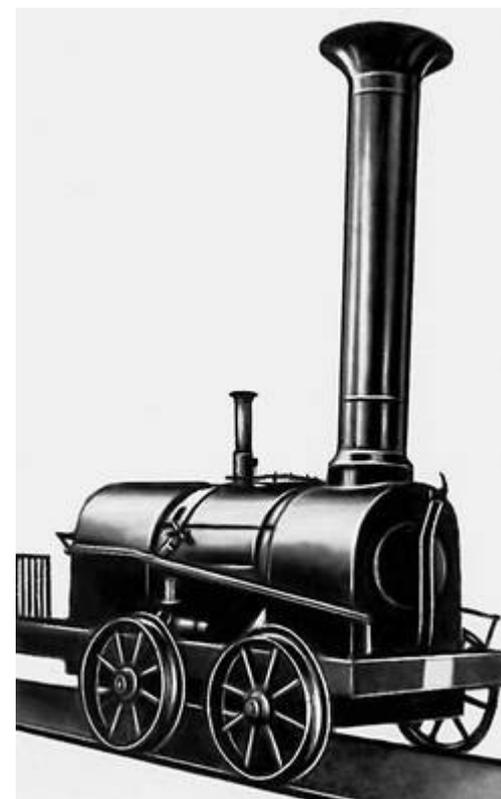
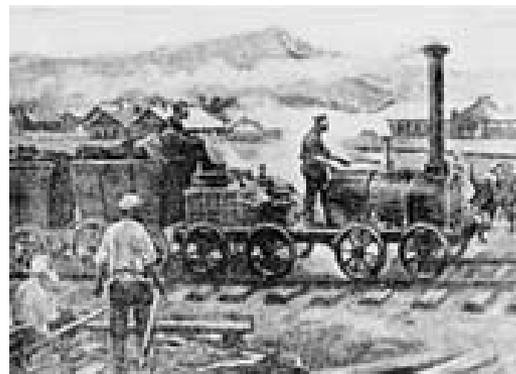
Джозеф **Блэк** (1728-1799)





Паровоз «Ракета» (1814)
Джорджа Стефенсона,
[Стивенсон (Stephenson)]

Паровоз (1834)
Мирона (сын) и
Ефима Черепановых



Корабельная пушка, 1719 год.

Подлинная 3-фунтовая пушка на корабельном станке.

Ствол богато украшен литым орнаментом.

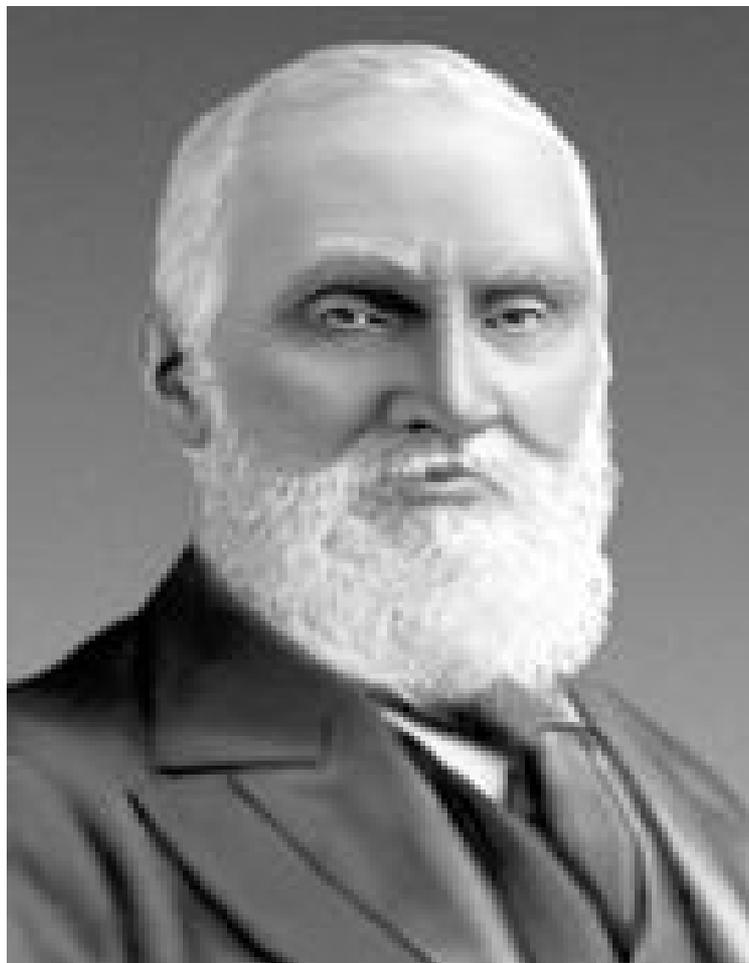
На стволе надписи: "1719. Вылито в Санкт-Петербурге
из меди финляндской контрибуции", ниже "За веру и верность"





Русские позиции на Бородинском поле (Самокиш Н.)

Уильям Томсон (лорд Кельвин с 1892) (1824-1907)



Рудольф Юлиус Эмануэль **Клаузиус** (1822-1888)



Термодинамические системы

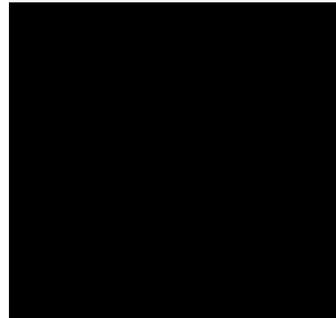
Открытые



Закрытые



Изолированные



Учет «неизолированности» реальной системы

(Практикум по общей химии, МГУ, 2005, стр. 79)

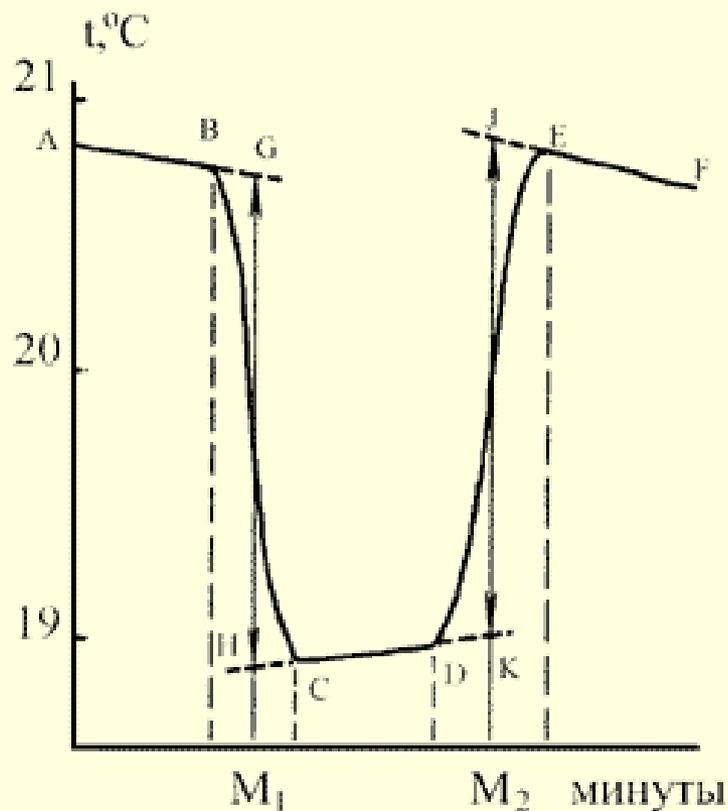


Рис 2.3. Изменение температуры для эндотермических процессов

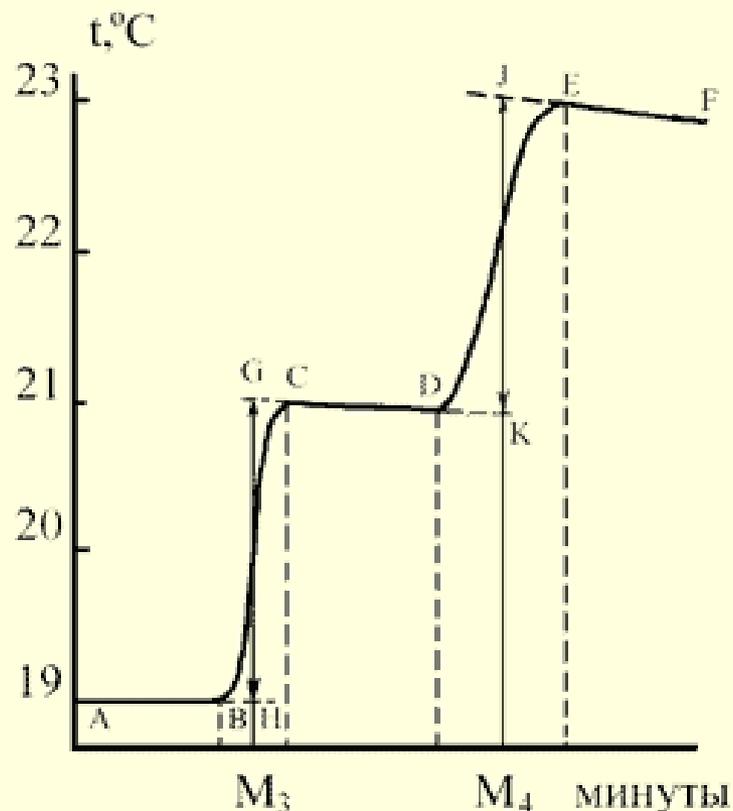


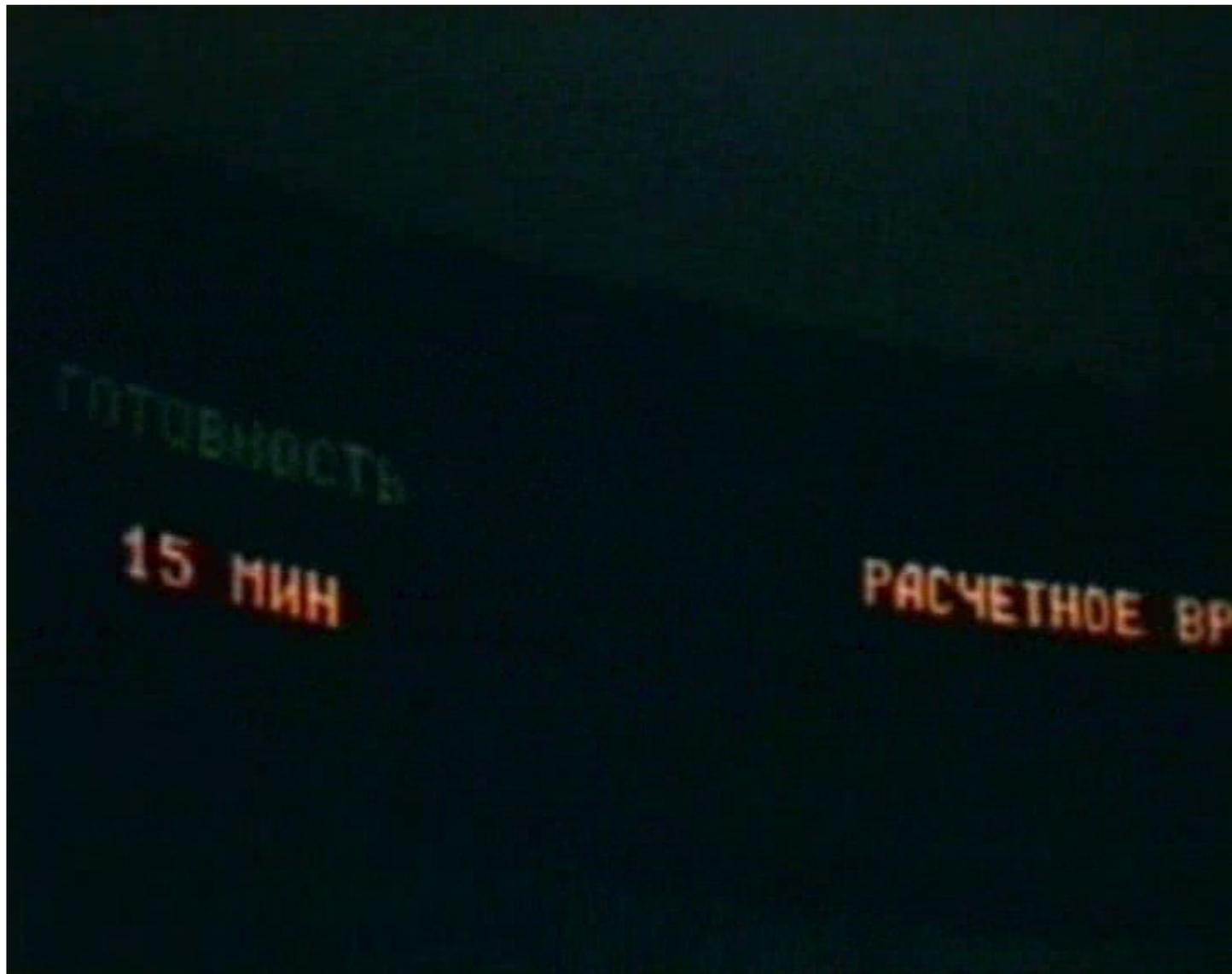
Рис 2.4. Изменение температуры для экзотермических процессов

Свойства равновесных процессов

1. Бесконечно малая разность действующих и противодействующих сил.
2. Бесконечно медленное течение процесса, связанное с бесконечно малой разностью действующих сил и бесконечно большим числом промежуточных состояний.
3. Абсолютные значения работ прямого и обратного процессов одинаковы.
4. Изменение внешней силы на бесконечно малую величину меняет направление процесса на обратный.
5. Пути прямого и обратного процессов совпадают.



Условно-равновесный процесс (start02.avi)



Первый закон термодинамики



Первый закон термодинамики – одна из форм закона сохранения энергии.

Его формулировки:

- 1. Энергия не создается и не уничтожается.*
- 2. Вечный двигатель (perpetuum mobile) первого рода невозможен.*
- 3. В любой изолированной системе общее количество энергии постоянно.*

Юлиус Роберт Майер (1814-1878)

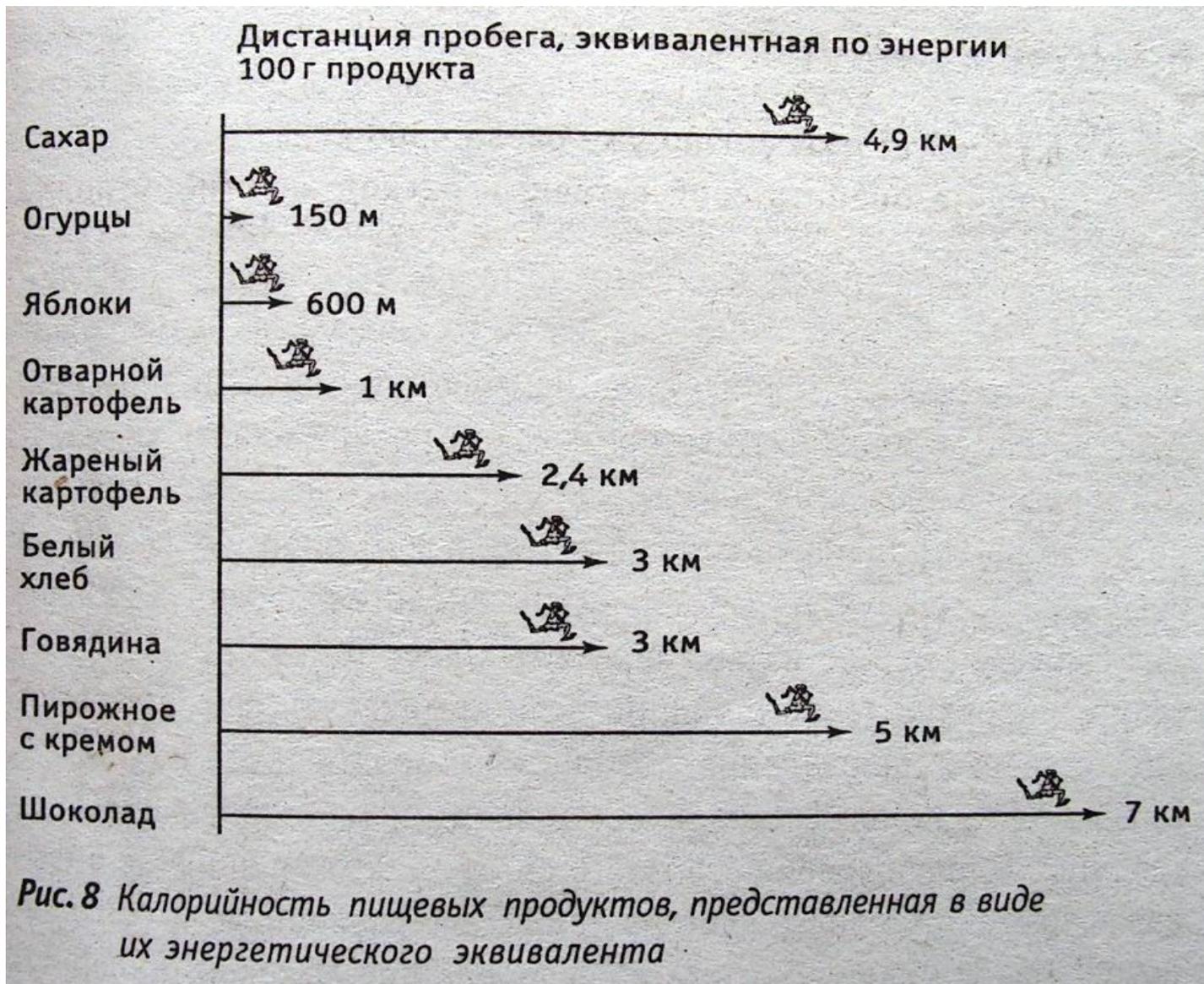


Джоуль (Joule) Джеймс Прескотт (1818-1889)



Пища и пробег

(Леенсон И.А. Химические реакции: Тепловой эффект, равновесие, скорость. – М., 2002)



Герман Иванович Гесс (1802-1850)



Энтальпи'я

Работа, совершаемая химической реакцией при постоянном давлении, состоит из изменения внутренней энергии и работы расширения:

$$\Delta Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

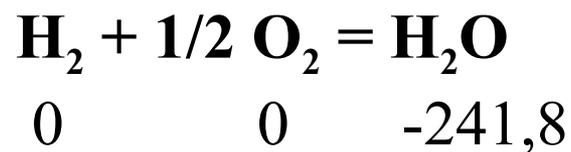
Функция состояния в изобарном процессе называется **энтальпи'я** (от греч. “энтальпо” – нагреваю) :

$$\Delta Q_p = \Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

Другое определение: *разность энтальпий в двух состояниях системы равна тепловому эффекту изобарного процесса.*

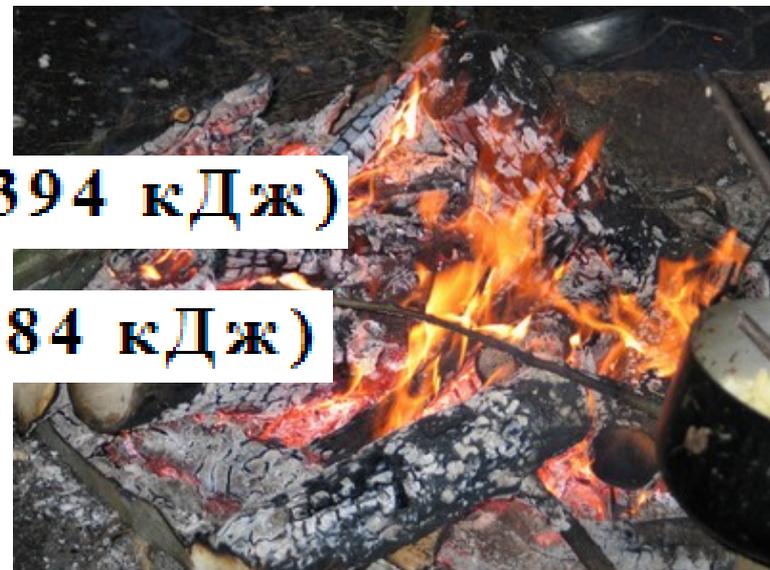
**Термодинамические функции веществ
при 1 атм и 298 К**

| Вещество | ΔH_{298}°, кДж/моль |
|-----------------|--|
| N_2 | 0 |
| O_2 | 0 |
| $C_{гр}$ | 0 |
| H_2 | 0 |
| Fe | 0 |
| $H_2O_{г}$ | -241,8 |
| $H_2O_{ж}$ | -285,8 |
| $H_2O_{к}$ | -291,8 |
| CO_2 | -393,5 |
| CH_4 | -74,9 |
| Fe_3O_4 | -1117,1 |
| $NO_{2(г)}$ | +34,2 |



$$\Delta H^{\circ}_{(реак)} = \Sigma \Delta H^{\circ}_{(прод.)} - \Sigma \Delta H^{\circ}_{(исх.)}$$

Расчет энтальпии образования угарного газа (CO)



Расчет энтальпии образования глюкозы

| | |
|---|--|
| $6 \text{ C} + 6 \text{ H}_2 + 3 \text{ O}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ($\Delta H_x - ?$) | Такая реакция невозможна |
| $6 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{ O}_2$ ($\Delta H_y - ?$) | реакция идет в зеленых листьях, но вместе с другими процессами |

Пользуясь законом Гесса, достаточно скомбинировать три уравнения сжигания:

- 1) $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ $\Delta H_1 = -394$ кДж
- 2) $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$ $\Delta H_2 = -242$ кДж
- 3) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{O}_2 = 6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H_3 = -2816$ кДж

Складываем уравнения, “разворачивая” третье, тогда

$$\begin{aligned} \Delta H_x &= 6 \Delta H_1 + 6 \Delta H_2 - \Delta H_3 = \\ &= 6(-394) + 6(-242) - (-2816) = \mathbf{-1000 \text{ кДж/моль}} \end{aligned}$$

Очевидно, что ΔH_y соответствует процессу, обратному фотосинтезу, т.е. горению глюкозы. Тогда $\Delta H_y = -\Delta H_3 = +2816$ кДж

Второй закон термодинамики



Р.Клаузиус (1850):

“Теплота сама по себе не может перейти от более холодного тела к более теплomu”

или: “невозможно сконструировать машину, которая, действуя посредством кругового процесса, будет только переносить теплоту с более холодного тела на более теплое”.

У.Томсон (1851):

“В природе невозможен процесс, единственным результатом которого была бы механическая работа, совершенная за счет охлаждения теплового резервуара”.

Энтропи'я

$$\Delta S = Q_{\text{мин.}}/T$$

В самопроизвольном процессе $\Delta S > Q_{\text{мин.}}/T$

В равновесном процессе $\Delta S = Q_{\text{мин.}}/T$

В несамопроизвольном процессе $\Delta S < Q_{\text{мин.}}/T$

Для **изолированной системы**, где $dQ = 0$:

В самопроизвольном процессе $\Delta S > 0$

В равновесном процессе $\Delta S = 0$

В **Н**есамопроизвольном процессе $\Delta S < 0$

В общем случае в **изолированной системе**

$$\Delta S \geq 0$$



Статистическая формулировка энтропии

$$S = k_B \ln W$$

“уравнение Больцмана“, выведено М.Планком в 1900 г.

W – число различных состояний системы, доступное ей при данных условиях, или термодинамическая вероятность макросостояния системы.

$k_B = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град – постоянная Больцмана

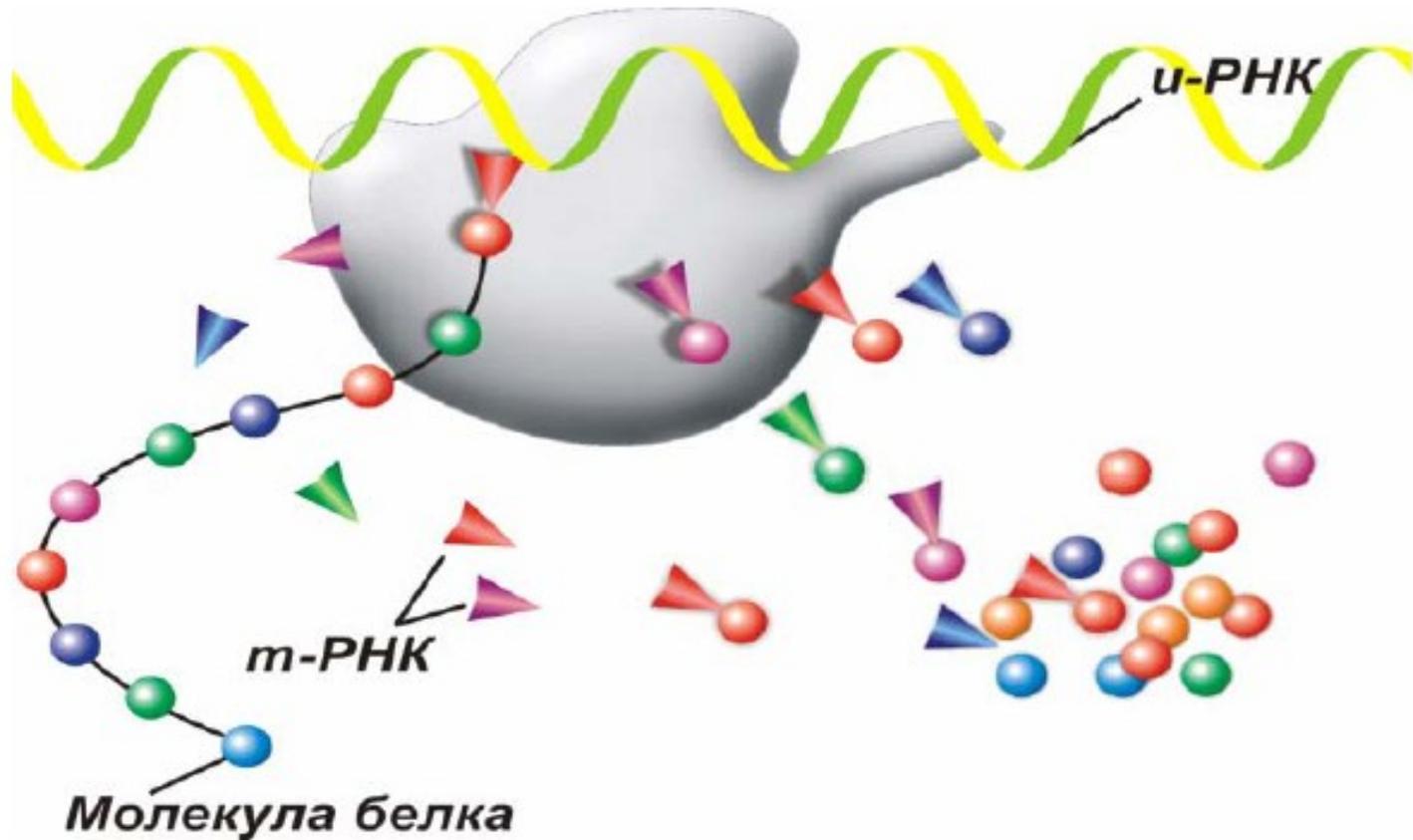
В 1872 г. Л.Больцман предложил статистическую формулировку второго закона термодинамики:

Изолированная система эволюционирует преимущественно в направлении большей термодинамической вероятности

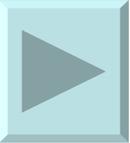
Людвиг Больцман (1844-1906)



Синтез белка в рибосоме – как изменяется энтропия в клетке?



Третий закон термодинамики



*Энтропия правильно сформированного кристалла
чистого вещества при абсолютном нуле равна нулю*

(М.Планк, 1911)

Критерии термодинамического равновесия

Макроскопические системы достигают **равновесия**, когда *изменение энергии компенсируется энтропийной составляющей*:

При **постоянном объеме** и температуре:

$\Delta U_V = T\Delta S_V$ или $\Delta(U-TS) \equiv \Delta F = 0$ энергия Гельмгольца
или изохорно-изотермический потенциал

При **постоянном давлении** и температуре:

$\Delta H_p = T\Delta S_p$ или $\Delta(H-TS) \equiv \Delta G = 0$ энергия Гиббса или
свободная энергия Гиббса
или изобарно-изотермический потенциал

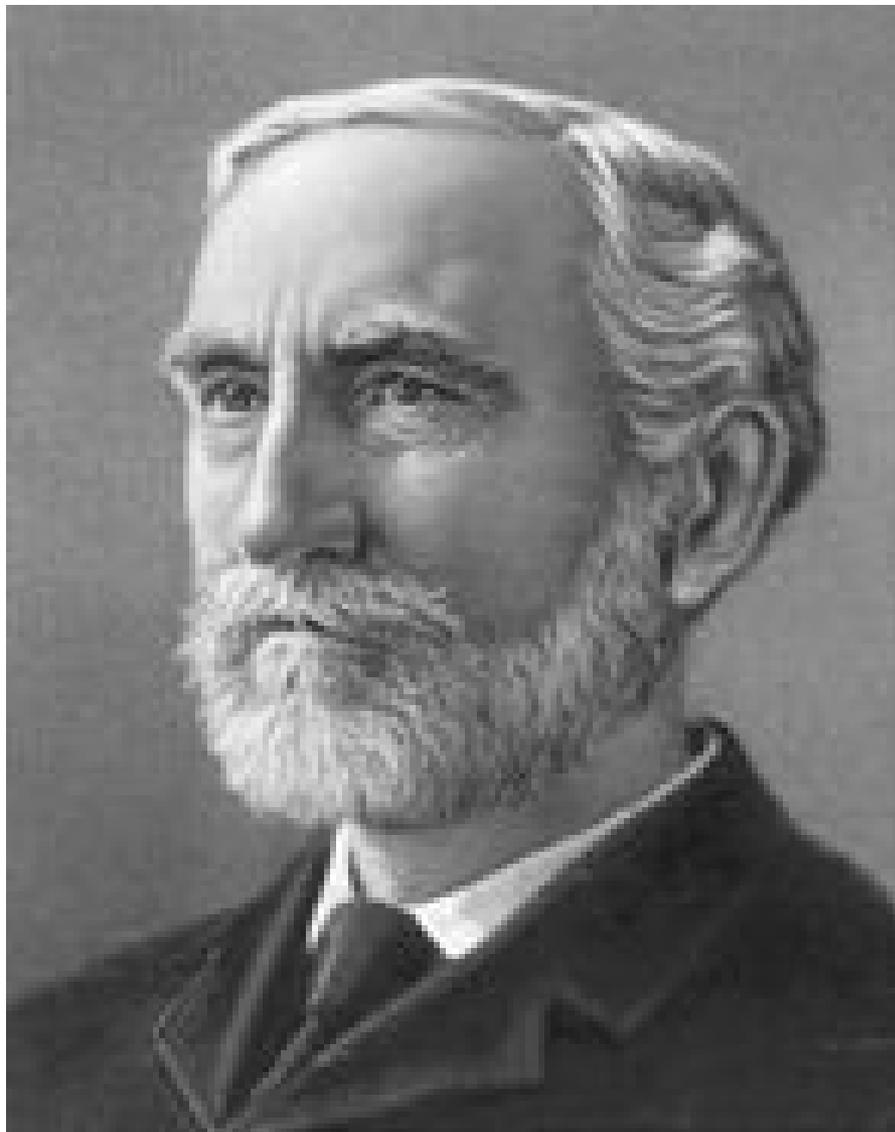
Изменение энергии Гиббса как критерий возможности самопроизвольной химической реакции

Для данной температуры $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

- При $\Delta G < 0$ реакция возможна;
при $\Delta G > 0$ реакция невозможна;
при $\Delta G = 0$ система находится в равновесии

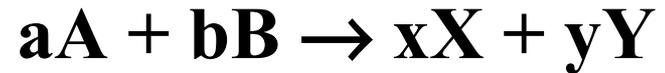
| <u>Знак ΔH</u> | <u>Знак ΔS</u> | <u>Возмож-ть самопроизв. реакции</u> |
|-----------------------------------|-----------------------------------|---|
| + | - | Нет |
| - | + | Да |
| - | - | Зависит от соотношения ΔH и $T\Delta S$ |
| + | + | Зависит от соотношения ΔH и $T\Delta S$ |

Гиббс (Gibbs) Джозайя Уиллард (1839-1903)



Расчеты ΔG при $T \neq 298 \text{ K}$ и $C \neq 1 \text{ M}$

Для процесса в общем виде:



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{C_{(X)}^x C_{(Y)}^y}{C_{(A)}^a C_{(B)}^b}$$

В положении равновесия $\Delta G = 0$ и $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$,
где K_p - константа равновесия

$$K_p = \frac{C_{(X)}^x_{\text{равн.}} C_{(Y)}^y_{\text{равн.}}}{C_{(A)}^a_{\text{равн.}} C_{(B)}^b_{\text{равн.}}}$$

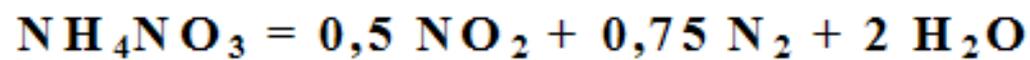
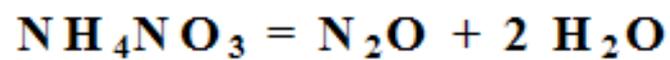
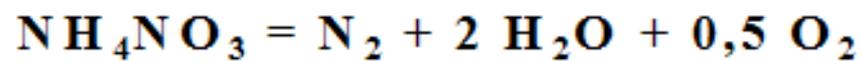


Стандартные состояния и активности, принятые для расчетов энергии Гиббса и констант равновесия

| Вещество | Стандартное состояние | Активность |
|--------------------------------------|---|---|
| Газ, чистый или в смеси | Парц. давление $p^0 = 1 \text{ атм}$ | $a = (p/p^0)$ |
| Чистая жидкость или твердое вещество | Чистая жидкость или твердое вещество | $a = 1$ |
| Растворитель в разбавленном растворе | Чистый растворитель | $a = 1$ |
| Вещество в растворе | Концентрация 1 моль/л | Для разбавленных растворов численно $a = c$ |



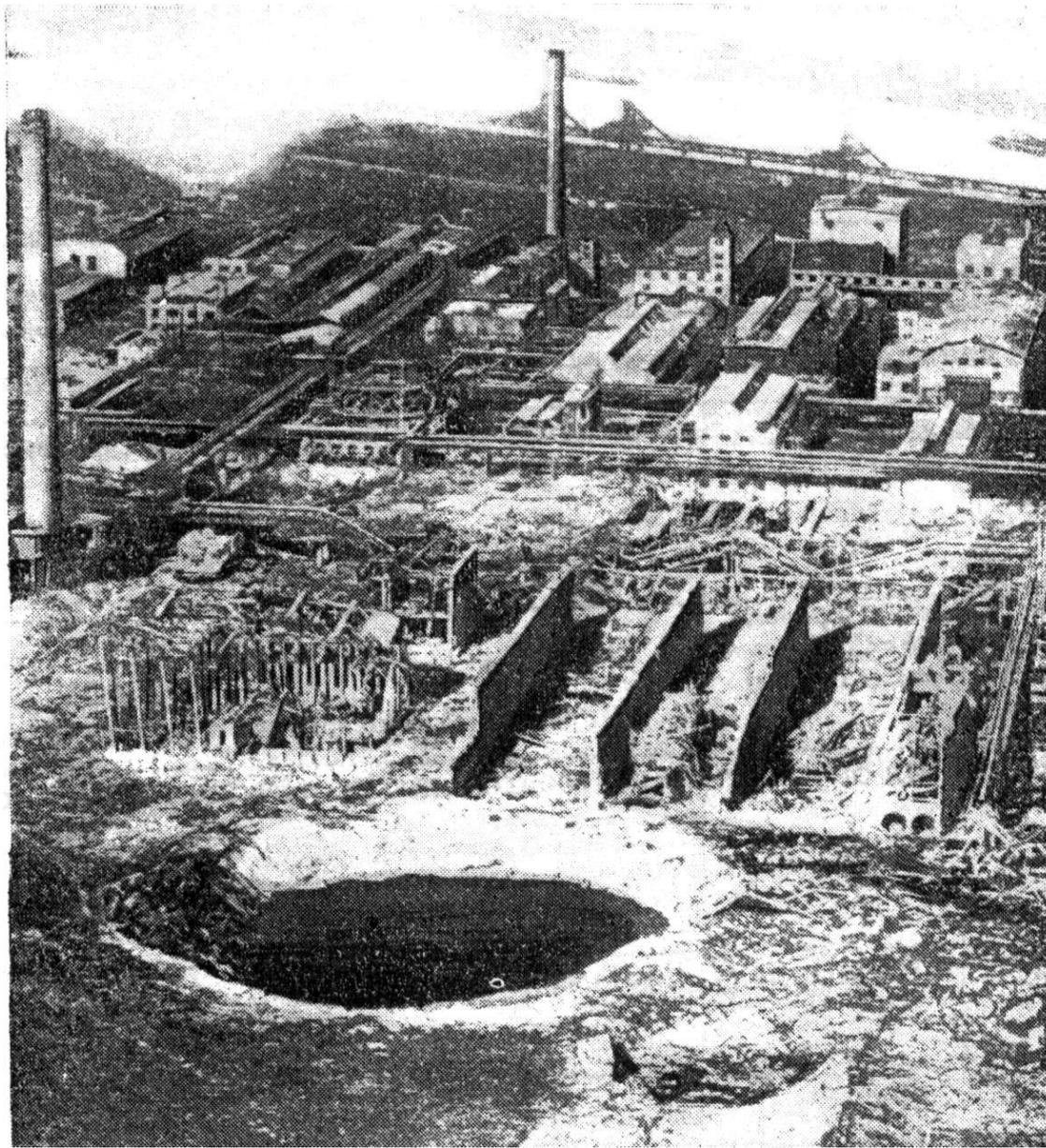
$$\Delta H^{\circ}_{298} = -48 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H_{298}^0 = -119 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{298}^0 = -37 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{298}^0 = -102 \text{ кДж/моль}$$



Завод в Оппау после разложения нитрата аммония (Германия, 1921г.)

Дифференциальное выражение

1-го и 2-го законов термодинамики: $dU = TdS - PdV$;

при подстановке $G = U + PV - TS$ получим $dG = + VdP - SdT$;

при постоянной температуре $dG = VdP$.

Тогда для идеального газа $dG = (RT/P)dP$

после интегрирования $G = G^0 + RT \ln(p/p^0)$

Поскольку $p^0 = 1$ атм, то отношение (p/p^0) – активность - численно равно давлению в атмосферах.

Для конденсированного состояния (жидкости и твердые тела) под активностью вещества понимают отношение его концентрации к концентрации в стандартном состоянии.

Тогда мольная энергия Гиббса: $G = G^0 + RT \ln a$

Поскольку для реакции $\Delta G_{\text{реак}} = \sum \Delta G_{\text{прод}} - \sum \Delta G_{\text{исход}}$,

для процесса $aA + bB \rightarrow xX + yY$

получим: $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln(a_{(X)}^x a_{(Y)}^y) / (a_{(A)}^a a_{(B)}^b)$





Выражение обобщенной работы A через обобщенную силу F и обобщенную координату x

$$dA = Fdx$$

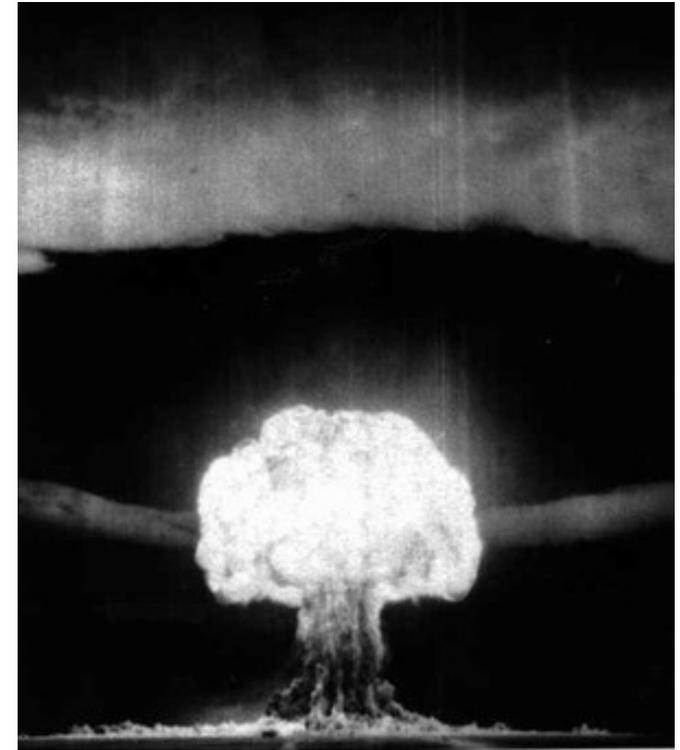
Для тепловых обратимых процессов получим:

$$dQ = TdS$$

Энергия не возникает?



Энергия не возникает?



Испытание РДС-6с состоялось 12 августа 1953 г.
 Энерговыведение - 400 кт. Мощность пускового заряда 40 кт,
 меньшая часть, 10-20% энергии, выделилось за счет синтеза,
 остальное - деление нейтронами урановых оболочек.
<http://nuclear-weapons.nm.ru/russia/weapons/first-bombs/termonuclear.htm>

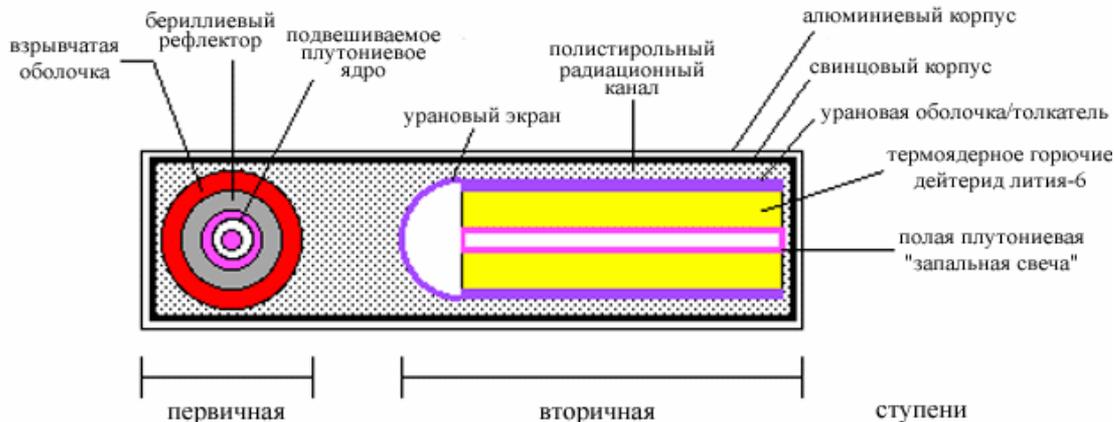
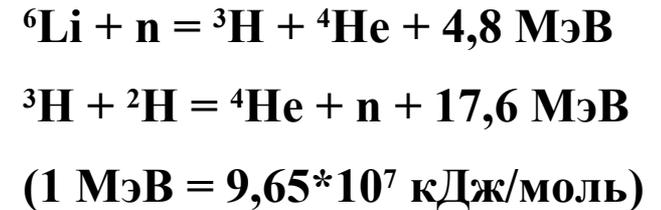


рис. 1 Двухэтапная схема радиационной имплозии Теллера-Улама



Экспериментальное исследование физических эффектов в динамической магнитной системе

© В.В. Роцин, С.М. Годин

Институт высоких температур РАН, Москва

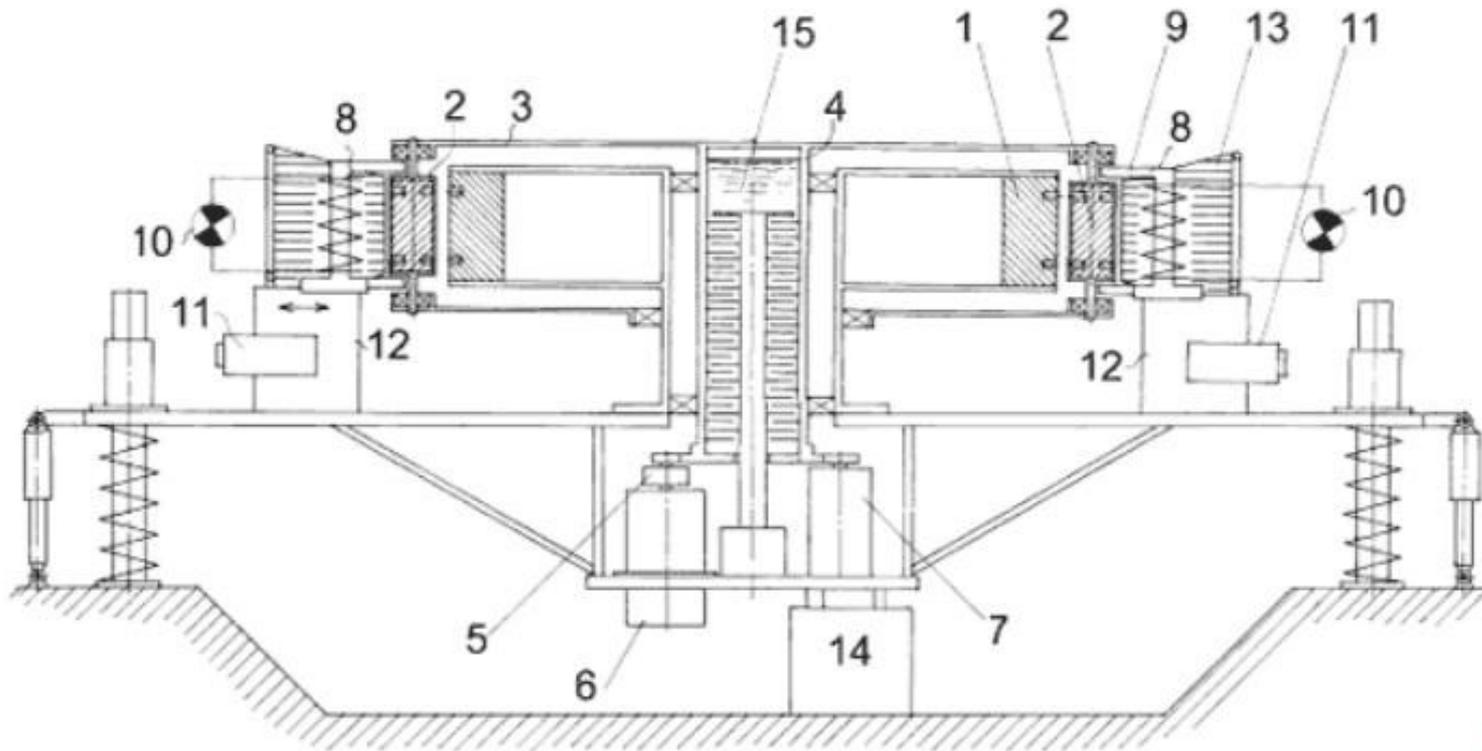


Рис. 3. Общая схема однорядного магнито-гравитационного конвертора

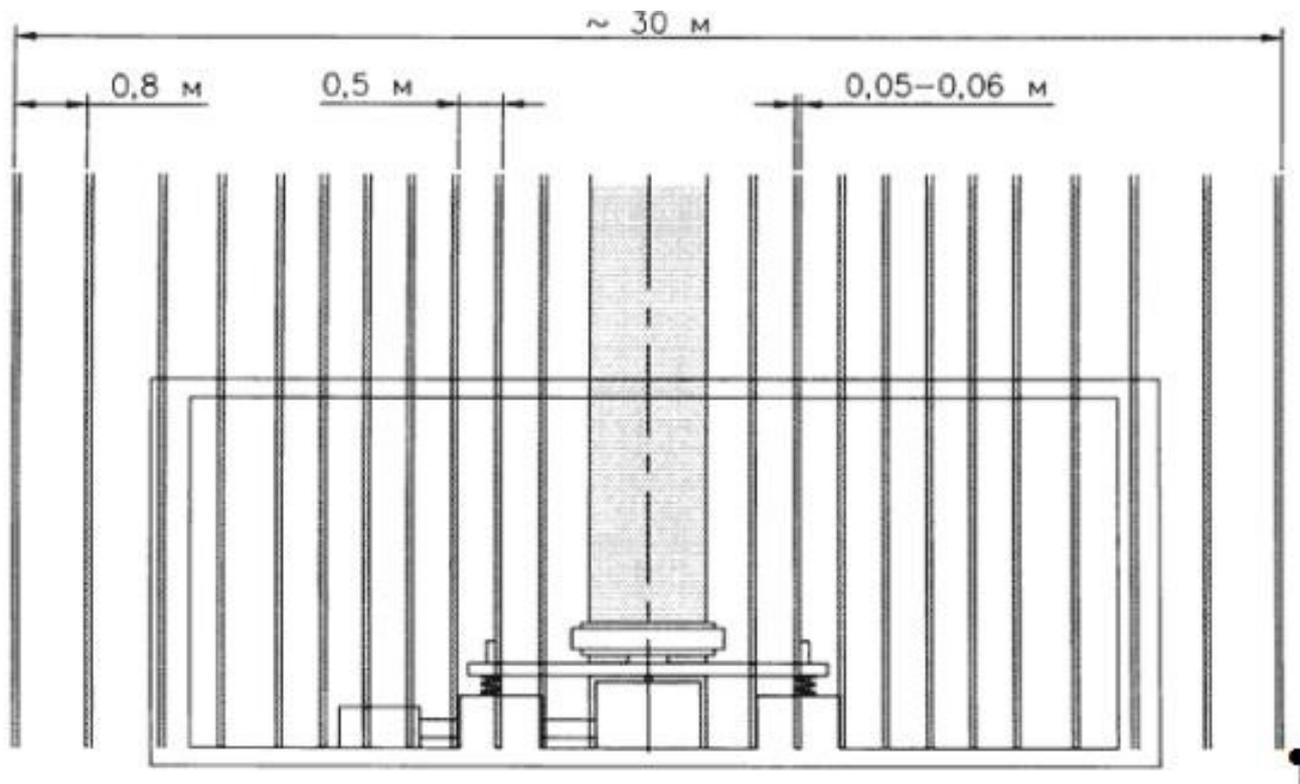


Рис. 7. Расположение конвертора в помещении лаборатории и расположение концентрических магнитных стен

Анализ результатов.

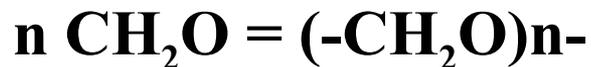
Все полученные результаты крайне необычны и нуждаются в каком-либо теоретическом объяснении. К сожалению, интерпретация полученных результатов в рамках общепризнанных физических теорий не в состоянии объяснить весь комплекс наблюдаемых явлений.





В 60-е годы обнаружены (В.И.Гольданский) реакции полимеризации при сверхнизких температурах (жидкий гелий, 4,2 К).

Особенно интересной оказалась полимеризация формальдегида под действием ионизирующих излучений. Скорость превращения:



при понижении температуры равномерно снижалась в соответствии с уравнением Аррениуса и энергией активации 8 кДж/моль при температурах 150-80 К.

Однако затем скорость полимеризации переставала зависеть от температуры – реакция продолжалась даже при 4,2 К.

Чтобы объяснить необычную реакционную способность вблизи абсолютного нуля, пришлось использовать методы квантовой механики. Сейчас подобные процессы объясняют квантовым туннелированием (т.е. волновым перемещением) целой молекулы формальдегида на расстояние около 0,5 ангстрема [[1]].

[1]. Сергеев Г.Б., Батюк В.А. Криохимия. М.: "Химия", 1978. – 296 с., с.81-84

**В лекции использованы
модели из эл. учебника «Открытая биология 2.5»**
(<http://www.college.ru/biology/course/design/index.htm>)



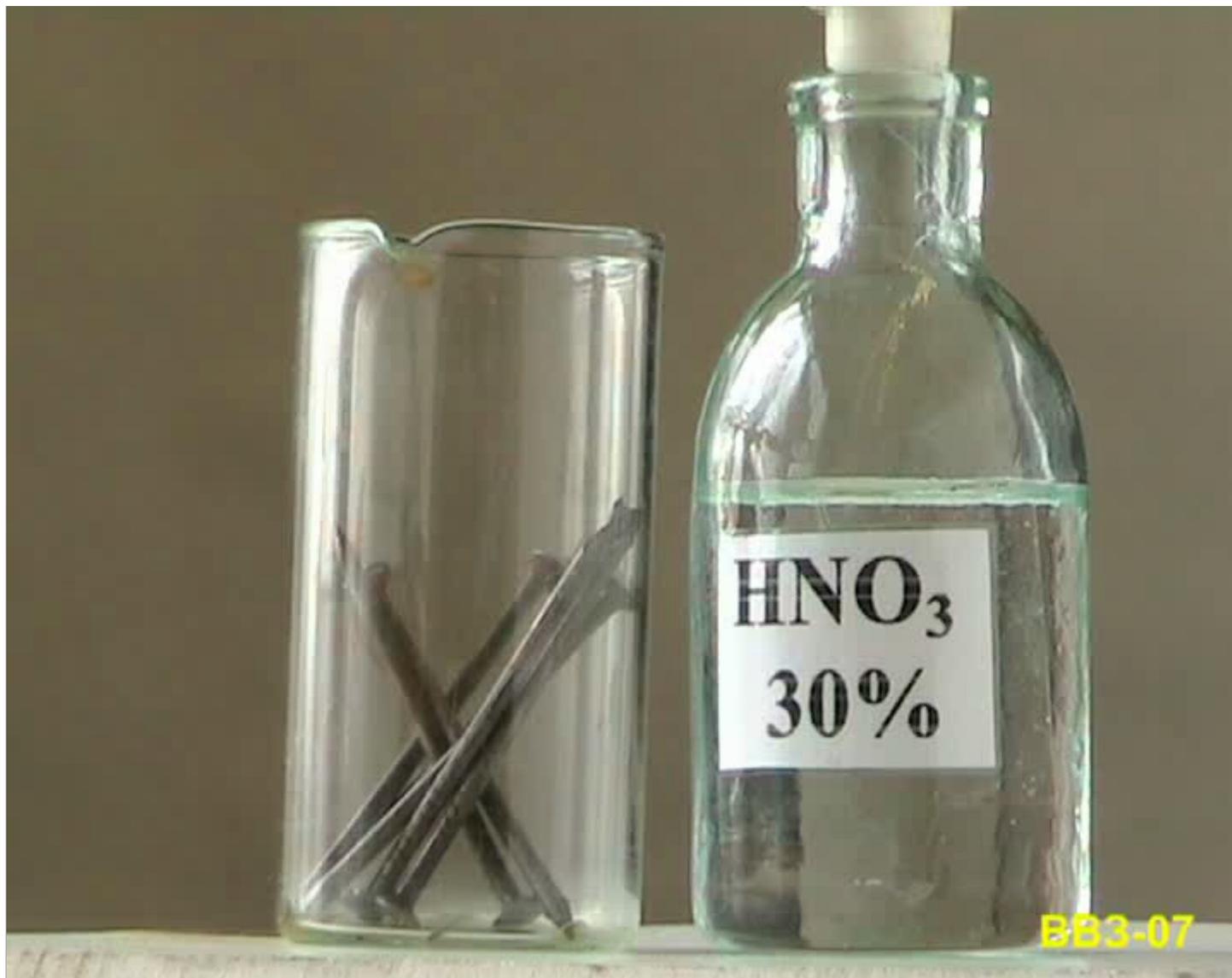
**А также электронное издание
«Скорость химических реакций»**

А.А.Беляев, В.В.Загорский, Е.А.Менделеева, Д.И.Менделеев,
В.В.Миняйлов, Н.И.Морозова, А.Е.Муралев

<<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/Kinetics-online/>>



Взаимодействие железа с 30%-ной азотной кислотой



Воспламенение черного пороха в кремневом пистолете



