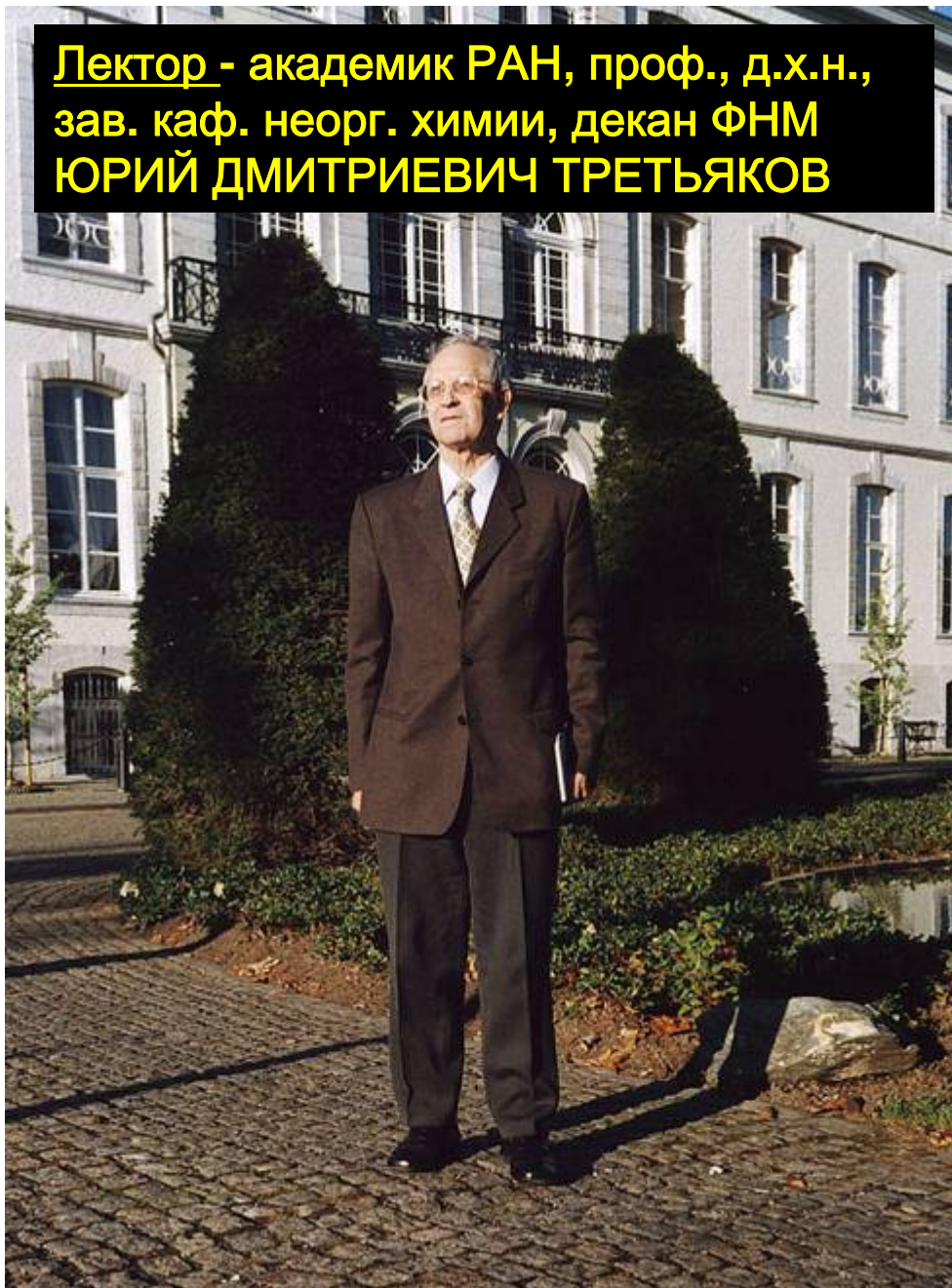


**Лектор - академик РАН, проф., д.х.н.,  
зав. каф. неорг. химии, декан ФНМ  
ЮРИЙ ДМИТРИЕВИЧ ТРЕТЬЯКОВ**



# Общая и неорганическая химия (1 курс)

Лекция 1. Введение.  
Первый закон термодинамики.



Андрей  
Владимирович  
ШЕВЕЛЬКОВ  
д.х.н., проф.  
к.358



Евгений  
Алексеевич  
ГУДИЛИН  
д.х.н., проф.  
к.548

[goodilin@inorg.chem.msu.ru](mailto:goodilin@inorg.chem.msu.ru)

[www.chem.msu.ru](http://www.chem.msu.ru)

[www.nanometer.ru](http://www.nanometer.ru)

[www.inorg.chem.msu.ru](http://www.inorg.chem.msu.ru)

# Простые правила



# Советы



- Регулярно посещать лекции
- Записать в тетради лишь самое главное
- Стремиться понять лектора
- Учиться не только по лекциям, использовать также учебники и пр.
- Думать и любить химию...

# How people in science see each other



undergraduate

PhD student

postdoc

PI / Professor

technician

seen by undergraduate



seen by PhD student



seen by postdoc



seen by PI / Professor



seen by technician



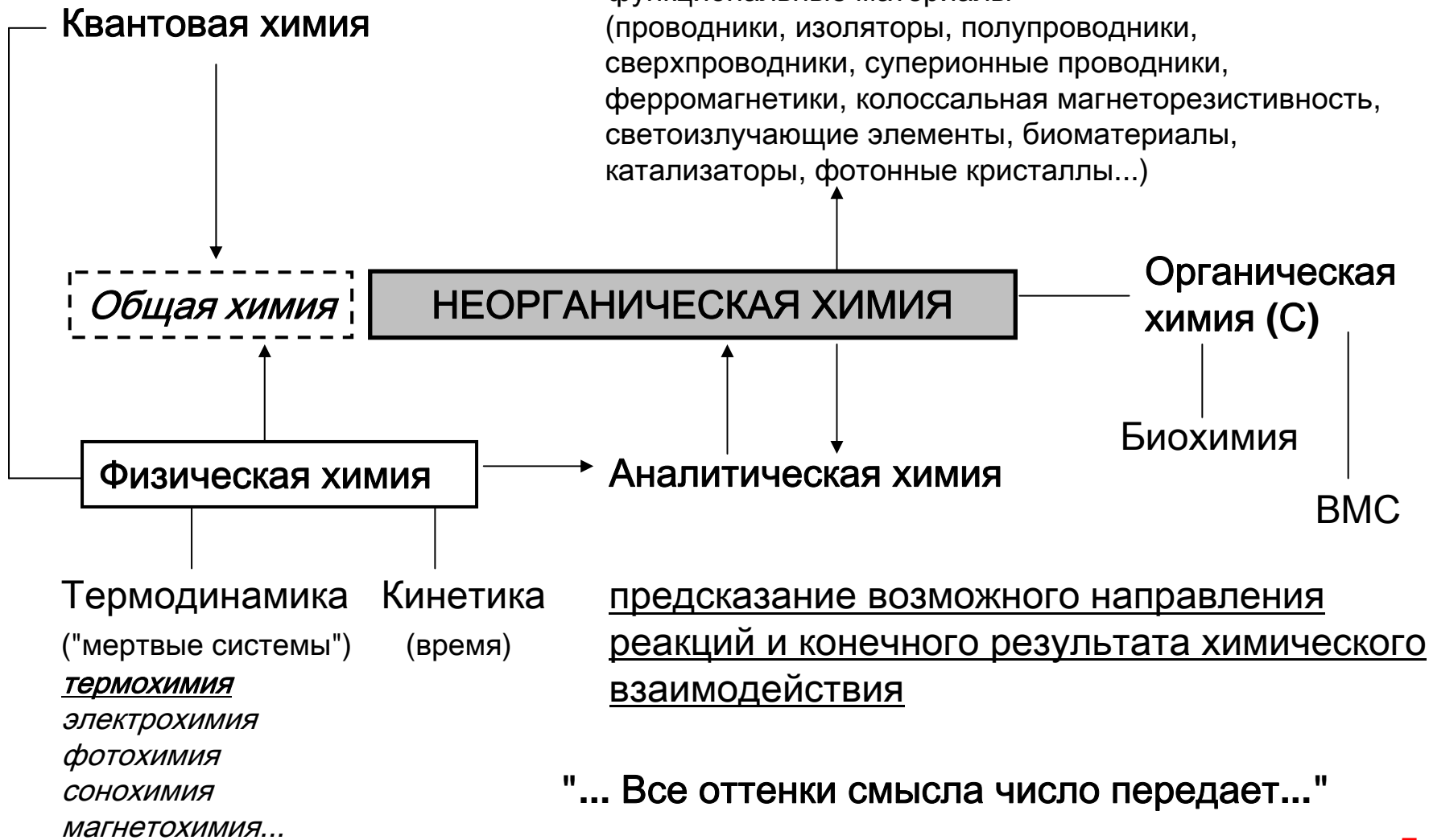
created by  
@biomatushiq  
<http://sotak.info/sci.jpg>

# Неорганическая химия

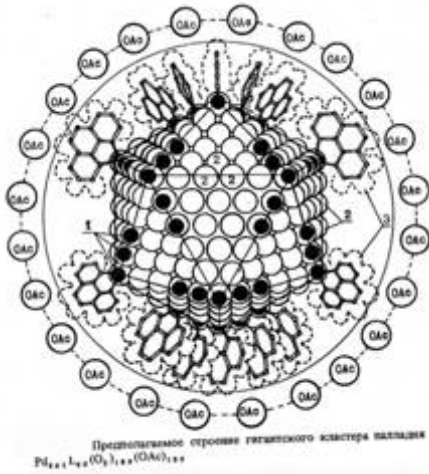


## Материаловедение

-конструкционные материалы  
-функциональные материалы  
(проводники, изоляторы, полупроводники, сверхпроводники, суперионные проводники, ферромагнетики, колоссальная магнеторезистивность, светоизлучающие элементы, биоматериалы, катализаторы, фотонные кристаллы...)



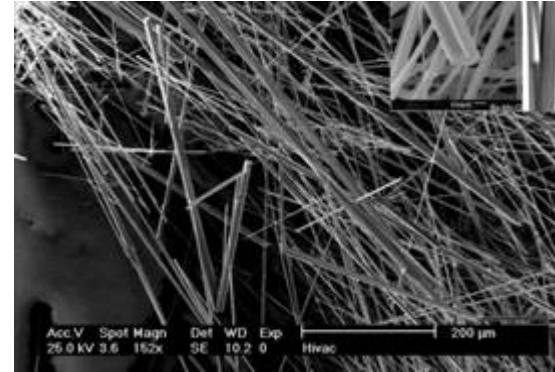
# Химики сами создают объект исследования...



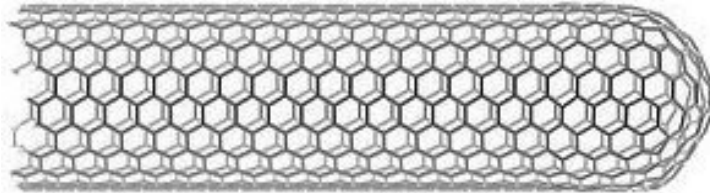
кластеры (Pd)



аэрогели (Ti)



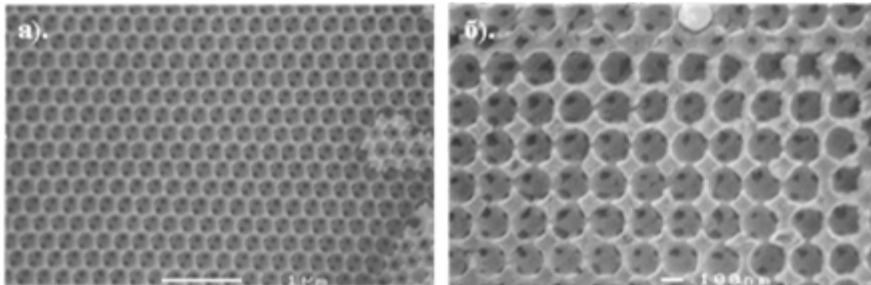
суперионики (Mn)



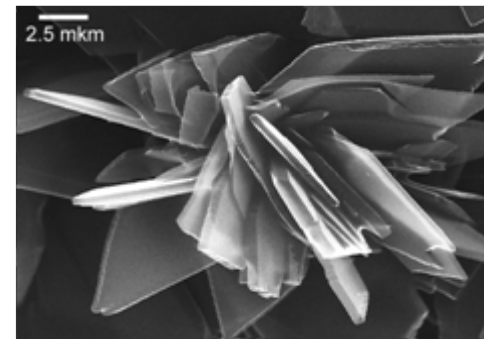
углеродные нанотрубки и фуллерены (C)



сверхпроводники (Cu)



фотонные кристаллы (Si)



биоматериалы (P)

# Признаки химической реакции



- изменение цвета ( $J_2$  и крахмал,  $Fe^{3+}$  и роданиды, "лисий хвост",  $KMnO_4$ )
- появление запаха (бром,  $H_2S$ ,  $SO_2$ , меркаптаны)
- изменение вкуса ("инвертированный сахар")
- выпадение осадка ( $PbJ_2$ ,  $BaSO_4$ ,  $AgJ$ , "берлинская лазурь")
- свечение (люминол, "синглетный кислород")
- увеличение объема (фараонова змея, сахар + олеум)
  
- выделение тепла, разогревание, взрыв ( $H_2SO_4+H_2O$  или  $H_2O + H_2SO_4$ , алюмотермия, фосфор и бертолетова соль,  $H_2+O_2$ : "комарик", "трехйодистый азот", "оксиликвиты")
- поглощение тепла, охлаждение (растворение роданида, нитрата аммония, тиосульфата натрия - сольватация?)
  
- возникновение э.д.с. ...

химические реакции - участие "электронных оболочек"  
ядерные реакции (физика) - участие ядерных оболочек

"... Широко простирает химия руки свои в дела человеческие..."

**Почему?: термодинамика**

**Как?: кинетика**

# Система законов



I закон т.д. →  $Q, A, U, H, C_p, C_v$ , з-ны Гесса и Кирхгоффа  
(всеобщий закон сохранения, не знающий исключений)

II закон т.д. →  $S$   
("чудес не бывает", самопроизвольные процессы)

"Нулевой" закон т.д. → температура, уравнение состояния

Постулат Планка, тепловая теорема Нернста →  $S$  при  $T=0K$

→  $F, G$  (свободная энергия) →  $\mu$  (химический потенциал)

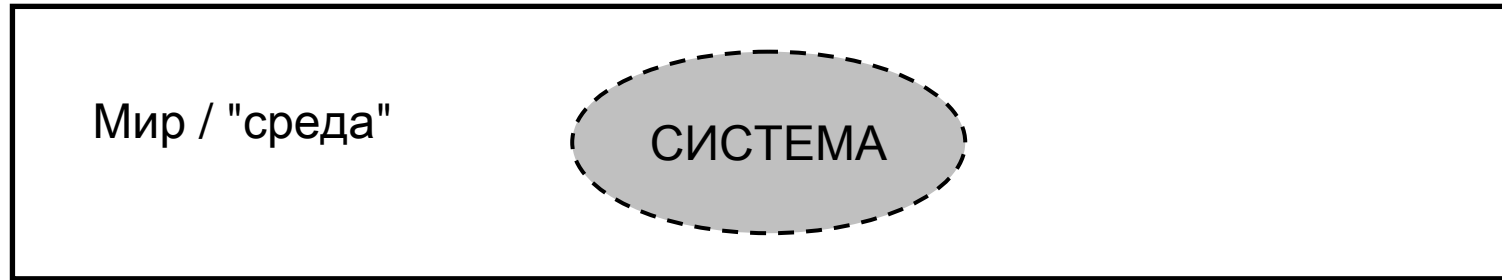
выход реакции,  
направление протекания процесса

← равновесие ←

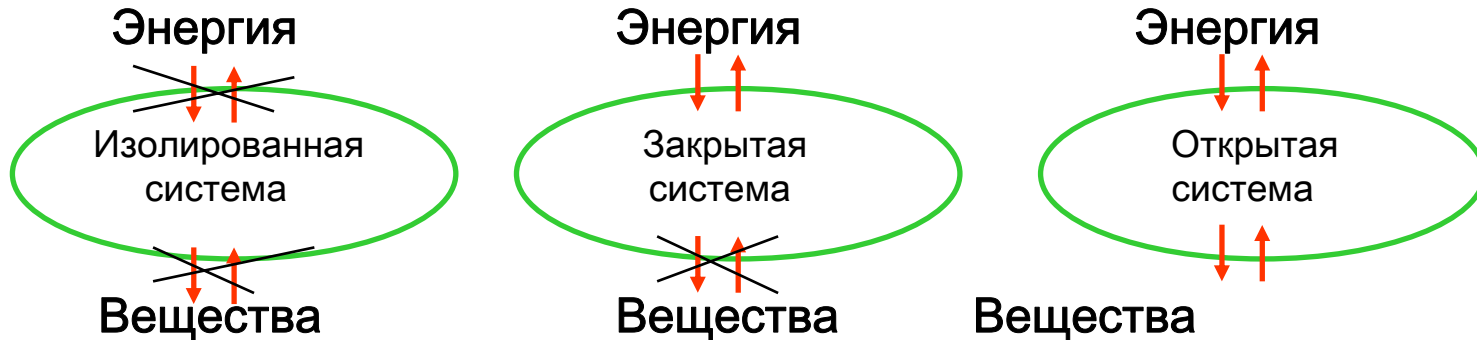
Термодинамика - *therme* ("теплота") + *dinamis* ("сила") : наука о силах, связанных с теплотой, изучает взаимосвязь теплоты, работы и различных видов энергии. (Равновесная) т.д. работает с равновесными системами.

Конечные, "мертвые" системы, не изменяющиеся во времени - в *ЯВНОМ* виде фактор времени не присутствует.

# Система



- ◆ Система - конкретный объект (т/д) исследования, выделенный (из окружающего мира) реально существующими или воображаемыми поверхностями / границами.



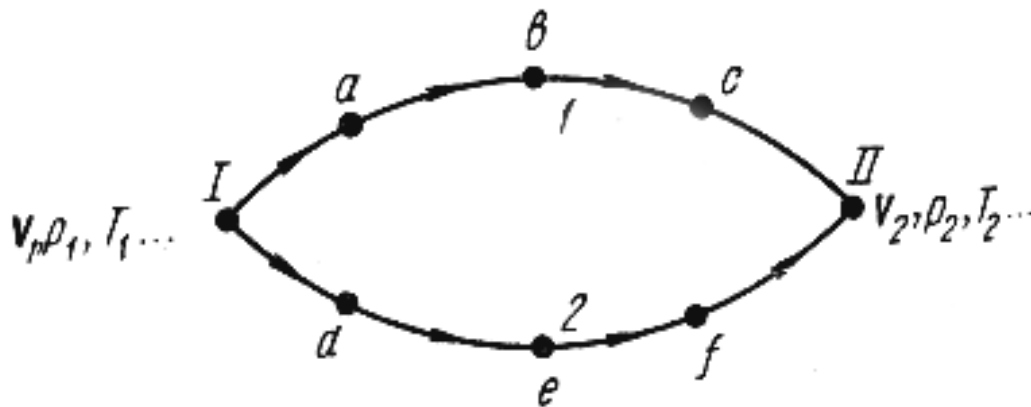
- ◆ Система характеризуется присущими ей свойствами.

*Экстенсивные свойства - суммирующиеся ( $V, m, \dots$ )*

*Интенсивные свойства - выравнивающиеся при контакте систем ( $p, T, c, \dots$ )*

- ◆ Совокупность свойств определяет состояние системы,  
 $F(p, V, T, \dots) = 0$  - уравнение состояния (все свойства знать не обязательно)

# Свойства (параметры) системы



Переход из состояния I ( $V_1, p_1, T_1$ ) в состояние II ( $V_2, p_2, T_2$ ) по двум различным путям изменения системы: 1 (abc) и 2 (def)

- ✓ Полное изменение свойств системы ( $p, V, \dots$ ) не зависит от пути изменения системы, но определяется начальным и конечным состояниями системы
- ✓ Величины, изменение которых зависит от пути изменения системы, не являются свойствами системы
- ✓ Если изменение величины не зависит от пути превращения, то эта величина является свойством системы

*Экстенсивные свойства - суммирующиеся ( $V, m, \dots$ )*

*Интенсивные свойства - выравнивающиеся при контакте систем ( $p, T, c, \dots$ )*

$F(p, V, T, \dots) = 0$  - уравнение состояния

$pV = nRT$  (идеальный газ)

# Обратимость и равновесие



## Признаки равновесия -

- бесконечно малая разность сил действия и противодействия (и вызванное этим бесконечно медленное течение процесса)
- абсолютные значения работ прямого и обратного процессов равны
- изменение внешней силы на бесконечно малую величину изменяет направление процесса
- пути прямого и обратного процесса совпадают



*a*

устойчивое



*б*

безразличное



*в*

неустойчивое

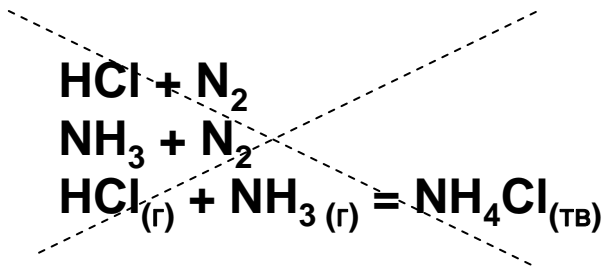
*Обратимыми* процессами называют процессы перехода системы из одного равновесного состояния в другое, которые можно провести в обратном направлении через ту же последовательность промежуточных равновесных состояний. При этом сама система и окружающие тела возвращаются к исходному состоянию (*более общее определение*).

# Температура

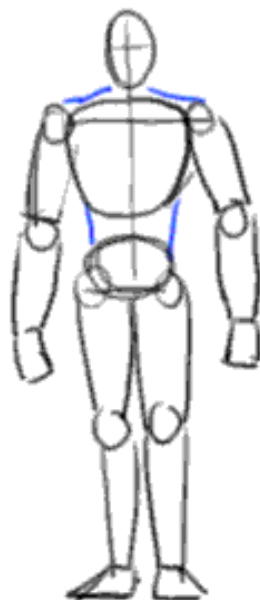


"Нулевой закон термодинамики" (Фаулер, 1931, после II и I з.т.!)- закон термического равновесия: "две системы, находящиеся в термическом равновесии\* с третьей системой, состоят в термическом равновесии друг с другом".

*\*Равновесие ~ "нет изменений"*



1 K = 1°C (K = 273.15 + C)  
комн.темп. ~ 298K



Система 1  
36.6°C



Система 2  
36.6°C

Малая система 3  
(измерительная)



Hg  
(к.т.р.)

# Теплота



Температура - мера нагретости ("теплое-холодное") (*интенсивный параметр*)

Передача теплоты - "микрофизический" ("молекулярный") способ передачи энергии от системы к системе.

*1 т/х калория = 4.1840 Дж, 1 техн. калория = 4.1868 Дж*

♦ Если в результате теплообмена телу передается некоторое количество теплоты, то внутренняя энергия тела и его температура изменяются. Количество теплоты  $Q$ , необходимое для нагревания 1 кг вещества на 1 К называют *удельной теплоемкостью вещества*.

$$c = Q / (m\Delta T)$$

♦ Теплоемкость не является однозначной характеристикой вещества, так как изменение внутренней энергии тела зависит не только от полученного количества теплоты, но и от работы, совершенной телом.

♦ При нагревании жидких и твердых тел их объем изменяется незначительно, и работа расширения оказывается равной нулю. Поэтому все количество теплоты, полученное телом, идет на изменение его внутренней энергии.

*"Теплосодержание", "скрытая теплота", ... - теплота может "выделяться" или "поглощаться" (то есть "передаваться"), но не "содержаться"!*

# Работа (ид. газ)

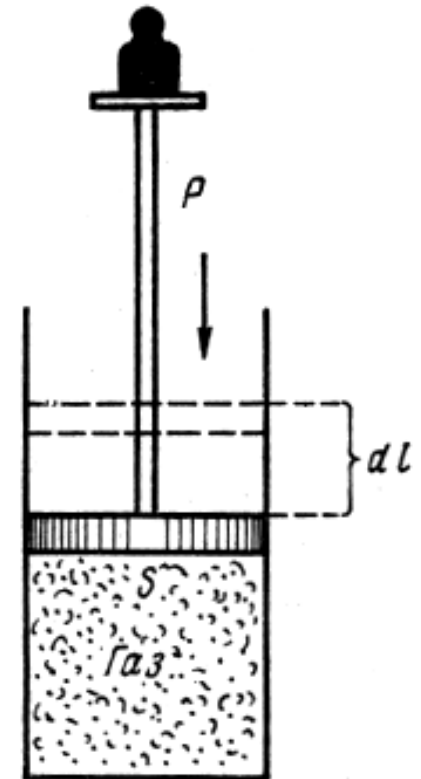
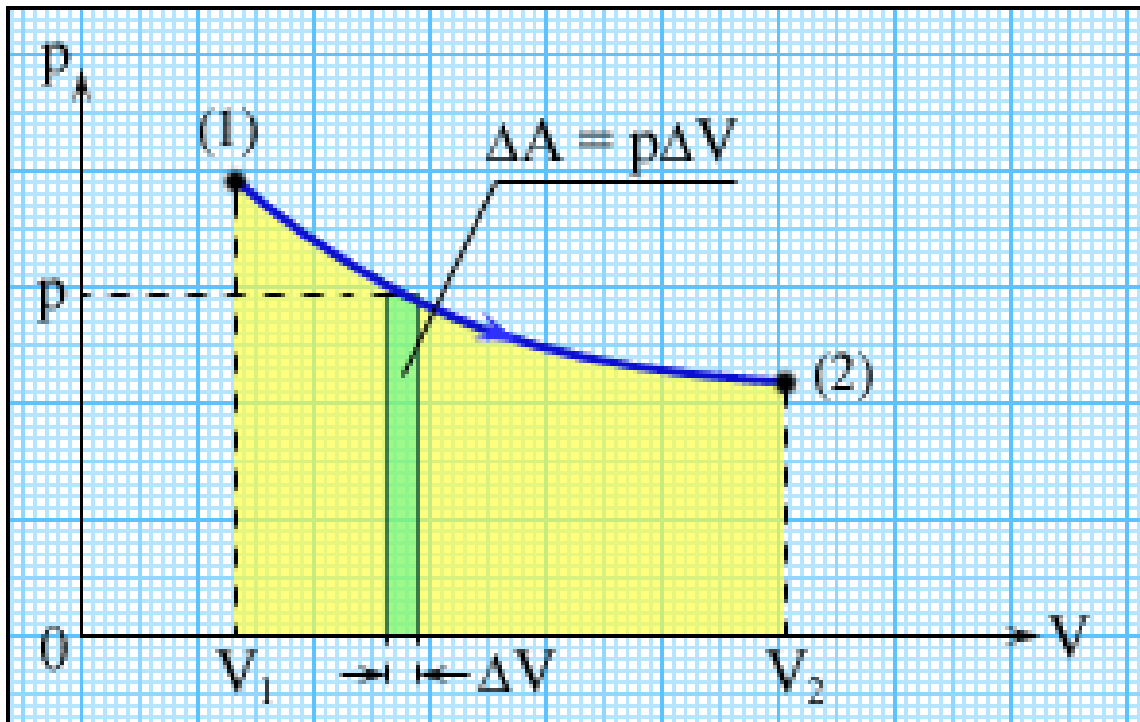


Совершение работы - "макрофизический" способ передачи энергии от системы к системе.

Газ в цилиндре под поршнем: внешние силы совершают над газом работу  $A'$ .

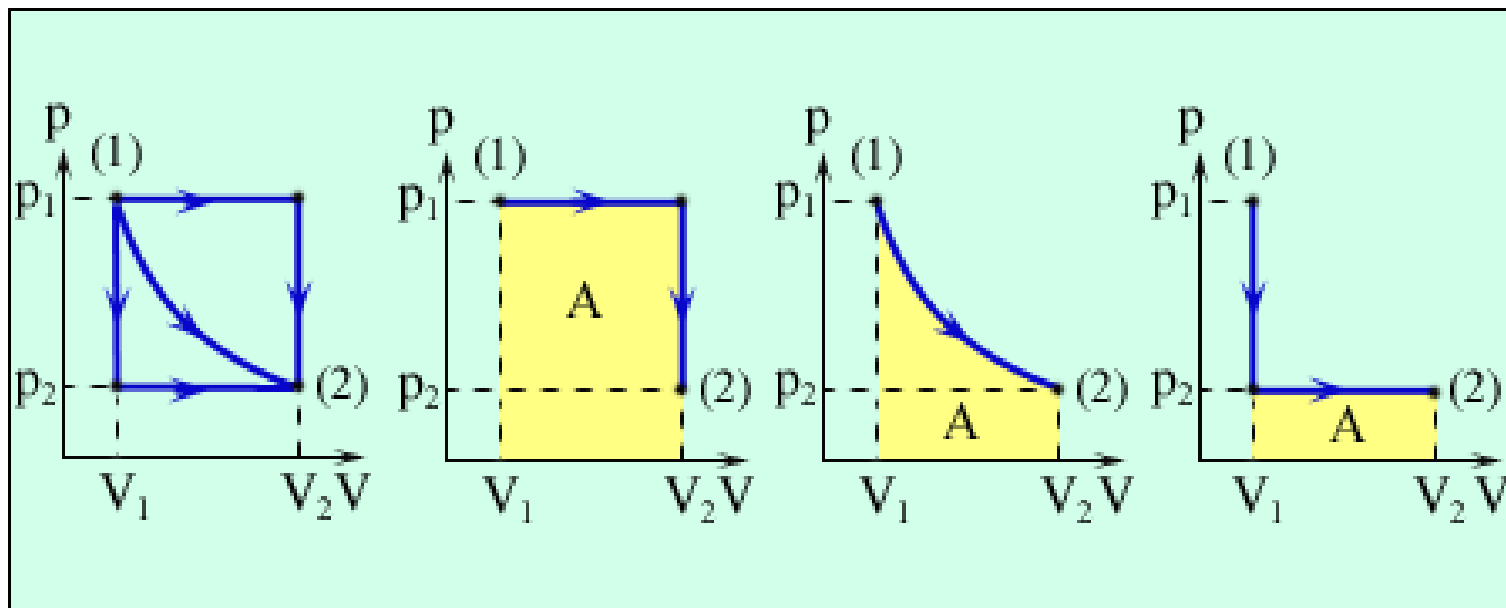
Газ совершает работу  $A = -A' = pS\Delta l = p\Delta V$ . При расширении работа, совершаемая газом, положительна, при сжатии – отрицательна.

$$A = \sum p_i \Delta V_i, \text{ при } \Delta V_i \rightarrow 0: A = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$



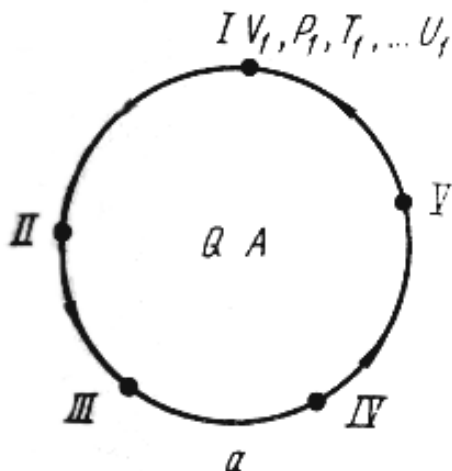
# Работа и путь перехода

Величина работы зависит от пути перехода из начального состояния в конечное.

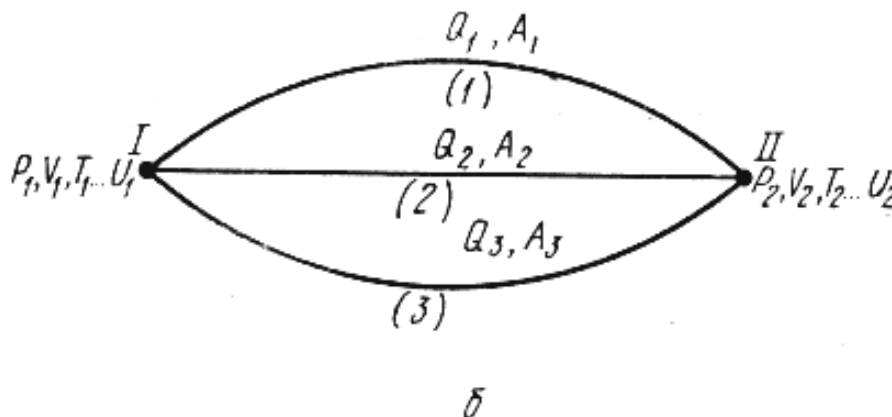


Работа - не свойство системы  
Система не "содержит" определенный запас работы

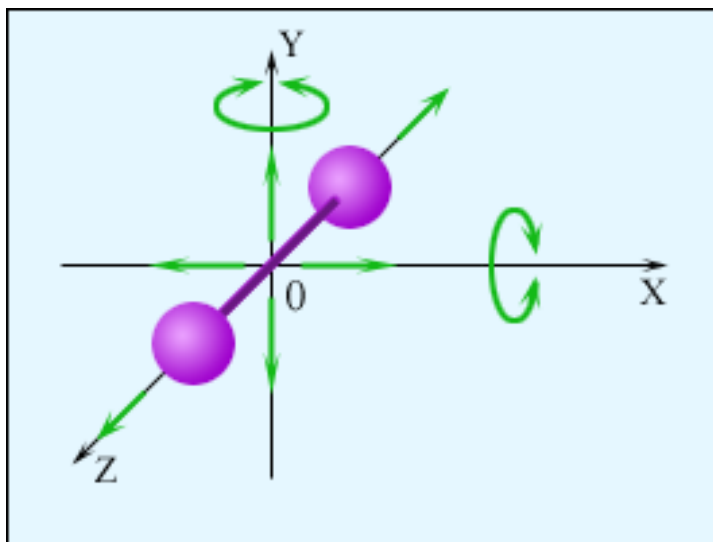
# Внутренняя энергия



$Q = A$  ("ничего не изменилось")



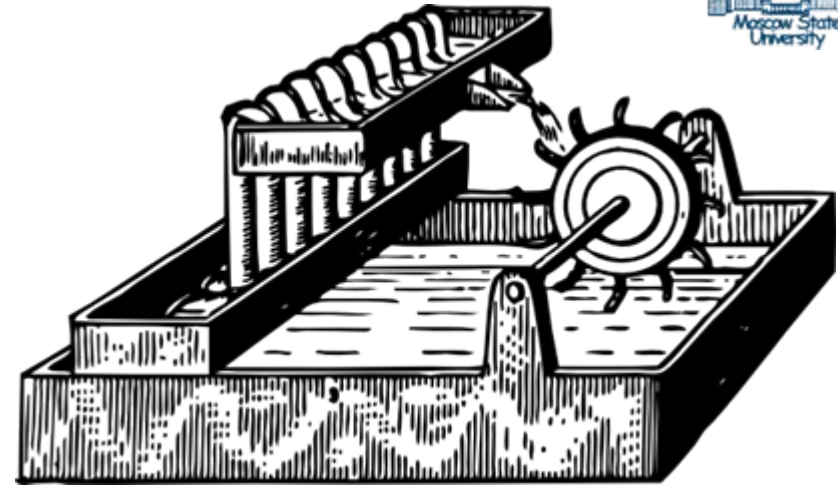
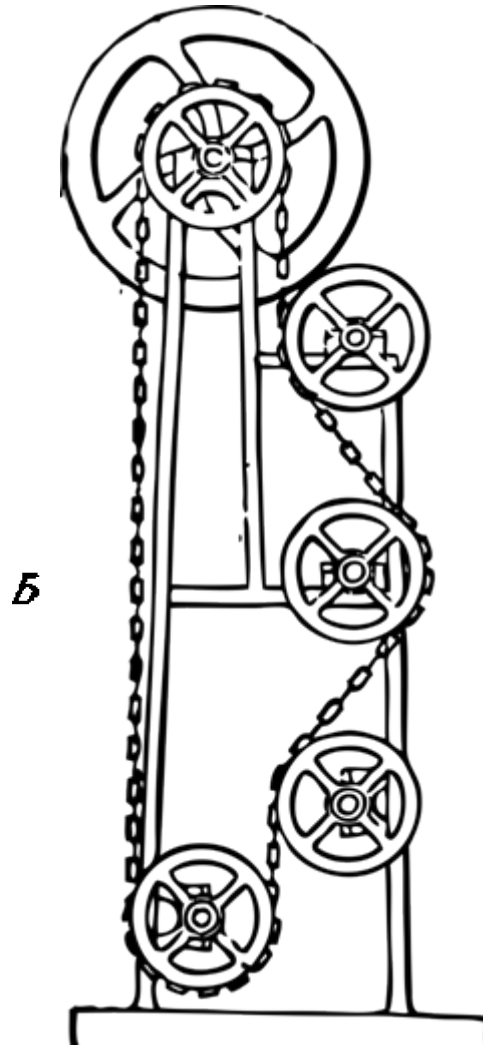
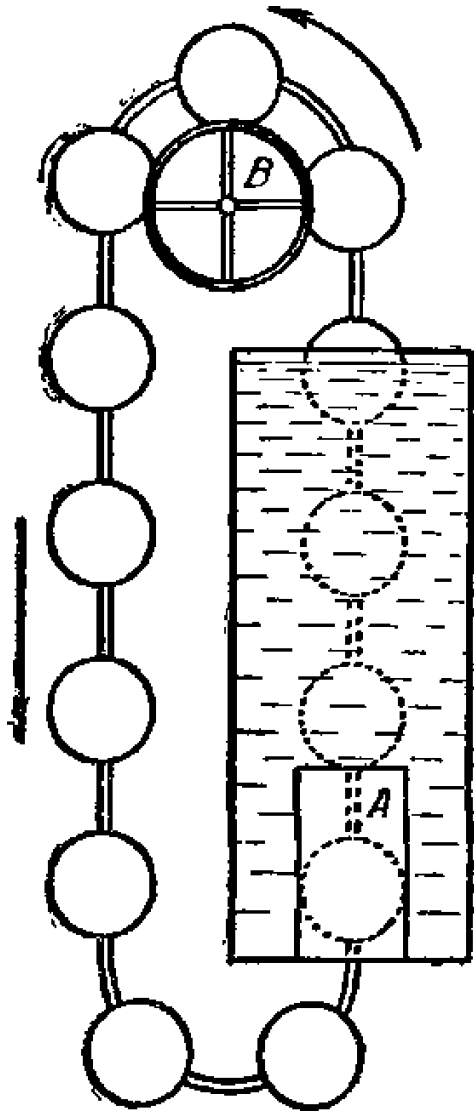
$Q_1 + A_1 = Q_2 + A_2 = \dots = \text{const} \rightarrow$  существует ф-я сост-я, такая, что  $\Delta U = Q - A$



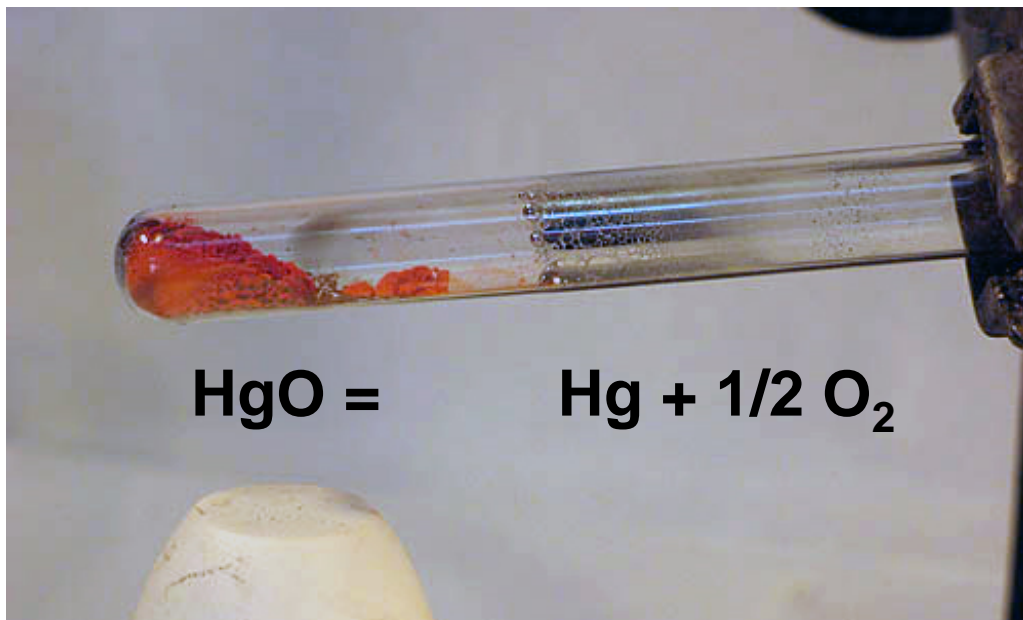
Энергия межмолекулярного взаимодействия  
 Молекулярно-кинетическая энергия молекул  
 Энергия химической связи  
 Энергия взаимодействия электронов и ядер  
 Внутрядерная энергия,  $mc^2$   
 ,, , ????

кинетическая энергия системы как целого  
 энергия положения системы в пространстве

# Вечный двигатель и птичка Хоттабыча



# М.В.Ломоносов и закон сохранения



# Первый закон т.д.

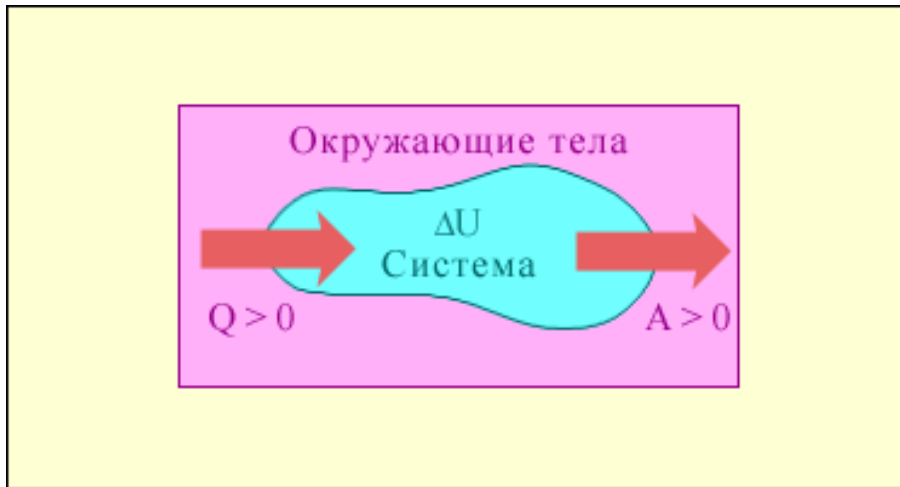


"Энергия не создается и не уничтожается" (*дефект массы,  $E=mc^2$* )

М.В.Ломоносов: «... сколько ... у одного тела отнимется, столько же присовокупится к другому»

"В любой изолированной системе общий запас энергии постоянен."

"Вечный двигатель (первого рода) невозможен." (*патентование закрыто*)



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

Количество теплоты, полученное системой, идет на изменение ее внутренней энергии и совершение работы над внешними телами.

Изменение  $\Delta U$  внутренней энергии неизолированной т.д. системы равно разности между количеством теплоты  $Q$ , переданной системе, и работой  $A$ , совершенной системой над внешними телами.

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

# Предыстория 1 з.т.



Механика → Теплород → Энергия → Равновесие, термодинамика

Блейк (1759) - различие между температурой и теплотой

Лавуазье, Лаплас (1780) – теплоемкости и тепловые эффекты реакций

Бекетов (1865) – вытеснение металлов из растворов (закон действующих масс)

Гульдберг, Вааге (1867) – формулировка закона действующих масс

Гиббс (1873-1878) – общая теория т.д. функций

Ле-Шателье-Браун (1885) – принцип смещения равновесий

Никола Леонард Сади Карно (1796-1832 г.г.) *"Размышления о движущей силе огня"* (теплород)

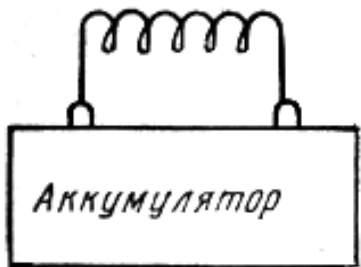
Юлиус Роберт Майер (1814-1878 г.г.), Джеймс Прескотт Джоуль (1818-1889 г.г.), *механический (и электрический) эквивалент теплоты,*

Германн Людвиг Фердинанд Гельмгольц (1821-1894 г.г.) *"О сохранении силы"* (1847 г.), Уильям Томпсон (лорд Кельвин) (1824-1907 г.г.) *"К динамической теории теплоты"* (1850 г.), Рудольф Готтлиб (Клаузиус) (1822-1888 г.г.) *"О движущей силе теплоты"* (1850 г.).

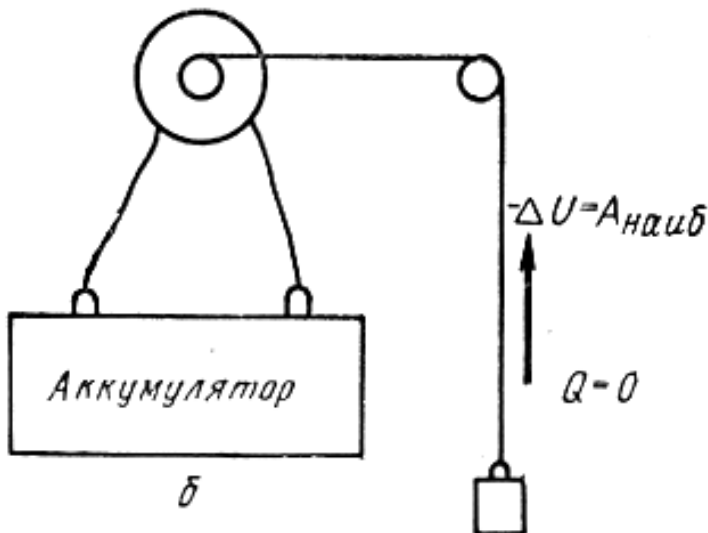
Нернст (1906) – тепловая теорема

# Работа и теплота

$$-\Delta U = Q_{\text{наиб}}, A = 0$$



а



б



$$R=0 (77\text{K}), J^2Rt = 0$$

$$\dots mgh$$

Термодинамика:

+ Q - поглощение

- Q - выделение

(термохимия:

+ Q - экзотерм.

- Q - эндотермич.)

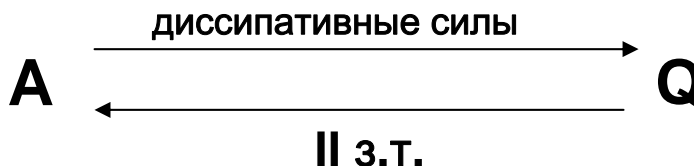
Термодинамика:

+ A - работа системы над внешними силами

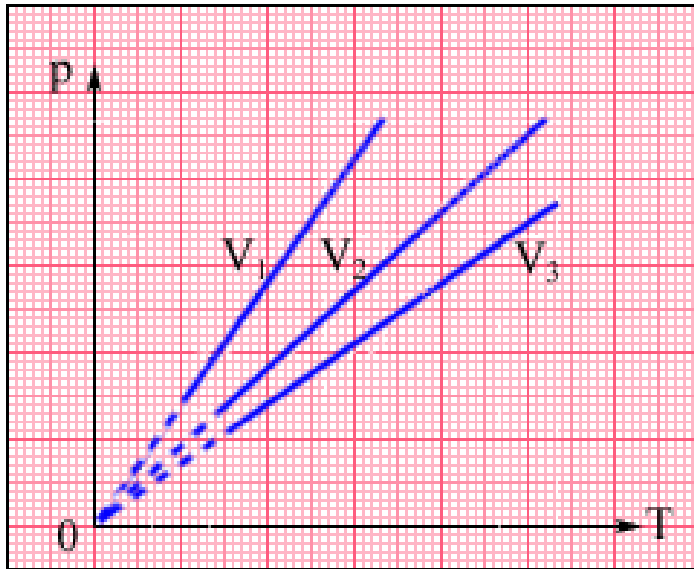
- A - работа внешних сил над системой

"Запас энергии" →

макродействие + микроскопические изменения



# Работа в изохорном процессе



$$pV = \nu RT = \frac{m}{M}RT.$$

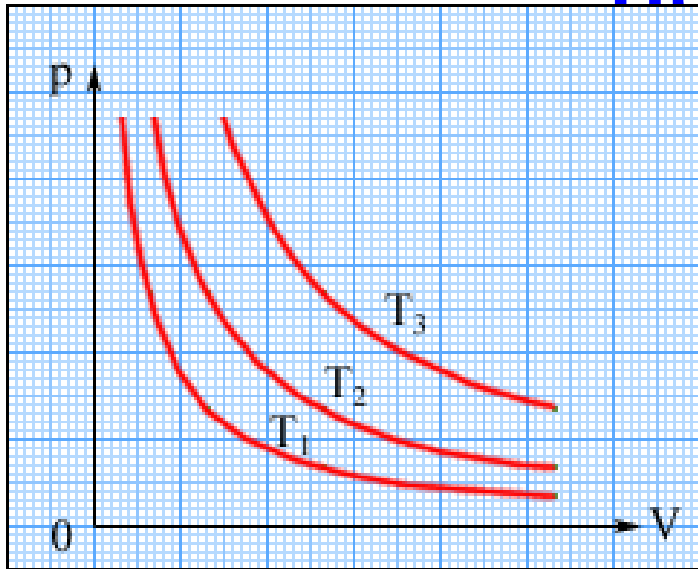
**V=const,**  
**p = const \* T** (линия p-T)

В изохорном процессе ( $V=\text{const}$ ) газ работы не совершает,  $A=0$ .

$$Q=\Delta U=U(T_2)-U(T_1)$$

Внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры (*закон Джоуля*). При изохорном нагревании тепло поглощается газом ( $Q>0$ ), и его внутренняя энергия увеличивается. При охлаждении тепло отдается внешним телам ( $Q<0$ ).

# Работа в изотермическом процессе



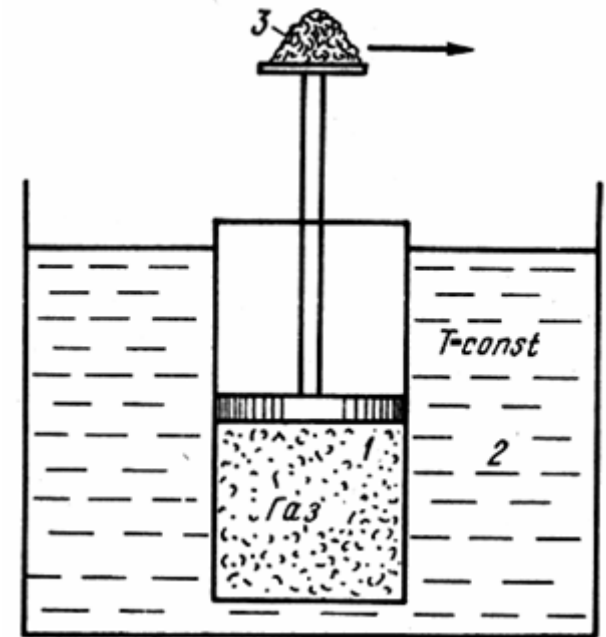
$$pV = \nu RT = \frac{m}{M}RT.$$

$T = \text{const}$ ,  
 $pV = \text{const}$  (гипербола p-V)

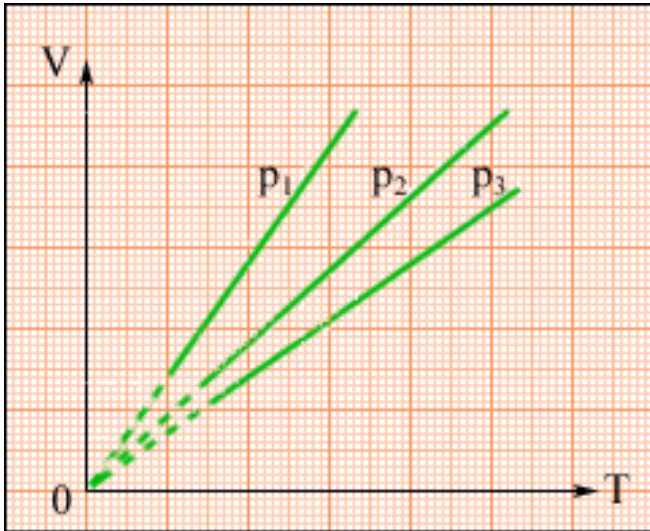
В изотермическом процессе температура газа не изменяется,  $\Delta U = 0$ .

$$Q = A$$

Количество теплоты  $Q$ , полученной газом в процессе изотермического расширения, превращается в работу над внешними телами. При изотермическом сжатии работа внешних сил, произведенная над газом, превращается в тепло, которое передается окружающим телам.



# Работа в изобарном процессе



$$pV = \nu RT = \frac{m}{M}RT.$$

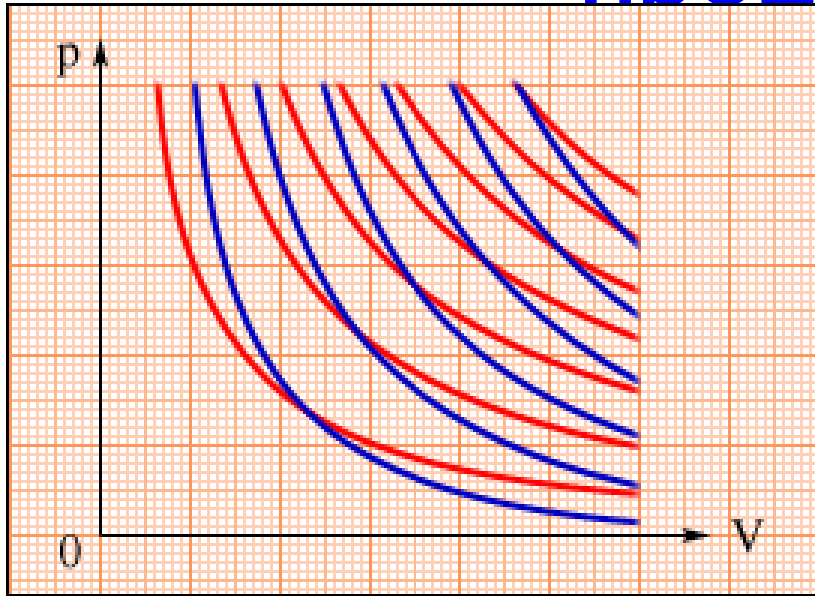
$p = \text{const},$   
 $V = \text{const} * T$  (линия V-T)

В изобарном процессе ( $p = \text{const}$ )  $A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V,$

$$Q = U(T_2) - U(T_1) + p(V_2 - V_1) = \Delta U + p\Delta V$$

При изобарном расширении  $Q > 0$  – тепло поглощается газом, и газ совершает положительную работу. При изобарном сжатии  $Q < 0$  – тепло отдается внешним телам. В этом случае  $A < 0$ . Температура газа при изобарном сжатии уменьшается,  $T_2 < T_1$ ; внутренняя энергия убывает,  $\Delta U < 0$ .

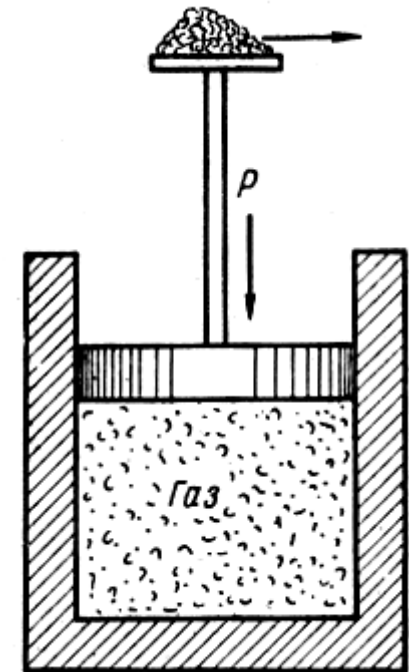
# Работа в адиабатическом процессе



Семейства изотерм и адиабат идеального газа.

При адиабатическом расширении газ совершает положительную работу ( $A > 0$ ); внутренняя энергия уменьшается ( $\Delta U < 0$ ), это приводит к понижению температуры газа, давление газа при адиабатическом расширении убывает быстрее, чем при изотермическом расширении.

В адиабатическом процессе  $Q=0$ ;  
 $A = -\Delta U$ ,  
газ совершает работу за счет убыли  
внутренней энергии.  
 $pV^k = \text{const}$  ( $k > 1$ ).



$$A = C_V(T_2 - T_1)$$

# Тепловой эффект реакции



Тепловой эффект реакции - теплота, выделяющаяся или поглощающая при химической реакции.

Условия:

1.  $p = \text{const}$  ИЛИ  $V = \text{const}$
2. не совершается никакой работы, кроме  $p\Delta V$
3. температура продуктов = температура реагентов

Экзотермические реакции: выделение теплоты (алюмотермия, горение, взрыв, "вулкан", гидролиз  $\text{TiCl}_4$ )

Эндотермические реакции: (образование "трехйодистого азота", переход графит - алмаз, образование "веселящего газа"  $\text{N}_2\text{O}$ )

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (V = \text{const})$$
$$Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \equiv H_2 - H_1 = \Delta H \quad (p = \text{const})$$

**$H \equiv U + pV$  - энтальпия** ("полная энергия")

Совпадение тепловых эффектов при  $p = \text{const}$  и  $V = \text{const}$  ( $\Delta U \approx \Delta H$ ), если:

-мало изменяется объем (твердые и жидкие вещества)

-одинаково число молей г/о реагентов и продуктов реакции

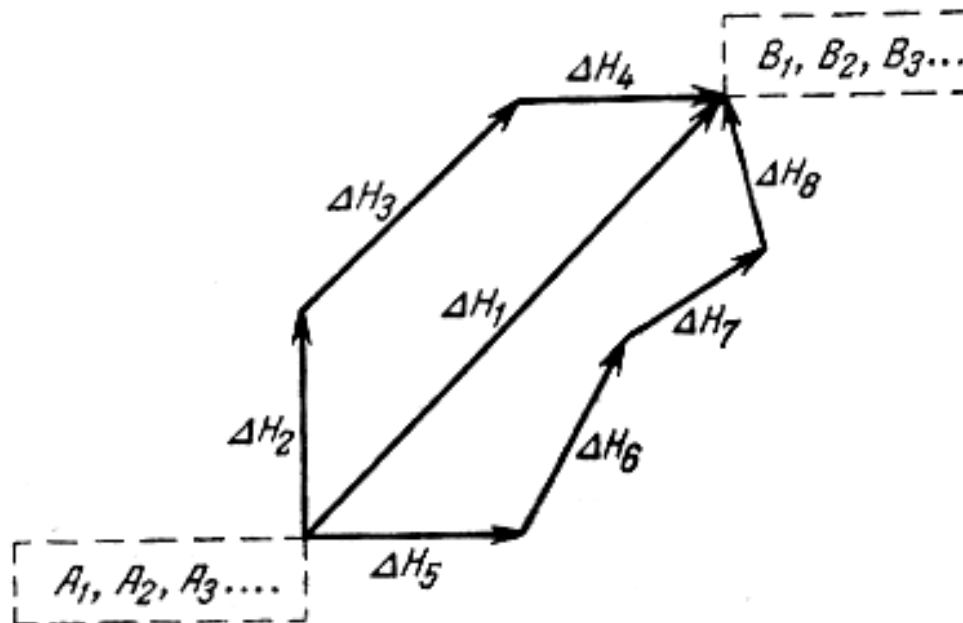
В большинстве случаев  $\Delta U \neq \Delta H$  из-за уменьшения (увеличения) объема системы при  $p = \text{const}$  и совершением работы

# Закон Гесса



Тепловой эффект химических реакций зависит только от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода.

Г.И.Гесс (1836 г.)-  
проф. Горного Института  
(Петербург)



**Следствие:** тепловой эффект реакции равен разности между теплотами образования всех веществ, указанных в правой части уравнения (продуктами), и теплотами образования всех веществ в левой части (реагентами), взятых со стехиометрическими коэффициентами (для теплот сгорания - наоборот!).

# Стандартные условия



Стандартные условия - вещества в стандартных состояниях

~~$\Delta H^0$  - "дельта аш нулевое"~~

$\Delta H^0_T$  - "дельта аш стандартное при T (K)"

Стандартные условия:  
устойчивая модификация (ж.тв.)  
гипотетич. состояние ид. газа (газы)  
1 атм. = 101325 Па  
любая температура (обычно 298.15K)

Нормальные условия:  
1 атм. = 101325 Па  
25°C = 298.15K

Твердые и жидкие:

C - графит (а не алмаз),

J<sub>2</sub> - кристаллы (а не пары)

Br<sub>2</sub> - жидк. (а не кристаллы)

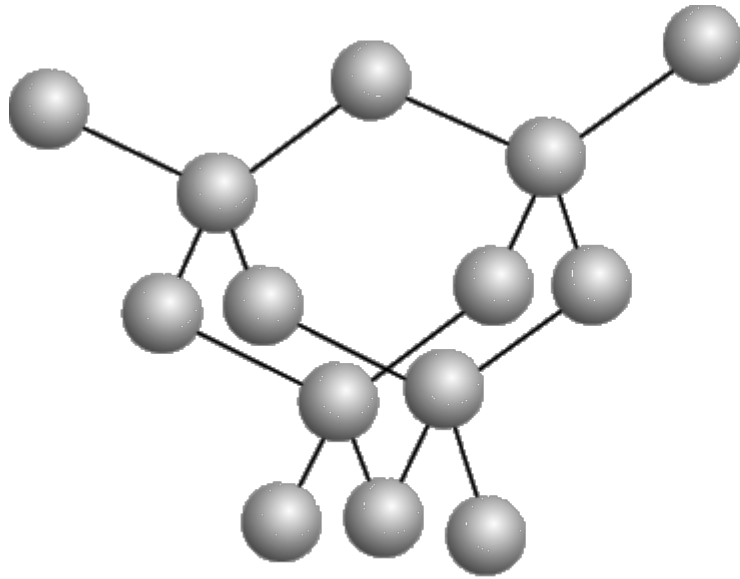
S - ромбич. крист. модиф. (а не монокл. или аморфн.)

H<sub>2</sub>O - жидкая (иногда - г.о., "ид. газ", хотя 0.0312 атм. при 300K)

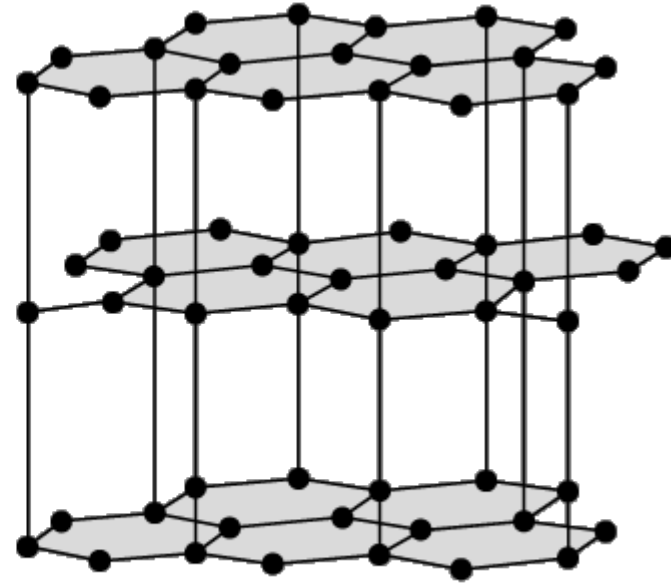
(искл. - белый фосфор (а не красный))

$\Delta H < 0$  - теплота выделяется (экзо)  
 $\Delta H > 0$  - теплота поглощается (эндо)

# Графит и алмаз



Алмаз  
а



Графит  
б



катализатор  
←  
высокие  $p, T$



# Сравнение



|                           | U                                | Q   | A<br>(«механическая»)   |
|---------------------------|----------------------------------|---|---|
| «содержание в системе»    | неизвестно                       | не имеет смысла   | не имеет смысла   |
| изменение, $\Delta$       | свойство системы (d)             | зависит от пути ( $\delta$ )  | зависит от пути ( $\delta$ )  |
| знак в т.д.               | $>0$                             | + (поглощение)<br>- (выделение)                                       | + (над внешн. силами)<br>- (над системой)                             |
| смысл абс. знач.          | «остаток энергии» внутри системы | <u>микро</u> физическая форма передачи энергии <u>между</u> системами | <u>макро</u> физическая форма передачи энергии <u>между</u> системами |
| связь с температурой      | зависит                          | коэффициент пропорциональности - теплоемкость                         | может зависеть  |
| связь с изменением объема | для идеального газа – не зависит | может зависеть  | $p\Delta V$ при $p=\text{const}$ (ид. газ)                            |

# Литература



1. Н.С.Ахметов, Общая и неорганическая химия, М.:Высшая школа, 1988
2. Дж.Хьюи, Неорганическая химия, М.:Химия, 1987
3. О.М.Полторак, Л.М.Ковба, Физико-химические основы неорганической химии, М.:МГУ, 1984
4. Е.Н.Еремин. Основы химической термодинамики, М.:Высшая школа, 1974
5. В.А.Киреев. Курс физической химии, М.:Химия, 1975
6. Д.Джонсон, Термодинамические аспекты неорганической химии, М.:Мир, 1985

<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/eremin1/welcome.html>

<http://www.physics.ru/op25part1/design/index.htm>