

Курс «Неорганическая химия»

Лектор: Третьяков Юрий Дмитриевич

Расписание лекций: вторник – 10:50 – 12:25

пятница – 10:50 – 12:25

Электронная версия лекций находится на сайте www.fnm.msu.ru в разделе библиотека – учебные материалы



Воспитательное стихотворение

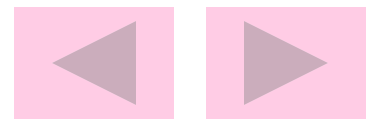
(Эдуард Успенский – создатель брэнда «Чебурашка»)

Когда гуляю пешком по поселку
И вижу розарий, альпийскую ёлку,
Дом, фонари, провода,
Летнюю мебель, столы для пинг-понга,
Сенокосилку, цветы из Гонконга,
Я рассуждаю тогда:
- Сколько же, сколько же надо учиться,
Рано вставать
Или поздно ложиться,
Над книгами сколько корпеть,
Чтоб все это тоже иметь.

Когда я на лыжах с собакой катаюсь
И на высокий забор натыкаюсь,
А за забором прием –
Музыка, свет, королевы и дамы...
Корреспонденты, огни для рекламы,
Столики с разным питьем...
Я понимаю, чтоб это иметь,
Чтоб наслаждаться подобным забором,
Музыкой, дамами и разговором...

Надо все время корпеть,
Нужно учиться и очень серьезно,
Рано вставать,
Засыпать очень поздно
И никогда не болеть.

Когда я катаюсь на велосипеде,
О, юноша мой дорогой,
Мне часто встречаются юные леди
И каждая лучше другой.
Смотрю я на них продолжительным взглядом,
Дивлюсь их походке
Уму и нарядам...
И знаю, чтоб с ними дружить,
Надо всегда на пятерки учиться,
Надо к вершинам науки стремиться,
Жизнь к их ногам положить.
Эх, почему же я так не учился,
С книгами вместе в кровать не ложился,
С лекций в кино убежал?
Я бы сейчас не стоял у заборов,
Был бы участником тех разговоров
И этих стихов не слагал.



Правила поведения

- Не опаздывать на лекцию
- Отключить сотовые телефоны в аудитории
- Поздороваться с лектором
- Не шуметь и не разговаривать во время лекции



Советы

- Регулярно посещать лекции
 - Записать в тетради лишь **самое главное**
 - Стремиться **понять** лектора
 - Учиться не только по лекциям, использовать также учебники и Internet
-
1. Неорганическая химия, под редакцией академика Ю.Д. Третьякова том I, Физико-химические основы неорганической химии, 2004
 2. Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Г. Григорьев, Неорганическая химия, т. I и II, 2006 г.



Признаки химической реакции

- изменение цвета (I_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 (PbI_2 , $BaSO_4$, AgI , «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. ...

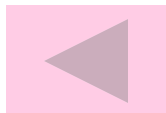


Химические реакции – участие «электронных оболочек»

Ядерные реакции (физика) – участие ядерных оболочек

«...Широко простирает химия руки свои в дела человеческие...»

Выделение газа, изменение окраски, образование осадка,
изменение массы реагентов и продуктов



Необычные химические воздействия и превращения

- **Механохимия**



- **СВС**



- **Ультразвук**



В воде

- **Плазмохимия**

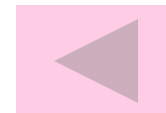


- **Лазерная химия**

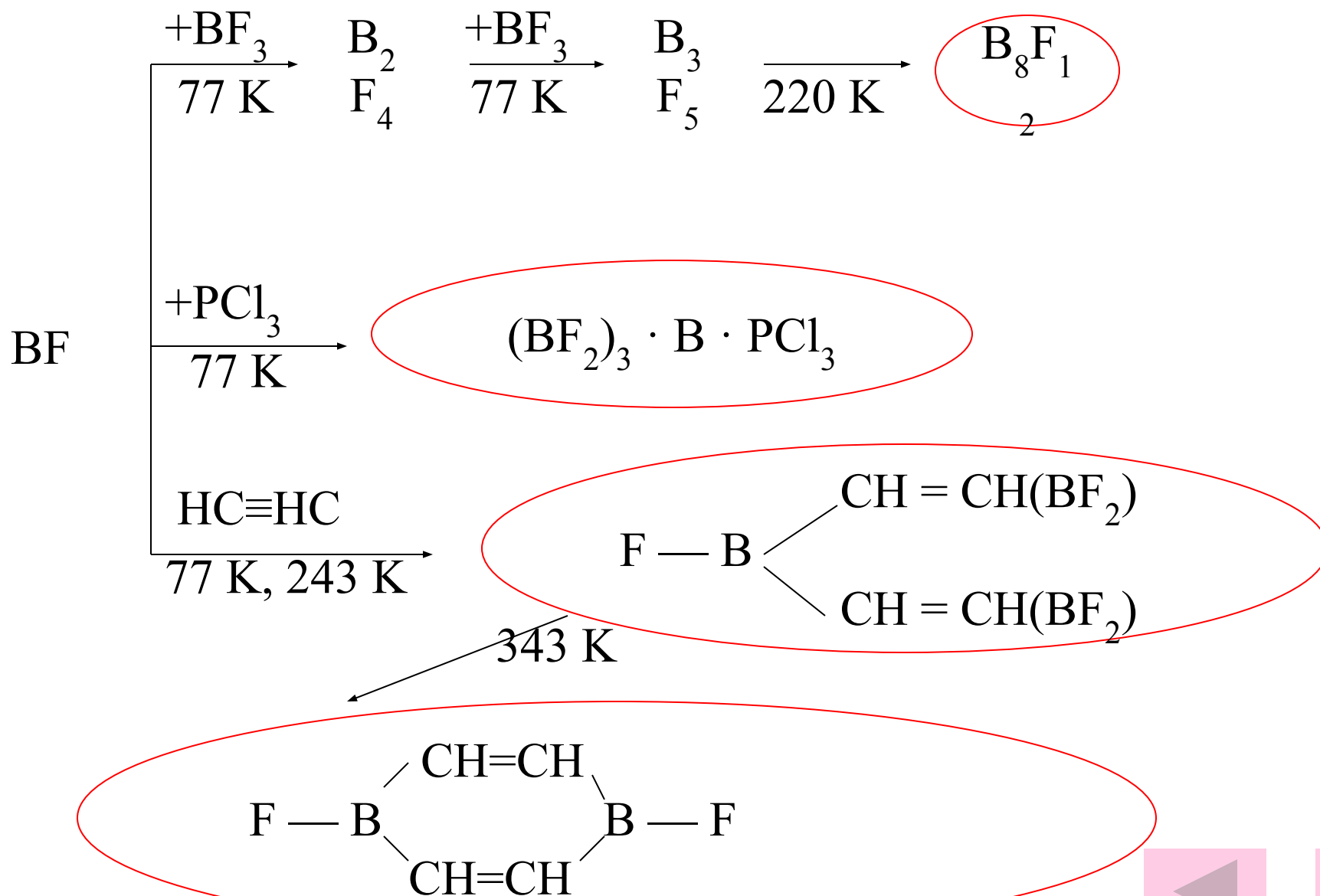


CO_2 – лазер (10.6 мкм)

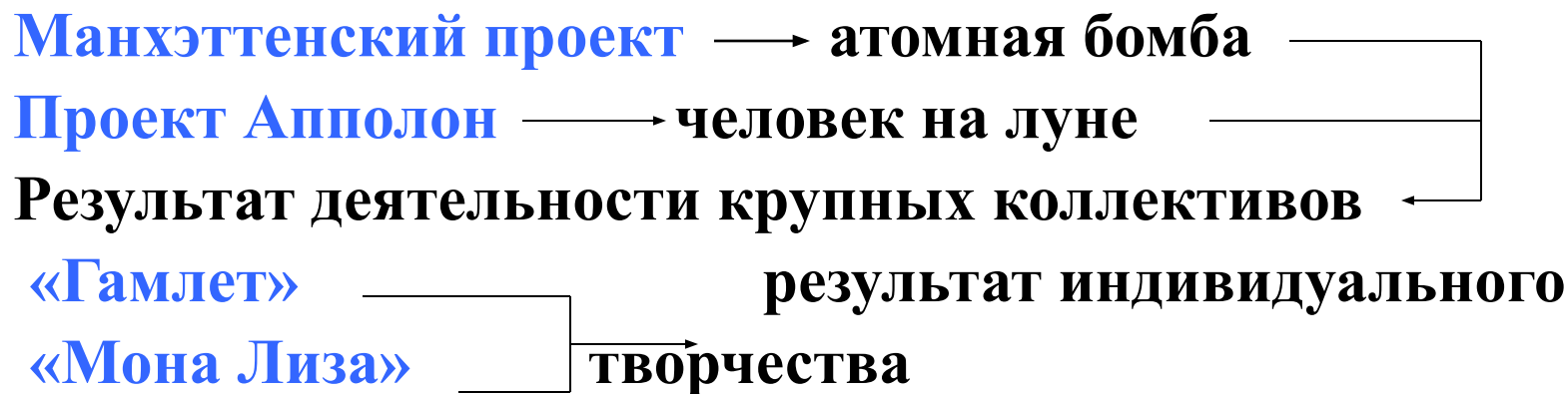
- **Радиационная химия**



Криохимия – «матричный» синтез



Особенности химического творчества

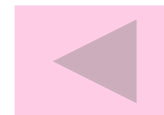
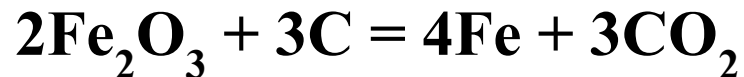


Химическое творчество —непредсказуемый поиск,
архитектура **химических факультетов**.

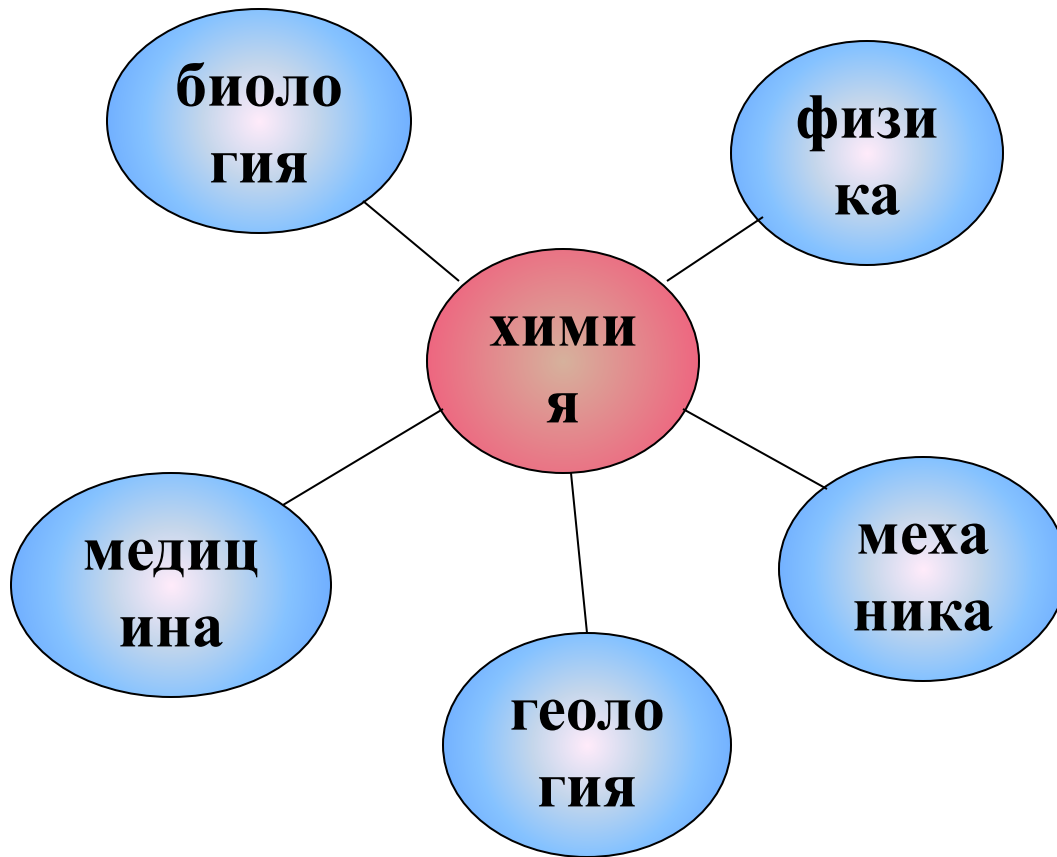
«Химия сама создает предмет своего исследования» -
Бертло.

Откуда берет начало химия?

Первобытный человек – огонь



ХИМИЯ - В ЦЕНТРЕ НАУК



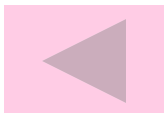
Диалектика

**Профессио-
ализм**

**Междисципли-
нарность**

Химический факультет — Факультет
Наук о материалах

Физико-
химический
факультет



Пикосекунды - фемтохимия

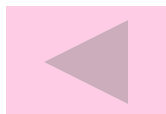
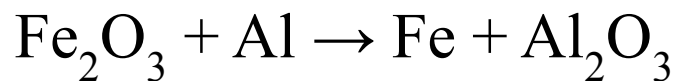
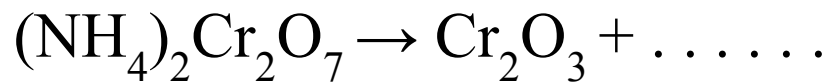
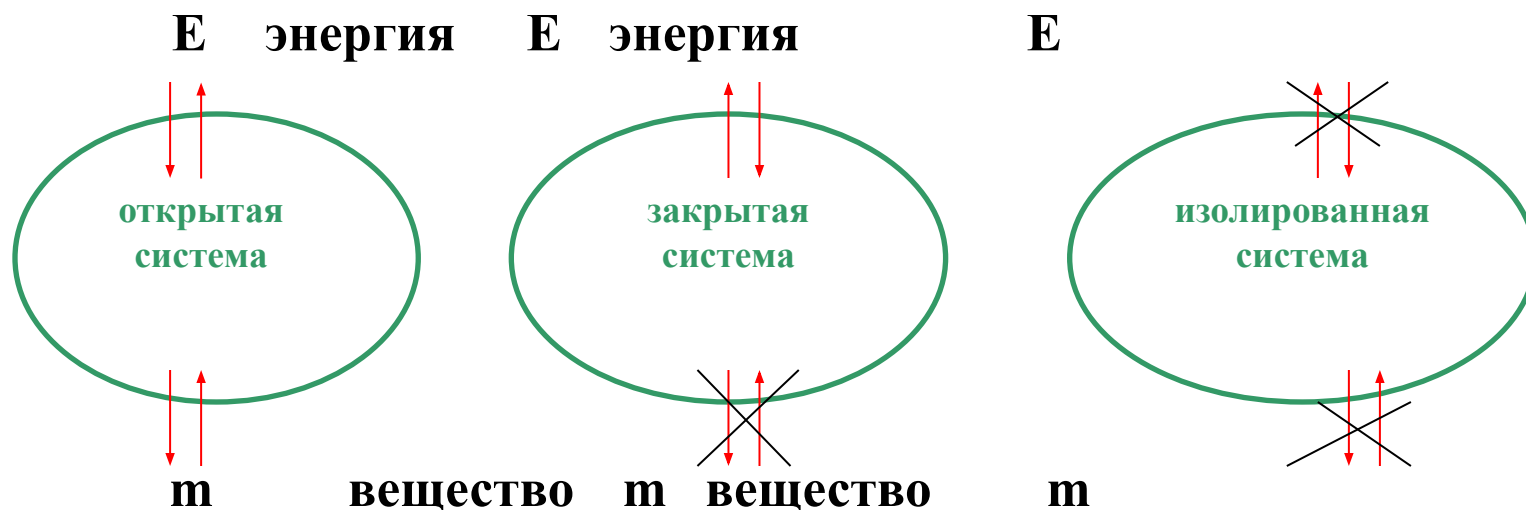
- $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 4\text{Fe} + 3\text{CO}_2$
- Нанометр – нанохимия
- Нанотехнология
- АСМ, ЭМ
- Интернет–олимпиада по нанотехнологиям
- Наноазбука
- Наноматериалы



Лекция № 1:

Энергетика химических превращений

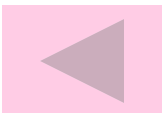




Внутренняя энергия

- ✓ энергия межмолекулярного взаимодействия
 - ✓ энергия химической связи
 - ✓ энергия взаимодействия электронов и ядер
 - ✓ внутриядерная энергия
-

- кинетическая энергия системы как целого
- энергия положения системы в пространстве
- ракета в околоземном пространстве

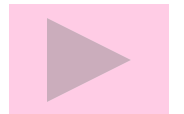


Изменение внутренней энергии

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Теплота, получаемая
системой
извне или отдаваемая
окружающей среде

Работа системы против
внешних сил или внешних
сил над системой



Первое начало термодинамики

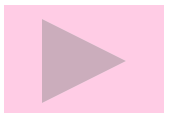
$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - A \quad (1.1)$$

$$A = p \Delta V = p (V_2 - V_1) \quad (1.2)$$

при $V = \text{const}$ (**изохорный процесс**)

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_v \quad (1.3)$$

изохорный тепловой эффект



при $p = \text{const}$ (**изобарный процесс**)

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - p (V_2 - V_1) \quad (1.4)$$

ИЛИ

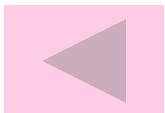
$$Q_p = (U_2 - U_1) + p (V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (1.5)$$

$$U + pV \equiv H$$

(1.6)

H – энтальпия, функция состояния

теплосодержание $H = f(p, V, U)$



Из (1.5) и (1.6)

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H = \sum H_{\text{пр.}} - \sum H_{\text{реак.}} \quad (1.7)$$

Из (1.3) и (1.4)
(1.8)

$$Q_p - Q_v = p \cdot \Delta V = \Delta(p \cdot V)$$

Согласно уравнению Клайперона – Менделеева

$$pV = n_r \cdot RT \quad (1.9)$$

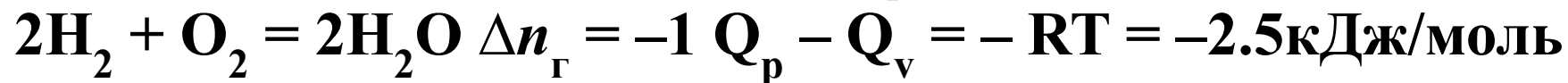
где $R = 8.31$ Дж/моль·К, n_r – число молей газа

Из (1.8) и (1.9)

$$Q_p - Q_v = \Delta n_r \cdot RT \quad (1.10)$$



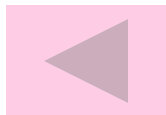
Для реакций:

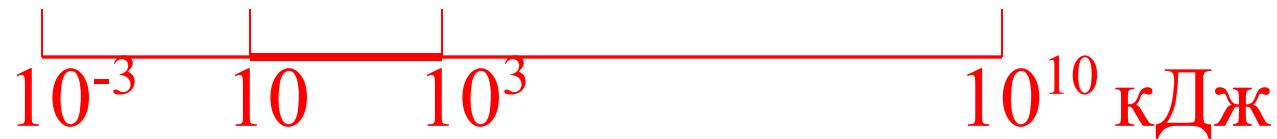
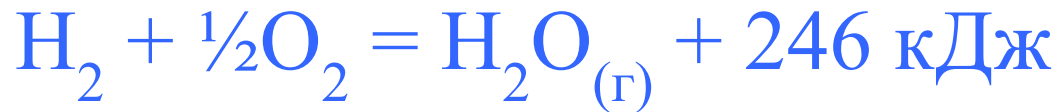
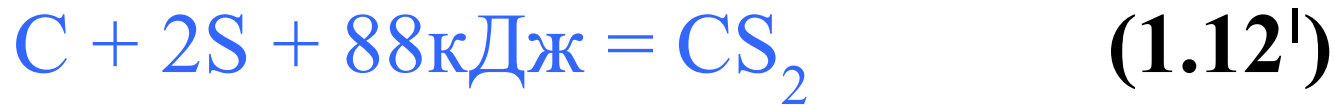


Калориметрия, т/краски, скамейка



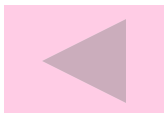
Термохимическое уравнение +Q и -Q





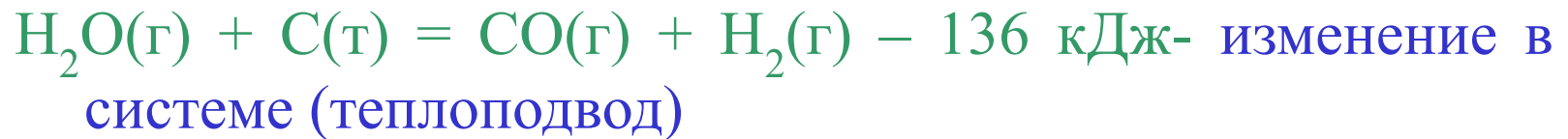
жид. Не хим. реакция космич. излучение

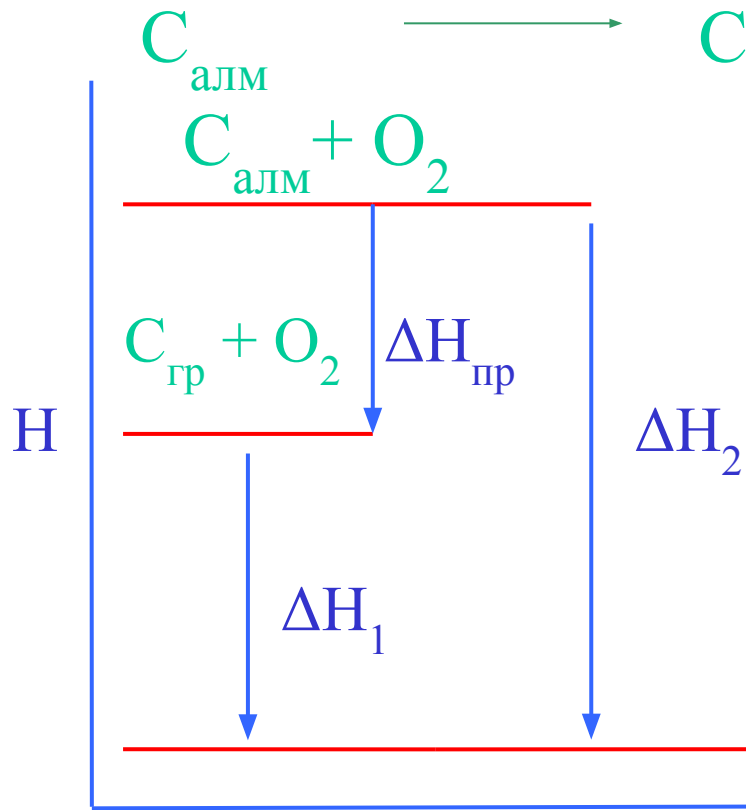
1 т С \approx 1 г Ra





$$\Delta H = (H(\text{CO}) + H(\text{H}_2)) - (H(\text{H}_2\text{O}) + H(\text{C})) > 0$$





Энтальпий. диаграмма

$\Delta H_{\text{пр}}$



кДж/моль

$$\Delta H_{\text{пр}} = \Delta H_2 - \Delta H_1 = -1,8 \text{ кДж/моль} \quad (1.16)$$



Энтальпия (теплота) образования

станд. условия

$$\Delta H^{\circ}_{\text{обр}, 298} \text{ или } \Delta H^{\circ}_{\text{f}, 298}$$

$$1 \text{ атм.} = 101325 \text{ Па}$$

$$25^{\circ}\text{C} = 298.15 \text{ К}$$



$$\Delta H^{\circ}_{(1.17)} = 3\Delta H^{\circ}(\text{CO}_2) - \Delta H^{\circ}(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 3\Delta H^{\circ}(\text{CO})$$

Из термических таблиц

$$\Delta H^{\circ}(\text{CO}_2) = -393.5 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta H^{\circ}(\text{CO}) = -110.5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^{\circ}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -820 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^{\circ}_{(1.17)} = 3(-393.5) - (820) - (-110.5) = -29 \text{ кДж/моль}$$



Тепловой эффект растворения $\Delta H^\circ_{\text{раств.}}$



$$\Delta H^\circ_{f,298} \quad -425.8 \quad -251.2 \quad -230.2$$
$$\Delta H^\circ_{\text{раств.}} = [(-251.2) + (-230.2)] - (-425.8) = 55.6 \text{ кДж/моль}$$

Теплота (энтальпия) фаз. перехода



$$\Delta H^\circ_{f,298} \quad -439.0 \quad -396.1$$
$$\Delta H^\circ_{\text{исп}} = (-396.1) - (-439.0) = 42.9 \text{ кДж/моль}$$



Энергия ионизации атомов



$$\Delta \text{H}_{\text{f},298}^{\circ} \quad 218.0 \quad 1536.2$$

$$\Delta \text{H}_{\text{ион}}^{\circ} = J_{\text{ион}} = 1536.2 - 218.0 = 1318.2 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta \text{H}_{\text{f},298}^{\circ} \quad 121.3 \quad -233.6$$

$$\Delta \text{H}_{\text{эл. ср}} = (-233.6) - 121.3 = -354.9 \text{ кДж/моль}$$



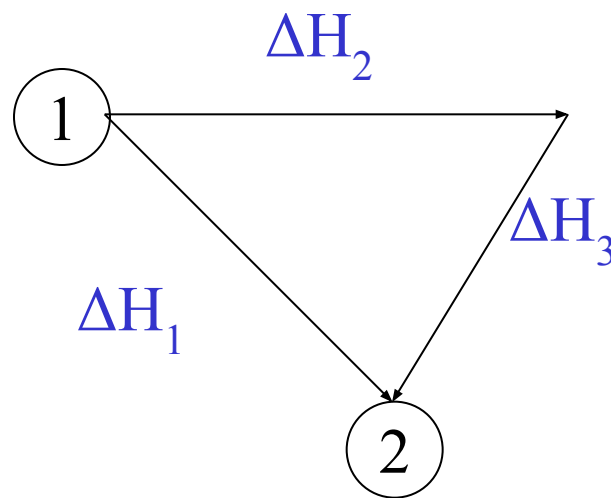
Закон Лавуазье – Лапласа

$$\Delta H_{\text{пр}} = - \Delta H_{\text{обр}} \quad (\text{Cl}_2\text{O}, \text{ClO}_2, \text{Cl}_2\text{O}_7)$$



Закон Гесса

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

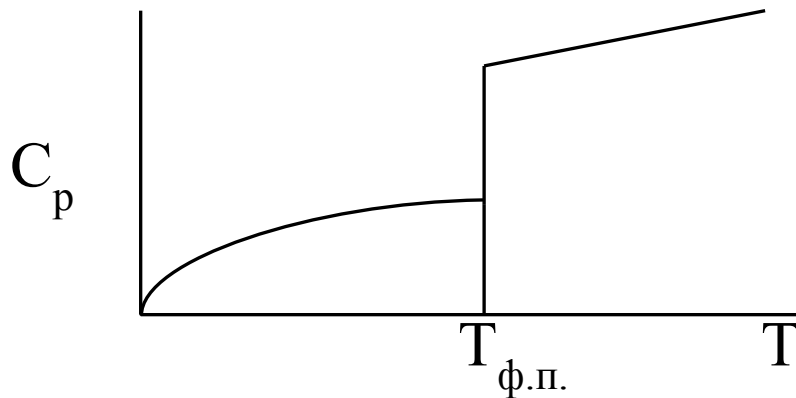


По определению, для вещества

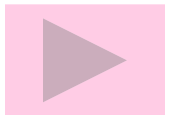
$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} \quad (1.25)$$

$$\Delta H = C_p \cdot \Delta T \quad (1.26)$$

$$\sum_0^T \Delta H = H(T) - H(0) = \sum_0^T C_p \Delta T + \sum_0^T \Delta H_{\phi.n.} \quad (1.27)$$



$$H(T) = H(0) + \sum_0^T \Delta C_p \cdot \Delta T + \sum_0^T \Delta H_{\phi.n.} \quad (1.28)$$



Для реакции (ур. Кирхгофа)

$$\Delta H(T) = \Delta H(0) + \sum_{\text{прод}} \Delta H_{\text{ф.н.}} + \sum_{\text{реак}} \Delta H_{\text{ф.н.}} + \sum \Delta C_p \cdot \Delta T \quad (1.29)$$

$$C_p = a + bT + cT^2 - dT^3 \quad (1.30)$$

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 \quad (1.31)$$

для твердых веществ $c = 0$, газов $d = 0$

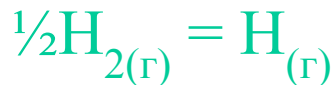
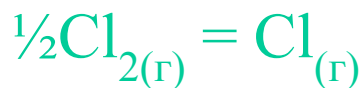


Энергия химической связи $E_{\text{HCl}} = ?$ ($E_{\text{HCl}} = -\Delta H_{\text{H-Cl}}$)

$$\Delta H_{\text{f,HCl}} = -92,8$$

$$(\Delta H_{\text{дисс}})_{\text{H}_2} = 435,0 \text{ кДж/м};$$

$$(\Delta H_{\text{дисс}})_{\text{Cl}_2} = 242,6 \text{ кДж/м}$$



$$\frac{1}{2} \Delta H_{\text{дисс}}(\text{Cl}_2) + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{дисс}}(\text{H}_2) + \Delta H_{\text{H-Cl}} = \Delta H_{\text{f,HCl}}^{\circ}$$

$$\Delta H_{\text{H-Cl}} = -92,8 - \frac{1}{2}(435,0 + 242,6) = -431,6 \text{ кДж/м}$$

$$E_{\text{HCl}} = 431.6 \text{ кДж/моль}$$



Энтальпия (теплота) гидратации $\Delta H_{\text{гидр}}$ теплота перехода 1 моль ионов из вакуума в водный раствор

$$H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{реш}} + \Delta H_{\text{гидр}} \quad (1.33)$$

реш \rightarrow р-р > 0 < 0

реш \rightarrow ионы ионы \rightarrow р-р

$$\Delta H_{\text{раств, KOH}} < 0; \text{ т.к. } \Delta H_{\text{реш}} < (\Delta H_{\text{гидр, K}}^{\circ} + \Delta H_{\text{гидр, OH}}^{\circ})$$

ЭКЗО

$$\Delta H_{\text{раств, KNO}_3} > 0; \text{ т.к. } \Delta H_{\text{реш}} > (\Delta H_{\text{гидр, K}}^{\circ} + \Delta H_{\text{гидр, NO}_3}^{\circ})$$

ЭНДО

Из (1.33)

$$\Delta H_{\text{гидр}} = \Delta H_{\text{раств}} - \Delta H_{\text{реш}} \quad (1.34)$$

$\Delta H_{\text{гидр, ан}}$ $\Delta H_{\text{гидр, кат}}$



Генерация, хранение, транспорт энергии
ТЭЦ,ЭС,АС, генер. схема экоэнергетики

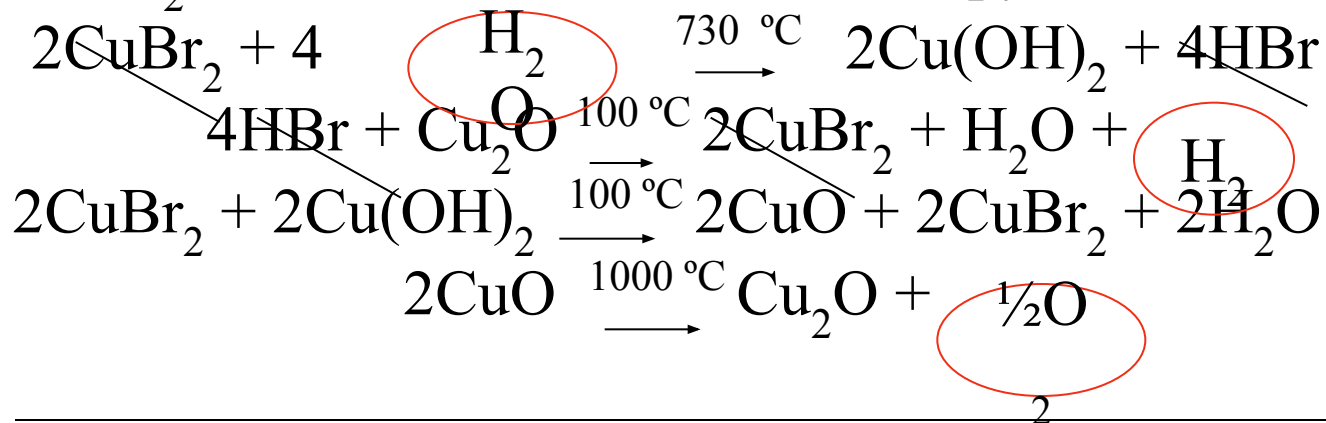
Альтернативы?

Водород, энергетика

Генерация H_2 из H_2O \longrightarrow электролиз
радиолиз
т/хим. циклы

$M + H_2O = MO + H_2$, у М ср-во к О выше, чем у Н

$2MO = 2M + O_2$, MO легко диссоциирует





$$T_{\text{пл}} = 310 \text{ K}$$

$$\Delta H = 336 \text{ кДж/моль}$$

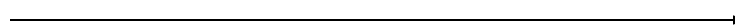


$$T_{\text{пл}} = 703 \text{ K}$$

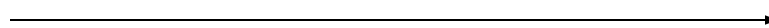
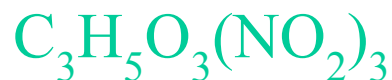
$$\Delta H = 734 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H_{\text{обр}} = 3 \cdot 10^3 \text{ кДж/м}$$



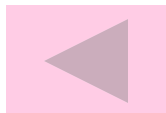
тринитроцеллюлоза



нитроглицерин



Нобелевские премии: Н.Н.Семенов





Академик Н. Н. Семенов -
один из наиболее ярких
представителей советской
науки, внесший
неоценимый вклад в её
становление и расцвет
своими личными научными
достижениями и
неутомимой научно-
организационной,
педагогической и
общественной
деятельностью.



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



Владимир
Павлович
ЗЛОМАНОВ
проф., д.х.н.
к.452



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



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

