

# 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](http://www.fnm.msu.ru) в разделе библиотека – учебные материалы



# Воспитательное стихотворение

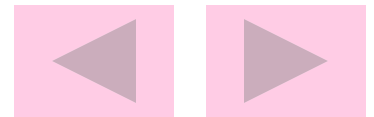
(Эдуард Успенский – создатель брэнда «Чебурашка»)

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 убегал?  
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. ...

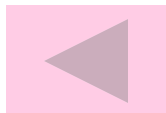


**Химические реакции – участие «электронных оболочек»**

**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

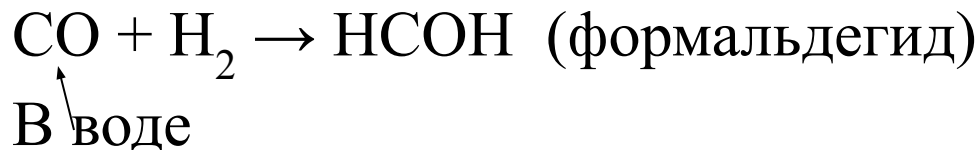
- **Механохимия**



- **СВС**



- **Ультразвук**



- **Плазмохимия**

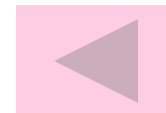


- **Лазерная химия**

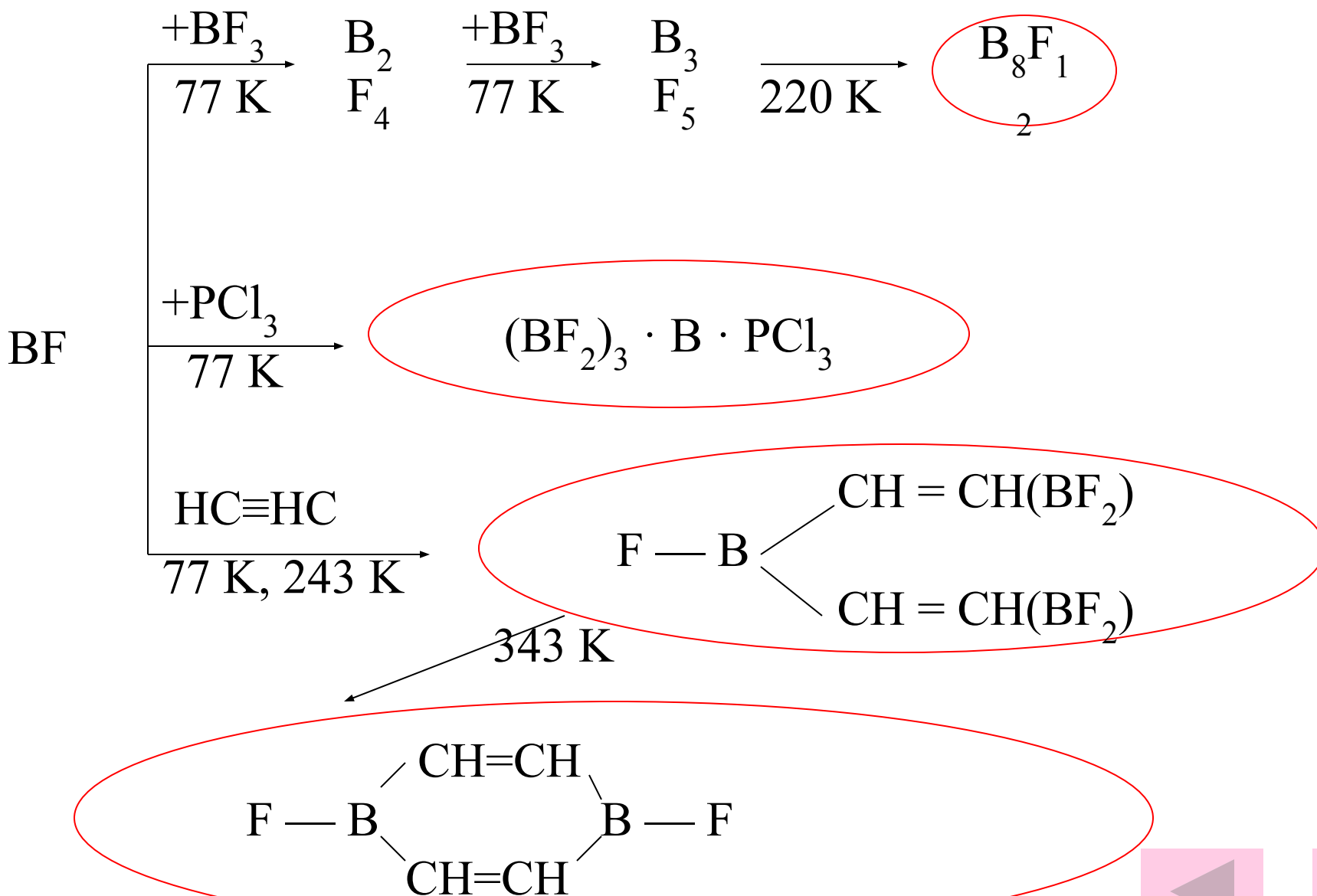


$\text{CO}_2$  – лазер (10.6 мкм)

- **Радиационная химия**

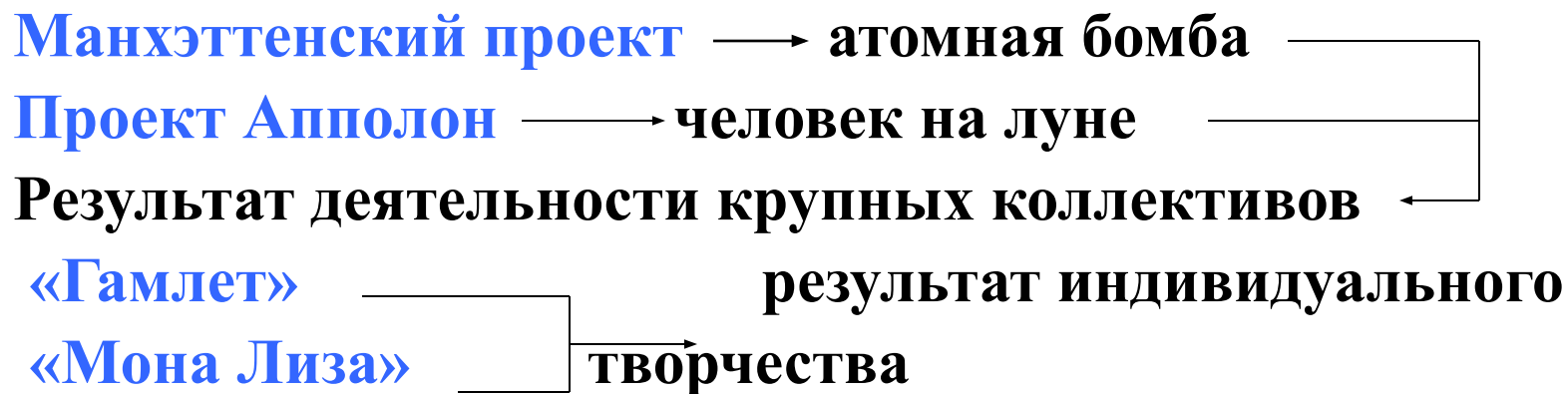


# Криохимия – «матричный» синтез





# Особенности химического творчества

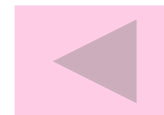
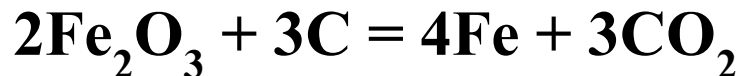


Химическое творчество —непредсказуемый поиск,  
архитектура **химических факультетов**.

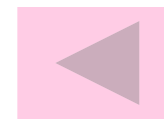
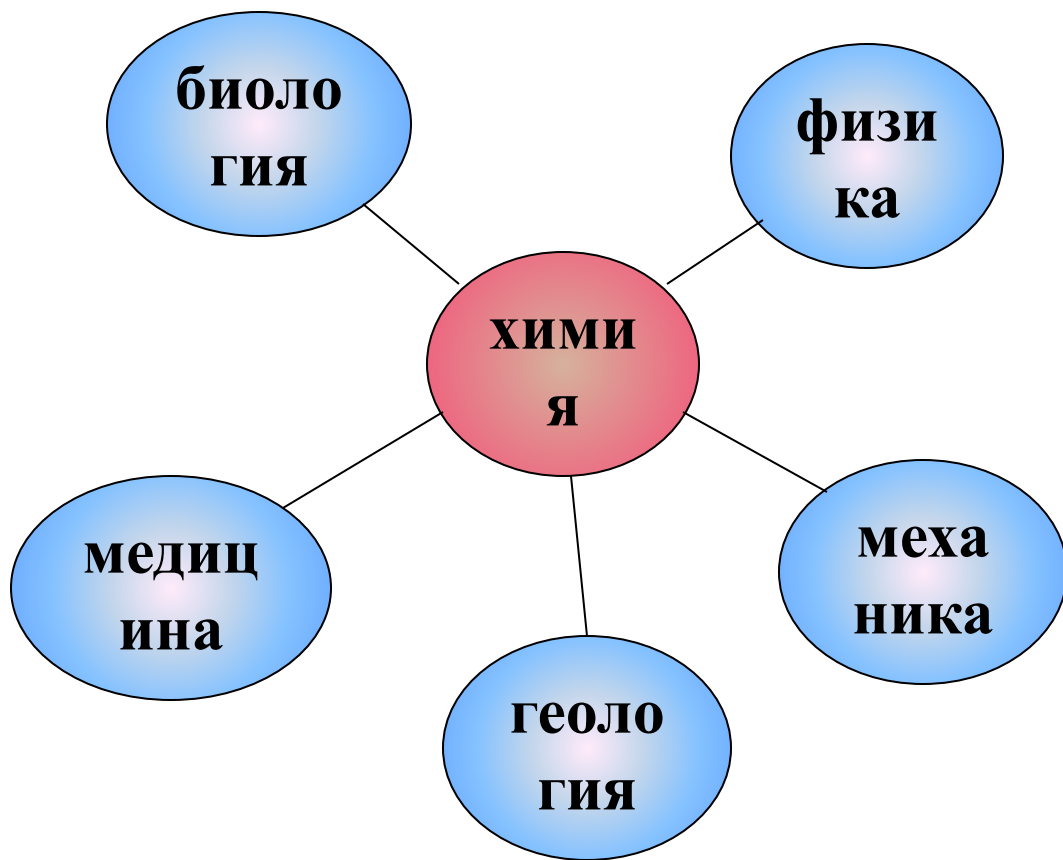
«Химия сама создает предмет своего исследования» -  
**Бертло**.

Откуда берет начало химия?

Первобытный человек – огонь



# ХИМИЯ - В ЦЕНТРЕ НАУК



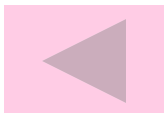
# Диалектика

**Профессио-  
ализм**

**Междисципли-  
нарность**

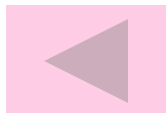
Химический факультет — Факультет  
Наук о материалах

Физико-  
химический  
факультет



# Пикосекунды - фемтохимия

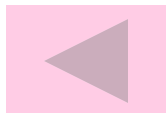
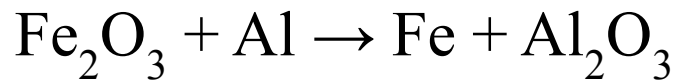
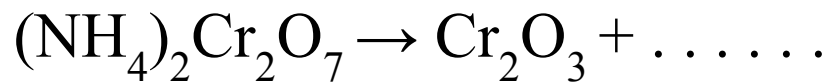
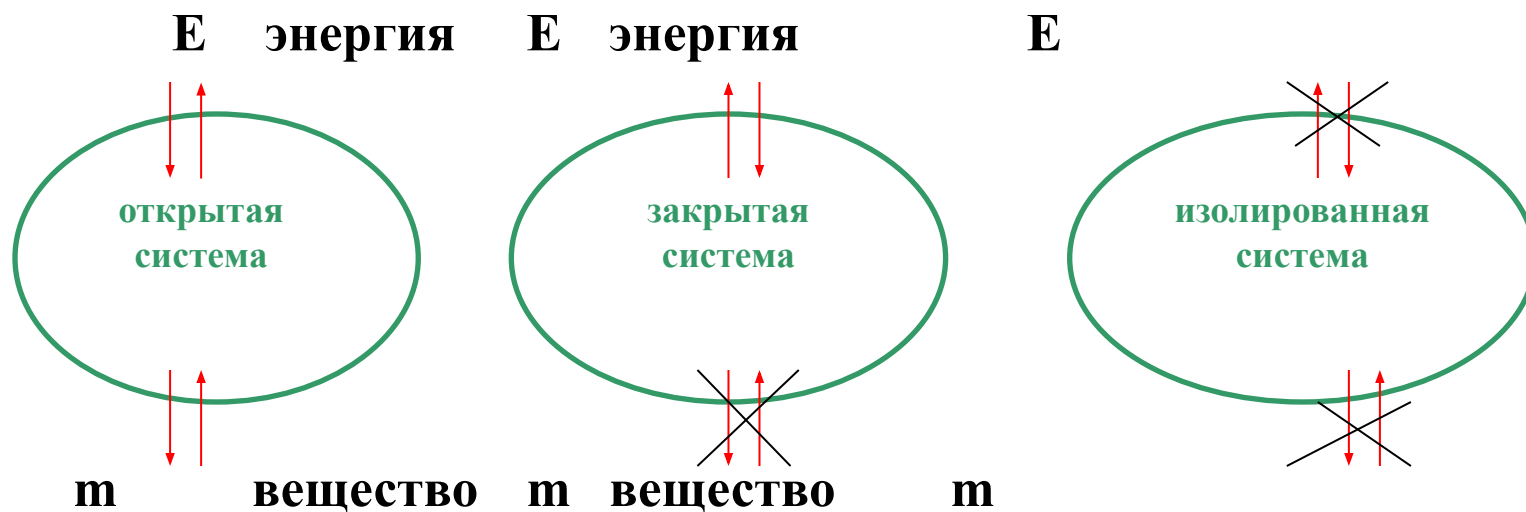
- $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 4\text{Fe} + 3\text{CO}_2$
- Нанометр – нанохимия
- Нанотехнология
- АСМ, ЭМ
- Интернет–олимпиада по нанотехнологиям
- Наноазбука
- Наноматериалы



# Лекция № 1:

## Энергетика химических превращений

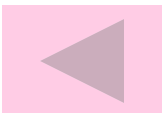




# Внутренняя энергия

- ✓ 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

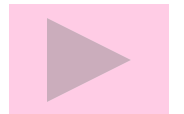


Изменение внутренней энергии

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Теплота, получаемая  
системой  
извне или отдаваемая  
окружающей среде

Работа системы против  
внешних сил или внешних  
сил над системой





# Первое начало термодинамики

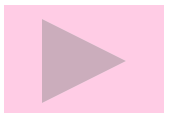
$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - A \quad (1.1)$$

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

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**

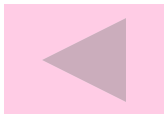
$$Q_p = (U_2 - U_1) + p (V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (1.5)$$

$$U + pV \equiv H$$

(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

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

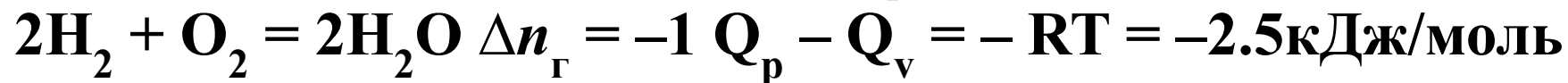
где  $R = 8.31$  Дж/моль·К,  $n_r$  – число молей газа

Из (1.8) и (1.9)

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



Для реакций:

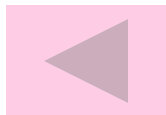


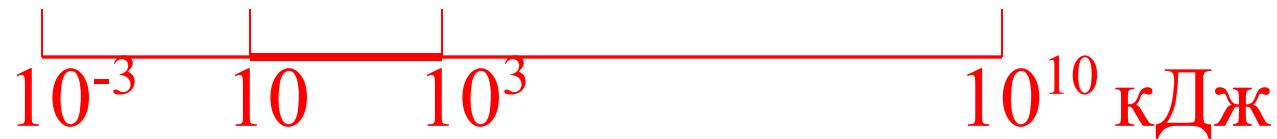
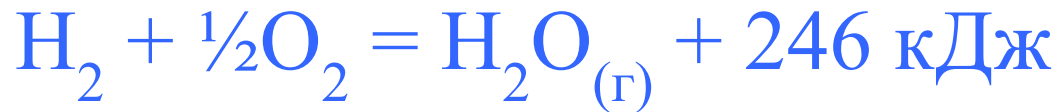
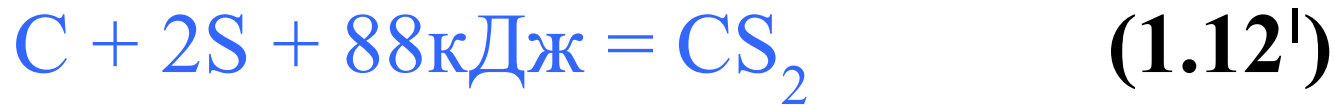
Калориметрия, т/краски, скамейка

---



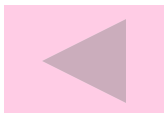
Термохимическое уравнение +Q и -Q





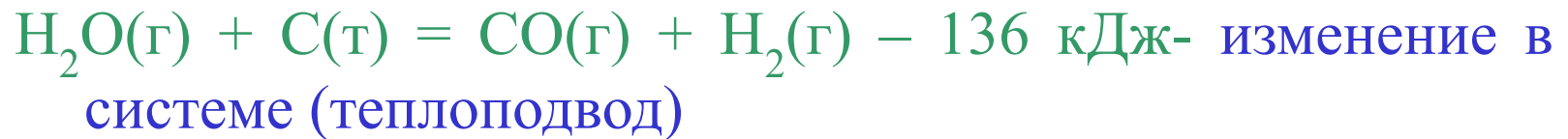
жид. Не хим. реакция космич. излучение

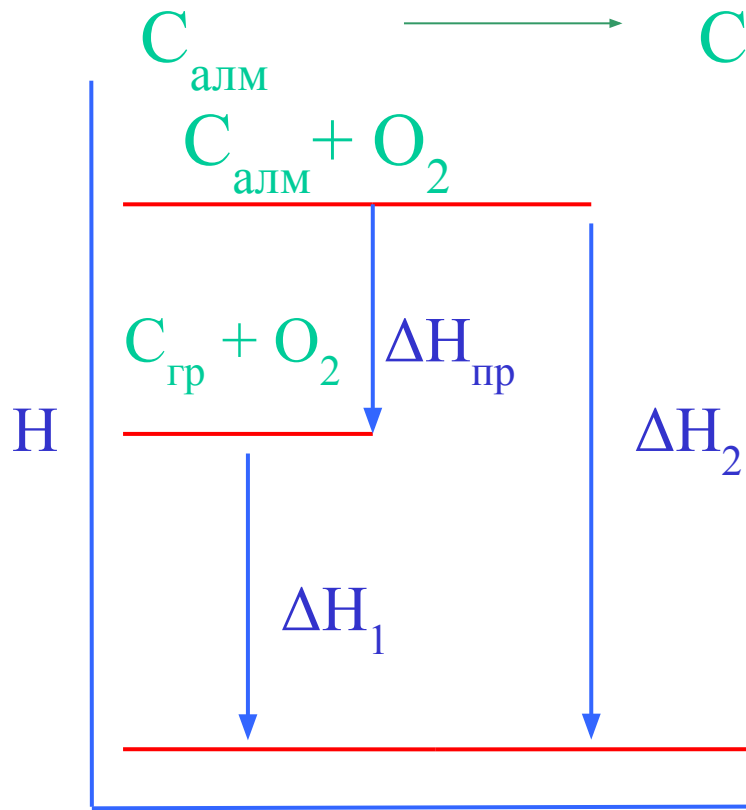
1 т С  $\approx$  1 г Ra





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





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 $\Delta H^\circ_{\text{раств.}}$



$$\Delta H^\circ_{\text{f},298} \quad -425.8 \quad -251.2 \quad -230.2$$

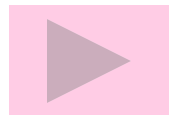
$$\Delta H^\circ_{\text{раств.}} = [(-251.2) + (-230.2)] - (-425.8) = 55.6 \text{ кДж/моль}$$

**Теплота (энтальпия) фаз. перехода**



$$\Delta H^\circ_{\text{f},298} \quad -439.0 \quad -396.1$$

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



## Энергия ионизации атомов



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

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

---



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

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



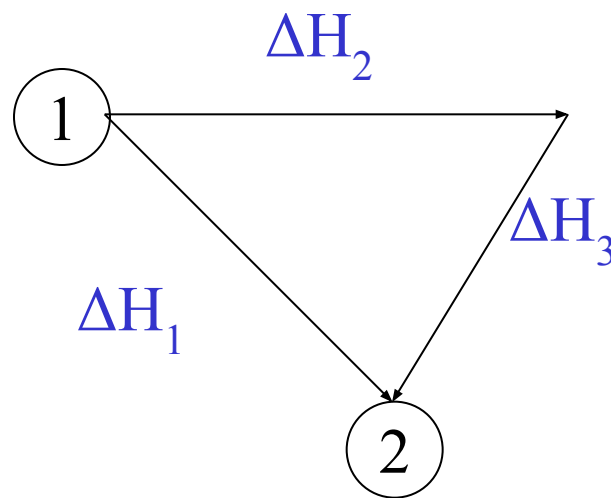
## Закон Лавуазье – Лапласа

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



## Закон Гесса

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

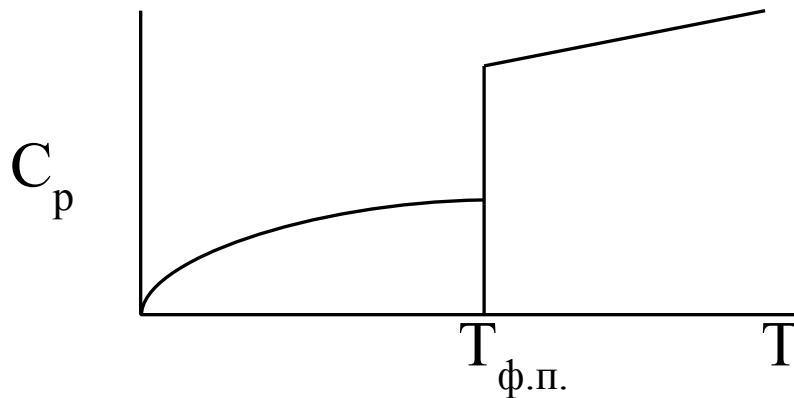


По определению, для вещества

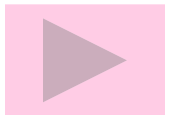
$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} \quad (1.25)$$

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

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



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



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  $d = 0$

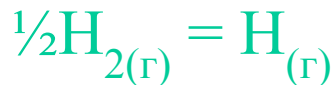
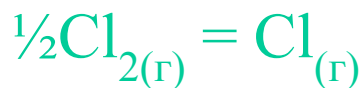


Энергия химической связи  $E_{\text{HCl}} = ?$  ( $E_{\text{HCl}} = -\Delta H_{\text{H-Cl}}$ )

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

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

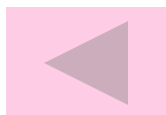
$$(\Delta H_{\text{дисс}})_{\text{Cl}_2} = 242,6 \text{ кДж/м}$$



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

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

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



# 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

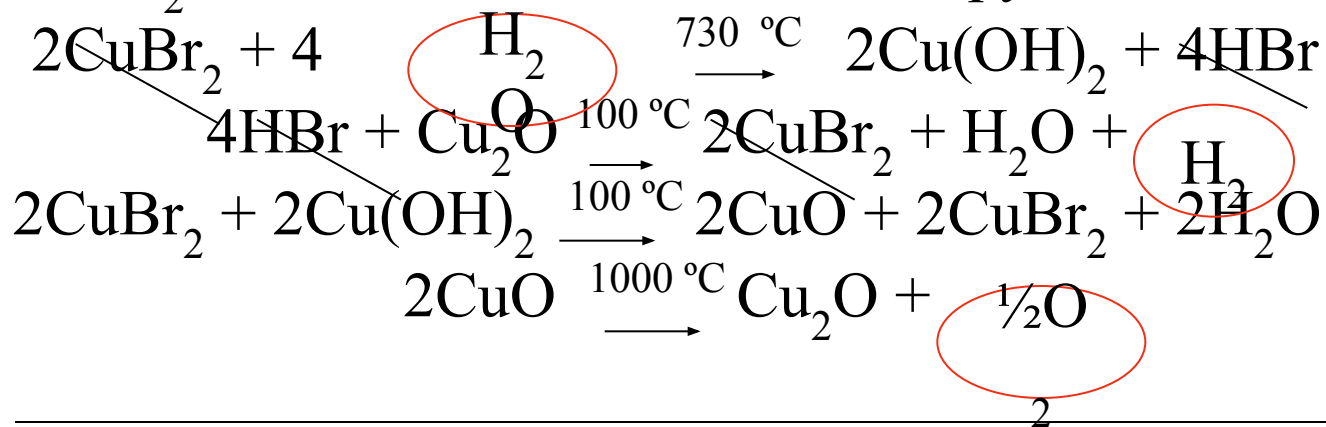
↙ ↗ ↗  
**Альтернативы?**

**Водород, энергетика**

Генерация  $H_2$  из  $H_2O$  → 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





$$T_{\text{пл}} = 310 \text{ K}$$

$$\Delta H = 336 \text{ кДж/моль}$$

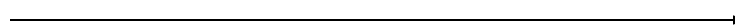


$$T_{\text{пл}} = 703 \text{ K}$$

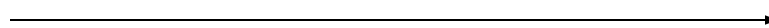
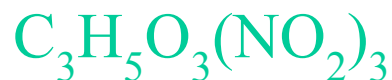
$$\Delta H = 734 \text{ кДж/моль}$$



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



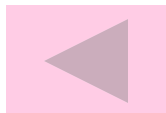
тринитроцеллюлоза



нитроглицерин

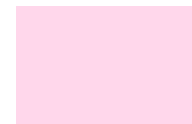


Нобелевские премии: Н.Н.Семенов





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

