

# Неорганическая химия, ч. I (общая химия)

Основные разделы:

- учение о химических процессах (термодинамика и кинетика);
- растворы;
- элементы физико-химического анализа

Введение. Основные **понятия** химии



# Основной вопрос: «Что такое химия?»

**Тезис:** химия – наука о превращениях вообще.

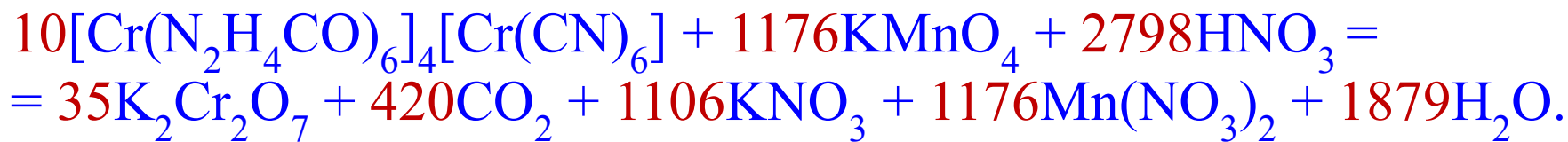
Это так? Давайте превратим во что-нибудь некое свинцовое тело. Например, расплющим его. Это химия? Конечно, нет.

(Наш тезис “не катит”.)

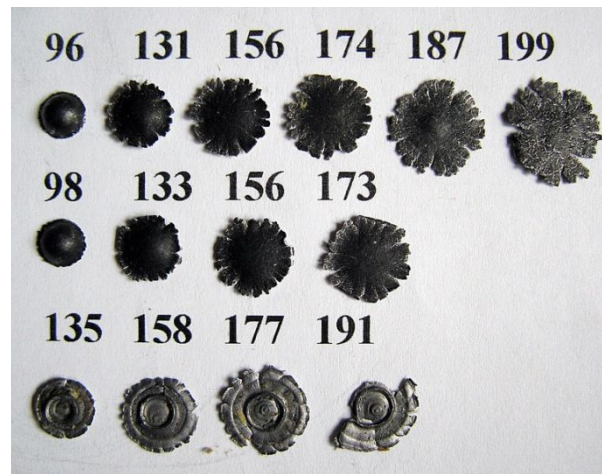
Подметим, что химические превращения всегда протекают по основному стехиометрическому закону.

“Количества вступивших в реакцию веществ относятся друг к другу, а также к образовавшимся количествам продуктов как стехиометрические коэффициенты реакции.”

Эти отношения сводятся к отношениям целых чисел. Например,



(коэффициенты могут быть большими!)



## Вопросы:

I.  $P_4$  (белый)  $\rightarrow P_n$  (красный) или  $C_{60} \rightarrow C_{\text{графит}}$  *Это химические реакции?*

II.  $H_2O$  (лёд)  $\rightarrow H_2O$  (вода) *Это химическая реакция?*

III. Есть реакция:  $Bi^{209} + p \rightarrow Po^{209} + n$  *Это химическая реакция?*

*ядерная реакция поглощения протона ядром висмута с образованием изотопа полония и выделением нейтрона*

*В примерах I – III представлены «пограничные» с химией ситуации*

*Основная задача химии – изучить возможности и закономерности таких превращений веществ, которые сопровождаются перераспределением электронной плотности в веществе, т.е – образованием или изменением химических связей.*

Эти новые химические связи, которые являются однотипными для большого (макроскопического) числа частиц, приводят к определенной пространственной организации вещества. Такая пространственная организация называется ***строением вещества.***

**Система** – совокупность тел, находящихся во взаимодействии между собой и отделенных от окружающей среды.

**Компонентом или же составляющей системы** называют макроскопическую совокупность частиц вещества, которые могут быть экспериментально зафиксированы и однозначно охарактеризованы как самостоятельные частицы определенного состава и строения. Все частицы этой совокупности имеют одинаковые свойства и одинаково проявляют себя в различных экспериментальных ситуациях.

**Независимые компоненты** – такие компоненты (составляющие), которых достаточно для формирования всех фаз и компонентов данной системы.

**Фаза** – совокупность таких гомогенных тел системы, которые характеризуются одинаковыми свойствами и находятся в состоянии равновесия. При этом требуется, чтобы объемные свойства доминировали над поверхностными.

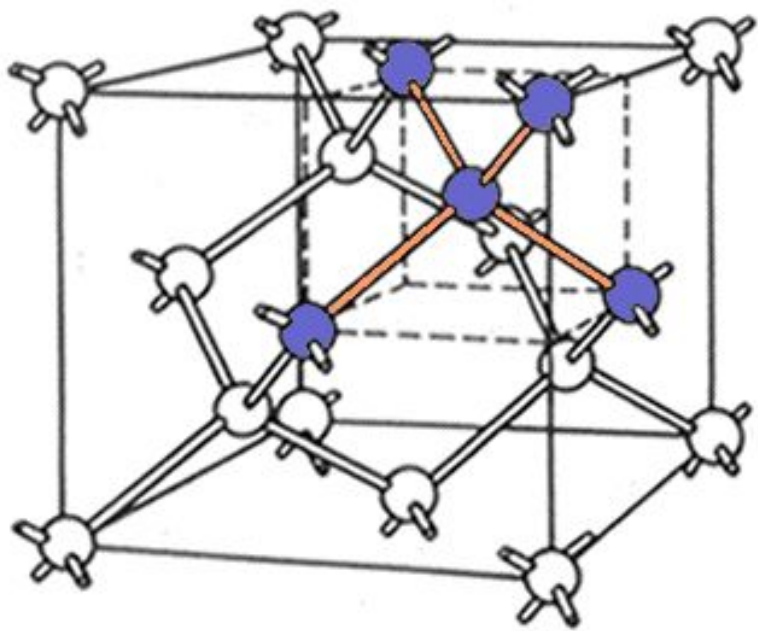
Вернемся к основному стехиометрическому  
закону.

Возникает сложность в том, как действует этот закон для твердой фазы и в первую очередь, для немолекулярной твердой фазы

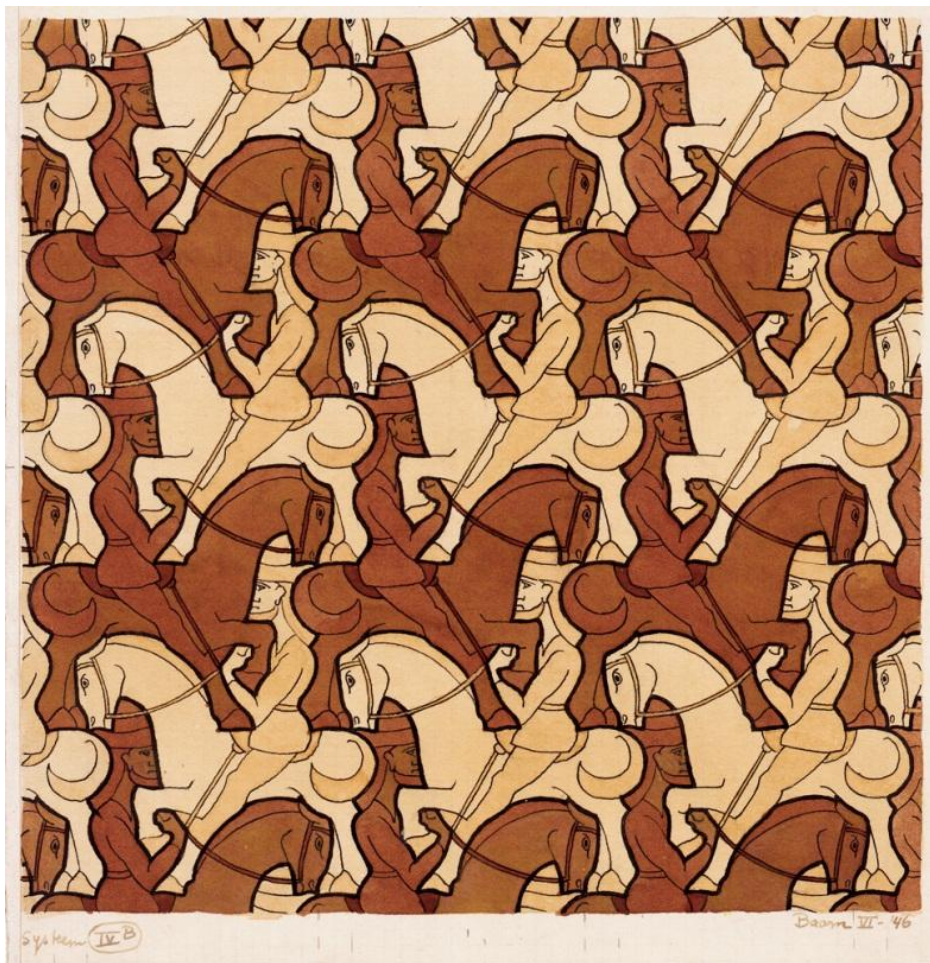
Практически все твердые тела относятся к кристаллам. Идеальный кристалл можно представить как периодически повторяющиеся в пространстве одинаковые элементарные структурные единицы – элементарные ячейки кристалла. Элементарная ячейка в общем случае имеет форму косоугольного параллелепипеда.



В каждой пространственной решетке можно выделить структурный элемент минимального размера, который называется *элементарной ячейкой*. Вся кристаллическая решетка может быть построена путем параллельного переноса (трансляции) элементарной ячейки по некоторым направлениям.



Элементарная ячейка алмаза  
*К слову: о Маурице Эшере*



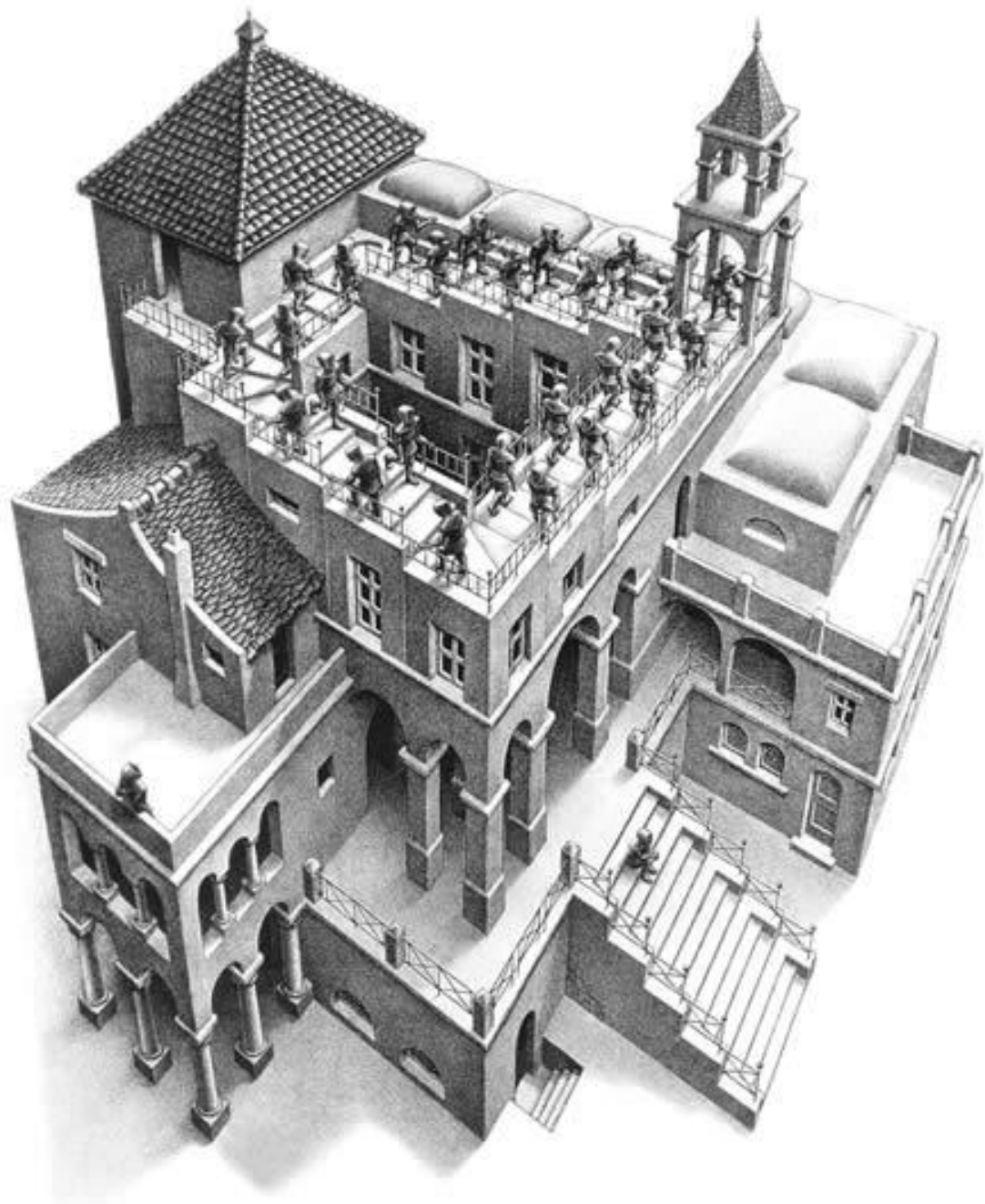
X 63



2. female system 188-190 hand 2

W. G. M. I. 1911







Различают молекулярные и немолекулярные кристаллы. В первых химическая связь замыкается в определенных фрагментах (молекулах), во 2-ых система связей пронизывает весь кристалл.



# Пример окрашенного сильвина (KCl). Содержит избыток калия за счет образования вакансий в подрешетке хлора

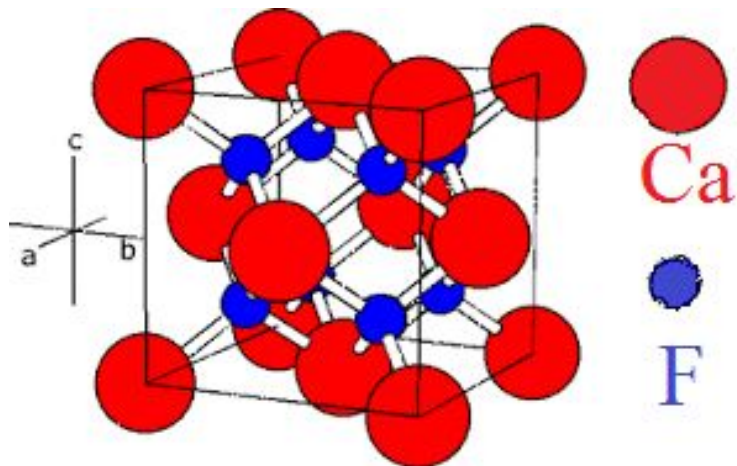


Можно получить, выдерживая горячий KCl в парах чистого калия:



Имеются и кристаллы с недостижимым идеальным (стехиометрическим) составом. Например, моносульфид железа всегда содержит избыток вакансий в подрешетке железа по сравнению с подрешеткой серы. Формула  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ .

# Флюорит $\text{CaF}_2$ и другие фториды ЩЗМ

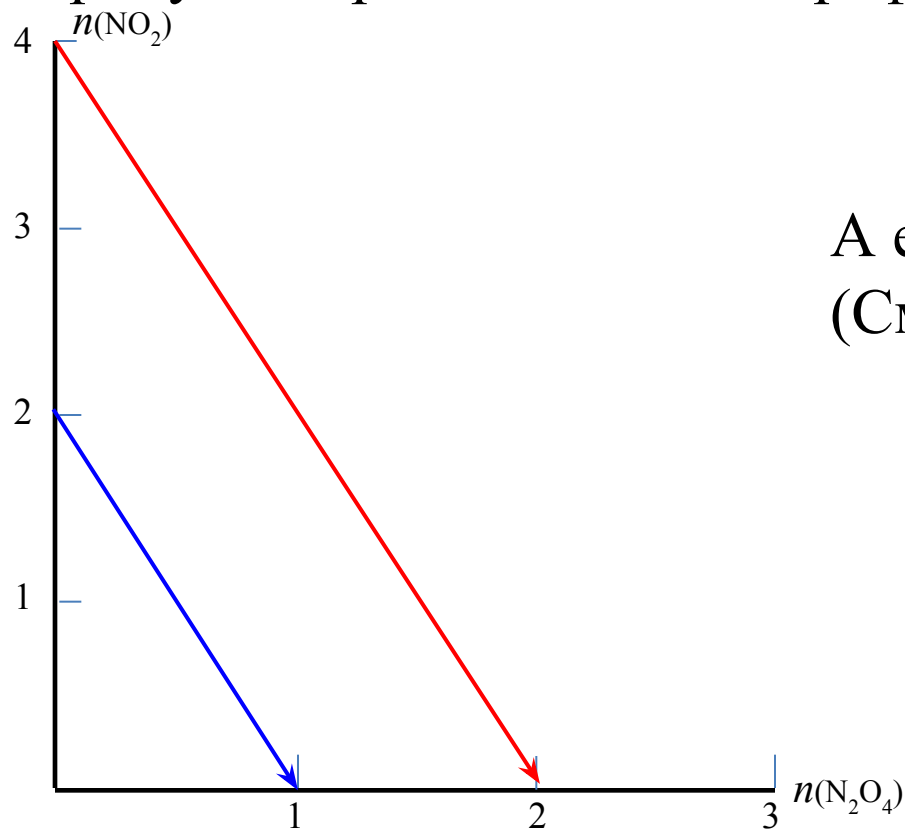


Квазихимические реакции:



Пусть идет химическая реакция: один компонент превращается в другой. Каким способом можно графически показать такое превращение?

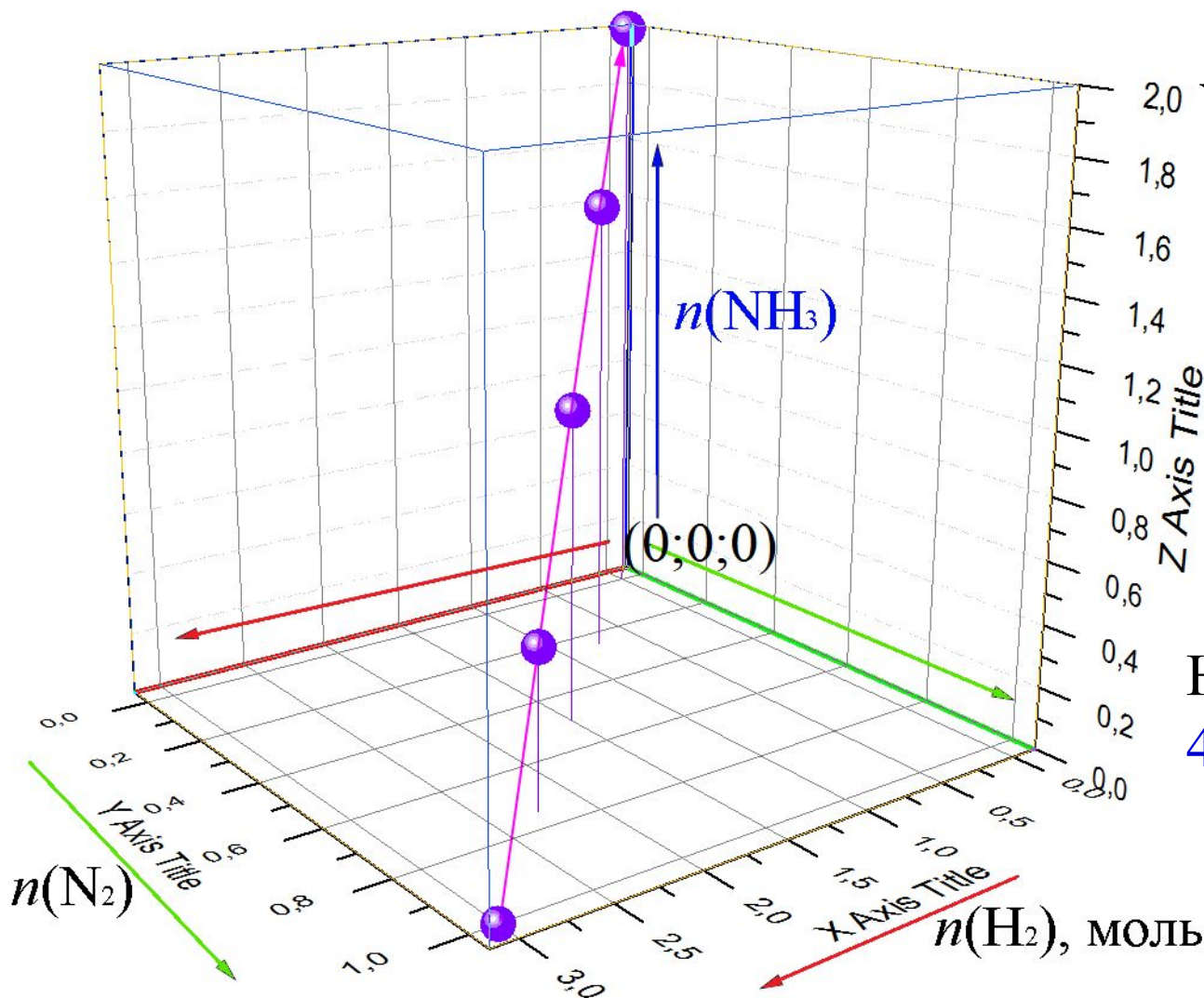
Пусть диоксид  $\text{NO}_2$  превращается в свой димер:  $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ . Предположим, взято 2 моль этого оксида. Пусть в нулевой момент времени продукта еще нет. Предположим, что реакция протекает в сторону димера до конца. На графике получим такую зависимость.



А если взять не 2, а 4 моль  $\text{NO}_2$ ?  
(См. красную линию.)



Рассмотрим реакцию  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ , считаем ее для каких-то условий также проходящей до конца. Пусть в начальных условиях имеется 1 моль азота и 3 моль водорода. Как отразить изменение системы при прохождении реакции?



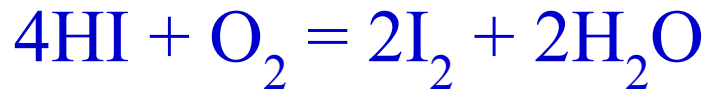
2,0 Уже не очень удобно!

1,8 А если в реакции  
1,6 участвует не три, а  
1,4 четыре различных  
1,2 сорта молекул?  
1,0  
0,8  
0,6  
0,4  
0,2  
0,0

Например,  
 $4\text{HI} + \text{O}_2 = 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

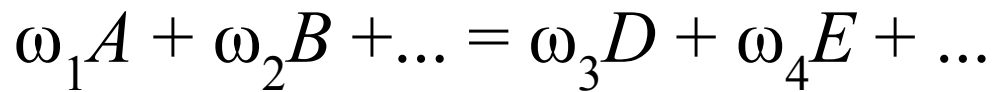
Выход есть. **Полезно** введение химической переменной  $\xi$

Подметим, что для рассматриваемой реакции



если отношение числа моль прореагировавших или выделившихся веществ к соответствующим стехиометрическим коэффициентам есть величина постоянная

Так, для реакции



$$\xi = \frac{n_I^\circ - n_I}{\omega_i} \quad ; \quad I = A, B, \dots, \quad i = 1, 2, \dots$$

Учение о химических процессах. Две части:

**.Химическая термодинамика;**

**.Химическая кинетика.**

**Химическая термодинамика** – раздел химии о зависимости направления и пределов превращений веществ от условий, в которых эти вещества находятся. Рассматривается лишь начальное и конечное состояние веществ. Не учитывается путь, по которому протекает процесс и развитие во времени. Базовые вопросы т/д-ки: какая теплота выделяется/поглощается; какая работа может быть совершена; каково положение равновесия; каково направление процесса (возможен или невозможен процесс в данном направлении).

**Химическая кинетика** – раздел химии, в котором изучаются закономерности протекания химических реакций во времени, зависимости этих закономерностей от внешних условий, а также механизмы химических превращений.

Три основные части **химической кинетики**.

- .Феноменологическая кинетика – описание зависимости скорости реакции веществ от концентраций, температуры и других внешних условий. **Прямая задача кинетики**: известны схема (механизм) реакции и величины констант скорости. Требуется найти скорости реакций и концентрации веществ при известных условиях в известное время от начала реакции. **Обратная задача кинетики**: Есть экспериментальные данные. Надо найти механизм и кинетические характеристики ( $k$ ,  $E_a$ , ...).
- .Теоретическая кинетика: вычисление кинетических характеристик ( $k$ ,  $E_a$ , ...) на основании теории строения вещества и статистической физики.
- .Макрокинетика – решение кинетических задач в условиях массо- и теплопереноса.



# Типичные экспериментальные кинетические данные

Имеется гомогенная реакция  $A \rightarrow \omega B$  (типа  $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$ ).  
 Проследим, как изменяется концентрация  $A$  во времени.

$$v_{\text{средн.}} = -\frac{C_{A2} - C_{A1}}{\tau_2 - \tau_1} = -\frac{\Delta C_A}{\Delta \tau}; \quad C_A = \frac{n_A}{V}$$

$$v = -\lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta C}{\Delta \tau} \right) = -\frac{dC}{d\tau}$$

Это для **гомогенной** реакции и **изохорных** условий!  
 Более корректное определение:

$$v = -\frac{d\xi}{d\tau}; \quad d\xi = \frac{dC_I}{\omega_i}$$

