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 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 (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…»

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

Необычные химические воздействия и превращения

- **Механохимия**

  $SnO_2 + C = Sn + CO_2$ $\qquad$ $4Al + 3CO_2 = 2Al_2O_3 + 3C$

- **СВС**

  $SrO_2 + WO_2 = SrWO_4$ $\qquad$ $CaO_2 + MoO_2 = CaMoO_4$

- **Ультразвук**

  $CO + H_2 \rightarrow HCOH$ (формальдегид)

  В воде

- **Плазмохимия**

  $2Ti + N_2 = 2TiN$ (зубы, собор)

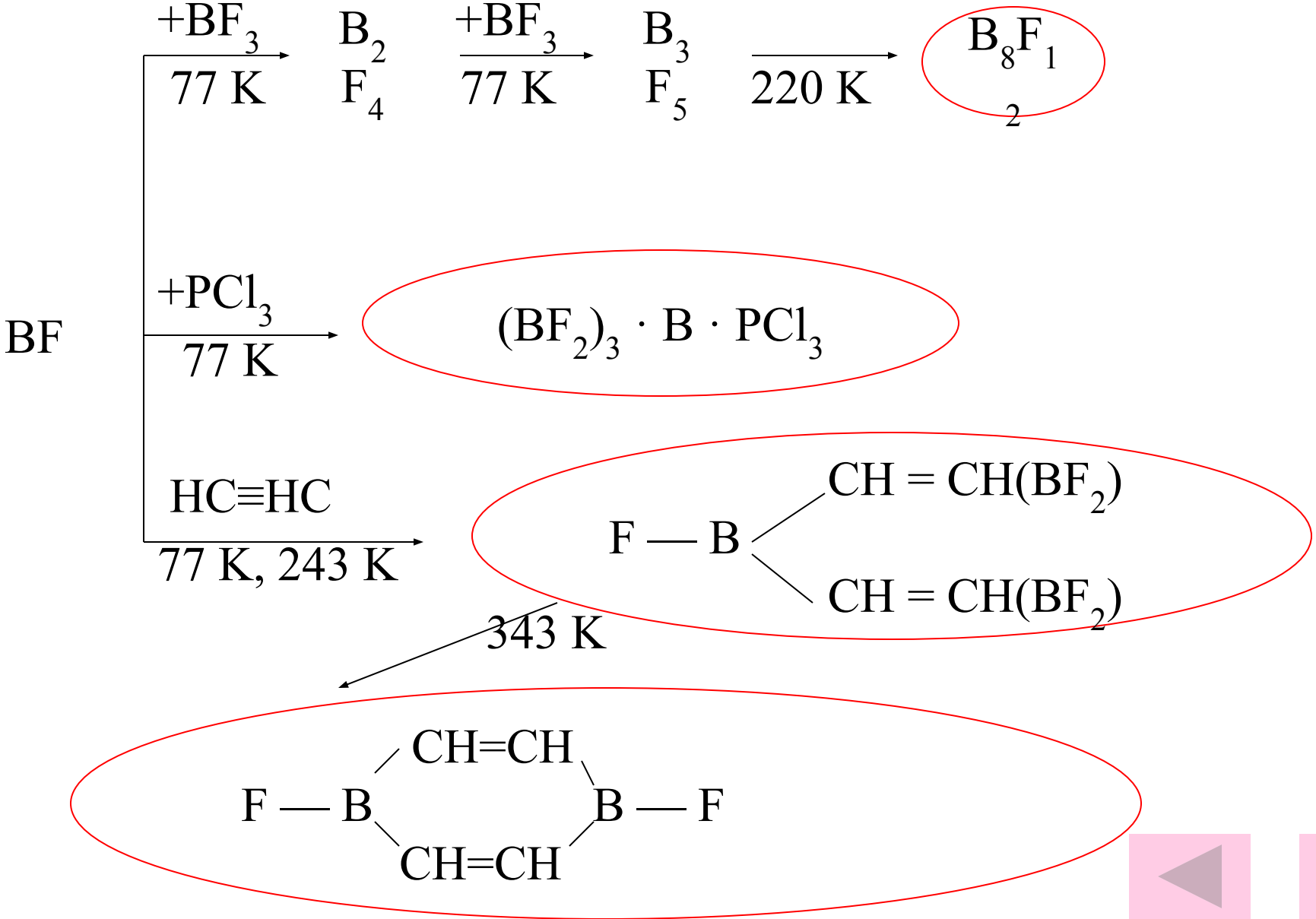
- **Лазерная химия**

  $2NH_3 + CO_2 = H_2NCOONH_4$ (мочевина)

  CO_2 – лазер (10.6 мкм)

- **Радиационная химия**

Криохимия – «матричный» синтез



Особенности химического творчества

Манхэттенский проект → атомная бомба

Проект Апполон → человек на луне

Результат деятельности крупных коллективов

«Гамлет»

«Мона Лиза»

результат индивидуального творчества

Химическое творчество — непредсказуемый поиск, архитектура химических факультетов.

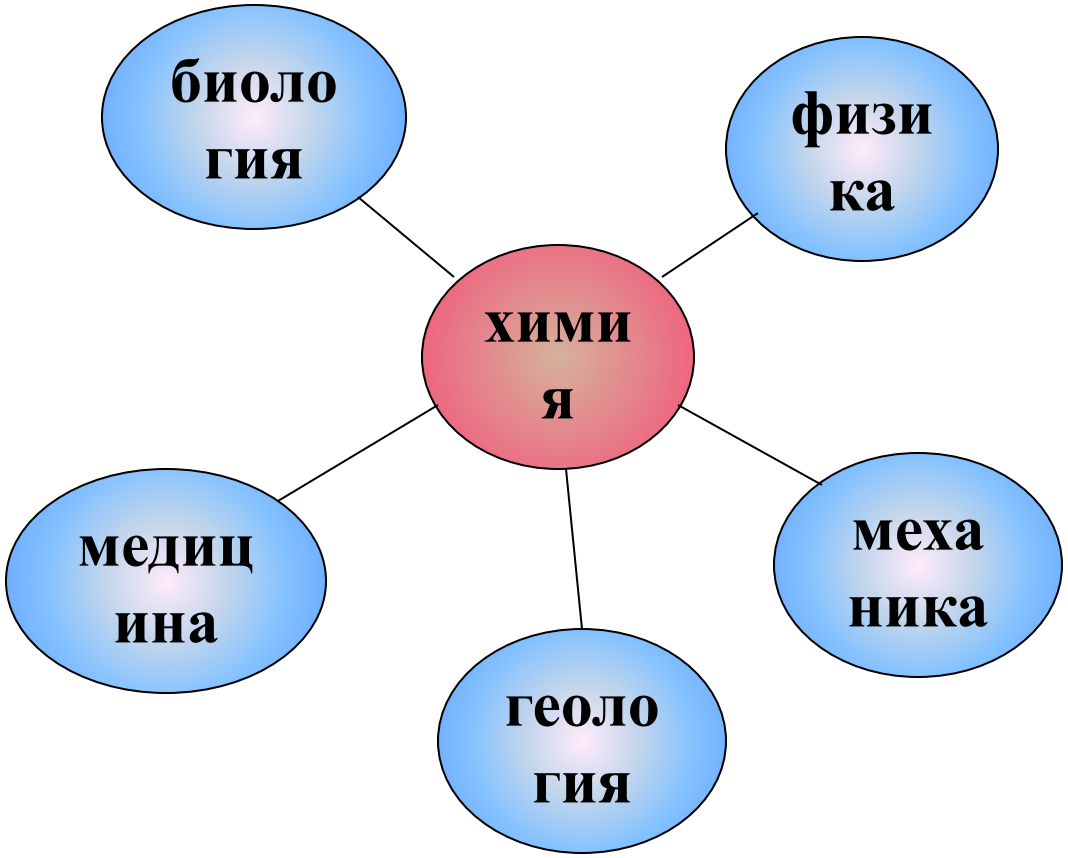
«Химия сама создает предмет своего исследования» - Бертло.

Откуда берет начало химия?

Первобытный человек – огонь

$$2Fe_2O_3 + 3C = 4Fe + 3CO_2$$

Химия - в центре наук



Диалектика

Профессионализм

Междисциплинарность

Химический факультет

Факультет Наук о материалах

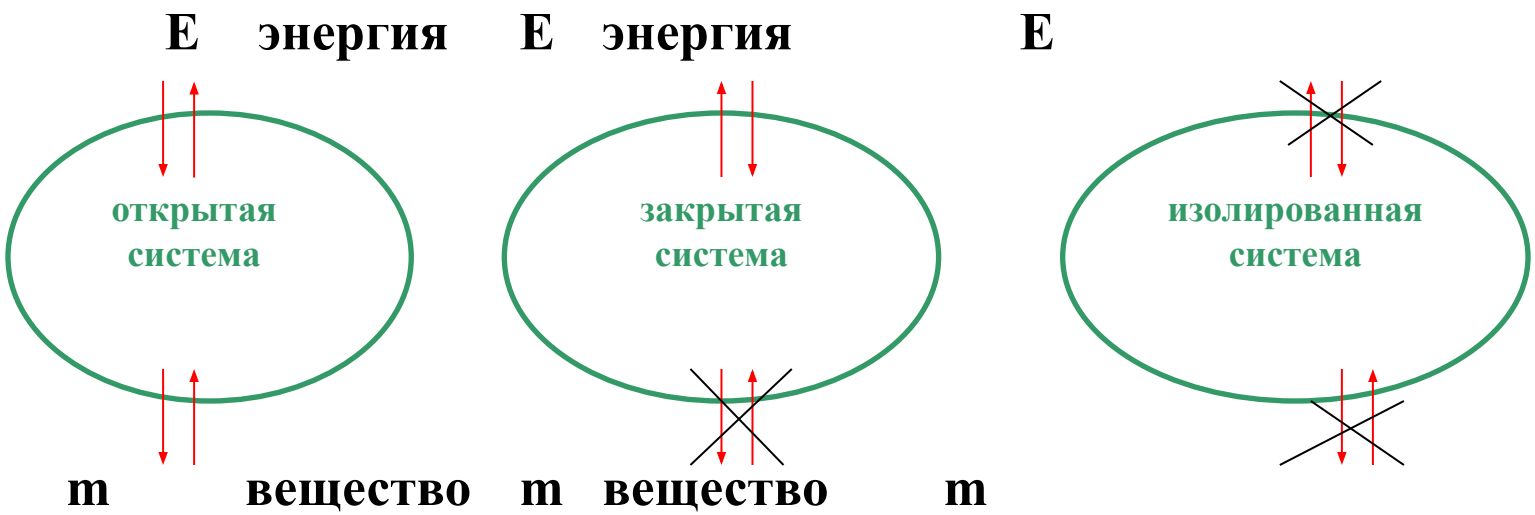
Физико-химический факультет

Пикосекунды - фемтохимия

- $2Fe_2O_3 + 3C \rightarrow 4Fe + 3CO_2$
- Нанометр – нанохимия
- Нанотехнология
- АСМ, ЭМ
- Интернет–олимпиада по нанотехнологиям
- Наноазбука
- Наноматериалы

Лекция № 1:

Энергетика химических превращений



$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2O_3 + \ldots\ldots$$

$$Fe_2O_3 + Al \rightarrow Fe + Al_2O_3$$

$$H_2O_2 + K_4[Fe(CN)_6] + \text{люминол}$$

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

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

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

при V = const (изохорный процесс)

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

изохорный тепловой эффект

при p = const (изобарный процесс)

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

или

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

$$\boxed{U + pV \equiv H} \qquad (1.6)$$

H – энтальпия, функция состояния

теплосодержание H = f (p,V,U)

Из (1.5) и (1.6)

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H = \Sigma H_{пр.} - \Sigma H_{реаг.} \quad (1.7)$$

Из (1.3) и (1.4)

$$Q_p - Q_v = p \cdot \Delta V = \Delta(p \cdot V) \quad (1.8)$$

Согласно уравнению Клайперона – Менделеева

$$pV = n_г \cdot RT \quad (1.9)$$

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

Из (1.8) и (1.9)

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

Для реакций:

$H_2 + Cl_2 = 2HCl$ $\Delta n_г = 0$, $Q_p = Q_v$

$2H_2 + O_2 = 2H_2O$ $\Delta n_г = -1$ $Q_p - Q_v = -RT = -2.5$ кДж/моль

Калориметрия, т/краски, скамейка

$CH_{4\,(г)} + 2O_2 = CO_{2\,(г)} + 2H_2O_{\,(ж)} + 890$ кДж **(1.11)**

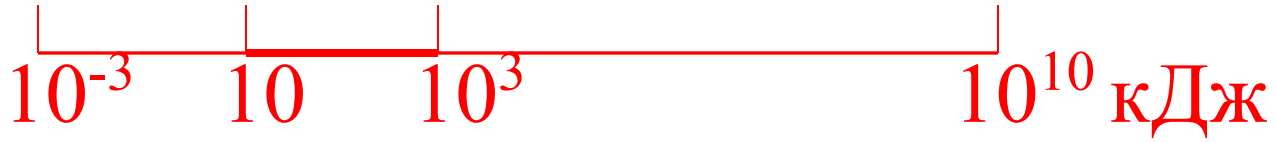
Термохимическое уравнение +Q и –Q

$C + 2S = CS_2 - 88$ кДж **(1.12)**

$C + 2S + 88$ кДж $= CS_2$ **(1.12')**

$H_2 + ½O_2 = H_2O_{(г)} + 246$ кДж

$2H_2 + O_2 = 2H_2O_{(г)} + 492$ кДж



жид. He хим. реакция космич. излучение

1 т C ≈ 1 г Ra

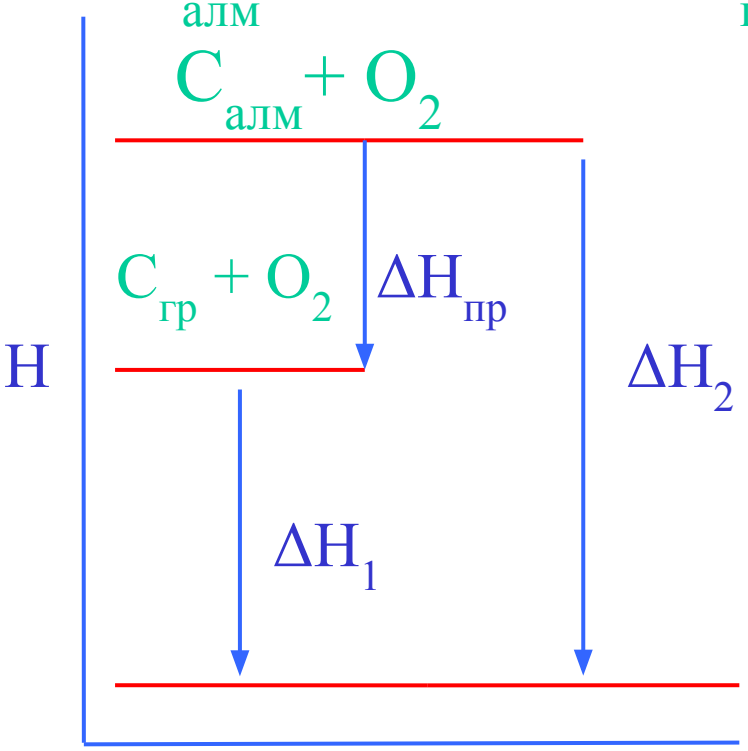
$H_2O(г) + C(тв) = CO(г) + H_2(г)$ **(1.13)**

$\Delta H = (H(CO) + H(H_2)) - (H(H_2O) + H(C)) > 0$

$H_2O(г) + C(т) = CO(г) + H_2(г) - 136$ кДж- изменение в системе (теплоподвод)

$H_2O(г) + C(т) = CO(г) + H_2(г)$ $\Delta H = 136$ кДж – изменение в окружающей среде (отбор тепла)

$C_{алм} \longrightarrow C_{граф}$ $\Delta H_{пр}$



$C_{гр} + O_2 = CO_2$ $\Delta H_1 = -393{,}5$ **(1.14)**

$C_{ал} + O_2 = CO_2$ $\Delta H_2 = -395{,}3$ **(1.15)**

кДж/моль

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

Энтальпий. диаграмма

Энтальпия (теплота) образования

станд. условия

$\Delta H^o_{обр,\ 298}$ или $\Delta H^o_{f,\ 298}$

1 атм. = 101325 Па

25°С = 298.15 К

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2 \qquad (1.17)$$

$$\Delta H^o_{(1.17)} = 3\Delta H^o(CO_2) - \Delta H^o(Fe_2O_3) - 3\Delta H^o(CO)$$

Из термических таблиц

$\Delta H^o(CO_2)$ = - 393.5 кДж/моль,

$\Delta H^o(CO)$ = -110.5 кДж/моль

$\Delta H^o(Fe_2O_3)$ = -820 кДж/моль

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

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

$$KOH_{(кр)} = K^+_{(р)} + OH^-_{(р)} \quad (1.19)$$

$\Delta H^o_{f,298}$ - 425.8 – 251.2 – 230.2

$\Delta H^o_{раст.} = [(-251.2) + (-230.2)] – (-425.8) = 55.6$ кДж/моль

Теплота (энтальпия) фаз. перехода

$$SO_{3(ж)} = SO_{3(г)} \quad (1.20)$$

$\Delta H^o_{f,298}$ –439.0 – 396.1

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

Энергия ионизации атомов

$$H_{(г)} = H^{+}_{(г)} + e^{-} \qquad \textbf{(1.21)}$$

$\Delta H^{o}_{f,298}$ 218.0 1536.2

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

$$Cl_{(г)} + e^{-} = Cl^{-}_{(г)} \qquad \textbf{(1.22)}$$

$\Delta H^{o}_{f,298}$ 121.3 - 233.6

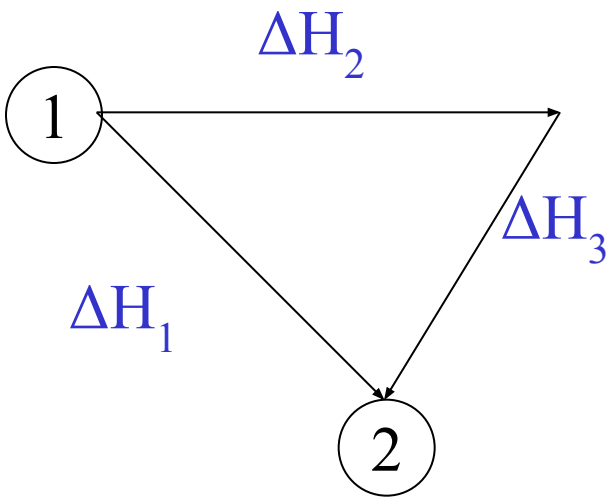
$\Delta H_{эл.\ ср} = (-233.6) - 121.3 = -354.9$ кДж/моль

Закон Лавуазье – Лапласа

$\Delta H_{пр} = - \Delta H_{обр}$ (Cl_2O, ClO_2, Cl_2O_7)

Закон Гесса

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

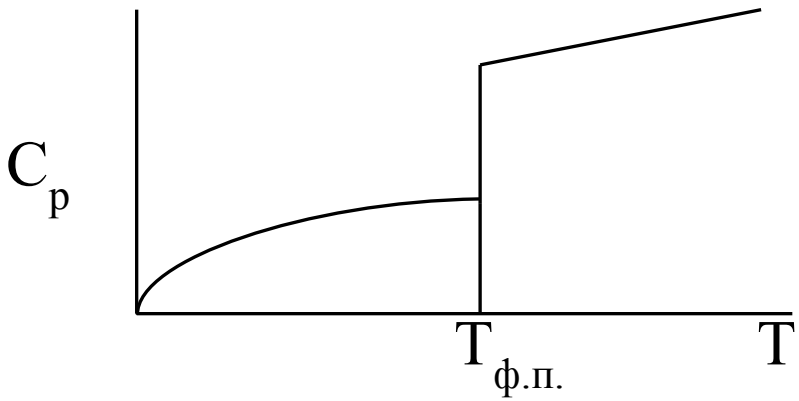


По определению, для вещества

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

$$\Delta H = C_p \cdot \Delta T \qquad \textbf{(1.26)}$$

$$\sum_0^T \Delta H = H(T) - H(0) = \sum_0^T C_p \Delta T + \sum_0^T \Delta H_{ф.п.} \qquad \textbf{(1.27)}$$



$$H(T) = H(0) + \sum_0^T \Delta C_p \cdot \Delta T + \sum_0^T \Delta H_{ф.п.} \qquad \textbf{(1.28)}$$

Для реакции (ур. Кирхгофа)

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

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

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

для твердых веществ c = 0, газов d = 0

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

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

$(\Delta H_{дисс})H_2 = 435{,}0$ кДж/м; $(\Delta H_{дисс})Cl_2 = 242{,}6$ кДж/м

$\frac{1}{2}Cl_{2(г)} = Cl_{(г)}$ $\frac{1}{2}(\Delta H_{дисс})Cl_2$

$\frac{1}{2}H_{2(г)} = H_{(г)}$ $\frac{1}{2}(\Delta H_{дисс})H_2$

$H_{(г)} + Cl_{(г)} = HCl_{(г)}$ $\Delta H_{H\text{-}Cl}$

$\frac{1}{2}H_{2(г)} + \frac{1}{2}Cl_{2(г)} = HCl_{(г)}$ $\Delta H^o_{f,HCl}$

$$\frac{1}{2}\Delta H_{дисс}(Cl_2) + \frac{1}{2}\Delta H_{дисс}(H_2) + \Delta H_{H\text{-}Cl} = \Delta H^o_{f,HCl}$$

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

$E_{HCl} = 431.6$ кДж/моль

Энтальпия (теплота) гидратации $\Delta H_{гидр}$

теплота перехода 1 моль ионов из вакуума в водный раствор

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

реш → р-р $\quad > 0 \quad < 0$

реш → ионы $\quad$ ионы → р-р

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

экзо

$\Delta H_{раств,\ KNO3} > 0$; т.к $\Delta H_{реш} > (\Delta H^o_{гидр,K} + \Delta H^o_{гидр,NO3})$

эндо

Из (1.33) $\qquad \Delta H_{гидр} = \Delta H_{раств} - \Delta H_{реш} \qquad (1.34)$

$\Delta H_{гидр,\ ан} \leftarrow \Delta H_{гидр} \rightarrow \Delta H_{гидр,\ кат}$

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

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

$$2CuBr_2 + 4H_2O \xrightarrow{730\ ^\circ C} 2Cu(OH)_2 + 4HBr$$

$$4HBr + Cu_2O \xrightarrow{100\ ^\circ C} 2CuBr_2 + H_2O + H_2$$

$$2CuBr_2 + 2Cu(OH)_2 \xrightarrow{100\ ^\circ C} 2CuO + 2CuBr_2 + 2H_2O$$

$$2CuO \xrightarrow{1000\ ^\circ C} Cu_2O + \tfrac{1}{2}O_2$$

$$2H_2O = H_2 + \tfrac{1}{2}O_2$$

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ $T_{пл} = 310$ К $\Delta H = 336$ кДж/моль

$LiF + LiOH$ $T_{пл} = 703$ К $\Delta H = 734$ кДж/моль

MgH_2 $\Delta H_{обр} = 3 \cdot 10^3$ кДж/м

$n\ \{C_6H_7O_5(NO_2)_3\} \longrightarrow$

тринитроцеллюлоза

$\longrightarrow 1.5\ n\ CO_2 + 4.5CO + 3.5\ n\ H_2O + 1.5\ n\ N_2$

$C_3H_5O_3(NO_2)_3 \longrightarrow$

нитроглицерин

$\longrightarrow 3CO_2 + 2.5H_2O + 1.5N_2 + 0.25O_2$

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.

<u>Лектор</u> - 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