

# Нестехиометрия и реакционная способность неорганических соединений.

**В.П. Зломанов**

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова;

E-mail: zlomanov@inorg.chem.msu.ru

Важнейшая задача неорганической химии и материаловедения – получение веществ с заданным составом, структурой, а следовательно, и свойствами. Химия – наука о превращении веществ.

Что такое вещество и его превращение? **Вещество** – совокупность взаимодействующих частиц, которая характеризуется составом, структурой, типом химической связи и размером частиц.

**Состав** – виды частиц [(атомы, ионы, координационные многогранники (полиэдры)], из которых построено вещество. Частицы, образующие вещество, называют составляющими. Если концентрации  $n$  составляющих связаны  $m$  независимыми уравнениями, то  $k = n - m$ , где  $k$  – *независимые составляющие*, или просто **компоненты**. Количественное соотношение между компонентами характеризуется стехиометрией или отклонением от стехиометрии. Твердое химическое соединение растворяет в себе некоторое количество компонентов и существует как твердый раствор в некоторой концентрационной области, называемой областью гомогенности, или нестехиометрии. **Стехиометрическим** называют такой состав твердого химического соединения  $A_aB_b$ , где  $a$  и  $b$  – простые целые числа, который подчиняется закону кратных отношений. Величину области гомогенности характеризуют **отклонением от стехиометрии**. Отклонение от стехиометрии ( $\Delta$ ), или кратко нестехиометрию, определяют как разность между отношением числа неметаллических атомов  $B$  к числу металлических атомов  $A$  в реальном  $A_aB_{b+\delta}$  ( $\delta \neq 0$ ) и стехиометрическом  $A_aB_b$  кристаллах:  $\Delta = \frac{b+\delta}{a} - \frac{b}{a} = \frac{\delta}{a}$ . Нестехиометрия обусловлена дефектами, которые определяют кристаллохимическую и энергетическую структуру, а следовательно, и физические и химические свойства вещества.

**Структура** – некоторое упорядоченное размещение в пространстве частиц, образующих вещество. **Химическая связь** – силы, связывающие частицы между собой. **Размер частиц** – влияет на энергию их взаимодействия. В нанометровом диапазоне (1–100 нм) становится возможным формирование принципиально новых физических и химических свойств вещества.

**Превращение вещества** – это изменение одной или нескольких его характеристик (признаков). Оно может быть описано в рамках химической термодинамики и химической кинетики. В первом случае на основе законов химического равновесия рассматривается возможность протекания процессов, связанных с изменением энергии ( $dU$ ) в форме передачи теплоты ( $\delta Q$ ) и совершения работы ( $\delta A$ ) в том числе и «химической работы» по превращению одного вещества в другое:  $dU = \delta Q - \delta A$ .

**Химическая кинетика** изучает закономерности протекания процессов во времени. На основании термодинамических и кинетических данных можно оптимизировать условия направленного синтеза нестехиометрических соединений с заданными составом, структурой и свойствами.

Реакционная способность нестехиометрических соединений связана с химическими реакциями как внутри твердых фаз (фазовые переходы первого и второго рода), так и с межфазовыми (твердое – твердое, твердое – газ, твердое – жидкость) реакциями. Скорость таких реакций существенным образом зависит от дефектного состава, обусловленного нестехиометрией. В связи с развитием микроэлектроники и наноматериалов возникают вопросы уточнения представлений о нестехиометрии, дефектах, их влиянии на электрохимические и каталитические процессы, фазовые переходы, критерии однородности вещества и т.д.