

**КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ А.М. БУТЛЕРОВА**

ХИМИЯ

Учебное пособие

Часть 1

ОБЩАЯ ХИМИЯ

**КАЗАНЬ
2021**

УДК 54(075.8)

ББК 24я73

X46

*Печатается по рекомендации учебно-методической комиссии
Химического института имени А.М. Бутлерова
Казанского (Приволжского) федерального университета
(протокол № 9 от 18 июня 2021 года)*

Авторы:

**М.П. Кутырева, К.А. Игнатьева,
А.А. Ханнанов, А.Р. Гатауллина, Н.А. Улахович**

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор **А.М. Кузнецов** (КНИТУ);
доктор химических наук, профессор **Я.А. Верещагина**

Химия: учебное пособие / М.П. Кутырева К.А. Игнатьева, А.А. Ханнанов и др. – Казань: Издательство Казанского университета, 2021. – Ч. 1: Общая химия. – 176 с.

Учебное пособие составлено в трех частях: Часть 1: Общая химия, Часть 2: Дисперсные системы, Часть 3: Неорганическая химия, в соответствии с современной структурой программ изучения дисциплин «Химия» для студентов, обучающихся по направлениям: 05.03.06 «Экология и природопользование» (бакалавриат), 05.03.04 «Гидрометеорология».

Часть 1: Общая химия рассматривает основные понятия и законы химии, строение атома, природу и механизмы образования химической связи, закономерности протекания химических реакций. Отдельно представлены вопросы и задания, в том числе тесты, для самостоятельной работы студентов.

УДК 54(075.8)

ББК 24я73

1. ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ	7
1.1. Основные понятия химии	7
1.1.1. Строение вещества	8
1.2. Количественные соотношения в химии	12
1.3. Основные классы неорганических соединений	17
1.3.1. Оксиды	18
1.3.2. Гидроксиды металлов	19
1.3.3. Кислоты	21
1.3.4. Соли	23
1.4. Типы химических реакций	25
1.4.1. Классификация по числу и составу реагирующих веществ	25
1.4.2. Классификация химических реакций по изменению степени окисления элементов, образующих вещества	27
1.4.3. Классификация реакций по тепловому эффекту	27
1.4.4. Классификация химических реакций по агрегатному состоянию реагирующих веществ (по фазовому составу)	28
1.4.5. Классификация химических реакций по участию катализатора	29
1.4.6. Классификация реакций по способности протекать в обратном направлении	30
1.5. Вопросы и задания по теме: Основные понятия химии	30
2. СТРОЕНИЕ АТОМА	36
2.1. Строение атома и Периодический закон	36
2.1.1. История представлений о строении вещества	36
2.1.2. Эволюция модели строения атома	37
2.1.3. Квантово-механическая модель строения атома	42
2.1.4. Распределение электронов в многоэлектронных атомах	48

2.1.5. Периодический закон. Электронные конфигурации атомов и ионов элементов периодической системы	54
2.2. Строение атома и свойства элементов	59
2.2.1. Периодический характер изменения свойств элементов	59
2.2.2. Атомные и ионные радиусы	59
2.2.3. Окислительно-восстановительные свойства	61
2.3. Атомное ядро. Радиоактивность. Ядерные реакции	62
2.4. Вопросы и задания по теме: Строение атома	64
3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ	70
3.1. Ковалентная связь	74
3.1.1. Валентность и ковалентность атомов	74
3.1.2. Способы перекрывания электронных облаков	79
3.1.3. Метод валентных связей	82
3.1.4. Направленность ковалентной связи. Модель гибридизации орбиталей и пространственное строение молекул	84
3.1.5. Метод молекулярных орбиталей	90
3.1.6. Полярность ковалентной связи	94
3.2. Ионная связь	96
3.3. Металлическая связь	99
3.4. Межмолекулярное взаимодействие. Водородная связь	105
3.4.1. Водородная связь	109
3.5. Вопросы и задания к теме: Химическая связь	113
3.5.1. Вопросы	113
3.5.2. Задания	114
4. ЭНЕРГЕТИКА И НАПРАВЛЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	117
4.1. Химическая термодинамика	117
4.2. Основные понятия химической термодинамики	118

4.3. Внутренняя энергия системы. Первый закон термодинамики	120
4.4. Термохимия	122
4.4.1. Энтальпия, тепловой эффект химической реакции	122
4.4.2. Термохимические законы. Термохимические расчёты	125
4.5. Направление химических процессов	130
4.5.1. Самопроизвольные процессы	130
4.5.2. Энтропия	131
4.5.3. Расчёт изменения энтропии	132
4.5.4. Направление химических реакций в неизолированных	133
системах. Энергия Гиббса	
4.5.6. Расчёт величины ΔG	134
4.5.7. Связь энергии Гиббса и температуры	135
4.6. Вопросы и задания по теме: Энергетика химических	137
процессов	
4.6.1. Вопросы	137
4.6.2. Задания	138
5. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ. ХИМИЧЕСКОЕ	140
РАВНОВЕСИЕ	
5.1. Скорость химических реакций	142
5.2. Факторы, влияющие на скорость реакции	146
5.2.1. Зависимость скорости реакции от концентрации	146
реагентов	
5.2.1.1. Порядок химических реакций	149
5.2.2. Влияние температуры на скорость химической реакции	152
5.2.3. Влияние катализатора на скорость химической	159
реакции. Понятие о катализе	
5.3. Химическое равновесие	161
5.3.1. Константа химического равновесия	161
5.4. Смещение химического равновесия	164
5.4.1. Влияние изменения температуры на смещение	165

химического равновесия	
5.4.2. Влияние изменения концентрации на смещение химического равновесия	166
5.4.3. Влияние изменения давления на смещение Химического равновесия	167
5.4.4. Влияние катализатора на смещение химического равновесия	168
5.5. Вопросы и задания к теме: Основы химической кинетики	168
5.5.1. Вопросы	168
5.5.2. Задания	169
Литература	172
Ответы к заданиям	172

1. ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ

1.1. Основные понятия химии

Вещество – устойчивая совокупность частиц (атомов, ионов или молекул), обладающая определенными химическими и физическими свойствами.

Атом – наименьшая химически неделимая частица элемента, сохраняющая все его химические свойства. Различным элементам соответствуют различные атомы.

Молекула – наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами. Молекулы состоят из атомов.

Ион – это частица, образующаяся при отрыве или присоединении электронов к атому или молекуле.

Молекулы, атомы и ионы находятся в непрерывном движении: между ними существуют силы притяжения и отталкивания.

Положительно заряженные ионы называются катионы, отрицательно заряженные – анионы. Например, K^+ – катион калия, Fe^{2+} – катион железа (II), NH_4^+ – катион аммония, Cl^- – анион хлора (хлорид-анион), S^{2-} – анион серы (сульфид-анион), SO_4^{2-} – сульфат-анион.

Химический элемент – это вид атомов, характеризующийся определенным зарядом ядер и строением электронных оболочек. В настоящее время известно 117 элементов: 89 найдено в природе (на Земле), остальные получены искусственным путем. Атомы существуют в свободном состоянии или, образуя молекулы. Их способность вступать во взаимодействие с другими атомами и образовывать химические соединения определяется строением.

1.1.1. Строение вещества

Атом состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, движущихся вокруг него, образуя электронейтральную систему, которая подчиняется законам, характерным для микросистем.

Атомное ядро – центральная часть атома, состоящая из Z протонов и N нейтронов, в которой сосредоточена основная масса атомов.

Заряд ядра (Z) – положительный, по величине равен количеству протонов в ядре или электронов в нейтральном атоме и совпадает с порядковым номером элемента в периодической системе. Сумма протонов и нейтронов атомного ядра называется массовым числом $A = Z + N$.

Изотопы – химические элементы с одинаковыми зарядами ядер, но различными массовыми числами за счет разного числа нейтронов в ядре. Рассмотрим на примере:

Таблица 1.

	Примеры изотопов			
Элемент	Cu	Cu	Cl	Cl
Заряд ядра Z	29	29	17	17
Массовое число A	63	65	35	37

Изобары – химические элементы, имеющие одинаковые массовые числа, но различное число протонов (т. е. относящиеся к различным химическим элементам), например, ^{90}Sr , ^{90}Y , ^{90}Zr .

Изотоны – химические элементы с одинаковым числом нейтронов.

Химическая формула – это условная запись состава и (или) строения вещества с помощью химических знаков и индексов.

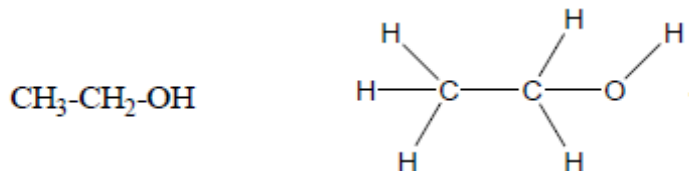
Формульный индекс – цифра, стоящая справа внизу от символа атома элемента и обозначающая число атомов в молекуле. *Например:* H_2O , H_2SO_4 , Na_3PO_4 .

Химическая формула это такая запись, которая показывает, атомы каких элементов и в каком отношении соединены между собой в молекуле. Различают стехиометрические и структурные формулы. Стехиометрические формулы (формулы состава) отражают качественный и количественный состав веществ. *Например:* CH_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$.

Различают простейшие (эмпирические) и молекулярные стехиометрические формулы. Первые показывают в каком соотношении находятся атомы элементов в веществе, а вторые – сколько атомов каждого элемента в молекуле вещества.

Например: простейшая формула щавелевой кислоты – CO_2H , а молекулярная – $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$.

Структурные формулы (формулы строения) графически отражают порядок соединения атомов в молекулах или атомных кристаллах. Различают сокращенные и развернутые структурные формулы, например, этилового спирта ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$):



сокращённая структурная формула

развёрнутая структурная формула

Рис. 1. Два типа структурных формул этилового спирта

Формульная единица вещества – реальная или условная частица вещества, состав которой определяет ее стехиометрическую формулу. К реальным формульным единицам относятся атомы и молекулы, к условным – группы атомов или ионов, входящих в состав веществ немолекулярного строения.

Аллотропия – явление образования химическим элементом нескольких простых веществ, различающихся по строению и свойствам и называемых аллотропными модификациями, например: O_2 – кислород, O_3 – озон.

Простые вещества состоят из атомов одного и того же элемента (озон O_3 , азот N_2 , медь Cu).

Сложные вещества состоят из атомов различных химических элементов (углекислый газ CO_2 , вода H_2O , глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$).

Вещество может существовать в нескольких основных агрегатных состояниях: твердое, жидкое и газообразное. Агрегатное состояние определяется строением вещества, которое в свою очередь обусловлено типом взаимодей-

ствия между формульными единицами. Твердые вещества кристаллической структуры имеют различные типы кристаллических решеток. Известны молекулярные, атомные, ионные и металлические кристаллические решетки.

У веществ немолекулярного строения, формульные единицы являются условными частицами. У углерода несколько модификаций (алмаз, графит, карбин, графен, нанотрубки, фуллерены), которые отличаются разными типами атомных кристаллических решеток, но у всех формульная единица соответствует атому углерода (C). Ионная кристаллическая решетка хлористого натрия состоит из чередующихся анионов хлора (Cl^-) и катионов натрия (Na^+). Выделить частицу NaCl , являющуюся формульной единицей хлористого натрия, можно лишь условно. Кристаллическая решетка оксида кремния (IV) представляет собой чередование химически связанных атомов кремния и кислорода, причем каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния, а каждый атом кремния – с четырьмя атомами кислорода. Ниже представлена атомная кристаллическая решетка оксида кремния (IV).

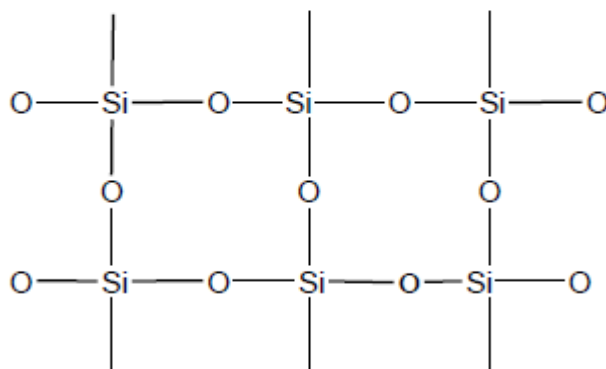


Рис.2. Кристаллическая решётка SiO_2

В данном случае формульная единица оксида кремния (IV) соответствует стехиометрической формуле SiO_2 . Таким образом, мы приходим к двум дополняющим друг друга понятиям: степени окисления и валентности.

Пользуясь значениями относительных электроотрицательностей элементов, можно количественно оценить состояние атома в соединении в виде так называемой степени окисления. Под степенью окисления понимают условный электрический заряд атома в соединении, который рассчитывают из предполо-

жения, что соединение состоит из ионов. Иными словами, степень окисления — условный заряд, который имел бы атом при полном переходе образующих связь, электронных пар к более электроотрицательному атому. Для большинства элементов степень окисления и их соединениях является переменной. Элементы могут проявлять положительные или отрицательные степени окисления.

Для определения степени окисления элементов пользуются следующими постулатами:

1. Степень окисления элемента в простом веществе равна нулю. То есть слиток золота будет обозначаться как Au^0 , газ хлор в колбе Cl_2^0 , графит в грифеле карандаша можно обозначить как C^0 и т.д.

2. Постоянную степень окисления имеет ограниченное число элементов: щелочные металлы Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ ; щелочноземельные Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ra^{2+} ; и фтор F^- .

3. Во всех соединениях, (H) имеет степень окисления +1 (H^+). H_2SO_4 , HCl , H_4C , H_2O ; за исключением гидридов металлов, где водород заряжен отрицательно CaH_2^- , NaH^- , LiAlH_4^- .

4. Степень окисления кислорода в большинстве соединений равна -2; H_2O^{-2} , CaO^{-2} , $\text{H}_3\text{PO}_4^{-2}$. Исключениями являются пероксиды $\text{H}_2\text{O}_2^{-1}$, $\text{Na}_2\text{O}_2^{-1}$, в том числе и органические, в данных соединениях степень окисления кислорода равна -1. Также исключением является фторид кислорода O^{+2}F_2 — это единственное соединение, где у кислорода положительная степень окисления.

5. Максимальная положительная степень окисления, любого атома всегда равна количеству электронов на валентном уровне. Для элементов главных подгрупп максимальная положительная степень окисления элемента, как правило, равна его номеру группы в периодической системе, в которой находится элемент.

6. Максимальная отрицательная степень окисления элемента равна количеству электронов, которое необходимо для завершения валентного уровня.

7. Минимальная отрицательная степень окисления атома есть не что иное как разница между максимальной положительной степенью окисления и максимальной возможной степени окисления +8. То есть, минимальная отрицательная степень окисления сера будет равна: $6 - 8 = -2$.

8. Для элементов с переменной степенью окисления ее значение вычисляют на основании формулы соединения, учитывая, что сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю, а в ионе – заряду иона.

Стоит запомнить, что степень окисления и валентность не совпадают в большинстве случаев. Например, у двух простых соединений H_2 и N_2 , степени окисления равны 0, однако валентности равны 1 и 3 соответственно.

В общем случае, валентность — это количество ковалентных химических связей который может образовать атом. Валентность, как и степень окисления, привязана к электронной структуре атома. В зависимости от условий валентность одного и того же атома может различаться. Исходя из этого, понятие валентности, в современной химии, не имеет однозначного и точного определения. Валентность более подробно будет рассмотрена в соответствующем разделе.

1.2. Количественные соотношения в химии

Массы атомов и молекул очень малы, и использовать для численного выражения их величин общепринятую единицу измерения – килограмм неудобно. Поэтому для выражения масс атомов и молекул используют другую единицу измерения – атомную единицу массы (а. е. м.).

Атомная единица массы (а. е. м.) – единица измерения масс атомов, молекул и элементарных частиц. За атомную единицу массы принята $1/12$ массы атома изотопа углерода ^{12}C . Масса данного атома, в единицах СИ составляет $1,9927 \times 10^{-26}$ кг. Таким образом:

$$1 \text{ а. е. м.} = \frac{1}{12} m_c = \frac{1,9927 \times 10^{-26}}{12} = 1,6606 \times 10^{-27} \text{ кг} \quad (1)$$

Относительная атомная масса (устаревший термин – атомный вес) – масса атома, выраженная в атомных единицах массы (а. е. м.) Обозначается A_r .

Большинство природных химических элементов представляют собой смесь изотопов. Поэтому за относительную атомную массу элемента принимают среднее значение относительной атомной массы природной смеси его изотопов с учетом их содержания в земных условиях. Именно эти значения и приведены в Периодической системе. На примере атома кислорода это выглядит следующим образом:

Таблица 2.

Атомные массы изотопов кислорода

Изотоп	Содержание в природе	Атомная масса изотопа а.е.м. $A_{r,i}$
^{16}O	99.759	15.995
^{17}O	0.037	16.999
^{18}O	0.204	17.999

Среднее значение атомной массы с учетом вклада каждого изотопа можно выразить следующим образом:

$$A_r = 15,995 \cdot 0,9959 + 16,999 \cdot 0,00037 + 17,999 \cdot 0,0024 = 15,999 \text{ а.е.м}$$

$$A_r = \sum A_{r,i} \times n_i = 15.995 * 0.9959 + 16.999 * 0.00037 + 17.999 * 0.0024 = 15.999 \text{ а.е.м.} \quad (2)$$

Стоит обратить внимание на то, что атомная масса и массовое число – совершенно различные понятия: первое – масса атома, выраженная в а.е.м., а второе – число нуклонов в ядре. Атомная масса – дробная величина (имеет целое значение только для изотопа ^{12}C), в отличие от массового числа, которое является всегда целым. Численно эти величины очень близки; например, для водорода атомная масса равна 1,0078, а массовое число равно 1, для гелия атомная масса равна 4,0026, а массовое число – 4.

Относительные атомные массы имеют дробные значения по следующим причинам:

1) большинство элементов, существующих в природе, представляют смесь нескольких изотопов, и в Периодической системе указывается среднее значение относительной атомной массы смеси природного изотопного состава.

2) для моноизотопных элементов (например, ^{23}Na) это значение будет также дробным, т. к. масса нуклонов, выраженная в а. е. м., не является целым числом и при образовании ядра часть массы нуклонов переходит в энергию, в соответствии с уравнением (3) где c – скорость света в вакууме.

$$E_{\text{связи}} = \Delta m \times c^2, \quad (3)$$

При образовании любой связи всегда выделяется энергия, на что и расходуется часть массы связывающихся частиц. В случае образования химических связей эта величина очень мала, поэтому изменением массы здесь пренебрегают и считают, что масса образовавшейся частицы равна сумме масс частиц, участвующих в ее образовании.

Молекулярная масса – масса молекулы, выраженная в а. е. м. Масса молекулы практически равна сумме относительных атомных масс, входящих в нее атомов. Если же вещество состоит не из молекул, а, например, из ионов (NaCl), или является олигомером $[(\text{H}_2\text{O})_n]$, то относительную молекулярную массу указывают для формульной единицы вещества. Под формульной единицей вещества следует понимать химический состав наименьшего количества данного вещества.

Моль – единица измерения количества вещества. Обозначается ν (ню). 1 моль – это такое количество вещества, в котором содержится столько же структурных единиц (атомов, молекул, ионов, радикалов), сколько атомов содержится в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C , а именно число Авогадро (4):

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \times \text{моль}^{-1} \quad (4)$$

Молярная масса вещества (M) равна отношению массы этого вещества (m) к его количеству (ν):

$$M = \frac{m}{\nu} \quad (5)$$

Более устаревшее определение молекулярной массы звучит следующим образом: масса одного моля вещества, численно равна его молекулярной массе, но выражается в единицах г/моль. Возможно, оно, на первых порах, облегчит решение расчетных задач. Понятие «количество вещества» и, соответственно,

единица его измерения – моль используются в большинстве химических расчетов. Эта величина однозначно связана с массой, числом структурных единиц и объемом (если это газ или пары) вещества. Если задано количество вещества, то эти величины легко рассчитать (рис.3).

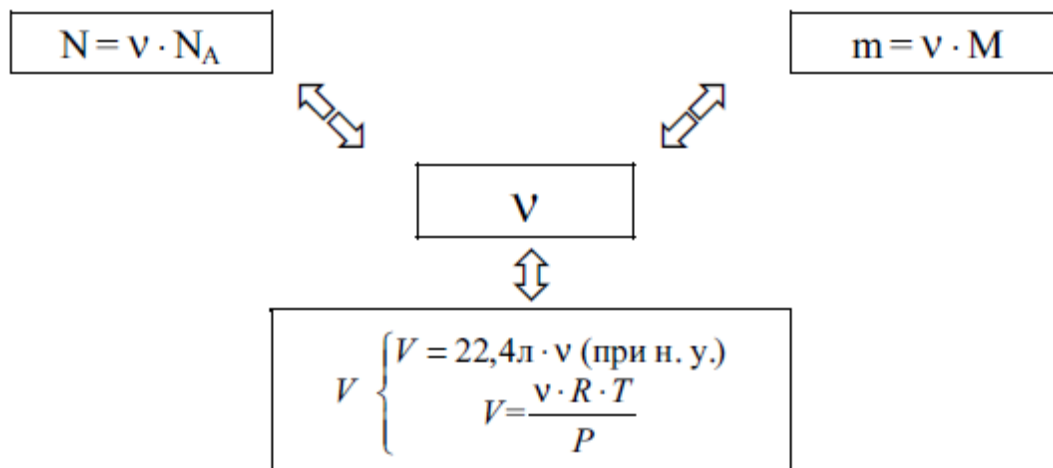


Рис.3. Схема взаимосвязи количества вещества и его физических параметров

Массовая доля вещества А в системе – отношение его массы к массе всей системы (часто эту величину выражают в %) (6):

$$\omega_A = \frac{m_A}{m} \times 100\% \quad (6)$$

Все задачи, связанные с расчетами по массовым долям, следует решать, используя эту формулу.

Объемная доля компонента – отношение объема компонента к объему всей системы:

$$\varphi_A = \frac{V_A}{V_{\text{системы}}} \times 100\% \quad (7)$$

Мольная доля компонента – отношение количества вещества (моль) компонента А к общему количеству молей всех компонентов системы:

$$\lambda_A = \frac{v_A}{v_{\text{системы}}} \times 100\% \quad \chi_A = (v_A / v_{\text{(всех компонентов системы)}}) \cdot 100\% \quad (8)$$

Закон сохранения энергии – энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно, но отдельные ее виды могут переходить друг в друга по строго определенным эквивалентным соотношениям. Так, если энергия химических связей в продуктах реакции больше, чем в реагентах, то освобожденная энергия

выделяется в виде тепла, света, либо за счет нее произойдет работа (например, взрыв или движение поршня).

Закон сохранения массы (М. В. Ломоносов, 1748 г.) – масса всех веществ, вступивших в реакцию, равна массе всех продуктов реакции. С точки зрения атомно-молекулярного учения закон сохранения массы объясняется так: в результате химических реакций атомы не исчезают и не возникают, а происходит их перегруппировка. Так как число атомов до реакции и после остается неизменным, то их общая масса также не изменяется. На основании этого закона проводятся все расчеты по уравнениям химических реакций.

Закон постоянства состава (Пруст, 1806 г.) – каждое химическое соединение имеет вполне определенный и постоянный состав. Как следствие из этого закона вытекает, что состав химического соединения не зависит от способа его получения. Вещества, состав которых подчиняется этому закону, получили название дальтонида. Вещества, состав которых зависит от способа получения, называются бертоллидами (например, оксиды переходных металлов).

Закон кратных отношений (*Дальтон*) – если два элемента образуют между собой несколько соединений, то массовые количества одного элемента, соединяющиеся с одним и тем же массовым количеством другого, относятся между собой как небольшие целые числа.

Закон Авогадро (1811 г.) – в равных объемах различных идеальных газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержится одинаковое число молекул.

1.3. Основные классы неорганических соединений

Все вещества можно разделить на простые и сложные (рис.4). Простыми называют вещества, состоящие из атомов одного вида (металлы и неметаллы), а сложные вещества состоят из атомов двух и более видов. Разнообразие простых веществ ограничено количеством существующих элементов и несколько превышает их благодаря наличию аллотропных модификаций.

Металлы – это простые вещества, в которых атомы соединены между собой металлической химической связью. Металлы стремятся отдавать электроны и характеризуются металлическими свойствами (металлический блеск, высокая электро- и теплопроводность, пластичность и др.).

Неметаллы – это простые вещества, в которых атомы соединены ковалентными (или межмолекулярными) связями. Неметаллы стремятся принимать или притягивать электроны. Неметаллические свойства – это способность принимать или притягивать электроны.



Рис. 4. классификация неорганических веществ.

Сложные неорганические вещества в свою очередь, принято подразделять на классы: бинарные соединения (-иды), известные, должно быть, вам **ОКСИДЫ**; гидроксиды; кислоты и соли.

1.3.1. Оксиды

Оксиды — это бинарные соединения, состоящие из двух типов атомов, один из которых кислород. Как видно из рисунка 4 оксиды бывают несолеобразующие (для элемента в данной степени окисления не существует соответствующих солей) и солеобразующие оксиды.

Несолеобразующие оксиды не проявляют характерных основных или кислотных свойств, им не соответствуют гидроксиды. К несолеобразующим относят четыре оксида: CO, NO, N₂O и SiO.

Солеобразующие оксиды, в свою очередь, могут быть разделены по химическому поведению на основные, кислотные и амфотерные.

Названия (номенклатура) оксидов строятся по следующим правилам:

ЭO⁻², оксид, элемент в родительном падеже и если переменная валентность, то валентность римскими цифрами;

Аналогичным образом строятся названия и других бинарных соединений.

ЭS⁻² сульфид элемент в родительном падеже и если переменная валентность, то валентность римскими цифрами;

ЭN⁻³ нитрид элемент в родительном падеже и если переменная валентность, то валентность римскими цифрами;

ЭH гидрид элемент в родительном падеже и если переменная валентность, то валентность римскими цифрами;

ЭHal галоген(корень)ид(суффикс) элемент в родительном падеже и если переменная валентность, то валентность римскими цифрами;

ЭP⁻³ фосфид элемент в родительном падеже и если переменная валентность, то валентность римскими цифрами;

Например:

WO₃ — оксид вольфрама (VI); Li₂O — оксид лития, FeS — сульфид железа (II).

Индексы в формулах подбираются такими, чтобы частица оставалась электронейтральной, количество отрицательных и положительных зарядов должны быть одинаковыми.

Основные оксиды — это оксиды, обладающие характерными основными свойствами. К ним относят оксиды, образованные атомами металлов со степенью окисления +1 и +2.

Кислотные оксиды — это оксиды, характеризующиеся кислотными свойствами. К ним относят оксиды, образованные атомами металлов со степенью окисления +5, +6 и +7, а также атомами неметаллов.

Амфотерные оксиды — это оксиды, характеризующиеся и основными, и кислотными свойствами. Это оксиды металлов со степенью окисления +3 и +4, а также четыре оксида со степенью окисления +2: ZnO, PbO, SnO и BeO.

Алгоритм определения типа оксида: сначала определяем, какой элемент образует оксид – металл или неметалл. Если это металл, то определяем степень

окисления, затем определяем тип оксида. Если это неметалл, то оксид кислотный (если это не исключение).

Схематично химическое поведение оксидов можно представить следующим образом:

- основной оксид + вода = щёлочь
- основной оксид + кислота = соль + вода
- основной оксид + кислотный оксид = соль
- основной оксид + амфотерный оксид = соль
- кислотный оксид + вода = кислота
- кислотный оксид + основной оксид = соль
- кислотный оксид + основание = соль + вода
- амфотерный оксид + вода \neq
- амфотерный оксид + кислота = соль + вода
- амфотерный оксид + кислотный оксид = соль
- амфотерный оксид + основной оксид = соль

1.3.2. Гидроксиды металлов

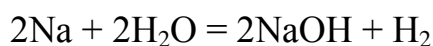
Гидроксиды металлов или основания – это сложные вещества, которые диссоциируют в водных растворах с отщеплением одного типа анионов OH^- гидроксогруппы. Носителем основных свойств является OH^- гидроксид-ион.



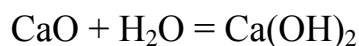
Количество OH^- групп в гидроксиде определяет его кислотность. Основания с одной группой (OH^-) однокислотные (например, NaOH), с двумя – двухкислотные ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) и с тремя – трехкислотные ($\text{Fe}(\text{OH})_3$).

Номенклатура. Названия гидроксидов строятся по следующим правилам: на первом месте — *гидроксид*, затем указание названия катиона в родительном падеже и в скобках валентность катиона римскими цифрами. Например: NaOH — гидроксид натрия; $\text{Cr}(\text{OH})_3$ — гидроксид хрома (III).

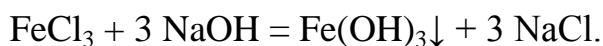
Растворимые гидроксиды (щёлочи) получают при взаимодействии: щелочных и щелочноземельных металлов с водой:



оксидов щелочноземельных металлов с водой:



Нерастворимые гидроксиды получают при взаимодействии щелочей с растворимыми солями соответствующих металлов:



Схематично химическое поведение гидроксидов можно представить следующим образом:

- щёлочь_(избыток) + кислота = средняя соль + вода
- щёлочь + многоосновная кислота_(избыток) = кислая соль + вода
- щёлочь (расплав) + амфотерный оксид = средняя соль + вода
- щёлочь (расплав) + амфотерный гидроксид = средняя соль + вода
- щёлочь (раствор) + амфотерный оксид = комплексная соль
- щёлочь (раствор) + амфотерный гидроксид = комплексная соль
- щёлочь_(избыток) + кислотный оксид = средняя соль + вода
- щёлочь + кислотный оксид_(избыток) = кислая соль
- щёлочь + растворимая соль = соль + соответствующий гидроксид
- щёлочь + кислая соль = средняя соль + вода
- щёлочь (раствор) + металл (переходный) = комплексная соль + водород
- щёлочь (расплав) + металл (переходный) = средняя соль + водород
- нерастворимое основание + кислота = соль + вода
- нерастворимое основание + кислотный оксид = соль + вода

1.3.3. Кислоты

Кислоты – это сложные вещества, которые при диссоциации в водных растворах образуют в качестве катионов только ионы гидроксония H_3O^+ (H^+):



Кислоты состоят из водорода H^+ и кислотного остатка A^- .

По числу атомов водорода, которые можно заместить на металлы определяют основность кислоты. Известны: одноосновные (HNO_3), двухосновные (H_2SO_4), трехосновные (H_3PO_4) и т.д.

По содержанию атомов кислорода кислоты бывают бескислородные (например, соляная кислота HCl) и кислородсодержащие (например, серная кислота H_2SO_4).

По способности к электролитической диссоциации в растворе кислоты также можно разделить на сильные и слабые.

Сильные кислоты.

- Бескислородные кислоты: HCl , HBr , HI . Остальные бескислородные кислоты, как правило, слабые.
- Некоторые высшие кислородсодержащие кислоты: H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 и др.

Слабые кислоты.

- Слабые и растворимые кислоты: это H_3PO_4 , CH_3COOH , HF и др.
- Летучие или неустойчивые кислоты: H_2S — газ; H_2CO_3 и H_2SO_3 — распадаются на воду и оксид;
- Нерастворимые в воде кислоты: H_2SiO_3 и другие.

Определить, сильная кислота перед вами, или слабая, позволяет простой прием. Мы вычитаем из числа атомов O в кислоте число атомов H . Если получаем число 2 или 3, то кислота сильная. Если 1 или 0 — то кислота слабая.

Номенклатура бескислородных и кислородсодержащих кислот. Названия гидроксидов строятся по следующим правилам: бескислородные кислоты в основе название кислотообразующего атома, затем соединительная гласная -О- и «водородная кислота», например: HI – йодоводородная кислота; названия кислородсодержащих кислот образуется на основе корня названия кислотообразующего атома плюс окончание – *ая кислота* (H_2SO_4 серная кислота) или – *овая кислота* (H_2CrO_4 хромовая кислота), если кислотообразующий атом находится в максимальной степени окисления; корня названия кислотообразующего атома плюс суффикс и окончание – *истая кислота* (H_2SO_3 сернистая кислота) если

кислотообразующий атом находится в степени окисления меньше максимальной.

Схематично химическое поведение кислот можно представить следующим образом:

- Кислота + основной оксид = соль + вода
- Кислота + амфотерный оксид = соль + вода
- Кислота + основание = соль + вода
- Кислота + соль = кислая соль
- Кислота₁ + соль₁ = кислота₂ + соль₂

Таблица 3.

Взаимосвязь формул оксидов и гидроксидов

Степень окисления элемента	Формула оксида	Формула гидроксида	Формула кислоты	Примеры
+1	Э ₂ O	Э(OH)	НЭO	NaOH, HClO
+2	ЭO	Э(OH) ₂	Н ₂ ЭO ₂	Ca(OH) ₂
+3	Э ₂ O ₃	Э(OH) ₃	НЭO ₂ мета форма Н ₃ ЭO ₃ орто форма	Al(OH) ₃ , HClO ₂ , H ₃ BO ₃
+4	ЭO ₂		Н ₂ ЭO ₃ мета Н ₄ ЭO ₄ орто	H ₂ CO ₃ , H ₄ SiO ₄
+5	Э ₂ O ₅		НЭO ₃ мета Н ₃ ЭO ₄ орто	HNO ₃ , H ₃ PO ₄
+6	ЭO ₃		Н ₂ ЭO ₄	H ₂ SO ₄
+7	Э ₂ O ₇		НЭO ₄	HClO ₄

1.3.4. Соли

Соли – сложные вещества, состоящие из катиона металла (или металлоподобных катионов, например, иона аммония NH₄⁺) и аниона кислотного остатка. Также солями называют вещества, которые могут быть получены при взаимодействии кислот и оснований с выделением воды.

Если рассматривать соли, как продукты взаимодействия кислоты и основания, то соли делят на средние, кислые и основные.

Средние соли – продукты полного замещения катионов водорода в кислоте на катионы металла. Номенклатура: название строится в порядке наименование кислотного остатка в именительном падеже, а затем название катиона в родительном падеже с указанием валентности металла. Например: K_2CO_3 карбонат калия, Li_3PO_4 фосфат лития, $FeCl_3$ хлорид железа (III)).

Кислые соли – продукты неполного замещения катионов водорода в кислоте на катионы металлов. Номенклатура сходна со средними солями. Отличие в названии кислотного остатка на один или более атом водорода (*гидро-*) (например: $KHCO_3$ гидрокарбонат калия, NaH_2PO_4 дигидрофосфат натрия).

Основные соли – продукты неполного замещения гидроксогрупп основания на анионы кислотных остатков кислоты. Номенклатура: название строится в порядке наименование кислотного остатка, как в средней соли, и катиона с приставкой *гидроксо-* (например: малахит $(CuOH)_2CO_3$ карбонат гидроксомеди (II)).

По числу катионов и анионов соли разделяют на:

Простые соли – состоящие из катиона одного типа и аниона одного типа (например, хлорид кальция $CaCl_2$).

Двойные соли – это соли, состоящие из двух или более разных катионов и аниона одного типа (например, алюмокалиевые квасцы – $KAl(SO_4)_2$).

Смешанные соли – это соли, состоящие из катиона одного типа и двух или более анионов разного типа (например, хлорид-гипохлорит кальция $Ca(OCl)Cl$).

По структурным особенностям выделяют также гидратные соли и комплексные соли.

Кристаллогидраты (гидратные соли) – это такие соли, в состав которых входят молекулы кристаллизационной воды (например, декагидрат сульфата натрия $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ декагидрат сульфата натрия, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ пентагидрат сульфата меди (II)).

Комплексные соли – это соли, содержащие комплексный катион или комплексный анион ($K_3[Fe(CN)_6]$, $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$).

Чтобы написать все возможные формулы солей, которые могут быть образованы многокислотным основанием $M(OH)_3$ и многоосновной кислотой H_3A целесообразно составить таблицу в которой отразить все возможные типы катионов получаемых при диссоциации основания и все возможные анионы получаемые при диссоциации кислоты (Табл.4). На пересечении строк и столбцов, получим возможные варианты формул солей. Отбрасываем повторяющиеся и содержащие одновременно ионы H^+ и OH^- и получаем искомый набор формул. Баланс зарядов в частице получаем подбором индексов.

Таблица 4.

Пример составления формул солей

		Анионы кислоты		
		A^{3-}	HA^{2-}	H_2A^-
КАТИОНЫ	M^{3+}	MA	$M_2(HA)_3$	$M(H_2A)_3$
	MOH^{2+}	$(MOH)_3(A)_2$	-	-
	$M(OH)_2^+$	$(M(OH)_2)_3A$	-	-

Как видно из таблицы 4 при взаимодействии трехкислотного основания и трёхосновной кислоты теоретически можно получить пять типов солей (одну среднюю, две кислые соли и две основные соли).

1.4. Типы химических реакций

Химические реакции — это взаимодействие частиц, когда из одних химических веществ получаются другие, отличающиеся от них по своим свойствам и строению. Вещества, которые вступают в реакцию — реагенты. Вещества, которые образуются в ходе химической реакции — продукты.

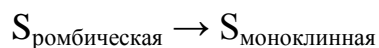
В ходе химической реакции разрушаются химические связи, и образуются новые, при этом не изменяются атомы, участвующие в реакции. Меняется только порядок соединения атомов в молекулах. Таким образом, число атомов одного и того же вещества в ходе химической реакции не меняется.

Химические реакции классифицируют по разным признакам. Рассмотрим основные виды классификации химических реакций.

1.4.1. Классификация по числу и составу реагирующих веществ

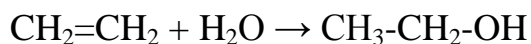
По составу и числу реагирующих веществ разделяют реакции, протекающие без изменения состава веществ, и реакции, протекающие с изменением состава веществ:

1. Реакции, протекающие без изменения состава веществ ($A \rightarrow B$). К таким реакциям в неорганической химии можно отнести аллотропные переходы простых веществ из одной модификации в другую:

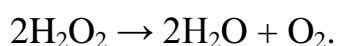


2. Реакции, протекающие с изменением состава.

➤ Реакции соединения ($A + B + \dots \rightarrow D$) — это такие реакции, в которых из двух и более веществ образуется одно новое сложное вещество. В неорганической химии к реакциям соединения относятся реакции горения простых веществ, взаимодействие основных оксидов с кислотными и др. В органической химии такие реакции называются реакциями присоединения. Реакции присоединения — это такие реакции, в ходе которых к рассматриваемой органической молекуле присоединяется другая молекула. К реакциям присоединения относятся реакции гидрирования (взаимодействие с водородом), гидратации (присоединение воды), гидрогалогенирования (присоединение галогеноводорода), полимеризация (присоединение молекул друг к другу с образованием длинной цепочки) и др. Например, гидратация этилена:



➤ Реакции разложения ($A \rightarrow B + C + \dots$) — это такие реакции, в ходе которых из одной сложной молекулы образуется несколько. При этом могут образовываться как простые, так и сложные вещества. Например, при разложении пероксида водорода:



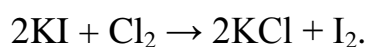
В органической химии разделяют собственно реакции разложения и реакции отщепления. Реакции отщепления (элиминирования) — это такие реакции, в ходе которых происходит

отрыв атомов или атомных групп от исходной молекулы при сохранении ее углеродного скелета.

Реакции разложения в органической химии происходят, как правило, с разрывом углеродной цепи. Например, реакция крекинга длинноцепочечных углеводородов на более простые молекулы при нагревании или под действием катализатора):

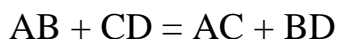


➤ Реакции замещения — это такие реакции, в ходе которых атомы или группы атомов одного вещества замещаются на атомы или группы атомов другого вещества. В неорганической химии эти реакции происходят по схеме: $\text{AB} + \text{C} = \text{AC} + \text{B}$. Например, более активные галогены вытесняют менее активные из соединений. Взаимодействие йодида калия с хлором:

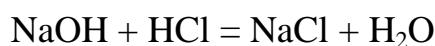


Замещаться могут как отдельные атомы, так и молекулы.

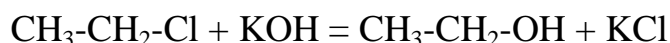
➤ Реакции обмена — это такие реакции, в ходе которых два сложных вещества обмениваются своими составными частями:



К реакциям обмена относятся реакции ионного обмена, протекающие в растворах; реакции, иллюстрирующие кислотно-основные свойства веществ и другие. Пример реакции обмена в неорганической химии — нейтрализация соляной кислоты щелочью:



Пример реакции обмена в органической химии — щелочной гидролиз хлорэтана:

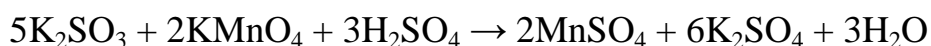


1.4.2. Классификация химических реакций по изменению степени окисления элементов, образующих вещества

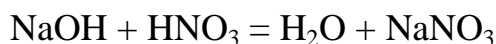
➤ Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) — это реакции, в ходе которых степени окисления веществ изменяются. При этом происходит обмен электронами.

В неорганической химии к таким реакциям относятся, как правило, реакции разложения, замещения, соединения, и все реакции, идущие с участием простых веществ. Для уравнивания ОВР используют метод электронного ба-

ланса (количество отданных электронов должно быть равно количеству полученных) или метод электронно-ионного баланса. Например, окисление сульфита натрия под действием перманганата калия:



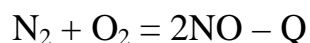
➤ Протолитические реакции и реакции обмена — это такие реакции, в ходе которых степени окисления атомов не изменяются. Например, нейтрализация едкого натра азотной кислотой:



1.4.3. Классификация реакций по тепловому эффекту

По тепловому эффекту реакции разделяют на экзотермические и эндотермические.

➤ Экзотермические реакции — это реакции, сопровождающиеся выделением энергии в форме теплоты (+Q). К таким реакциям относятся почти все реакции соединения. Исключения — реакция азота с кислородом с образованием оксида азота (II) — эндотермическая:



Экзотермические реакции, в ходе которых выделяется свет, называют реакциями горения. Например, горение метана:



Также экзотермическими являются: реакции щелочных металлов с водой; реакции, сопровождающиеся взрывом; разложение дихромата аммония («вулканчик»); образование аммиака: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$; реакции нейтрализации; синтез метанола; алюмотермия; реакции, в которых из менее стабильных веществ образуются более стабильные; в органической химии — реакции присоединения, реакции горения, окисления и др.

➤ Эндотермические реакции — это реакции, сопровождающиеся поглощением энергии в форме теплоты (— Q). Как правило, с поглощением теплоты идет большинство реакций разложения (реакции, требующие длительного нагревания). Например, разложение известняка:

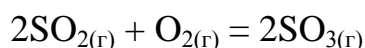


Также эндотермическими являются: реакции гидролиза; реакции, идущие только при нагревании; реакции, протекающие только при очень высоких температурах или под действием электрического разряда. Например, превращение кислорода в озон: $3\text{O}_2 = 2\text{O}_3 - Q$

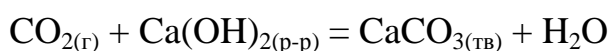
1.4.4. Классификация химических реакций по агрегатному состоянию реагирующих веществ (по фазовому составу)

Вещества могут существовать в трех основных агрегатных состояниях — твердом, жидком и газообразном. По фазовому состоянию разделяют реакции гомогенные и гетерогенные.

➤ Гомогенные реакции — это такие реакции, в которых реагирующие вещества и продукты находятся в одной фазе, и столкновение реагирующих частиц происходит во всем объеме реакционной смеси. К гомогенным реакциям относят взаимодействия жидкость-жидкость и газ-газ. Например, окисление сернистого газа:



➤ Гетерогенные реакции — это реакции, в которых реагирующие вещества и продукты находятся в разных фазах. При этом столкновение реагирующих частиц происходит только на границе соприкосновения фаз. К таким реакциям относятся взаимодействия газ-жидкость, газ-твердая фаза, твердая-твердая, и твердая фаза — жидкость. Например, взаимодействие углекислого газа и гидроксида кальция:



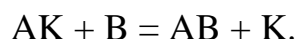
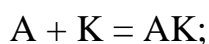
Для классификации реакций по фазовому состоянию полезно уметь определять фазовые состояния веществ. Это достаточно легко сделать, используя знания о строении вещества, в частности, о типах кристаллической решетки.

Вещества с ионной, атомной или металлической кристаллической решеткой, как правило, твердые при обычных условиях; вещества с молекулярной решеткой, как правило, жидкости или газы при обычных условиях.

Обратите внимание, что при нагревании или охлаждении вещества могут переходить из одного фазового состояния в другое. В таком случае необходимо ориентироваться на условия проведения конкретной реакции и физические свойства вещества.

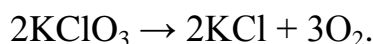
1.4.5. Классификация химических реакций по участию катализатора

Катализатор — это такое вещество, которое ускоряет реакцию, но не входит в состав продуктов реакции. Катализатор участвует в реакции, но практически не расходуется в ходе реакции. Условно схему действия катализатора К при взаимодействии веществ А + В можно изобразить так:

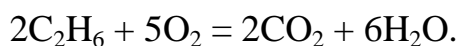


В зависимости от наличия катализатора различают каталитические и некаталитические реакции.

➤ Каталитические реакции — это реакции, которые идут с участием катализаторов. Например, разложение бертолетовой соли:



➤ Некаталитические реакции — это реакции, которые идут без участия катализатора. Например, горение этана:



Все реакции, протекающие с участием в клетках живых организмов, протекают с участием особых белковых катализаторов — ферментов. Такие реакции называют ферментативными.

1.4.6. Классификация реакций по способности протекать в обратном направлении

➤ Обратимые реакции — это реакции, которые могут протекать и в прямом, и в обратном направлении, т.е. когда при данных условиях продукты реакции могут взаимодействовать друг с другом. К обратимым реакциям относятся большинство гомогенных реакций, этерификация; реакции гидролиза; гидриро-

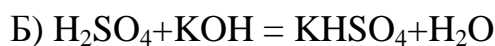
вание – дегидрирование, гидратация – дегидратация; получение аммиака из простых веществ, окисление сернистого газа, получение галогеноводородов (кроме фтороводорода) и сероводорода; синтез метанола; получение и разложение карбонатов и гидрокарбонатов, и т.д.

➤ Необратимые реакции — это реакции, которые протекают преимущественно в одном направлении, т.е. продукты реакции не могут взаимодействовать друг с другом при данных условиях. Примеры необратимых реакций: горение; реакции, идущие со взрывом; реакции, идущие с образованием газа, осадка или воды в растворах; растворение щелочных металлов в воде; и др.

1.5. Вопросы и задания по теме: Основные понятия химии

1. Какой объем (н.у.) занимает $5 \cdot 10^{-3}$ кг углекислого газа?
2. Определить массу $0,9 \cdot 10^{-3}$ м³ кислорода при 21 °С и давлении 96000 Па, если масса 10^{-3} м³ кислорода равна $1,5 \cdot 10^{-3}$ кг при нормальных условиях.
3. Газовая смесь состоит из оксида и диоксида азота. Вычислите парциальные давления газов в смеси, если объемные доли газов соответственно равны (%) 37,5 и 62,5. Общее давление газовой смеси 106640 Па.
4. Определить массу молекулы газа, если масса 10^{-3} м³ газа, при н.у., равна $0,3810^{-3}$ кг.
5. Рассчитайте молярную массу эквивалента металла, если при соединении 7,2 г. металла с хлором было получено 28,2 г. соли. Молярная масса эквивалента хлора равна 35,45 г/моль
6. Определение молярной массы эквивалента сложных веществ в реакциях обмена

Определите молярные массы эквивалентов H_2SO_4 в следующих реакциях:



7. Рассчитайте молярную массу эквивалента кислоты, если на нейтрализацию 9 г. ее израсходовано 8 г. гидроксида натрия.
8. Найдите молекулярную формулу вещества, если относительная плотность паров этого вещества по водороду равна 67,5, а массовые доли элементов (%) в веществе следующие: серы – 23,7, кислорода – 23,7, хлора – 52.
9. Рассчитайте молекулярную массу газа, если $7 \cdot 10^{-3}$ кг. его при 20°C и $0,253 \cdot 10^5$ Па занимают объем $22,18 \cdot 10^{-3}$ м³
10. При 0°C в сосуде объемом $14 \cdot 10^{-3}$ м³ содержится $0,8 \cdot 10^{-3}$ кг водорода и $6,3 \cdot 10^{-3}$ кг азота. Определите парциальное давление азота и общее давление смеси.
11. Газовая смесь составлена из $5 \cdot 10^{-3}$ м³ метана под давлением 96000 Па, $2 \cdot 10^{-3}$ м³ водорода под давлением 84000 Па и $3 \cdot 10^{-3}$ м³ диоксида углерода под давлением 109000 Па. Объем смеси $8 \cdot 10^{-3}$ м³. Определите парциальные давления газов в смеси и общее давление смеси.
12. В оксиде молибдена отношение массы молибдена к массе атомного кислорода равно 2. Определите простейшую формулу оксида.
13. Определите объем, который займет при н.у. газовая смесь, содержащая водород массой 1.4 г и азот массой 5.6 г.
14. Некоторое соединение содержит 53.85% азота (по массе), остальное – углерод. Плотность по хлору составляет 0.73. Найти формулу соединения.
15. Напишите формулы всех теоретически возможных солей нижеуказанных кислоты и основания, назовите их, изобразите графические формулы кислых и основной солей, напишите уравнения реакций перехода средней соли в основную, основную в кислую:
- а) H_2SeO_3 (селенистая кислота) и $\text{Pb}(\text{OH})_2$
- б) H_3AsO_3 и $\text{Sr}(\text{OH})_2$
- в) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (пирофосфорная кислота) и $\text{Ba}(\text{OH})_2$
- г) H_2SeO_3 (селенистая кислота) и $\text{Fe}(\text{OH})_3$

д) H_3PO_4 и $\text{Sr}(\text{OH})_2$

16. Приведите уравнения реакций одной и той же средней соли: а) с кислотой, б) с основанием. Приведите уравнения реакций, характеризующих свойства солей. Изобразите графические формулы кислот, средней и основной солей (любых).

17. Какой объем (н.у.) оксида азота(II) теоретически образуется при каталитическом окислении 120 л (н.у.) аммиака?

1) 120 л 2) 60 л 3) 240 л 4) 480 л

18. Согласно термохимическому уравнению реакции: $\text{CH}_{4(\text{г})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 802 \text{ кДж}$ количество теплоты, выделившейся при сжигании 8 г метана, равно:

1) 1604 кДж 2) 1203 кДж 3) 601,5 кДж 4) 401 кДж

19. Какой объем (н.у.) водорода образуется при полном разложении 220 л (н.у.) метана до простых веществ?

1) 22 л 2) 110 л 3) 440 л 4) 220 л

20. В результате реакции, термохимическое уравнение которой:

$2\text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})} + 5\text{O}_{2(\text{г})} = 4\text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 2610 \text{ кДж}$, выделилось 652,5 кДж теплоты.

Объем сгоревшего ацетилена равен:

1) 11,2 л 2) 22,4 л 3) 44,8 л 4) 67,2 л

21. Согласно термохимическому уравнению реакции: $\text{CH}_{4(\text{г})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 802 \text{ кДж}$ для получения 3580 кДж теплоты потребуется метан (н.у.) объемом:

1) 100 л 2) 120 л 3) 140 л 4) 160 л

22. В результате реакции, термохимическое уравнение которой

$2\text{KClO}_{3(\text{тв})} = 2\text{KCl}_{(\text{тв})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} + 91 \text{ кДж}$, выделилось 182 кДж теплоты. Масса образовавшегося при этом кислорода равна:

1) 96 г 2) 192 г 3) 288 г 4) 576 г

23. Согласно термохимическому уравнению реакции:

$\text{CaO}_{(\text{ТВ})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{Ж})} = \text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{ТВ})} + 70 \text{ кДж}$ для получения 15 кДж теплоты потребуется оксид кальция массой:

- 1) 3 г 2) 6 г 3) 12 г 4) 56 г

24. В результате реакции, термохимическое уравнение которой

$2\text{Mg} + \text{O}_2 = 2\text{MgO} + 600 \text{ кДж}$, выделилось 150 кДж теплоты. Масса сгоревшего магния составляет:

- 1) 6 г 2) 12 г 3) 24 г 4) 48 г

25. Согласно термохимическому уравнению реакции

$2\text{C}_2\text{H}_{2(\text{Г})} + 5\text{O}_{2(\text{Г})} = 4\text{CO}_{2(\text{Г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{Г})} + 2610 \text{ кДж}$ количество теплоты, выделившейся при сгорании 224 л (н.у.) ацетилена, будет равно:

- 1) 2610 кДж 2) 26100 кДж 3) 1305 кДж 4) 13050 кДж

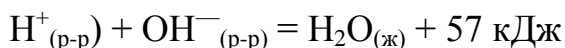
26. В результате реакции, термохимическое уравнение которой

$4\text{NH}_{3(\text{Г})} + 5\text{O}_{2(\text{Г})} = 4\text{NO}_{(\text{Г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{Г})} + 902 \text{ кДж}$, выделилось 1127,5 кДж теплоты.

Объем (н.у.) образовавшегося при этом оксида азота(II) равен:

- 1) 112 л 2) 11,2 л 3) 89,6 л 4) 896 л

27. Согласно термохимическому уравнению реакции:



При нейтрализации 4 г едкого натра соляной кислотой выделится энергия количеством:

- 1) 57 кДж 2) 570 кДж 3) 5,7 кДж 4) 0,57 кДж

28. При взаимодействии 40 л кислорода и 40 л водорода останется в избытке:

- 1) 20 л водорода 2) 10 л кислорода 3) 10 л водорода 4) 20 л кислорода

29. Теплота образования хлороводорода из простых веществ равна 92 кДж/моль. Количество теплоты, выделившееся при образовании 146 г хлороводорода, равно:

- 1) 92 кДж 2) 184 кДж 3) 18,4 кДж 4) 368 кДж

30. Максимальный объем аммиака, который теоретически может быть получен исходя из 40 л азота и 30 л водорода, при н.у. составит:

- 1) 40 л 2) 30 л 3) 70 л 4) 20 л

31. Максимальный объем аммиака, который теоретически может быть получен исходя из 30л азота и 40л водорода, при н.у. составит:

- 1) 30 л 2) 40 л 3) 70 л 4) 26,7 л

32. При полном сгорании 20л (н.у.) аммиака в избытке кислорода образуется азот объемом:

- 1) 10 л 2) 20 л 3) 30 л 4) 40л

33. Для полного взаимодействия газообразные кислород и оксид азота(II) должны быть смешаны в объемном соотношении:

- 1) 1 : 1 2) 1 : 2 3) 2 : 1 4) 1 : 4

34. При взаимодействии 40л кислорода и 40л угарного газа останется в избытке:

- 1) 20л угарного газа 2) 10 л кислорода 3) 10 л угарного газа 4) 20 л кислорода

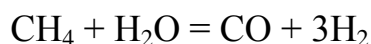
35. При взаимодействии 2,24 л хлора с 0,4 моль хлорида железа (II) с образованием хлорида железа (III) в соответствии с уравнением реакции:



Останется не прореагировавшим хлорид железа (II) количеством вещества:

- 1) 0,1 моль 2) 0,2 моль 3) 0,3 моль 4) 0,05 моль

36. С 0,3 моль метана в соответствии с уравнением реакции:



может прореагировать водяной пар объемом (при н.у.):

- 1) 2,24 л 2) 6,72 л 3) 12,3 л 4) 24,6 л

37. При взаимодействии 3,36 л (н.у.) кислорода с этанолом в соответствии с уравнением реакции: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

может образоваться оксид углерода (IV) количеством вещества:

- 1) 0,1 моль 2) 0,15 моль 3) 0,3 моль 4) 0,05 моль

38. При взаимодействии 2,24 л оксида углерода (II) с кислородом в соответствии с уравнением реакции: $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$

может образоваться углекислый газ количеством вещества:

- 1) 0,1 моль 2) 0,2 моль 3) 0,3 моль 4) 0,4 моль

39. При взаимодействии 2,24 л оксида серы (IV) с кислородом в соответствии с уравнением реакции: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$

может образоваться оксид серы (VI) количеством вещества:

- 1) 0,1 моль 2) 0,2 моль 3) 0,3 моль 4) 0,4 моль

40. При взаимодействии 1,12 л (н.у.) азота с водородом в соответствии с уравнением реакции: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$

может образоваться аммиак количеством вещества:

- 1) 0,1 моль 2) 0,2 моль 3) 0,3 моль 4) 0,4 моль

2. СТРОЕНИЕ АТОМА

2.1. Строение атома и Периодический закон

2.1.1. История представлений о строении вещества

Впервые понятие “атом” (неделимый) было введено греческим философом Демокритом в V веке до нашей эры. Он утверждал, что атомы существуют вечно; они настолько малы, что их размеры не поддаются измерению; все атомы одинаковы, но они различаются внешне (атомы воды, например, гладкие, они способны перекатываться, и поэтому жидкости свойственна текучесть; атомы железа имеют зубчики, которыми они зацепляются друг за друга, что придает железу свойства твердого тела). Представления Демокрита были умозрительными и мало полезными.

В начале XIX века английский химик и физик Д. Дальтон вновь предположил, что вещества состоят из мельчайших частиц – атомов. Он установил, что атомы одного и того же химического элемента имеют одинаковые свойства, а разным элементам соответствуют разные атомы. Введена важнейшая характеристика атома — атомная масса. Атом также считался неделимой частицей.

Однако в конце XIX и начале XX веков появились *экспериментальные доказательства сложной структуры атома*: фотоэффект (явление, когда при освещении некоторых металлов с их поверхности испускаются носители электрического заряда), катодные лучи (поток отрицательно заряженных частиц – электронов из катода в вакуумированной трубке, содержащей катод и анод), рентгеновские лучи (электромагнитное излучение, подобное видимому свету, но с гораздо более высокой частотой, испускаемое веществами при сильном воздействии на них катодных лучей), радиоактивность (явление самопроизвольного превращения одного химического элемента в другой, сопровождающееся испусканием электронов, положительно заряженных частиц, других элементарных частиц и рентгеновского излучения).

Таким образом, было установлено, что атомы состоят из отрицательно и положительно заряженных частиц, сильно взаимодействующих между собой. Возник вопрос, как же устроен атом?

2.1.2. Эволюция модели строения атома

Одна из первых моделей строения атома была предложена английским ученым Томсоном в 1903 г. Атом представлялся как «море положительного электричества» с вкрапленными в него электронами. Суммарный отрицательный заряд электронов равен суммарному положительному заряду атома.

Другой английский физик Э. Резерфорд изучал прохождение α – частиц через металлическую фольгу, за которой располагался детектор α – частиц (экран из сульфида цинка). α – Частицы являются двукратно ионизированными атомами гелия (He^{2+}). Они имеют положительный заряд $2+$ и массу, почти в 8000 раз превышающую массу электрона. При попадании α – частиц на экран на нем возникают вспышки света. Оказалось, что большинство α – частиц проходит сквозь фольгу без отклонения, небольшая часть отклоняется на небольшие углы и ничтожно малая доля их (примерно 1 из 20 000) отскакивает в обратном направлении. Таким образом, модель атома по Томсону противоречила этому эксперименту. На основании эксперимента с α – частицами Резерфорд предложил “*планетарную*” модель атома, сравнивавшую атом с солнечной системой. Согласно планетарной модели в центре атома находится очень маленькое положительно заряженное ядро, размеры которого в 100 000 раз меньше размеров самого атома. Именно при столкновении с ядрами атомов элементов α – частицы отскакивали. Это ядро заключает в себе почти всю массу атома и несет положительный заряд. Вокруг ядра движутся электроны, число которых определяется зарядом ядра. Внешняя траектория движения электронов определяет внешние размеры атома.

К моменту создания планетарной модели атома были получены *экспериментальные сведения о структуре атома*. Установлено, что прохождение немонахроматического электромагнитного излучения (например, света) через

вещество сопровождается поглощением веществом отдельных частот. Совокупность таких частот излучения называется спектром поглощения. С другой стороны, нагретые вещества испускают излучение определенных частот. Совокупность последних называется спектром испускания вещества. Было установлено, что свет, испускаемый атомами газов, имеет линейчатый спектр.

Эти и другие спектры испускания и поглощения атомов и молекул указывают на то, что энергия испускается и поглощается не непрерывно, а отдельными порциями. Это явление оказалось всеобщим и в 1900 году немецкий физик М. Планк выдвинул гипотезу о квантовании энергии в природе, которая полностью подтвердилась. Согласно Планку энергия изменяется скачкообразно - квантуется. Наименьшая порция (квант) энергии определяется *выражением Планка*:

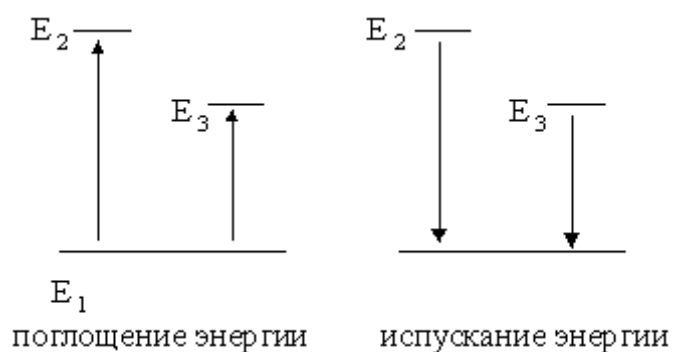
$$E = h \cdot \nu, \quad (9)$$

где h – постоянная Планка, $h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, а ν – частота.

Планетарная модель строения атома всё же не до конца могла объяснить наблюдаемые явления, а порой даже вступала в противоречие с ними. Например, притяжение между электроном и ядром в конечном итоге должно привести к «падению» электрона на ядро, а это ведет к исчезновению атома. Однако, большинство атомов существует сколь угодно долго.

Выход из создавшегося положения был предложен датским физиком Нильсом Бором в 1913 г. Свою теорию строения атома он представил в следующих постулатах:

1. В атоме, который не подвержен сильным внешним воздействиям, электрон движется, не излучая и не поглощая энергию.
2. Энергия электронов в атоме не может быть любой, она принимает строго определенные значения. Электрон при этом может находиться на строго определенных энергетических уровнях.
3. Атом излучает или поглощает энергию при переходе электрона с одного энергетического уровня на другой.



$\Delta E_1 = E_2 - E_1 = h \cdot \nu_1$; $\Delta E_2 = E_3 - E_1 = h \cdot \nu_2$; т.к. $\Delta E_1 > \Delta E_2$, то $\nu_1 > \nu_2$. Частота излучения связана с энергией, излученной во время перехода.

Теория Бора успешно объяснила появление линейчатого спектра и наличие серий в спектре испускания атомов водорода. Однако она имела и серьезные недостатки:

1. Количественные расчеты многоэлектронных атомов оказались чрезвычайно сложными и практически неосуществимыми.
2. Постулаты Бора были остроумной догадкой о строении атома водорода, но они не имели физического обоснования.
3. Теория не объясняла тонкую структуру спектров атомов, заключающуюся в том, что отдельные линии расщепляются на несколько других. Она ошибочно описывала магнитные свойства атома водорода, принципиально не могла правильно описать образование химической связи в молекулах.

Указанные трудности можно преодолеть, если подходить к описанию строения атома с позиций более широкой теории – квантовой механики, рассматривающей поведение частиц в микромире.

Законы, которые описывают явления, происходящие в микромире, существенно отличаются от законов, описывающих поведение макротел. В теорию Бора принцип квантования был введен произвольно. Квантовое число n , которое было искусственно введено в теории Бора и обозначало энергию электронного уровня, оказывается с точки зрения квантовой теории неизбежным следствием более общих законов.

Двойственная природа микромира была впервые установлена для света. С одной стороны, для света характерны такие явления как интерференция и ди-

фракция, которые могут быть объяснены только с позиций его волновой природы. С другой стороны, явление фотоэффекта с позиций этой теории описать невозможно. Это можно сделать, предположив для света корпускулярную (от лат. *corpusculum* – частица) природу. В 1905 г. Эйнштейн высказал мысль, согласно которой свет испускается в виде частиц, названных фотонами или квантами.

Из корпускулярной природы света следовало, что фотоны должны обладать определенной массой. Масса покоя фотона равна нулю, а при движении фотон приобретает динамическую массу. Для вычисления этой массы Эйнштейн предложил уравнение эквивалентности массы (m) и энергии (E):

$$E = mc^2 \quad (10),$$

где c – скорость распространения света.

В 1924 г. французский физик де Бройль исходя из представления о двойственной природе микромира, предположил, что электрон имеет определенную длину волны, которая укладывается на орбите целое число раз. Это означает, что

$$2\pi r_n = n\lambda_n \quad (11),$$

где n – главное квантовое число боровской орбиты; π – постоянная Планка (3,14); r_n – радиус орбиты с главным квантовым числом n ; λ_n – длина волны электрона.

Предположение де Бройля в 1927 году получило экспериментальное подтверждение. Американские физики Девисон и Джермер наблюдали дифракцию электронов на кристаллах хлорида натрия.

Большую роль в создании и развитии принципов квантовой механики сыграли работы Э. Шредингера и В. Гейзенберга. Квантовомеханическая модель атома не такая наглядная, как модель, предложенная Бором, а математический аппарат квантовой механики несравненно сложнее. Поэтому основные положения квантовомеханической модели строения атома будут рассмотрены чисто качественно, без использования математического аппарата.

Гейзенберг указал на принципиальные различия в наблюдении за микро- и макрообъектами. Наблюдение за любым объектом, в принципе, сводится к двум случаям:

- 1) Объект сам подает какие-либо сигналы. Например, шум от работающего двигателя, тепловое излучение и т. п.
- 2) На наблюдаемый объект оказывается какое-то воздействие, например, облучение светом, радиоволнами и т. п., и регистрируется отраженный сигнал (как это широко используется в радиолокации, в эхолокации).

Причем, чем сильнее воздействие на наблюдаемый объект, тем сильнее (при прочих равных условиях) отраженный сигнал и надежнее регистрация объекта.

Если ведется наблюдение за привычными для нас макрообъектами, то действие на них электромагнитного излучения (свет, радиоволны и т. д.) не изменяют ни их положения, ни их скорости. Совершенно иначе обстоит дело при наблюдении объектов микромира, например, электронов. При действии кванта света на электрон скорость последнего не остается без изменения. Поэтому, определив при действии фотона положение электрона в какой-то момент времени, мы не в состоянии в это же мгновение определить его скорость – она уже изменилась.

Из этого соотношения следует, что чем точнее определены координаты электрона, тем с меньшей точностью будет определена его скорость и наоборот. Иными словами, говорить о траектории электрона не имеет смысла, так как для описания последней необходимо точно знать и координаты электрона, и его скорость в каждый момент времени (что было заложено в модель атома Бора). Соотношение неопределенностей показывает, что столь точное описание движения такой маленькой частицы, как электрон, невозможно, т. е. само понятие орбита (траектория) электрона оказывается несостоятельным. Необходим совершенно иной метод описания поведения электрона в атоме, который дает квантовая механика. В квантовой механике для описания поведения электрона исходными являются два положения:

- 1) движение электрона носит волновой характер;

2) наши знания о поведении электрона имеют вероятностный (или статистический) характер.

2.1.3. Квантово-механическая модель строения атома

В соответствии с принципом неопределенности Гейзенберга:

$$\Delta x \cdot m \cdot \Delta v > \hbar/2 \quad (12),$$

где Δx – неопределённость координаты; m – масса частицы; Δv – погрешность измерения скорости частицы; $\hbar = h/2\pi = 1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж•с;

никогда нельзя одновременно точно установить место нахождения частицы и её скорость.

Уравнение Шредингера отражает волновой характер движения электрона в пространстве с координатами (x, y, z) :

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} (E-U)\Psi=0 \quad (13),$$

где Ψ – волновая функция распределения вероятности, x — расстояние, h — постоянная Планка, а m , E и U — соответственно масса, полная энергия и потенциальная энергия частицы; точно решается для водорода и водородоподобных атомов (т. е. для систем, состоящих из ядра и одного электрона). Из решения этого уравнения для атома водорода вытекало, что поведение электрона в атоме описывается четырьмя квантовыми числами.

Главное квантовое число n может принимать значения от 1 до бесконечности, которые определяют:



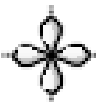
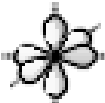
- а) номер энергетического уровня (в теории Бора – номер орбиты);
- б) интервал энергий электронов, находящихся на этом уровне;
- в) размеры орбиталей (в теории Бора – радиусы орбит);
- г) число подуровней данного энергетического уровня (первый уровень состоит из одного подуровня, второй – из двух, третий – из трех и т. д.).
- д) в Периодической системе Д. И. Менделеева значению главного квантового числа соответствует номер периода.

Иногда пользуются буквенными обозначениями главного квантового числа, т. е. каждому численному значению n соответствует определенное буквенное обозначение: $K=1$, $L=2$, $M=3$, $N=4$, $O=5$ и т.д.

Главное квантовое число также характеризует радиальную зависимость волновой функции. Чем больше n , тем дальше от ядра атома располагается область наиболее вероятного нахождения электрона. Другими словами, n определяет средний радиус нахождения электрона в атоме.

Орбитальное (азимутальное) квантовое число (l). Новое понятие «орбиталь» по звучанию напоминает слово «орбита», но имеет совершенно иной смысл. Орбиталь – это область пространства, в которой вероятность нахождения электрона имеет определенное значение (90 – 95 %). Иногда орбиталью называют граничную поверхность этой области, а на рисунках, как правило, изображают сечение этой области плоскостью, проходящей через начало координат и лежащей в плоскости рисунка. В начало координат помещают центр ядра атома. Понятие орбиталь, в отличие от орбиты, не подразумевает знания точных координат электрона. Орбитальное квантовое число зависит от главного квантового числа, но в отличие от главного, определяет не радиальную, а угловую зависимость волновой функции, т.е. форму электронного облака и принимает следующие значения: $l = 0, 1, 2 (n - 1)$.

Для удобства использования численные значения l заменяются на буквенные, причем каждому значению главного квантового числа n соответствует n значений орбитального квантового числа l от 0 до $(n - 1)$.

Численные значения l	0	1	2	3
Буквенные значения l	s	p	d	f
Форма электронного облака				

Например, если $n = 1$, то l принимает только одно значение ($l = 0$) при $n = 2$ величина l принимает два значения: 0 и 1, если 2 то 0, 1 и 2 и т. д. Каждому численному значению l соответствует определенная геометрическая форма орбиталей и приписывается буквенное обозначение. Первые четыре буквенных обозначения имеют историческое происхождение и связаны с характером спектральных линий, соответствующих электронным переходам между этими подуровнями: s, p, d, f – первые буквы английских слов, использованных для названия спектральных линий *sharp* (резкий), *principal* (главный), *diffuse* (диффузный), *fundamental* (основной). Обозначения других подуровней идут в алфавитном порядке: g, h, \dots

Каждой комбинации главного и орбитального квантовых чисел отвечает некоторая *электронная подоболочка* или *энергетический подуровень*.

$$nl = \text{const} \begin{cases} \text{электронная подоболочка,} \\ \text{энергетический подуровень,} \\ \text{квантовый подслой} \end{cases}$$

Исходя из значений n и l , возможны следующие типы электронных подоболочек: $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f, 5s, 5p, 5d, 5f, 5g, 6s, 6p, 6d, \dots$

Орбитальное квантовое число влияет и на энергию электронных подоболочек в многоэлектронных атомах. При этом электрон обладает наименьшей энергией на той электронной подоболочке, где сумма квантовых чисел ($n + l$) минимальна, т.е. $E = \min$ при $(n + l) = \min$, (правило Клечковского).

В соответствии с данным правилом энергетические подуровни в многоэлектронном атоме можно расположить в следующем порядке повышения энергии (уменьшения связанности электрона с ядром в атоме):

	$1s<$	$2s<$	$2p<$	$3s<$	$3p<$	$4s<$	$3d<$	$4p<$	$5s<$	$4d<$	$5p<$	$6s<$	$4f<$	$5d<$	$6p<$	$7s<$	$5f<$	$6d<$	$7p$
$n + l$	1	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6	6	7	7	7	7	8	8	8

В тех случаях, когда сумма $n + l$ принимает одинаковые значения, меньшей энергией обладает подуровень с наименьшим значением главного квантового числа.

Магнитное квантовое число m_l . Вращение электрона вокруг ядра можно сравнить с движением тока по замкнутому контуру. При этом возникает магнитное поле, напряженность которого направлена перпендикулярно плоскости вращения электрона. Если атом находится во внешнем магнитном поле, то, согласно квантовомеханическим представлениям, его электроны должны расположиться так, чтобы проекции их магнитных моментов на направление этого поля были целочисленными (рис. 5). При этом они могут принимать как отрицательные, так и положительные значения, включая нулевое. Численное значение проекции магнитного момента и является магнитным квантовым числом m_l . Если значение орбитального квантового числа равно 1, то магнитное квантовое число будет принимать значения от -1 до $+1$, включая ноль.

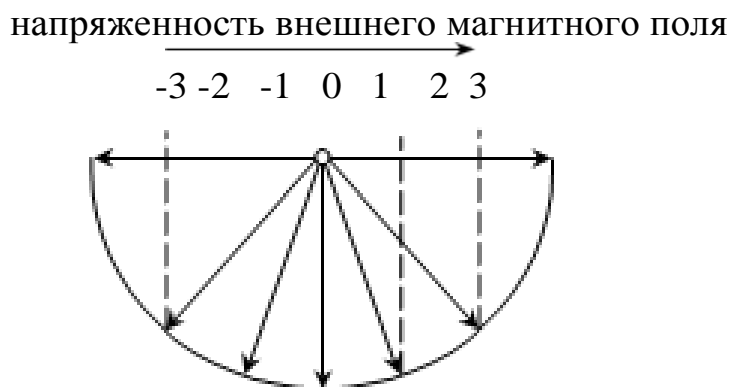


Рис. 5. Физический смысл магнитного квантового числа

Общее количество значений будет равно $2l + 1$. Таким образом, магнитное квантовое число определяет расположение орбиталей в пространстве относительно выбранной системы координат.

Общее число возможных значений m_l показывает, сколькими способами можно расположить орбитали данного подуровня в пространстве, т. е. общее число орбиталей на подуровне:

n	1	2		3		
l	0	0	1	0	1	2
m_l	0	0	-1, 0, +1	0	-1, 0, +1	-2, -1, 0, +1, +2
Число орбиталей на подуровне	1	1	3	1	3	5

Орбитальному квантовому числу $l = 0$ соответствует единственное значение магнитного квантового числа $m_l = 0$. Эти значения характеризуют все s -орбитали, которые имеют форму сферы. Т. к. в этом случае магнитное квантовое число принимает только одно значение, каждый s -подуровень состоит только из одной орбитали.

Рассмотрим любой p -подуровень: при $l = 1$ орбитали имеют форму гантелей (объемные «восьмерки»), магнитное квантовое число принимает следующие значения $m_l = -1, 0, +1$ (три значения), следовательно, p -подуровень состоит из трех орбиталей, и эти орбитали располагаются вдоль трех осей координат и, соответственно, обозначаются p_x, p_y, p_z .

Для d -подуровня $l = 2$, $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$ (5 значений), и любой d -подуровень состоит из пяти орбиталей, которые определенным образом расположены в пространстве (см. рис. 6) и соответственно обозначаются $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{zz}$ и $d_{x^2-y^2}$. Четыре из пяти d -орбиталей имеют форму четырехлепестковых розеток, каждая из которых образована двумя гантелями, пятая орбиталь представляет собой гантель с тором в экваториальной плоскости (d_{zz} -орбиталь) и расположена вдоль z . «Лепестки» орбитали $d_{x^2-y^2}$ расположены вдоль осей x и y . Орбитали d_{xy}, d_{xz} и d_{yz} расположены между соответствующими осями. Четвертый энергетический уровень состоит из четырех подуровней – s, p, d и f . Первые три из них аналогичны рассмотренным выше, а четвертый – f -подуровень состоит уже из семи орбиталей, пространственные конфигурации которых достаточно сложны, и рассматривать их мы не будем.

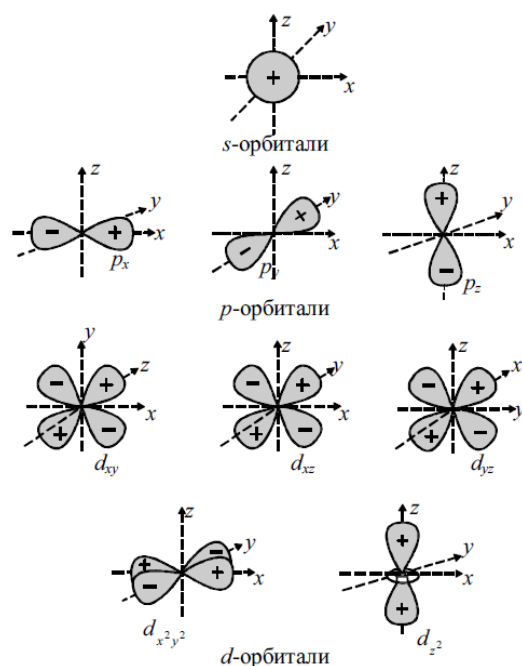
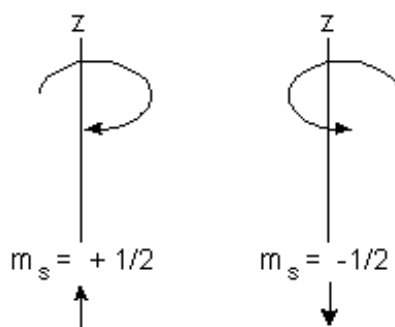


Рис. 6. Пространственные конфигурации s-, p- и d-орбиталей

Магнитное квантовое число *определяет возможные ориентации электронного облака в пространстве.*

$$nlm = \text{const} \begin{cases} \text{атомная орбиталь,} \\ \text{квантовая ячейка} \end{cases}$$

Спиновое квантовое число m_s . В 1926 г. Уленбек и Голдсмит показали, что помимо поступательного орбитального движения электрон должен участвовать во вращении вокруг собственной оси, проходящей через центр. Поэтому электрон должен иметь собственный момент импульса, а так как он является заряженной частицей, то и магнитный момент. Это представление довольно примитивно, но используется для наглядности, поэтому мы будем им пользоваться. Возможны только два направления вращения электрона вокруг своей оси: по и против часовой стрелки. Следовательно, спиновое квантовое число принимает лишь два значения: $+1/2$ и $-1/2$, условно отражаемые в записях электронных конфигураций стрелками (\uparrow и \downarrow):



Таким образом, определим четче некоторые термины, которые использовались при разъяснении физического смысла квантовых чисел и будут использоваться в дальнейшем.

Группа орбиталей, имеющих одинаковое значение орбитального квантового числа, образует *энергетический подуровень*.

Совокупность всех орбиталей с одинаковым значением главного квантового числа, т. е. орбиталей с близкими значениями энергий, образует *энергетический уровень*.

Если при описании строения атома водорода не возникает особых проблем – всего один электрон, который в основном состоянии должен занимать орбиталь с минимальной энергией, то при описании строения многоэлектронных атомов необходимо учитывать взаимодействие электрона не только с ядром, но и с другими электронами. Отсюда возникает проблема последовательности заполнения электронами различных подуровней в атоме.

2.1.4. Распределение электронов в многоэлектронных атомах

Распределение электронов в многоэлектронных атомах основано на трех положениях: принципе минимальной энергии, принципе Паули и правиле Хунда.

Принцип минимальной энергии заключается в том, что электрон в первую очередь распределяется в пределах электронной подоболочки с минимальной (энергия отрицательна) энергией. Тип электронной подоболочки определяется по *правилу Клечковского*.

Принцип Паули состоит в том, что в атоме не может быть двух электронов, имеющих одинаковый набор всех четырех квантовых чисел. Из утвержде-

ния, что каждый электрон может характеризоваться только одним набором квантовых чисел n, l, m и m_s , следует, что в одной АО (квантовой ячейке), которая задана тремя квантовыми числами n, l и m , может разместиться только два электрона - по числу возможных значений $m_s = \pm 1/2$. «Ёмкость» энергетического уровня, т. е. максимальное число электронов, которые могут находиться на уровне с главным квантовым числом n , представлены в таблице 5:

Таблица 5

Максимальная электронная емкость энергетических уровней с $n=1, 2$ и 3

n	l	m	m_s	число электронов на подуровне	
1	0(s)	0	$\pm 1/2$	2	2
2	0(s)	0	$\pm 1/2$	2	8
	1(p)	-1, 0, +1	$\pm 1/2$	6	
3	0(s)	0	$\pm 1/2$	2	16
	1(p)	-1, 0, +1	$\pm 1/2$	6	
	2(d)	-2, -1, 0, +1, +2	$\pm 1/2$	10	

Из таблицы 5 видно, что число орбиталей на данном энергетическом уровне в зависимости от значения n образует арифметическую прогрессию, где первый член $a_1 = 1$, а последний – $a_n = 2l+1$. Разность прогрессии равна 2, а число членов – n . Сумма S_n прогрессии в этом случае будет равна:

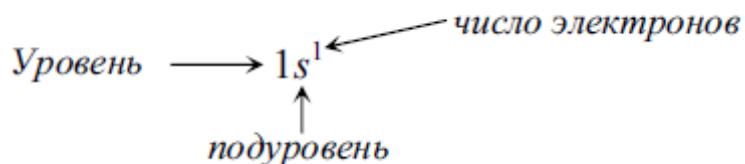
$$S_n = \frac{a_1 + a_l \cdot n}{2} = \frac{(1 + 2l + 1)n}{2} = (l + 1)n$$

а с учетом $l = n - 1$

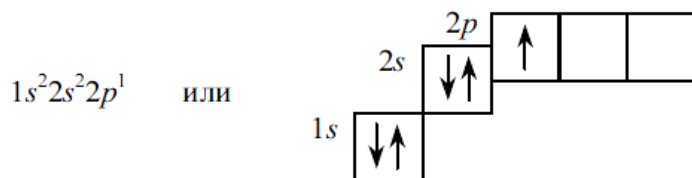
$$S_n = (n - l + 1)n = n^2$$

Таким образом, общее число орбиталей на энергетическом уровне со значением главного квантового числа n равно n^2 . А так как на одной орбитали может находиться лишь два электрона, получаем, что максимальная электронная емкость энергетического уровня составляет $2n^2$. Существует определенная форма записи состояния электрона в атоме.

Например, для основного состояния атома водорода она выглядит так:



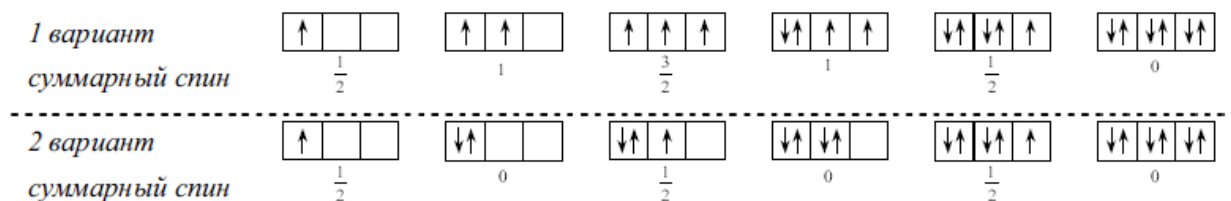
Это означает, что на первом энергетическом уровне на *s*-подуровне находится один электрон. Существует и другая форма записи распределения электронов по подуровням – с помощью квантовых ячеек. Орбиталь в этом случае принято условно обозначать квадратами, а электроны – стрелками ↓ или ↑, в зависимости от знака спина. Тогда электронное строение атома водорода можно изобразить так: $1s \uparrow$. Электронное строение атома с большим числом электронов, например атома бора, можно записать следующими способами:



полная электронная формула электронно ячеечная формула

краткая электронная формула: $2s^2 2p^1$ описывает конфигурацию валентного уровня.

Правило Хунда. Это правило определяет последовательность заполнения орбиталей электронами в пределах одного подуровня. Правило Хунда формулируется так: «в пределах одного подуровня электроны располагаются по орбиталям таким образом, чтобы их суммарный спин был максимальным. Т. е. на подуровне должно быть максимальное число неспаренных электронов». Рассмотрим выполнение этого правила на примере заполнения *p*-подуровня.



В соответствии с правилом Хунда заполнение орбиталей происходит по первому варианту, т. е. сначала электроны занимают все свободные орбитали и только потом происходит их спаривание.

Правила Клечковского. Заполнение энергетических уровней в водородоподобных атомах (микросистема, состоящая из ядра и одного электрона) происходит в соответствии с монотонным ростом главного квантового числа n ($n = 1, 2, 3$, и т. д.). При каждом значении n заполнение подуровней должно осуществляться в порядке возрастания орбитального квантового числа l , которое принимает значения от 0 до $(n - 1)$. И заполнение следующего энергетического уровня начинается только в том случае, когда предыдущий уровень заполнен полностью. Максимальное число электронов на энергетическом уровне определяется формулой $2n^2$ и, следовательно, максимальные числа электронов в периодах должны быть следующими:

№ периода (n)	1	2	3	4	5
Максимальное число электронов	2	8	18	32	50

Реально же в Периодической системе наблюдается другая картина:

№ периода (n)	1	2	3	4	5	6	7
Максимальное число электронов	2	8	8	18	18	32	32

Как видно из этой таблицы, периоды располагаются парами, исключение составляет только первый период, содержащий всего два элемента, у которых заполняется первый энергетический уровень, состоящий из одного подуровня, и нет внутренних электронов, которые могли бы повлиять на строение внешнего уровня. В остальных же случаях наблюдается следующая картина: строение третьего периода подобно строению второго (и оба содержат по 8 элементов), строение пятого периода подобно строению четвертого (и в обоих по 18 элементов), – седьмого подобно строению шестого (по 32 элемента).

Значительно лучшее совпадение с действительностью дает распределение электронов по $(n + l)$ группам, предложенное В. М. Клечковским: в атоме каж-

дый электрон занимает тот подуровень, на котором его энергия будет минимальной.

Выше указывалось, что энергия электрона определяется не только значением главного квантового числа, но и значением орбитального, поэтому для того, чтобы определить, какой подуровень будет заполняться электронами в первую очередь, необходимо учитывать значения обоих квантовых чисел. Для практического применения правило Клечковского можно сформулировать так:

1) Заполнение подуровней электронами происходит в последовательности увеличения суммы соответствующих им значений главного и орбитального квантовых чисел.

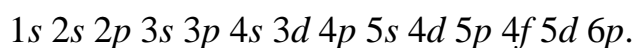
2) В случае одинаковых значений этой суммы для нескольких подуровней, заполняется сначала тот подуровень, для которого главное квантовое число имеет наименьшее значение.

Рассмотрим конкретное применение этого правила:

n	1		2			3			4				5					6					
l	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4	5		
$n + l$	1	2	3	3	4	5	4	5	6	7	5	6	7	8	9	6	7	8	9	10	11		

Для первых двух значений сумм ($n + l$), равных соответственно 1 и 2, нет альтернативных вариантов, и заполнение подуровней происходит в следующей последовательности: $1s$ и затем $2s$. Начиная со значения суммы, равной 3, возникают два варианта: заполнять $2p$ -подуровень или $3s$ - подуровень. В соответствии с правилом Клечковского, выбираем тот подуровень, для которого n имеет меньшее значение, т. е. $2p$ -подуровень. Затем заполняется $3s$ -подуровень. Далее значение $n + l = 4$. Таких значений опять два: для $3p$ -подуровня и для $4s$ -подуровня (случай, аналогичный предыдущему). Сначала будет заполняться $3p$, а затем $4s$ -подуровень. $3d$ - подуровень остается свободным, так как сумма $n + l$ для него больше, чем для $4s$.

Применяя правило Клечковского, получим следующую последовательность заполнения энергетических подуровней:



Но такое заполнение происходит до определенного момента. По мере заполнения электронами энергия всех подуровней снижается. Но скорость понижения энергии у разных подуровней не одинакова. Поэтому, если до кальция $3d$ -подуровень был по энергии выше $4s$, то начиная со скандия и последующих элементов, его энергия резко снижается, о чем говорит, например, электронное строение иона Fe^{2+} ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$). Из приведенного электронного строения иона видно, что два валентных электрона железа ушли с менее энергетически выгодного $4s$ -подуровня. Аналогичная инверсия энергий наблюдается у $5s$ - и $4f$ -, а также у $6s$ - и $5f$ -подуровней.

В дальнейшем было установлено, что полностью и наполовину заполненные подуровни обладают повышенной устойчивостью. Так, для d - подуровня устойчивыми электронными конфигурациями являются d^{10} и d^5 , а для f -подуровня – соответственно f^{14} и f^7 . Этим объясняются аномалии в строении внешних энергетических уровней некоторых элементов, например, у хрома валентные электроны должны были располагаться $3d^4 4s^2$, а реально – $3d^5 4s^1$, у меди должно быть $3d^9 4s^2$, а на самом деле $3d^{10} 4s^1$.

Таблица 6

Краткие электронные формулы некоторых d и f элементов

конфигурация d -элемента			конфигурация f -элемента		
элемент	реальная	ожидаемая	элемент	реальная	ожидаемая
Cr	$3d^5 4s^1$	$3d^4 4s^2$	La	$5d^1 6s^2$	$4f^1 5d^0 6s^2$
Cu	$3d^{10} 4s^1$	$3d^9 4s^2$	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^8 5d^0 6s^2$
Nb	$4d^4 5s^1$	$4d^3 5s^2$	Ac	$6d^1 7s^2$	$5f^1 6d^0 7s^2$
Mo	$4d^5 5s^1$	$4d^4 4s^2$	Cm	$5f^7 6d^1 7s^2$	$5f^8 6d^0 7s^2$
Ru	$4d^7 5s^1$	$4d^6 4s^2$			
Rh	$4d^8 5s^1$	$4d^7 4s^2$			
Pd	$3d^{10} 4s^0$	$3d^8 4s^2$			
Pt	$5d^9 6s^1$	$5d^8 6s^2$			
Au	$5d^{10} 6s^1$	$5d^9 6s^2$			

Аналогичные переходы электронов с s -подуровня на d -подуровень наблюдаются у молибдена, серебра, золота, а также и у f -элементов. в таблице 6 представлены электронные конфигурации элементов, для которых наблюдаются нарушения правил Клечковского.

2.1.5. Электронные конфигурации атомов и ионов элементов Периодической системы (ПС)

Первоначально в периодической таблице Д.И. Менделеева (1869 г.) элементы были расположены на основании их атомных масс и химических свойств. В действительности оказалось, что решающий фактор при этом - не атомная масса, а заряд ядра и, соответственно, число электронов в нейтральном атоме. Применение четырёх положений, определяющих распределение электронов в многоэлектронных атомах, позволяет объяснить оболочечную структуру атомов и Периодическую систему элементов (ПС).

Последовательное заполнение электронами электронных подоболочек показывает, что элементы одних и тех же подгрупп ПС имеют близкие электронные конфигурации внешних электронных подоболочек. Эти конфигурации отличаются, в основном, значением главного квантового числа (номером электронной оболочки).

Обобщённая электронная конфигурация в порядке заполнения электронных подоболочек атомов электронами запишется так:

	$1s^2$																			
		$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	$4s^2$	$3d^{10}$	$4p^6$	$5s^2$	$4d^{10}$	$5p^6$	$6s^2$	$5d^1$	$4f^{14}$	$5d^{10}$	$6p^6$	$7s^2$	$6d^1$	$5f^{14}$	$6d^3$
He	Be		Ne		Ar		Zn		Sr		Xe		La			Rn		Ra		
															Hg					
														Lu				Ac		
																			Lr	
																				Ns

Отсюда, например, видно, что элементы Be, Mg, Ca, Sr, Ba и Ra располагаются в одной подгруппе потому, что имеют одинаковую электронную конфигурацию ns для внешних электронных оболочек. Рассмотрение электронных конфигураций атомов и их положения в ПС позволяет сделать ряд выводов, существенно облегчающих запись электронных конфигураций атомов и придающих физический смысл номеру периода, группы и типу подгруппы, в которых находится тот или иной элемент. Среди данных **выводов**:

1. Номер периода совпадает с:

- количеством заполняющихся электронных оболочек атома;
- главным квантовым числом внешней (заполняющейся электронами) оболочки;
 - главным квантовым числом заполняющейся s- подоболочки;
 - главным квантовым числом заполняющейся p- подоболочки;
 - главным квантовым числом заполняющейся d- подоболочки + 1;
 - главным квантовым числом заполняющейся f- подоболочки + 2.

2. Каждый период начинается двумя s- элементами.

3. Каждый период, кроме 1-го, заканчивается шестью p- элементами. В 7 периоде p-элементов нет, т.к. период недостроенный.

4. В больших периодах между s- и p- элементами размещаются десять d- элементов.

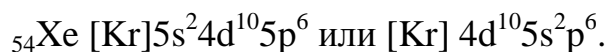
5. В 6 и 7 периодах за первыми d- элементами (La и Ac) находятся 14 f- элементов.

6. У атомов элементов главных подгрупп на внешней электронной оболочке находится число электронов, численно совпадающее с номером группы.

7. У большинства атомов элементов побочных подгрупп на внешней оболочке находится 2 электрона, 1 электрон — Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Ag, Pt, Au, или даже 0 электронов у атома Pd.

Основываясь на данных выводах, можно составить электронную конфигурацию любого элемента ПС, например, атома гафния: ${}_{72}\text{Hf}$. Элемент Hf располагается в 6 периоде, поэтому его полная электронная конфигурация включает

таковую предшествующего благородного элемента (${}_{54}\text{Xe}$) и плюс электронную конфигурацию из оставшихся $72 - 54 = 18$ электронов, достраивающих электронные оболочки на протяжении 6 периода от ${}_{55}\text{Cs}$ до ${}_{72}\text{Hf}$. Поскольку 6 период, как и каждый период (см. вывод 2, стр.55), начинается двумя s- элементами и при этом номер периода численно совпадает с главным квантовым числом заполняющейся s- подоболочки, запишем $[\text{Xe}]6s^2$. Данная электронная конфигурация совпадает с электронной конфигурацией бария. Следующий элемент: La - является d- элементом (см. вывод 4, стр. 55), поэтому его конфигурация $[\text{Xe}]6s^25d^1$ (см. также вывод 1, стр. 55 для d- подоболочки). Затем идет заполнение 4f- электронной подоболочки (см. выводы 5 и 1, стр. 55) $[\text{Xe}]6s^25d^14f^{14}$ и, наконец, вновь заполняется 5d- подоболочка (выводы 4 и 1, стр. 55): $[\text{Xe}]6s^25d^24f^{14}$. В конечном итоге электронная конфигурация ${}_{72}\text{Hf}$ имеет вид $[\text{Xe}]4f^{14}5d^26s^2$. Аналогичным образом можно написать электронную конфигурацию Xe, находящегося в конце 5 периода:



В целом структура ПС и типичные электронные конфигурации атомов соотносятся так, как показано на рис.7.

	1	2	3	4	5	6	7	8		
I	H							He		
II	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne		
III	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
IV	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
		Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
V	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
		Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
VI	Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
		Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
VII	Fr	Ra	Ac(La)	Rf	Db	Sg	Eh	Hn	Mt	

D-элементы

Рис. 7. Соответствие расположения элементов ПС типичным электронным конфигурациям атомов элементов.

Она полностью отвечает вышеприведенным выводам. Однако, реальные электронные конфигурации атомов иногда отличаются от типичных за счет так называемого “проскока” электронов, имеющего место для 10 d- элементов (см. вывод 7), таблица 6. Для лантанидов и актининов, которые относятся к 3-й побочной подгруппе, несовпадение типичных и реальных электронных конфигураций встречается гораздо чаще рис.8.

Третья группа периодической системы														
VI	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
VII	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Электронные конфигурации														
Типичные:	$(n-2)f^1$	$\dots f^2$	$\dots f^3$	$\dots f^4$	$\dots f^5$	$\dots f^6$	$\dots f^7$	$\dots f^8$	$\dots f^9$	$\dots f^{10}$	$\dots f^{11}$	$\dots f^{12}$	$\dots f^{13}$	$\dots f^{14}$
Реальные:	$4f^2$	$4f^3$	$4f^4$	$4f^5$	$4f^6$	$4f^7$	$4f^7$	$4f^9$	$4f^{10}$	$4f^{11}$	$4f^{12}$	$4f^{13}$	$4f^{14}$	$4f^{14} 5d^{0-1}$
Лантаноиды														
Реальные:	$5f^0$	$5f^2$	$5f^3$	$5f^4$	$5f^6$	$5f^7$	$5f^7$	$5f^8$	$5f^{10}$	$5f^{11}$	$5f^{12}$	$5f^{13}$	$5f^{14}$	$5f^{14} 6d^{0-1}$
Актиноиды														

Рис 8. Типичные и реальные электронные конфигурации лантаноидов и актиноидов.

Из изложенного выше следует, что в ряду атомов с последовательно возрастающим количеством электронов (зарядом ядра) периодически повторяются структуры с подобными конфигурациями электронных оболочек. Это свойство имеет большие физические и химические следствия: периодический характер изменения электронных структур в ряду атомов объясняет периодическое изменение свойств атомов, которые сильно зависят от электронных конфигураций. Таким образом, Периодический закон, состоит в том, что *строение и свойства атомов элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов и связаны с периодически повторяющимися однотипными электронными конфигурациями атомов элементов.*

2.2. Строение атома и свойства элементов

2.2.1. Периодический характер изменения свойств элементов

Итак, сходство физико-химических и химических свойств атомов обусловлено сходством их электронных конфигураций, причем, в первую очередь, важно сходство в распределении электронов по внешним АО.

Среди важнейших периодических свойств атома выделим следующие:

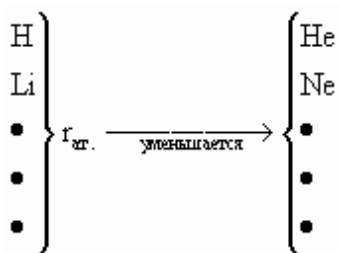
- k – количество электронов на внешней электронной оболочке;

- $E_{и}$ – энергия ионизации, определяется количеством энергии, необходимой для отрыва электрона от атома;
- $E_{е}$ – сродство к электрону, определяется количеством энергии, выделяющейся при присоединении дополнительного электрона к атому;
- В.А. – восстановительная активность, определяется способностью атома отдавать электрон другому атому. Если $E_{и} \uparrow$, то В.А. \downarrow и наоборот;
- О.А. – окислительная активность, определяется способностью атома присоединять электрон от другого атома. Если $E_{е} \uparrow$, то О.А. \uparrow , и наоборот;
- С.О. – степень окисления, определяется условным зарядом, который возник бы на атоме, если все его связи в соединении считать ионными;
- χ – электроотрицательность, определяется способностью атома оттягивать к себе поделенную электронную пару.

Последние два свойства, строго говоря, являются молекулярными, а не атомными свойствами.

2.2.2. Атомные и ионные радиусы

От размеров радиусов атомов и ионов зависят многие физические и химические свойства элементов. По периоду атомный радиус, в общем, уменьшается:

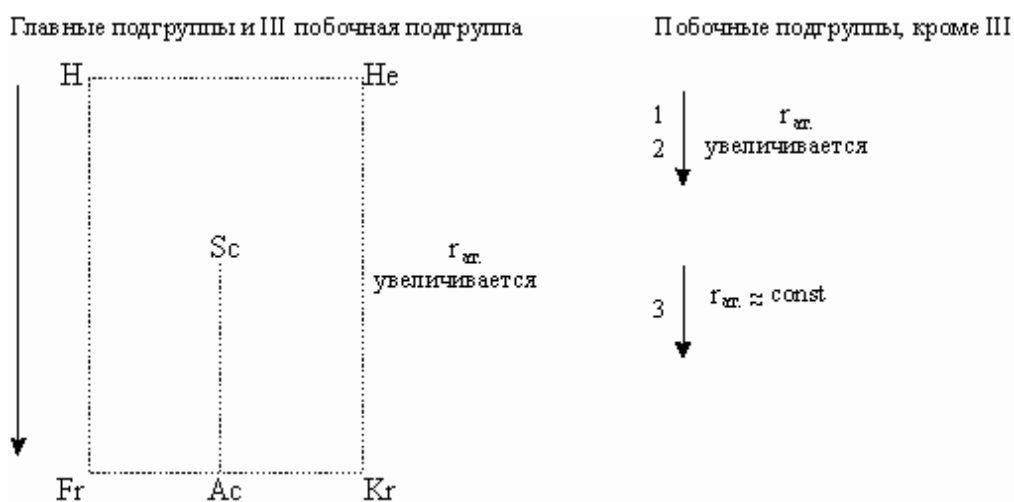


Это связано с тем, что постепенно прибавляющиеся электроны описываются орбиталями с почти равными характеристиками (главное квантовое число электронов внешней оболочки n – постоянно). Поэтому увеличивающийся по периоду заряд ядра притягивает электроны с большей силой, что и уменьшает радиус. Уменьшение радиуса проявляется сильнее всего тогда, когда на валентную оболочку добавляется второй s - электрон (и, конечно, увеличивается заряд ядра на единицу).

Меньше снижается радиус от прибавления p -, d -, f - электронов. Для d - и f -элементов радиусы уменьшаются незначительно, так как происходит заполнение глубинных подоболочек. Такое закономерное, хотя и малое уменьшение радиусов в ряду лантанидов получило название *лантанидного сжатия*. Лантанидное сжатие имеет важные последствия для свойств атомов, стоящих за лантанидами. Радиусы атомов, стоящих за лантанидами, меньше, чем величины, ожидаемые в «отсутствии» лантанидов. В связи с тем, что лантаниды находятся в 3-й побочной подгруппе ПС, изменение радиусов атомов элементов данной подгруппы отличается от такового для атомов элементов всех остальных побочных подгрупп ПС.

В главных и III побочной подгруппах сверху вниз растет число электронных оболочек, увеличивается главное квантовое число внешней электронной оболочки, поэтому радиус увеличивается.

В остальных побочных подгруппах кроме III, третьи сверху элементы стоят за лантанидами. Для упомянутых элементов увеличение их радиуса за счет роста главного квантового числа внешней электронной оболочки почти компенсируется уменьшением радиуса из-за лантанидного сжатия, поэтому сначала (при переходе от 1-го ко 2-му элементу) радиус увеличивается, а затем (при переходе от 2-го к 3-му) остается почти постоянным. Сказанное удобно изобразить следующей схемой:



При сравнении радиусов ионов и атомов одного и того же элемента следует учитывать то, что в анионе имеется избыток электронов, а в катионе – их недостаток по сравнению с атомом. Поэтому: $r_{\text{аниона}} > r_{\text{ат.}} > r_{\text{катиона}}$.

2.2.3. Окислительно-восстановительные свойства

Способность атомов элементов окисляться или восстанавливаться (т.е. быть восстановителем и окислителем, соответственно) зависит от их способности «отдавать» или «присоединять» электроны. Количественной мерой способности атома отдавать электрон (восстановительной активности) является энергия ионизации. Чем больше энергия ионизации ($E_{\text{и}}$), тем меньше восстановительная активность (В.А.).

По периоду слева направо \rightarrow :

$r_{\text{ат.}}$ – уменьшается,	$E_{\text{и}}$ – увеличивается,
$Z_{\text{я}}$ – увеличивается,	В.А. – уменьшается.
n – постоянно,	О.А. – возрастает

По главным подгруппам и III побочной подгруппе сверху вниз \downarrow :

\downarrow $r_{\text{ат.}}$ – увеличивается,
 $Z_{\text{я}}$ – увеличивается, но n – тоже увеличивается, поэтому
 $E_{\text{и}}$ – уменьшается, и $E_{\text{е}}$ – уменьшается, поэтому
В.А. – увеличивается, а О.А. убывает.

В побочных подгруппах, кроме III:

1	\downarrow	$r_{\text{ат.}}$ – увеличивается, $Z_{\text{я}}$ – увеличивается, но n – тоже увеличивается, поэтому $E_{\text{и}}$ – чаще всего несколько уменьшается, В.А. – увеличивается.
2	\downarrow	
3	\downarrow	$r_{\text{ат.}} \approx \text{const.}$, поэтому $E_{\text{и}}$ в большинстве случаев увеличивается, В.А. – уменьшается.

В соответствии со сказанным, самыми сильными восстановителями являются элементы, находящиеся в начале периода и в конце главной подгруппы (элементы цезий: ${}_{55}\text{Cs}$, франций: ${}_{82}\text{Fr}$). Количественной мерой способности ато-

ма присоединять электрон (окислительной активности) является сродство к электрону. Чем больше сродство к электрону (E), тем больше окислительная активность элемента (О.А.).

Атомы элементов побочных подгрупп характеризуются малыми значениями E_e и поэтому, как правило, их О.А. не обсуждают.

2.3. Атомное ядро. Радиоактивность. Ядерные реакции

Запись каждого элемента ${}^A_Z\text{Э}$ (например, для хлора ${}^{35}_{17}\text{Cl}$, железа ${}^{56}_{26}\text{Fe}$) характеризуется не только указанием его символа, но и характеристик ядра его атома: $A = N + Z$ – массового числа и Z – заряда ядра. Ядро каждого атома или иона состоит из N нейтронов и Z протонов, которые условно обозначаются как n и p^+ . Нейтроны и протоны – элементарные частицы, имеющие массу около 1 а.е. (точно говоря, $m_n = 1,0087$ а.е., $m_{p^+} = 1,0078$ а.е.), часто называют *нуклонами*. Нейтрон не имеет заряда, а протон имеет положительный заряд 1 а.е. Оказывается, что масса ядра ($m_{\text{я}}$) всегда меньше, чем масса всех составляющих его протонов и нейтронов. При этом разность

$$\Delta m = 1,0078 \cdot Z + 1,0087 \cdot N - m_{\text{я}}$$

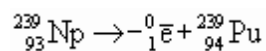
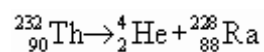
называется дефектом массы, а соответствующая энергия связи ядра, рассчитываемая по выражению Эйнштейна ($E = mc^2$) определяет устойчивость ядра. Энергия связи ядра приблизительно линейно зависит от числа нуклонов, а энергия связи, приходящаяся на один нуклон, имеет максимальное значение при средних атомных массах. Поэтому средние по массе ядра стабильнее, чем ядра более легкие и более тяжелые. При $Z > 84$ стабильные ядра не существуют. Различные ядра классифицируются в зависимости от значений Z и N , напомним:

- изотопы – $Z = \text{const}$ (например, ${}^{12}_6\text{C}$ и ${}^{13}_6\text{C}$);
- изотоны – $N = \text{const}$ (${}^{13}_6\text{C}$ и ${}^{14}_7\text{N}$);
- изобары – $Z + N = \text{const}$ (${}^{13}_6\text{C}$ и ${}^{13}_7\text{N}$);
- изомеры – $Z = \text{const}$, $N = \text{const}$, но неравные энергии связи ядер.

Нуклоны распределены приблизительно равномерно по объему ядра. Ядра с четными значениями Z и N встречаются гораздо чаще. При этом наиболее устойчивы ядра с количеством нуклонов 2, 8, 14, 20, 28, 50, 82, 126. Эти числа получили название «магических» и связаны с тем, что, как и для электронов в атоме, для ядер справедлив принцип заполнения оболочек с особенно устойчивыми конфигурациями. Сведения об устойчивости атомных ядер получаются при исследовании явления радиоактивности. При этом распад ядер сопровождается излучением:

- α – излучение – ядра гелия ${}^4_2\text{He}$ (ион He^{2+});
- β – излучение – поток электронов высокой энергии;
- γ – излучение – электромагнитные волны более высокой частоты, чем рентгеновское излучение.

При написании уравнений ядерных реакций учитывают, что при потере ядром α – частицы ($Z+N$) уменьшается на 4, и Z уменьшается на 2; при испускании β – частицы Z увеличивается на 1, а ($Z+N$) – остается постоянным. Например,



Уравнения ядерных реакций должны удовлетворять правилу равенства массовых чисел, а также зарядов исходных частиц и продуктов реакции.

2.4. Вопросы и задания по теме: Строение атома

1. Какие из указанных элементов в основном состоянии имеют на внешнем уровне больше р-электронов, чем s-электронов?

- 1) Na
- 2) N
- 3) C
- 4) S
- 5) Si

Запишите в поле ответа номера выбранных элементов в порядке возрастания.

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

2. Определите, какие из указанных элементов имеют в основном состоянии один неспаренный электрон.

- 1) Ca
- 2) S
- 3) Br
- 4) Cu
- 5) N

Запишите в поле ответа номера выбранных элементов в порядке возрастания.

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

3. Определите, атомы каких из указанных в ряду элементов в основном состоянии не содержат неспаренных электронов.

- 1) Si
- 2) S
- 3) F
- 4) Zn
- 5) Ar

Запишите номера выбранных элементов.

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

4. Определите два элемента, электронные конфигурации ионов которых соответствуют электронной конфигурации атома криптона.

- 1) Cl
- 2) Sr
- 3) Se
- 4) P
- 5) K

Запишите в поле ответа номера выбранных элементов.

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

5. Определите, какие из указанных элементов образуют отрицательные ионы с электронной конфигурацией аргона.

- 1) B
- 2) Cl
- 3) S
- 4) Al
- 5) Ca

Запишите в поле ответа номера выбранных элементов в порядке возрастания.

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

6. Определите элементы, атомы которых в основном состоянии на внешнем энергетическом уровне содержат один неспаренный электрон.

- 1) B
- 2) Sn

- 3) Cr
- 4) N
- 5) C

Запишите номера выбранных элементов.

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

7. Определите элементы, атомы которых в основном состоянии содержат два неспаренных электрона.

- 1) Sn
- 2) K
- 3) B
- 4) C
- 5) Ca

Запишите номера выбранных элементов.

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

8. Определите, атомы каких из указанных элементов имеют в основном состоянии один неспаренный электрон.

- 1) Na
- 2) N
- 3) Al
- 4) Ne
- 5) Si

Запишите в поле ответа номера выбранных элементов в порядке возрастания.

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

9. Определите, какие из указанных элементов образуют положительный или отрицательный ион с электронной конфигурацией неона.

- 1) Be
- 2) F
- 3) Mg
- 4) Cl
- 5) Li

Запишите в поле ответа номера выбранных элементов в порядке возрастания.

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

10. Определите, атомы каких из указанных в ряду элементов в основном состоянии имеют электронную формулу внешнего энергетического уровня ns^1 .

- 1) Li
- 2) P
- 3) B
- 4) Cu
- 5) N

Запишите в поле ответа номера выбранных элементов.

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

11. Определите, какие из указанных элементов на внешнем уровне содержат больше p-электронов, чем s-электронов (в основном состоянии).

- 1) Li
- 2) C
- 3) Cl
- 4) Mg
- 5) P

Запишите в поле ответа номера выбранных элементов в порядке возрастания.

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

12. Определите, какие из указанных элементов в основном состоянии не имеют p-электронов.

- 1) H
- 2) Ca
- 3) O
- 4) Be
- 5) Mg

Запишите в поле ответа номера выбранных элементов в порядке возрастания.

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

13. Определите, какие из указанных элементов в основном состоянии содержат на внешнем уровне два p-электрона.

- 1) Mg
- 2) S
- 3) O
- 4) Si
- 5) C

Запишите в поле ответа номера выбранных элементов в порядке возрастания

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

14. Определите, атомы каких из указанных элементов имеют в основном состоянии три неспаренных электрона.

- 1) B
- 2) P
- 3) Li
- 4) N
- 5) Al

Запишите в поле ответа номера выбранных элементов.

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

15. Определите, атомы каких из указанных в ряду элементов имеют на внешнем энергетическом уровне семь электронов.

- 1) Cl
- 2) Sn
- 3) Sb

- 4) I
- 5) Ba

Запишите в поле ответа номера выбранных элементов.

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

16. Определите, атомы каких из указанных в ряду элементов имеют на внешнем энергетическом уровне четыре электрона.

- 1) Na
- 2) C
- 3) F
- 4) Sn
- 5) O

Запишите в поле ответа номера выбранных элементов.

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

17. Определите, атомы каких из указанных в ряду элементов имеют на внешнем энергетическом уровне один электрон.

- 1) Li
- 2) C
- 3) B
- 4) H
- 5) Al

Запишите в поле ответа номера выбранных элементов.

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

18. Определите, атомы каких из указанных в ряду элементов имеют на внешнем энергетическом уровне 6 электронов.

- 1) O
- 2) Si
- 3) Ga
- 4) Ge
- 5) Se

Запишите в поле ответа номера выбранных элементов.

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

19. Определите, атомы каких из указанных в ряду элементов имеют на внешнем энергетическом уровне один электрон.

- 1) Rb
- 2) O
- 3) F
- 4) H
- 5) B

Запишите в поле ответа номера выбранных элементов.

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

20. Определите, атомы каких из указанных в ряду элементов имеют на внешнем энергетическом уровне четыре электрона.

- 1) С
- 2) Na
- 3) Pb
- 4) Mg
- 5) Al

Запишите в поле ответа номера выбранных элементов.

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

21. Определите, атомы каких из указанных в ряду элементов имеют на внешнем

- 1) Bi
- 2) S
- 3) P
- 4) Na
- 5) Be

Запишите в поле ответа номера выбранных элементов.

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

22. Определите, атомы каких из указанных в ряду элементов имеют на внешнем энергетическом уровне три электрона.

- 1) Al
- 2) Pb
- 3) Po
- 4) Ga
- 5) At

Запишите в поле ответа номера выбранных элементов.

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

23. Определите, атомы каких из указанных в ряду элементов имеют на внешнем энергетическом уровне два электрона.

- 1) P
- 2) Be
- 3) Mg
- 4) Br
- 5) Na

Запишите в поле ответа номера выбранных элементов.

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

24. Определите, атомы каких из указанных в ряду элементов имеют на внешнем энергетическом уровне три электрона.

- 1) Pb
- 2) B
- 3) O
- 4) Tl

5) Bi

Запишите в поле ответа номера выбранных элементов.

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

25. Определите, атомы, каких из указанных в ряду элементов имеют на внешнем энергетическом уровне шесть электронов.

1) Tl

2) O

3) Bi

4) Te

5) Rn

Запишите в поле ответа номера выбранных элементов.

1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

26. Составьте электронные формулы и представьте графически размещение валентных электронов по квантовым ячейкам для указанных элементов. Проанализируйте возможности разъединения спаренных электронов при возбуждении атомов с образованием валентных электронов в соответствии с теорией спин-валентности:

1) а) хлор, б) бериллий, в) аргон, г) хром, д) сурьма, е) углерод, ж) медь;

2) а) элемент 3 периода VI группа, главная подгруппа, б) элемент 4 периода V группа, главная подгруппа, в) элемент 5 периода IV группа, побочная подгруппа, г) элемент 5 периода VII группа, побочная подгруппа и д) элемент 6 периода II группа, побочная подгруппа.

27. Напишите значения всех четырех квантовых чисел для трех любых электронов на 4p-подуровне. Значениями, какого квантового числа различаются три электрона указанного подуровня? Почему максимальное число электронов на p-подуровне равно 6?

28. Представьте электронные структуры а) Zn^{2+} ; б) S^{6+} .

29. Атомам, каких элементов и каким состояниям этих элементов отвечают следующие электронные формулы: а) $1s^2 2s^2$ и $1s^2 2s^1 2p^1$; б) $1s^2 2s^2 2p^1$ и $1s^2 2s^1 2p^2$?

30. Определите по правилу Клечковского последовательность заполнения электронных орбиталей, характеризующихся суммой $n+l$: а) 5; б) 6; в) 7.

3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ

Свойства атома определяются, главным образом, строением его электронных оболочек. Но для химии не менее важен другой вопрос – как образуются и чем определяются свойства мельчайших частиц вещества, определяющих его свойства – молекул? Установлено, что свойства вещества связаны как с характеристиками отдельных молекул, так и их объединений - целых ансамблей. В газообразном и жидком состоянии определяющим часто является именно молекулярное строение вещества. В твердой фазе или в области химии полимеров необходимо также знать характер взаимодействия отдельных молекул между собой.

С физической точки зрения молекула – это некоторая совокупность атомов, которая обладает рядом характерных отличительных свойств. При этом следует иметь в виду, что:

1. К характерным свойствам молекулы относят: качественный и количественный состав, пространственное расположение атомов, энергию взаимодействия атомов и др. Данные параметры определяют структуру молекулы - геометрическое расположение атомов в молекуле (так называемое молекулярное строение), а также энергетические параметры молекулы (электронное строение) и распределение электронной плотности между атомами в молекуле. В результате, структура молекулы складывается из молекулярной и электронной структур, которые рассматриваются индивидуально. Основная информация о геометрическом строении молекул в настоящее время определяется из экспериментальных данных, а понимание электронной структуры возможно лишь с привлечением той или иной теории электронного строения.

2. Число атомов в веществе не ограничено. Молекулы газов могут содержать 1 атом (инертный газ Ar), два атома (O_2), небольшое число атомов (S_8), много атомов (молекула вещества «наилон» содержит до 10000 атомов, алмаз – практически представляет молекулу-кристалл).

3. Молекула не обязательно должна существовать при нормальных условиях (н.у. – $P=101,3$ кПа, $T=273$ К)

4. Объединение атомов в молекулу происходит за счет образования химических связей. Этот процесс сопровождается понижением энергии системы, причем эта энергия выделяется в виде теплоты.

В соответствии с современным развитием науки, сведения об электронном строении молекул можно получить, решив уравнение Шредингера для молекулярной системы. Однако, точное решение данного уравнения возможно лишь для одноэлектронной задачи. В молекулах, обычно интересующих химиков, содержится 100 и более электронов. Поэтому суть возможных теоретических методов исследования строения молекул заключается в выборе приближенного способа решения указанного уравнения.

Приближенные способы решения уравнения Шредингера для систем, состоящих из многих ядер и электронов, интерпретация полученных решений в удобных и общепринятых терминах, изучение свойств молекул и прогнозирование свойств новых веществ и материалов является объектом изучения специального раздела химии - *квантовой химии*.

Процесс образования химической связи на основе решения уравнения Шредингера впервые представлено в 1927 г. В.Гейтлером и Ф.Лондоном на примере образования молекулы водорода H_2 из двух атомов водорода. Оценена зависимость потенциальной энергии системы, состоящей из двух атомов водорода (E) от межъядерного расстояния (r) (рис. 9).

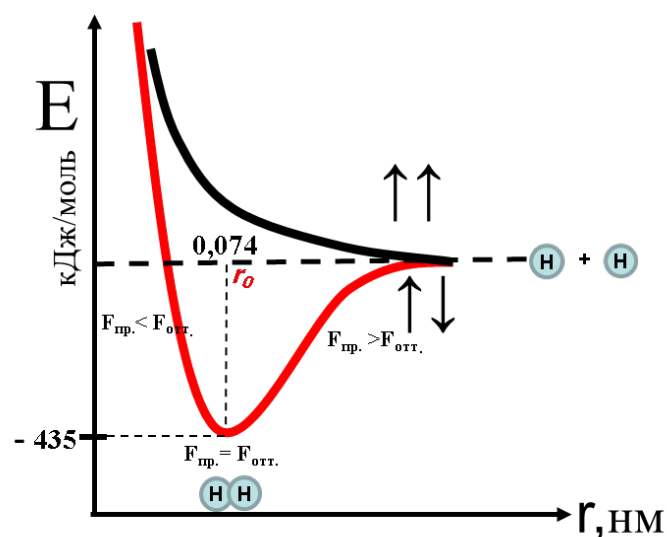


Рис. 9. Кривая изменения потенциальной энергии при взаимодействии двух атомов водорода с образованием молекулы водорода.

Расчеты показали, что характер изменения E определяется взаимной ориентацией электронных спинов атомов. При сближении атомов водорода с одинаковым спиновым квантовым числом валентных $1s^1$ электронов (однаправленные, параллельные спины) происходит возрастание потенциальной энергии системы. Это приводит к взаимному отталкиванию атомов водорода, и химическая связь не образуется.

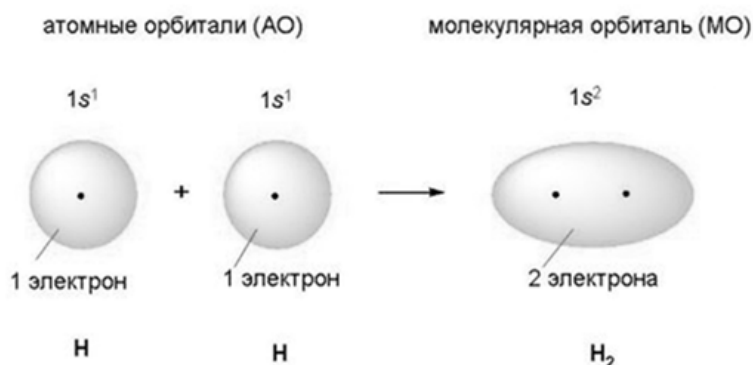
Сближение атомов водорода, для которых значения спинового квантового числа валентных $1s^1$ электронов отличаются (разнонаправленные антипараллельные спины), приводит к убыванию значения E до минимального значения, при котором силы притяжения между атомами равны силам отталкивания и химическая связь между атомами водорода образуется. Минимум потенциальной энергии – энергия химической связи (-435 кДж/моль). Минимум энергии молекулы отвечает определенному расстоянию между ядрами атомов водорода r_0 – длине химической связи ($0,074$ нм).

Если атомы в молекуле с помощью внешней силы сдвинуть еще ближе, то в действие вступает сила электростатического отталкивания между одноименно заряженными ядрами атомов и энергия системы начинает возрастать.

Когда электронные оболочки – атомные орбитали (АО) двух атомов водорода сближаются, то образуют новую молекулярную электронную оболочку

– молекулярную орбиталь (МО). Эта новая оболочка подобна завершённой электронной оболочке атома гелия ($\text{He } 1s^2$), и естественно более энергетически выгодна.

Избыток энергии при этом выделяется в виде теплоты. В молекуле водорода каждое ядро находится в поле двух электронов. В молекулярной оболочке уже невозможно различить, какой из электронов ранее принадлежал тому или другому атому, то есть электроны стали *обобществлёнными*.



Результаты приближенного решения уравнения Шредингера для молекулы водорода могут быть использованы для изучения строения других (двух- и многоатомных) молекул и определения их энергетических параметров.

Наиболее широко известны два основных подхода к описанию химической связи с позиций квантово-механической теории – метод *валентных связей* (метод ВС) и метод *молекулярных орбиталей* (метод МО). Последняя концепция соответствует обширным экспериментальным данным о локализованном характере обычных химических связей и поэтому при исследованиях и решении многочисленных химических задач занимает доминирующее положение.

Таким образом, *химическая связь* – явление взаимодействия атомов, обусловленное перекрыванием электронных облаков связывающихся частиц, которое сопровождается уменьшением полной энергии системы (молекулы, частицы и т.д.). В зависимости от характера распределения электронной плотности различают следующие виды связи: ковалентная связь, ионная связь, металличе-

ская связь. Отдельно рассматривают водородную связь. Однако, в большинстве химических соединений объединяются несколько видов связи.

Химическая связь обладает набором параметров, которыми ее можно описать. Основными параметрами связи являются её энергия, длина химической связи, валентный угол.

Длина связи – расстояние между центрами ядер атомов, которые образовали молекулу, определяется экспериментально, измеряется в нанометрах (нм). Ориентировочно оценить длину связи можно, исходя из атомных или ионных радиусов.

Энергия связи – это энергия, которую необходимо затратить для удаления атомов, в составе молекулы, друг от друга на бесконечное расстояние. При разрыве химических связей образуются атомы, радикалы, ионы или возбужденные молекулы.

Валентный угол – угол между связями, образуемыми одним атомом в молекуле. Валентный угол зависят от электронного строения атомов, характера химической связи (ковалентные, ионные, кратные, в металлах, одиночные).

3.1. Ковалентная связь

Ковалентная связь – связь, образованная за счет образования общих электронных пар. Осуществляется валентными электронами и приводит к снижению общего уровня энергии в системе за счет «завершения» электронного строения валентного уровня обобществленными электронами. Энергия ковалентной связи варьируется в пределах 150 – 400 кДж/моль, что указывает на значительную прочность соединений с данным типом связи.

3.1.1. Валентность и ковалентность атомов

Валентность является одной из центральных концепций химии и неразрывно связано с учением о химической связи. Валентность атома является формальной числовой характеристикой элемента и используется для подсчета

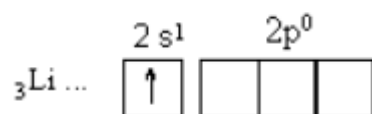
«числа связей» и их прочности для выбранного атома и анализа стехиометрического состава соединения при описании химической связи как физико-химического явления. Так, водород имеет валентность, равную 1 в таких соединениях, как HCl, H₂O, SiH₄; кислород – двухвалентен, поэтому он присоединяет два атома водорода в молекуле H₂O, а кремний – четырехвалентен.

Валентность – определенное число связей, которые данный атом может образовывать с другими атомами (классическое определение по А.М.Бутлерову). Однако использование данного определения не позволяет объяснить существование и свойства многих молекул (CO, O₃ и др.). Поэтому в современной химии понятие валентности значительно усложнилось, что не позволяет дать исчерпывающее определение.

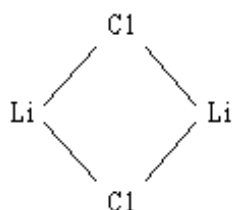
Для описания ковалентной связи используют понятие **ковалентность** (валентное число, спинвалентность) – число химических связей, которые образует атом в конкретной молекуле, ионе или другой частице называют. Ковалентность атома при образовании двухцентровой связи определяется количеством неспаренных электронов атома, количеством электронных пар, количеством вакантных орбиталей на валентном уровне атома.

Рассмотрим с этих позиций ковалентность атомов элементов второго и частично третьего периодов Периодической системы.

Литий. Атом лития имеет электронную конфигурацию валентного уровня:

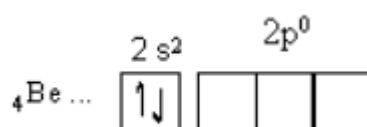


По количеству неспаренных электронов атом лития может иметь ковалентность, равную единице. Это согласуется с наличием соединений такого состава, как LiH, Li₂O, LiF и др. Однако, литий и другие щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs) образуют димерные и другие полимерные галогениды. Структурно димерные галогениды представляют собой плоские ромбы. Например, димер Li₂Cl₂ имеет вид:

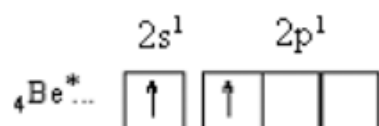


В данных соединениях литий проявляет ковалентность, равную двум, за счет вклада $2s$ орбитали с неспаренным электроном и вклада одной вакантной $2p$ орбитали. В других соединениях, например, в $\text{Li}(\text{NH}_3)_3\text{Br}$ в ковалентном связывании одинаково эффективно могут участвовать сразу все четыре (одна $2s$ и три $2p$) орбитали лития.

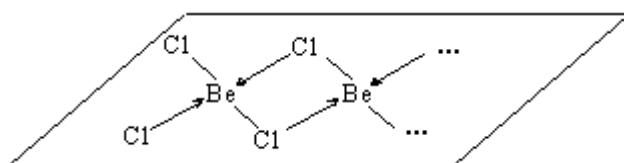
Бериллий. Электронная конфигурация валентного уровня атома бериллия в основном состоянии:



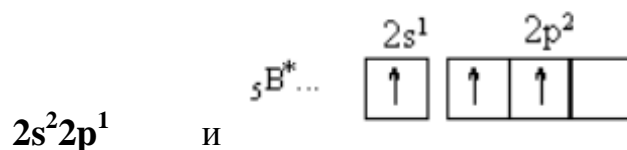
Ковалентность бериллия в основном состоянии по числу неспаренных электронов равна 0. Поэтому следует рассматривать атом в возбужденном состоянии:



Следует ожидать ковалентности бериллия, равные двум и четырем. Первая обусловлена двумя неспаренными $2s$ и $2p$ электронами, а вторая – дополнительным вкладом вакантных $2p$ орбиталей. Что и наблюдается в соединениях: $\text{Cl} - \text{Be} - \text{Cl}$, и др.

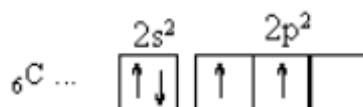


Бор. Конфигурация валентного уровня в основном и возбуждённом состояниях:

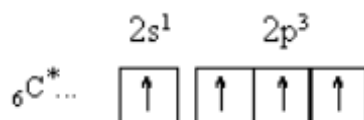


Однако, бор, традиционно реализует ковалентность 3 и 4, что и наблюдается, например, в соединении BF_3 и его ионе $[BF_4]^+$.

Углерод. Атом углерода в основном состоянии может проявлять ковалентность равную трем в соединениях с атомами – донорами электронов. Это следует из того, что электронная конфигурация валентного уровня атома углерода в основном состоянии:

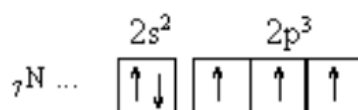


Это позволяет участвовать в образовании ковалентных связей двум неспаренным 2p электронам и одной вакантной 2p орбитали. Что и наблюдается в молекуле CO, которую можно условно изобразить, как $C \leftarrow O$. Очевидно, в соответствии с его возбужденным состоянием:



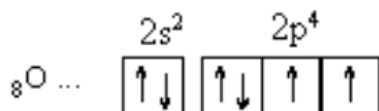
углерод в большом количестве соединений (органические соединения, соли угольной кислоты – карбонаты, диоксид углерода и др.) проявляет ковалентность, равную четырем.

Азот. Атом азота имеет три неспаренных электрона и неподеленную электронную пару на валентном уровне:



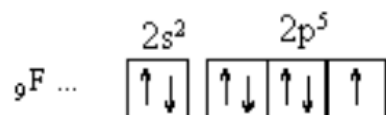
поэтому его ковалентность равна либо 3 (например, в молекуле NH_3), либо 4 (в ионе NH_4^+) за счет участия в образовании ковалентной связи $2s$ –неподеленной электронной пары.

Кислород. На внешней электронной оболочке атома кислорода находятся два неспаренных электрона и две неподеленные электронные пары:



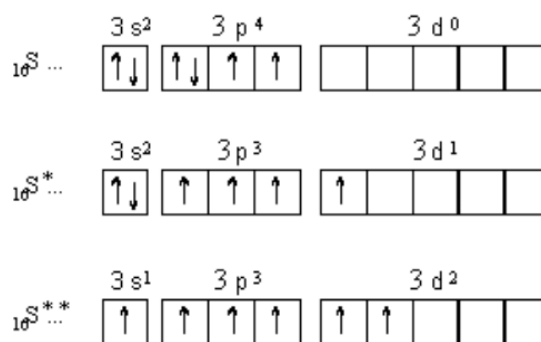
В этой связи, ковалентность кислорода может быть равной двум (в молекуле H_2O), трем (в молекулах CO , O_3).

Фтор. Характеризуется как одновалентный элемент. Это следует из его наивысшей электроотрицательности среди элементов, что не способствует участию в донорно-акцепторных взаимодействиях его неподеленных электронных пар. Поэтому ковалентность фтора определяется его единственным неспаренным $2p$ электроном:



Неон. Ковалентность неона равна нулю, потому что отсутствуют неспаренные электроны, а неподеленные электронные пары удерживаются атомом даже прочнее, чем у фтора.

Для ряда элементов третьего и последующих периодов возможная ковалентность может быть и выше, чем для элементов второго периода. Это связано с тем, что в электронной конфигурации атомов 3-го и последующих периодов существуют d -электронные подуровни. Например, для атома серы, являющегося электронным аналогом кислорода, в основном и возбужденных состояниях на валентном уровне появляются следующие электронные конфигурации:



Из данных электронных конфигураций следует, что валентность серы может находиться в пределах от 2-х до 6 и более.

3.1.2. Способы перекрывания электронных облаков

Орбитали с валентными электронами, участвующие в перекрывании могут быть различной симметрии (s, p, d типа). Результирующая молекулярная орбиталь (МО) будет иметь различную симметрию, которая определяет три вида химической связи σ , π и δ в зависимости от того, какой симметрией она обладает МО относительно линии, соединяющей ядра атомов, относительно плоскости молекулы и др. При этом электронная плотность в межъядерном пространстве может увеличиваться и происходит образование химической связи между атомами. В этом случае МО называется связывающей (σ^{cb}). Если электронная плотность в межъядерном пространстве уменьшается, то МО называется несвязывающей или разрыхляющей (σ^*), рис. 10.

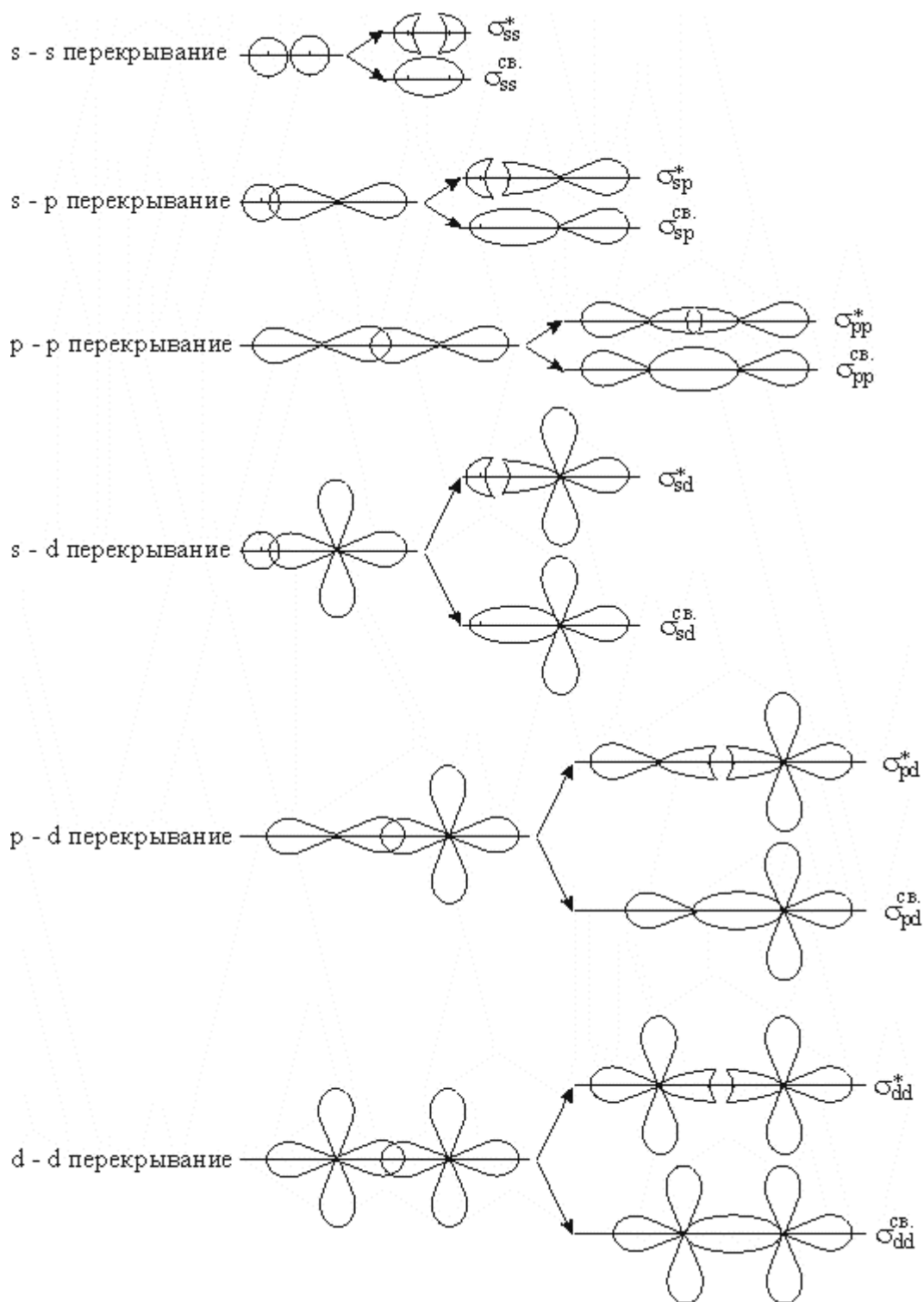


Рис. 10. Типы перекрывания орбиталей при образовании σ -связи.

σ - связь - осуществляется при перекрывании облаков вдоль линии, соединяющей центры атомов. Участвуют в перекрывании s , p_x , $d_{x^2-y^2}$ орбитали, электронное облако МО распределено вдоль межъядерной оси и имеет цилиндрическую симметрию (рис. 10).

π – *связь* – осуществляется при перекрывании облаков над и под линией, соединяющей центры атомов. Участвуют в перекрывании p_x, p_y, p_z, d_{xy} орбитали, электронное облако МО распределено симметрично вне плоскости, проходящей через ядра атомов, но не имеет цилиндрической симметрии (рис. 11).

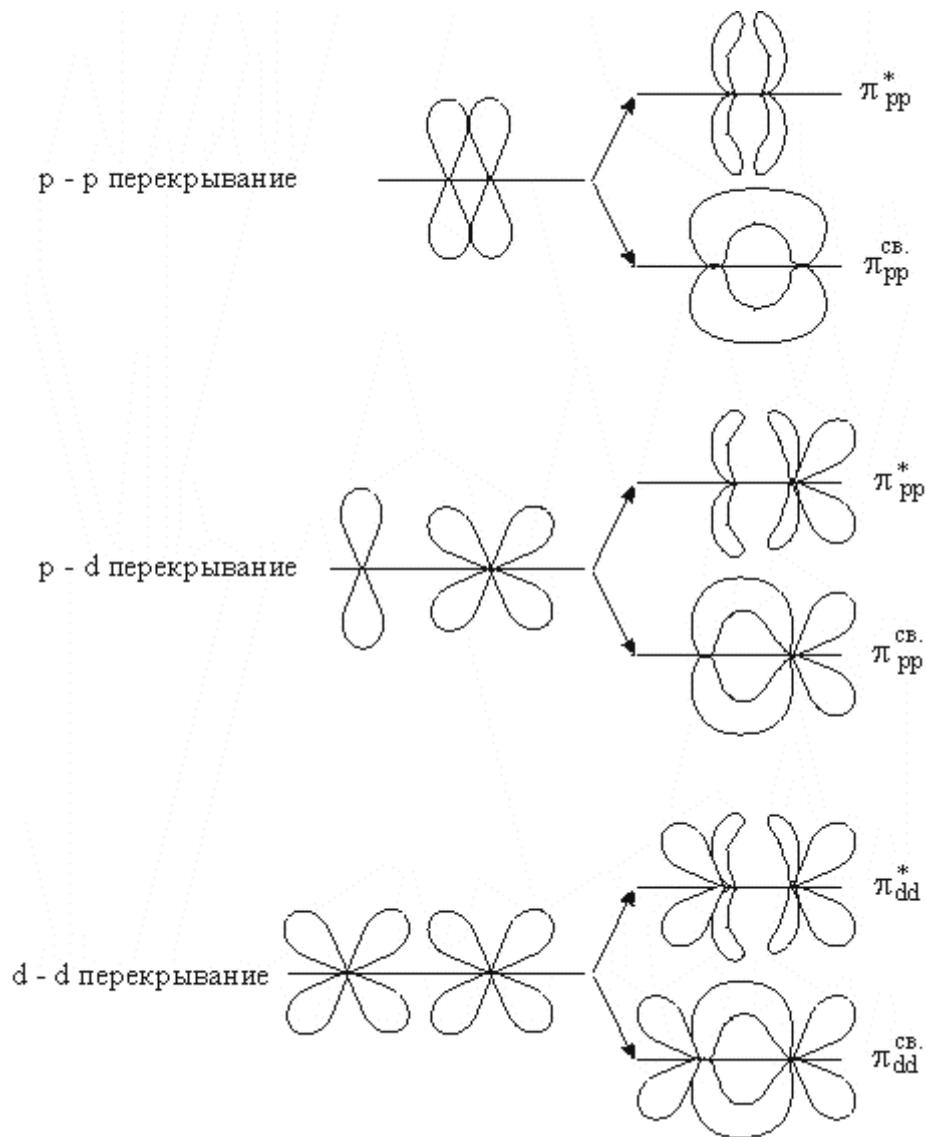


Рис. 11. Типы перекрывания орбиталей при образовании π - связи.

δ – *связь* – осуществляется при перекрывании всех четырех лепестков d -орбиталей, расположенных в параллельных плоскостях. Участвуют в перекрывании d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} . электронное облако МО распределено вне плоскостей, проходящих через ядра атомов перпендикулярно друг к другу (рис. 12).

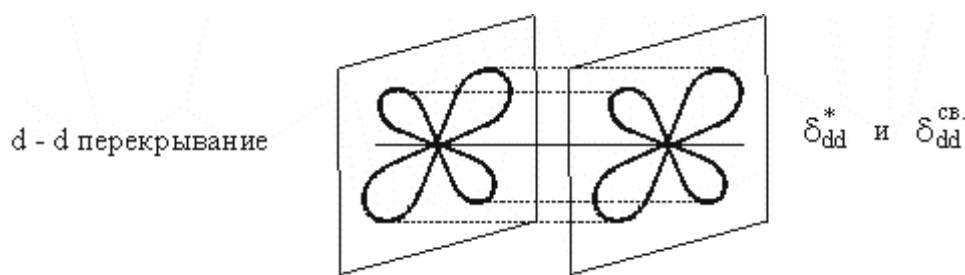


Рис. 12. Типы перекрывания орбиталей при образовании δ -связи.

Для однотипных орбиталей величина перекрывания орбиталей уменьшается в ряду $\sigma > \pi > \delta$, в данном же порядке уменьшается расщепление энергетических уровней при образовании соответствующих МО и прочность химической связи.

3.1.3. Метод валентных связей

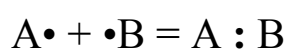
Способом описания ковалентной химической связи в молекуле, является **метод валентных связей (МВС)** или теория локализованных электронных пар, разработанный Л. Поллингом и Д. Слэйтером. При описании используется понятие валентность элемента, которое определяется как его ковалентность в данном соединении.

Метод валентных связей основан на следующих положениях:

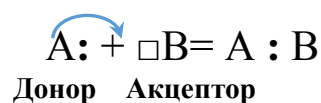
- Ковалентную химическую связь между двумя атомами образуют два электрона с антипараллельными спинами, одновременно принадлежащие обоим атомам.
- При перекрывании электронных облаков валентного уровня между атомами возникает зона повышенной электронной плотности (общая электронная пара), что приводит к уменьшению потенциальной энергии системы и возникновению химической связи.
- Ковалентная связь тем прочнее, чем больше степень перекрывания электронных орбиталей взаимодействующих атомов.
- Пространственное расположение химической связи соответствует направлению, в котором достигается наибольшее перекрывание валентных орбиталей (как правило определяется направленностью σ -связи).

В рамках МВС ковалентная связь между двумя атомами формируется двумя электронами с антипараллельными спинами, располагающимися на перекрывающихся атомных орбиталях взаимодействующих атомов. Такая связь называется двухцентровой (два атома) и двухэлектронной. В большинстве случаев реализуются *два механизма образования общей (связывающей, поделенной) электронной пары: обменный (радикальный или классический) и донорно-акцепторный.*

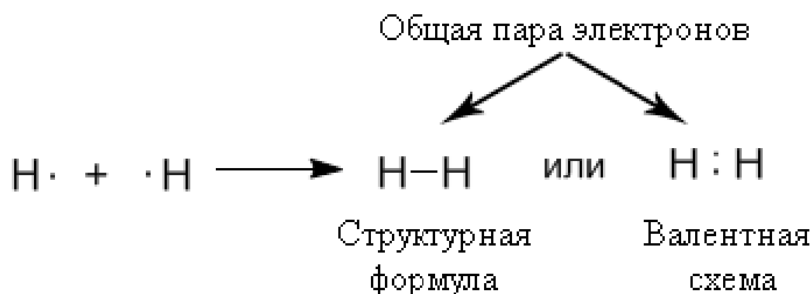
Обменный механизм. Для образования общей электронной пары каждый из атомов по одному неспаренному валентному электрону:



Донорно-акцепторный механизм. При образовании общей электронной пары один атом (донор — Д) содержит пару электронов на валентной орбитали, а участвующая в перекрывании орбиталь другого атома (акцептора — А) вакантна (не занята электронами):



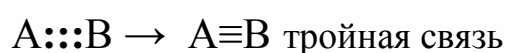
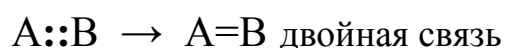
Для графического описания ковалентной связи в молекуле согласно МВС используют *валентные схемы* (Дж. Льюис, 1916г.). Валентные электроны обозначаются точками рядом с символами элементов. Одна точка обозначает один электрон. В этом случае образование молекулы водорода из атомов записывается так:



Из данной схемы мы видим, что связь между атомами водорода обозначается общей (связывающей, поделенной) парой электронов. Валентные схемы Льюиса используются для составления структурных формул молекул, в которых связывающая пара электронов обозначается черточкой (графический символ

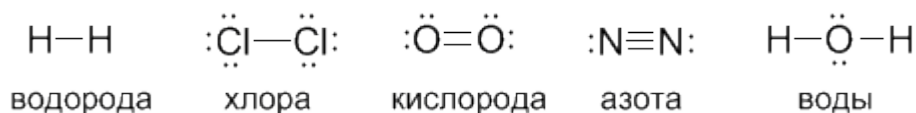
одинарной ковалентной связи в структурных формулах). Валентные неспаренные электроны атома, не принимающие участия в образовании химической связи называются *несвязывающими*. Электронные пары, находящиеся на одной орбитали, не принимающей участия в перекрывании и образовании связи, называются *неподеленными электронными парами* (НЭП).

Количество общих электронных пар между двумя связанными атомами А и В определяет *кратность* ковалентной связи:



Двойные и тройные связи имеют общее название – кратные связи. О молекуле азота говорят, что она имеет кратность связи равную трем. В молекуле кислорода кратность связи равна двум. Кратность связи в молекулах водорода и хлора – один. Следовательно, в молекулах водорода и хлора ковалентная связь уже не кратная, а простая.

Структурные формулы молекул:



Кратность связи выше трех не встречается. Чем выше кратность связи, тем меньше длина связи и выше энергия связи (атомы прочнее связаны между собой).

3.1.4. Направленность ковалентной связи. Модель гибридизации орбиталей и пространственное строение молекул

Очень часто в образовании молекулы участвуют атомы в возбужденном состоянии. Так при образовании молекулы $BeCl_2$ электронная конфигурация валентного уровня атома $Be^* 2s^1 2p^1$, при образовании BCl_3 – $B^* 2s^1 2p^2$, при образовании CH_4 – $C^* 2s^1 2p^3$. При этом в молекулах $BeCl_2$, BCl_3 , CH_4 все связи равноценны по длине и энергии. В $BeCl_2$ – угол связи 180° , в BCl_3 – 120° , а в

$\text{CH}_4 - 109^\circ 28'$. Объяснить геометрию молекул и энергетическую равноценность одготипных химических связей в молекуле позволяет *теория гибридизации атомных орбиталей*.

Гибридизация АО – процесс перестройки и выравнивания по форме и энергии валентных атомных орбиталей атома при образовании ковалентных связей в молекуле. Результирующие гибридные орбитали (ГО) имеют одинаковую форму и энергию. По сравнению с орбиталями химически несвязанного атома они более вытянуты в направлении образования химических связей, что обуславливает лучшее перекрывание электронных облаков и более прочную связь.

Основные положения теории гибридизации:

1. В гибридизации участвуют валентные АО, близкие по энергии.

Способность к гибридизации в периоде и группе уменьшается из-за возрастающей с ростом заряда атома энергетической разности между *s*- и *p*-орбиталями.

2. В гибридизации могут участвовать как свободные (вакантные) валентные орбитали, так и орбитали с неспаренными электронами и неподелёнными электронными парами.

3. Число гибридных орбиталей равно числу исходных АО, участвующих в гибридизации.

4. Тип гибридизации орбиталей атома определяется типом (симметрией) и количеством вступивших в гибридизацию валентных атомных орбиталей этого атома.

5. Гибридные орбитали участвуют в образовании только σ -связей.

6. Гибридные орбитали, благодаря своей форме, обеспечивают максимальное перекрывание АО в направлении локализованных σ -связей и отвечают за геометрию молекулы.

Использование модели гибридизации АО определяет общую формулу молекулы как AB_n , где:

А – многовалентный атом (центральный), его валентные электроны находятся на орбиталях различной энергии и симметрии;

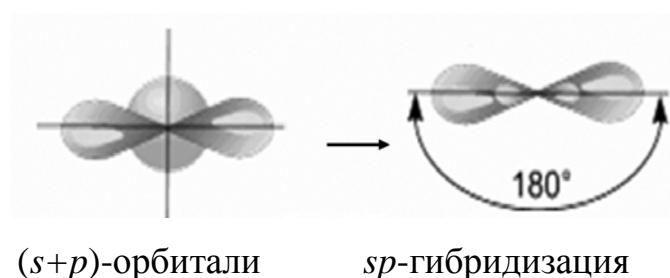
В – атомы, связанные с атомом А простой (одинарной) ковалентной σ – связью;

n – число атомов В.

Для определения пространственного строения молекулы необходимо определить тип гибридизации валентных атомных орбиталей центрального атома А и их пространственную направленность. Пространственная ориентация гибридных орбиталей центрального атома А определяет направления образования химических связей с атомами В и, следовательно, геометрическую форму молекулы АВ_n.

В зависимости от числа участвующих в гибридизации АО возможны следующие виды гибридизации:

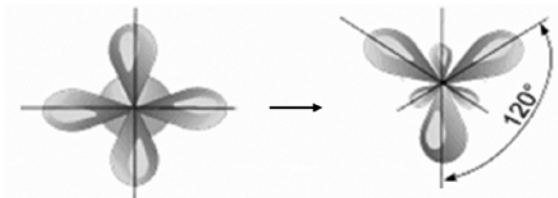
• ***sp-Гибридизация*** возникает, когда в связи участвуют одна *s*- и одна *p*-орбиталь. Две *p*-орбитали электронной подболочки остаются неизменными. Образовавшиеся две одинаковые по форме и энергии *sp*-гибридные орбитали располагаются относительно друг друга под углом 180°. Молекула при *sp*-гибридизации центрального атома *линейна*.



Примером молекул с *sp*-гибридизацией центрального атома являются изолированная молекула ВеСl₂, ацетилен С₂Н₂, аллотропная модификация углерода – карбин.

• ***sp²-Гибридизация*** возникает, когда в связи участвуют одна *s*- и две *p*-орбитали. Одна *p*-орбиталь электронной подболочки остается неизменной. Образовавшиеся три одинаковые по форме и энергии *sp²*-гибридные орбитали

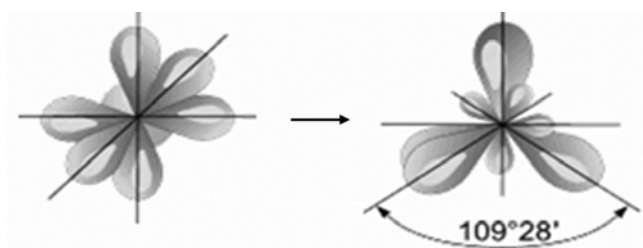
располагаются относительно друг друга под углом 120° . Три sp^2 -гибридные орбитали ориентированы из центра к вершинам *равностороннего треугольника* под углами 120° друг к другу. Форма молекулы при sp^2 -гибридизации центрального атома – плоский равносторонний треугольник.



$(s+p+p)$ -орбитали sp^2 -гибридизация

Примеры соединений с sp^2 -гибридизацией центрального атома: $V(OH)_3$, BCl_3 , этилен C_2H_4 , бензол C_6H_6 , графит, фуллерен, графен.

• **sp^3 -Гибридизация** – возникает, когда в образовании связей участвуют одна s -и три p -орбитали. Образовавшиеся четыре одинаковые по форме и энергии sp^3 -гибридные орбитали при этом полностью эквивалентны энергетически и имеют ориентацию из центра к вершинам *тетраэдра* с углом между гибридными орбиталями $109^\circ 28'$. Форма молекулы при sp^3 -гибридизации центрального атома – правильный тетраэдр.



$(s+p+p+p)$ -орбитали sp^3 -гибридизация


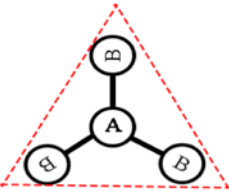
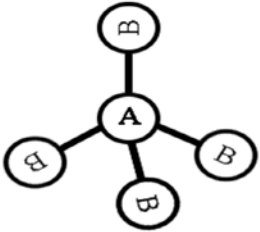
sp^3 -Гибридизация имеет место для центрального атома в таких соединениях, как метан CH_4 , этан C_2H_6 , четырёххлористый углерод CCl_4 , алмаз, $SiCl_4$, NH_4^+ , BF_4^- .

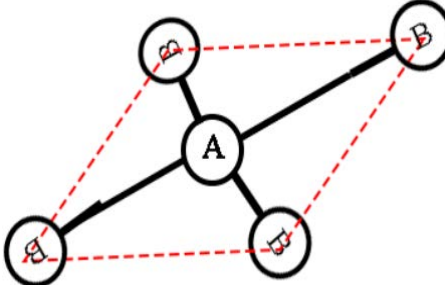
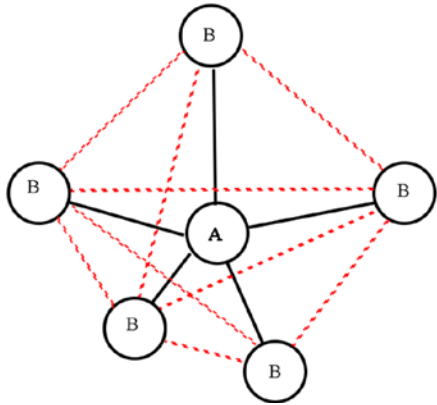
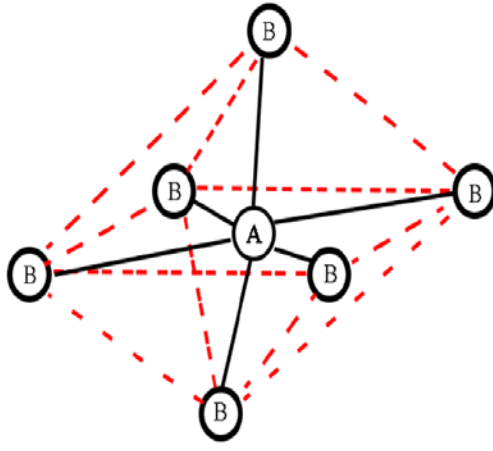
В гибридизации могут участвовать и d -орбитали. Так, атом алюминия в анионе $[AlF_6]^{3-}$ находится в состоянии sp^3d^2 -гибридизации. Шесть эквивалентных гибридных орбиталей направлены к вершинам правильного *октаэдра* под углом 90° .

Известны и другие типы гибридизации с участием *d*-орбиталей, например в $[\text{MnO}_4]^-$ – *d*³*s*-гибридизация (тетраэдр). В приведенных примерах гибридизации подвергаются вакантные орбитали центрального атома марганца. В таблице 7 показаны наиболее часто встречающиеся виды гибридизации и соответствующие им пространственные конфигурации молекул.

Таблица 7.

Типы гибридизации центрального атома (выделен жирным шрифтом), валентный угол и соответствующие типы пространственного строения (геометрическая форма) молекул

Тип гибридизации	Пространственная ориентация	Пример
<i>sp</i>	 <p>Линейная; $\angle \text{BAB} = 180^\circ$</p>	<p>H–Be–H,</p> <p>HC≡CH</p>
<i>sp</i> ²	 <p>Плоский равносторонний треугольник; $\angle \text{BAB} = 120^\circ$</p>	<p>H₂C=CH₂,</p> <p>C₆H₆, BCl₃</p>
<i>sp</i> ³	 <p>Тетраэдр; $\angle \text{BAB} = 109^\circ 28'$</p>	<p>[NH₄]⁺,</p> <p>CH₄, CCl₄,</p>

$d sp^2$	 <p>Плоский квадрат; $\angle B A B = 90^\circ$</p>	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ $[\text{PtCl}_4]^{2-}$
$sp^3 d$ dsp^3	 <p>Тригональная бипирамида; $\angle B A B = 90^\circ, 120^\circ$</p>	PCl_5
$d^2 sp^3$ $sp^3 d^2$	 <p>Октаэдр; $\angle B A B = 90^\circ$</p>	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $[\text{CoF}_6]^{3-}$ SF_6

3.1.5. Метод молекулярных орбиталей

Метод молекулярных орбиталей (ММО) является естественным следствием представлений об атомных орбиталях (АО) в атомах, перенесенных на случай молекулы. Метод МО точнее и правильнее описывает свойства многих систем, для которых метод ВС оказывается неприемлемым.

Основные положения метода молекулярных орбиталей (ММО) заключаются в следующем:

1. Вся молекула рассматривается как единое целое, состоящее из ядер (бывших изолированных атомов) и электронов (ранее принадлежавшим изолированным атомам).

2. Все электроны являются общими для всех ядер, т.е. химические связи являются многоцентровыми и каждая связь простирается между всеми ядрами в той или иной степени.

3. Состояние электронов в молекуле может быть описано решением соответствующего уравнения Шредингера для молекулярной системы.

4. При образовании молекулы по ММО изменяют своё состояние не только валентные электроны, а все электроны соединяемых атомов. Они переходят с АО (одно ядро, одноцентровые) на более сложные многоцентровые – МО. МО – это объём пространства в поле нескольких ядер, где вероятность нахождения электронов составляет 90 – 95%. Число МО равно сумме АО соединяемых атомов (для примера, в молекуле H_2 каждый атом водорода имеет по одной *s*- орбитали, следовательно, общее количество образуются только две МО. В случае молекулы N_2 , каждый атом азота содержит две *s*- орбитали и одна *p*- орбиталь следовательно, будет 6 МО).

5. Для получения МО используют метод линейной комбинации атомных орбиталей МЛКАО. Из двух АО разных атомов образуется две МО: а) *связывающая* МО, которая характеризуется меньшим запасом энергии по сравнению с запасом энергии АО; б) *разрыхляющая* МО – с большим запасом энергии.

б. Распределение электронов по МО в рамках одноэлектронного приближения основано на тех же принципах, что и в теории строения атома – распределение по атомным орбиталям (принцип максимальной энергетической выгоды, принцип Паули, правило Хунда).

Образование молекулы характеризуется формированием системы молекулярных орбиталей (МО). Известно три типа МО:

- МО, энергия которой ниже энергии исходной АО, называется *связывающей* МО ($\phi^{св.}$) (рис. 13). По своему составу связывающие МО обеспечивают такое распределение электронной плотности в молекуле, что энергия притяжения ядер к ней по абсолютной величине превышает энергию отталкивания ядер и электронов в молекуле.

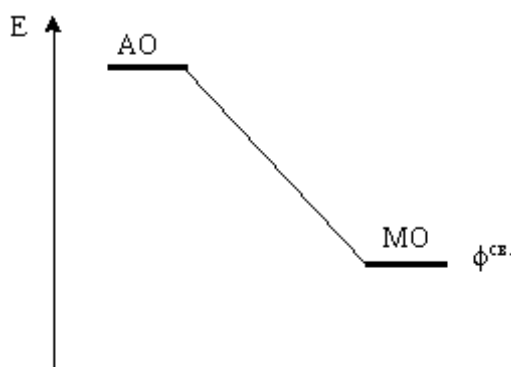


Рис. 13. Энергетическая диаграмма связывающей МО

- МО, энергия которой равна энергии исходной АО, называется *несвязывающей* МО (ϕ) (рис. 14). Несвязывающие МО по своему составу обычно наиболее близки к АО изолированных атомов. Они не обеспечивают ни связывания, ни расталкивания взаимодействующих атомов.

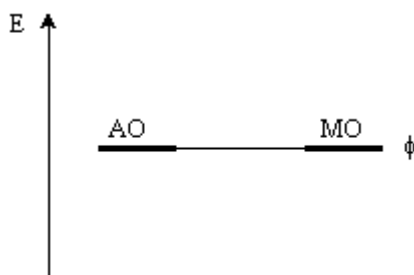


Рис. 14. Энергетическая диаграмма несвязывающей МО

- МО, энергия которой выше энергии исходной АО, называется *разрыхляющей* МО (ϕ^*) (рис. 15). Разрыхляющая МО по своему составу включает АО с такими вкладами, что электронная плотность между взаимодействующими атомами стремится к нулю. Это и вызывает превышение сил отталкивания над силами притяжения.

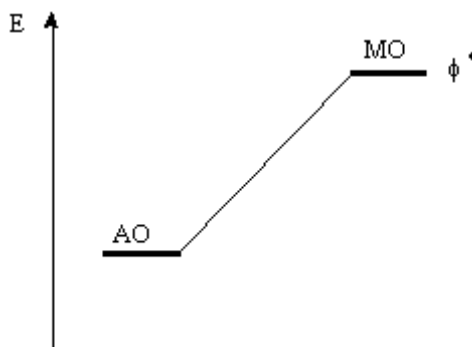


Рис. 15. Энергетическая диаграмма разрыхляющей МО

В связи с тем, что для одноптипных орбиталей величина перекрытия орбиталей уменьшается в ряду $\sigma > \pi > \delta$, то и расщепление энергетических уровней при образовании таких МО из АО уменьшается в данном же порядке (рис. 16).

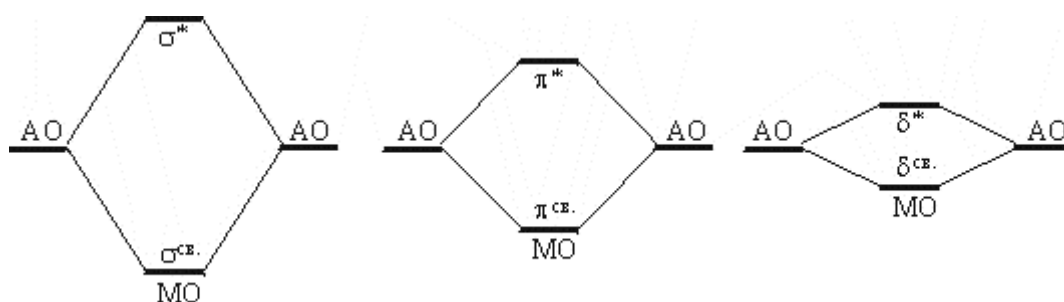


Рис. 16. Расщепление энергетических уровней при образовании МО из АО.

В разных молекулах будет неодинаковое количество валентных электронов. Эти электроны, заполняя МО в соответствии с принципом Паули и правилом Хунда, и определяют отличия свойств одних двухатомных молекул от других.

Химическая связь в ММО характеризуется энергией связи и порядком связи (p). Порядок связи (p) определяется по формуле:

$$p = \frac{1}{2} (n_e^{MO_{\text{связ}}} - n_e^{MO_{\text{разр}}}) \quad (14)$$

Если $p > 0$, то химическая связь реализуется. Чем выше значение p , тем больше энергия и прочность связи. При образовании молекулы изменяются не только порядок связи и, следовательно, ее длина, но и магнитные, спектральные и, главное, химические свойства молекул.

Магнитные свойства вещества определяют по его способности взаимодействовать с магнитным полем. Так, например, если лить тонкой струей жидкий азот и жидкий кислород между полюсами магнита, то будут наблюдаться два разных явления (рис. 17):

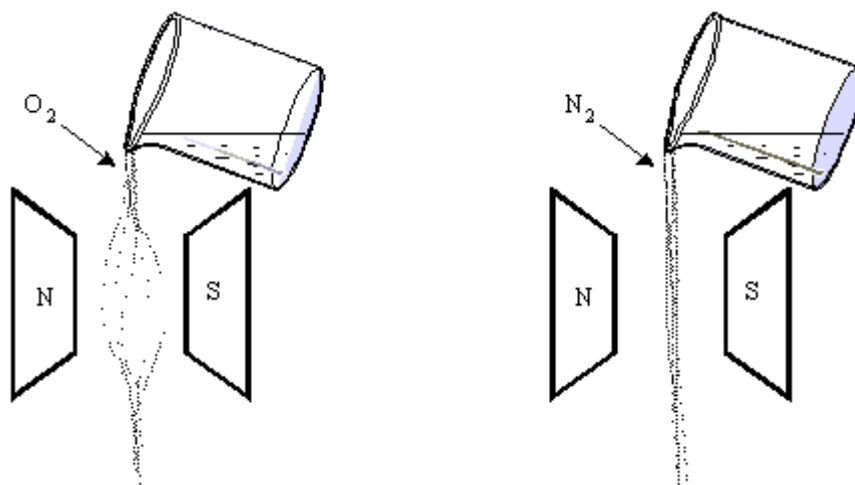


Рис. 17. Взаимодействие жидких кислорода и азота с магнитным полем

Кислород будет взаимодействовать с магнитным полем, втягиваясь в него и прилипая к полюсам магнита. Наоборот, азот, взаимодействуя с магнитным полем, как бы выталкивается из него и проливается между полюсами магнита тонкой струей (рис. 15). Кислород и все другие вещества, которые втягиваются в магнитное поле, называют парамагнитными. Азот и вещества, выталкивающиеся из магнитного поля – диамагнитными. Метод молекулярных орбиталей

объясняет наличие или отсутствие магнитной активности молекул. Согласно ММО парамагнетизм кислорода и других парамагнетиков связан с наличием и количеством неспаренных электронов на МО, поэтому парамагнетизм O₂ больше парамагнетизма NO, а молекулы N₂, F₂ и CO – диамагнитны.

3.1.6. Полярность ковалентной связи

Полярность и поляризуемость ковалентной связи в молекулах определяют многие свойства и поведение веществ. Полярность ковалентной связи связана с неравномерностью распределения электронной плотности между атомами в молекуле. В этом случае условные центры положительного и отрицательного зарядов вдоль связи не совпадают. Мерой полярности является *дипольный момент* (μ , Кл×м или D (Дебай)), равный произведению эффективного заряда (q , Кл) на длину связи (l , м):

$$\mu = q \times l$$

Полярность химической связи обусловлена различной электроотрицательностью атомов в молекуле (χ), т.е. способностью связанных атомов притягивать электроны, осуществляющие связь – общую связывающую электронную пару. На появление или изменение полярности (поляризацию) между одними и теми же атомами или молекулы в целом, могут также оказывать влияние внешние электрические поля любого происхождения.

По степени полярности ковалентной химической связи выделяют:

1) *Неполярную ковалентную связь*: связанные атомы А и В характеризуются одинаковой электроотрицательностью ($\Delta\chi_{AB}=0$), электронное облако связывающей электронной пары распределяется в пространстве симметрично относительно ядер связываемых атомов (H₂, O₂, Cl₂ и др.)

2) *Полярную ковалентную связь*: связанные атомы А и В характеризуются различной электроотрицательностью ($\Delta\chi_{AB}>0$), электронное облако связывающей электронной пары смещено в пространстве к более электроотрицательному атому (HCl, H₂O, H₂S, HNO₃ и др.).

Мера смещения общей электронной пары в системе химически связываемых атомов А–В к более электроотрицательному атому определяет *степень ионности* ковалентной связи.

В качестве примера рассмотрим ковалентную связь в молекуле соляной кислоты (HCl). Связь образована атомами элементов, отличающихся по значениям относительной электроотрицательности(χ). Атом водорода имеет $\chi_{\text{H}} = 2,2$, а для атома хлора $\chi_{\text{Cl}} = 3,2$. Это означает, что электронная пара смещена в сторону атома хлора, в результате чего атомы приобретают «эффективные заряды» $\text{H}^{\delta+}$ и $\text{Cl}^{\delta-}$, где значение δ меньше единицы. В этом случае и сама молекула становится полярной. Экспериментально установлено, что молекула HCl обладает дипольным моментом $\mu_{\text{ков}}=1,03\text{D}$ при длине связи $l = 1,275\text{\AA}$. В случае полного перехода общей электронной пары к атому хлора он должен был бы превратиться в анион Cl^- , а атом водорода, полностью лишившись своего электрона, – в катион H^+ . В этом случае при той же длине связи l и единичном заряде электрона величина $\mu_{\text{ион}}= 6,11\text{D}$. Отсюда эффективный заряд атомов можно рассчитать как долю (в %) от заряда электрона:

$$\delta = \frac{\mu_{\text{эксп}}}{\mu_{\text{ион}}} \times 100\% = \frac{1,03}{6,11} \times 100\% = 17\% \quad (15)$$

Полученная величина называется *степенью ионности ковалентной связи* и полученная величина означает, что связь в молекуле HCl ковалентная полярная и имеет на 17 % ионный характер. В общем случае ковалентная связь тем полярнее и тем выше её степень ионности. Как показывают расчёты, чисто ионной связи со степенью ионности 100% практически не существует.

Дополнительно для качественной оценки степени ионности ковалентной связи используют разность в относительных электроотрицательностей атомов – $\Delta\chi$. Чем больше разность электроотрицательностей атомов, тем выше полярность ковалентной связи. Из рис. 18 видно, что 100% ионная связь возможна только при $\Delta\chi = 3,5$.

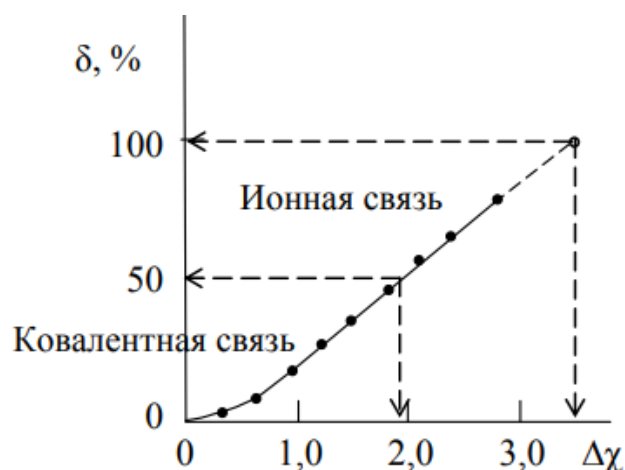


Рис. 18. Зависимость степени ионности связи (δ) от разности относительных электроотрицательностей ($\Delta\chi$) связанных атомов

Это означает, что лишь во фторидах цезия и франция можно ожидать почти ионный тип связей. На практике, принято считать химические связи с долей ионности выше 50% ионными, а ниже при значении $\Delta\chi < 1,8$ – ковалентными.

3.2. Ионная связь

В случае образования химической связи со значимым перераспределением электронной плотности, атомы приобретают эффективные электрические заряды. Если заряды атомов достаточно велики, то межатомное взаимодействие определяется силами кулоновского (электростатического) притяжения и отталкивания этих зарядов. В этом случае химическая связь называется ионной. Если значение разности относительных электроотрицательностей атомов $\Delta\chi > 1,8$, то связь считают ионной.

Способность атомов образовывать простые (одноатомные) ионы определяется их энергией ионизации (при образовании катионов) и энергией сродства к электрону (при образовании анионов). Атомы щелочных и щелочноземельных металлов обладают наименьшими значениями сродства к электрону, а, следовательно, легко теряют внешние электроны с образованием одно- и двухзарядных катионов (K^+ , Mg^{2+} и др.). Атомы галогенов (VIIA группа) и халькогенов (VIA группа) характеризуются высокими значениями энергии сродства к

электрону и, следовательно, склонностью к образованию простых анионов (F^- , S^{2-} и др.). Подобные ионы участвуют в образовании бинарных соединений с ионным типом связи – оксидов, галогенидов, сульфидов ($NaCl$, CaO , Na_2S).

Известно большое количество многоатомных ионов, в том числе образованных без участия атомов металлов, участвующих в образовании сложных соединений (SO_4^{2-} , NH_4^+ , OH^- , NO_3^-). В таких соединениях одновременно реализуется несколько типов химической связи – ковалентная и ионная. Например, в соли Na_2SO_4 связи S–O ковалентные полярные, а связь $Na^+—SO_4^{2-}$ является ионной. Аналогичная ситуация наблюдается в гидроксидах металлов ($Ca(OH)_2$, $NaOH$), гидроксиде аммония NH_4OH и других соединениях.

Ионная связь отличается от ковалентной рядом качественных особенностей. К ее свойствам относятся неспецифичность, ненасыщаемость и ненаправленность. В чисто ионном соединении каждый ион, как точечный электрический заряд, имеет равномерно распределенное во всех направлениях силовое электрическое поле. Сила притяжения ионов противоположного знака не зависит от направления и определяется лишь величиной заряда данного центрального иона и расстоянием до противоионов (рис.19).

Энергетически наиболее выгодно, чтобы каждый ион был окружён максимальным числом противоионов. Однако из-за отталкивания одноимённых ионов устойчивость системы ионов достигается лишь при определённой взаимной координации, которая может быть охарактеризована *координационным числом иона*.

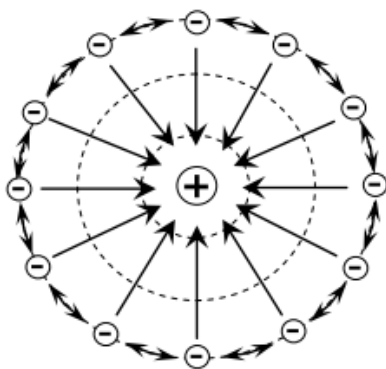
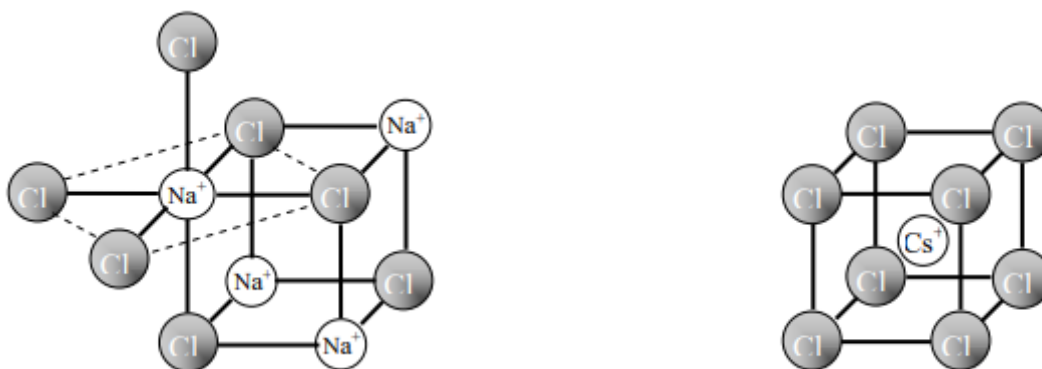


Рис. 179. Взаимодействие ионов в сферическом поле центрального противоиона

Координационное число иона (КЧ) показывает сколько ближайших соседей – ионов противоположного знака находится в его окружении. Величина координационного числа зависит только от соотношения размеров ионов разного заряда, не зависит от их природы и величины самих зарядов. Если отношение радиусов катиона и аниона находится в пределах $0,41 \div 0,73$, имеет место октаэдрическая координация ионов с $КЧ=6$, при отношении $0,73 \div 1,37$ – кубическая координация ионов с $КЧ = 8$.

Несмотря на то, что в конденсированном состоянии (твёрдом или жидком) все ионы связаны между собой общими электростатическими силами, образуя единую фазу с очень большим числом ионов, для простоты их формулы пишутся так же, как и формулы молекулярных соединений, исходя из наименьшего общего кратного. Например, в кристаллах хлорида натрия каждый ион Na^+ окружён 6 ионами Cl^- , расположенными в вершинах октаэдра, и наоборот (рис. 20). В целом же число тех и других ионов, образующих тот или иной кристалл хлорида натрия, практически одинаково. Это используется для записи формулы как $NaCl$.



для $NaCl$ $КЧ_{Na^+}=6$ (гранцентрированная кубическая кристаллическая решетка)

Для $CsCl$ $КЧ_{Cs^+}=8$ (объёмно-центрированная кубическая кристаллическая решетка)

Рис. 20. Координационные числа и кристаллические решётки ионных веществ и взаимная координация ионов

Как любой вид связи ионная связь характеризуется энергией связи. **Энергия ионной связи** – это энергия, которая выделяется при его образовании из газообразных противоионов, бесконечно удаленных друг от друга. Учет только

электростатических сил соответствует примерно 90% полной энергии взаимодействия, что также включает вклад неэлектростатических сил. Когда между двумя свободными ионами возникает ионная связь, энергия их притяжения определяется по закону Кулона:

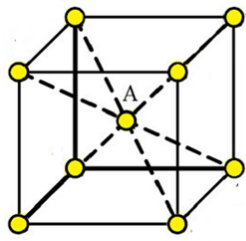
$$E_{\text{притяжения}} = \frac{q^+ \times q^-}{4\pi r \epsilon}, \quad (16)$$

где q^+ и q^- – заряды взаимодействующих ионов, r – расстояние между ними, ϵ – диэлектрическая проницаемость среды.

Поскольку один из зарядов отрицательный, значение энергии также будет отрицательным. Согласно закону Кулона, на бесконечно малых расстояниях энергия притяжения должна становиться бесконечно большой. Однако этого не происходит, поскольку ионы не являются точечными зарядами. Когда противоположно заряженные ионы сближаются из-за взаимодействия электронных облаков, возникают силы отталкивания. В кристаллической решетке всегда имеет место большее число взаимодействий, чем между парой ионов. Это число определяется в первую очередь типом кристаллической решетки. Чтобы учесть все взаимодействия (ослабевающие с увеличением расстояния), в выражение для энергии ионно-кристаллической решетки вводится так называемая постоянная Маделунга. Значение постоянной Маделунга определяется только геометрией решетки и не зависит от радиуса и заряда ионов. Например, для хлорида натрия это 1.74756.

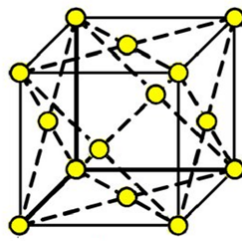
3.3. Металлическая связь

Для атомов металлов в кристаллических решетках образуемых ими простых веществ характерны высокие координационные числа. Координационная сфера атома металла представляет собой многогранник, расстояния от вершин которого до центрального атома одинаковы или близки друг другу. Такое расположение обеспечивает максимально плотную упаковку атомов в кристалле и минимальную энергию кристаллической решетки металла:



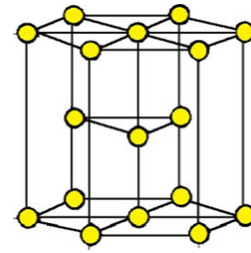
Элементарная ячейка
объемно-
центрированной
кубической (ОЦК)
кристаллической решетки

Li, Fe, Ba



Элементарная ячейка
гранцентрированной
кубической (ГЦК)
кристаллической
решетки

Al, Cu, Pb



Элементарная ячейка
гексагональной
плотноупакованной
(ГПУ) кристаллической
решетки

Na, Mg, Zn

Металлическая связь — связь между положительными ионами или атомами в кристаллах металлов, осуществляемая за счет притяжения электронов, свободно перемещающихся по кристаллу.

Описание металлической связи базируется на двух теориях: теории электронного газа и зонной теории твердого тела.

Теория электронного газа. В кристаллической решетке металлов имеется большое число атомов – соседей. В соответствии с положением в периодической системе атомы металлов имеют небольшое число валентных электронов. Эти электроны достаточно слабо связаны со ядром атома металла и могут легко отрываться от него. В результате в кристаллической решетке металла появляются положительно заряженные ионы и свободные электроны, движущиеся хаотично – «электронный газ». Большая свобода перемещения «электронного газа» в пределах кристаллической решетки приводит к тому, что одни из атомов будут терять свои электроны, а образующиеся ионы могут принимать эти электроны из «электронного газа» (рис. 21).

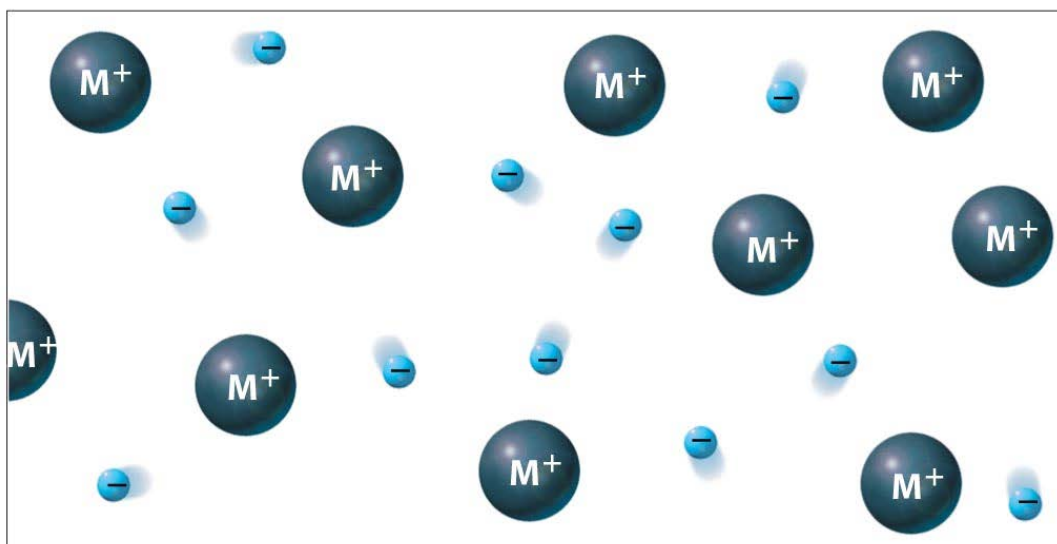


Рис. 21. Схематичное представление металлической связи

Как следствие, металл представляет собой ряд положительных ионов, локализованных в определенных положениях кристаллической решетки, и большое количество электронов, сравнительно свободно перемещающихся в поле положительных центров. В этом состоит важное отличие металлических связей от ковалентных, которые имеют строгую направленность в пространстве. Металлическая связь отличается от ковалентной также и по прочности: ее энергия в 3 – 4 раза меньше энергии ковалентной связи.

К сожалению, данный подход к описанию металлической связи не объясняет разницу в электро- и теплопроводности не только разных металлов, но и одного металла с разной кристаллической структурой.

Зонная теория твердого тела. Зонная теория твердого тела является квантово-механической теорией движения электронов в твердом теле. В соответствии с квантовой механикой свободные электроны могут иметь любую энергию – их энергетический спектр непрерывен. Электроны, принадлежащие изолированным атомам, имеют определенные дискретные значения энергии. В твердом теле энергетический спектр электронов существенно отличается и состоит из отдельных разрешенных энергетических зон, разделенных зонами запрещенных энергий.

Согласно постулатам Бора, в изолированном атоме энергия электрона может принимать строго дискретные значения (также говорится, что электрон находится на одной из орбиталей). В случае нескольких атомов, объединенных химической связью (например, в молекуле), электронные орбитали расщепляются в количестве, пропорциональном количеству атомов, образуя так называемые молекулярные орбитали. При дальнейшем увеличении системы до макроскопического кристалла (число атомов превышает 10^{20}), число орбиталей становится очень большим, а разность энергий электронов на соседних орбитах значительно уменьшается. Энергетические уровни разбиваются по практически непрерывным дискретным множествам – энергетическим зонам. Наибольшая из разрешенных энергетических зон в полупроводниках и диэлектриках, в которой при температуре 0 К все энергетические состояния заняты электронами, называется *валентной зоной*, за которой следует *зона проводимости*. В металлах зона проводимости является максимально допустимой зоной, в которой могут находиться электроны при температуре 0 К.

Рассмотрим образование энергетических уровней, систем энергетических уровней (зон), исходя из атомных орбиталей металла лития. Для щелочных металлов можно ограничиться рассмотрением s -АО атомов. На рис. 22 продемонстрировано последовательное образование МО из двух, трех, четырех и $N \times 10^{23}$ s -АО атомов лития, имеющих одинаковую начальную энергию.

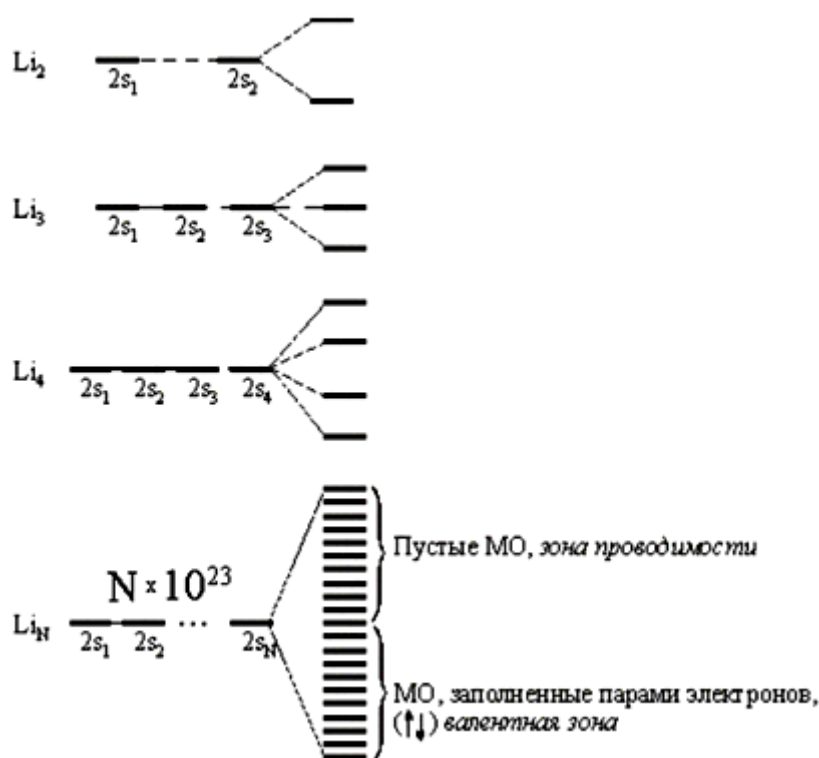


Рис. 22. Последовательное образование МО для систем двух, трех, четырех и $N \times 10^{23}$ s -АО атомов лития

Число АО равно числу образующихся МО. С увеличением числа АО различие по энергии между образующимися отдельными МО становится все меньше. В конце концов, по мере того, как число атомных орбиталей растет, уровни энергии МО сближаются до тех пор, пока они не превращаются в непрерывную зону МО. Поскольку каждая АО в атоме лития имеет только один электрон, а на каждой МО их может быть не больше двух, то оказывается заполненной только половина МО в зоне – связывающие МО – *валентная зона*. Вторая половина образовавшихся МО остаются свободными – *зона проводимости*. Переход электрона из валентной зоны в зону проводимости называется процессом генерации носителей заряда (отрицательным – электрона и положительным – дырки), обратным переходом – процессом рекомбинации.

Возможность перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости определяет физико-химические характеристики металлов (электропровод-

ность, твердость, пластичность и т.д.). По взаимному расположению энергетических зон вещества делятся на три большие группы:

- **проводники** – зона проводимости и валентная зона перекрываются, образуя одну зону, называемую зоной проводимости, поэтому электрон может свободно перемещаться между ними, получая любую допустимую низкую энергию. Таким образом, когда разность потенциалов применяется к твердому телу, электроны смогут свободно перемещаться из точки с более низким потенциалом в точку с большим потенциалом, образуя электрический ток. Проводниками как правило являются металлы (Cu, Ag, Al, Au, Fe), могут быть и неметаллы (C_{графит}), водные растворы солей и кислот.
- **диэлектрики** – зоны не перекрываются, разница в энергии между ними составляет более 3,5 эВ. Таким образом, для переноса электрона из валентной зоны в зону проводимости требуется значительная энергия, поэтому диэлектрики практически не проводят ток (газы N₂, H₂, CO₂; деионизированная вода; целлюлоза, поливинилацетат; силикатное стекло и керамика).
- **полупроводники** – зоны не перекрываются, разница в энергии между ними составляет менее 3,5 эВ. Чтобы перенести электрон из валентной зоны в зону проводимости, требуется меньше энергии, чем для диэлектрика, поэтому чистые (внутренние, нелегированные) полупроводники слабо пропускают ток (Ge, Se, Si, P, I₂, B, ZnO, FeO).

Теория зон является основой современной теории твердого тела. Это позволило понять природу и объяснить наиболее важные свойства металлов, полупроводников и диэлектриков. Ширина запрещенной зоны между валентной и проводящей зонами является ключевой величиной в теории зон, она определяет оптические и электрические свойства материала.

Ряд явлений, таких как ферромагнетизм, сверхпроводимость и явления, в которых играют роль экситоны, не может рассматриваться последовательно в рамках теории зон. В то же время при более общем подходе оказалось, что многие результаты теории зон в описании строения твердого тела шире, чем ее начальные предпосылки.

Поскольку один из основных механизмов передачи энергии электрону является тепловым, проводимость полупроводников очень сильно зависит от температуры. Кроме того, проводимость может быть увеличена путем создания допустимого уровня энергии в запрещенной зоне путем легирования. Таким образом, созданы все полупроводниковые приборы: солнечные элементы (преобразователи света в электричество), диоды, транзисторы, твердотельные лазеры и другие.

3.4. Межмолекулярное взаимодействие. Водородная связь

В практической повседневной деятельности мы обычно имеем дело не с отдельными атомами, молекулами, а их крупными объединениями – *агрегатами*. Характер и степень агрегации молекул определяют многие свойства вещества в конденсированном (твердом, жидком) состоянии или в разовой фазе при высоком давлении. Объединение молекул возникает за счет *межмолекулярных взаимодействий* (ММВ).

Межмолекулярные взаимодействия обусловлены электромагнитными полями атомных ядер и электронов молекул. У одних молекул возникает либо притяжение друг к другу либо отталкивание, у других – сначала отталкивание, а затем притяжение (рис. 23).

Это взаимодействие зависит от состояния молекул (возбужденные, невозбужденные). Достаточно строгой теории, исчерпывающе разъясняющей, почему в одних случаях с уменьшением расстояния r возникает притяжение, а в других – отталкивание, пока еще нет. От обычных химических связей, таких как между атомами водорода в молекуле H_2 , химические связи, например, между атомами аргона отличаются лишь меньшей энергией. Аналогично, если взаимодействуют полярные молекулы, то силы их ММВ по природе идентичны силам взаимодействия между атомами различной электроотрицательности, но только значительно меньше по величине.

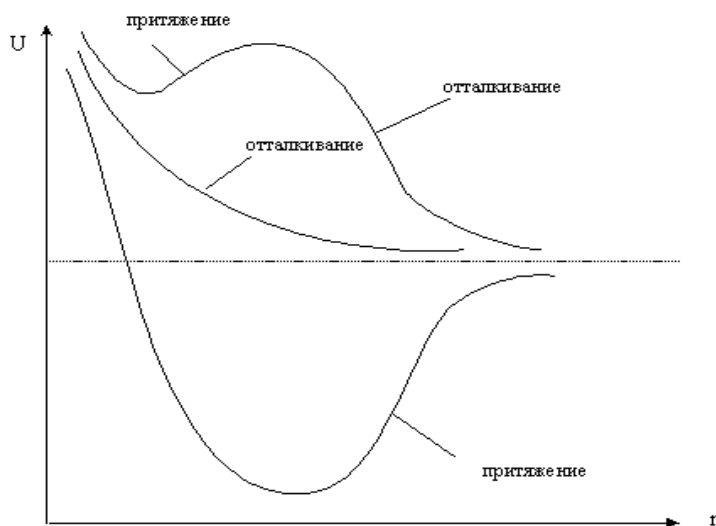


Рис. 23. Характер изменения энергии взаимодействия двух молекул от расстояния между ними

ММВ обусловлены теми же квантовомеханическими эффектами, что лежат в основе образования ковалентной связи, но в отличие от последней являются не ближкодействующими, а дальнедействующими, т.е. проявляются на больших расстояниях. Действительно, расстояние между атомами аргона около 390 пм, в то время, как длина связи Н–Н равна 0,074 нм.

В связи с тем, что взаимодействующие молекулы находятся на больших расстояниях, оказалось удобным представить ММВ не в виде последовательного решения квантовомеханической задачи, а в виде так называемых универсальных и специфических межмолекулярных взаимодействий.

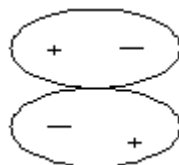
$$\text{ММВ} \Rightarrow \begin{cases} \text{универсальные взаимодействия} \\ \text{специфические взаимодействия} \end{cases}$$

Универсальные взаимодействия часто называют *силы Ван-дер-Ваальса* (по имени датского физика Ван-дер-Ваальса). Они встречаются практически всегда. Хотя эти силы значительно слабее сил химической связи (их энергия не превышает 8 кДж/моль), они являются причиной перехода газообразного состояния в жидкое, устойчивости молекулярных кристаллов, адсорбции газов поверхностями твердых тел и других явлений. Универсальные силы в большинстве случаев аддитивны и ненасыщаемы. Различают три вида универсальных сил ММВ: *ориентационные, индукционные и дисперсионные*.

Ориентационные силы возникают при взаимодействии полярных молекул (диполь-дипольное взаимодействие). Полярные молекулы или ионы (HCl , H_2O , OH^-), обладающие дипольным моментом, ориентируются по направлению друг к другу разноименно заряженными полюсами за счет чего между ними возникают силы электростатического притяжения. Молекулы при этом стремятся расположиться либо последовательно:



либо параллельно:



Такой ориентации препятствует тепловое движение молекул, усиливающееся с повышением температуры. Поэтому ориентационное взаимодействие тем больше, чем больше дипольные моменты, меньше расстояние между молекулами и ниже температура.

Ориентационная составляющая ММВ существенно сказывается на свойствах вещества. Например, вещество кипит тогда, когда энергия ММВ преодолевается энергией кинетического движения молекул. Поэтому, чем больше энергия ММВ, тем до более высокой температуры следует нагреть вещество, чтобы оно закипело. Так, температура кипения жидкого азота равна $-196\text{ }^\circ\text{C}$, а температура кипения оксида углерода (II) – CO , молекулы которого, в отличие от молекул азота, полярны, больше и равна $-191,5\text{ }^\circ\text{C}$. Аналогично, температура плавления азота – $210\text{ }^\circ\text{C}$ меньше температуры плавления оксида углерода (II) которая составляет – $204\text{ }^\circ\text{C}$.

Индукционные силы возникают при взаимодействии полярной молекулы и неполярной, но легко поляризуемой молекулы (например, HCl и Cl_2). Под *поляризуемостью молекулы* понимают меру смещения (перераспределения) электронной плотности в молекуле во внешнем электрическом поле. Поляризуемость возрастает с увеличением радиуса атомов в составе молекулы.

В системах, состоящих из полярных и неполярных молекул, электрическое поле полярных молекул поляризует неполярные частицы, что вызывает смещение центров их электрических зарядов с образованием новых наведенных (индуцированных) диполей. В результате в системе возникает диполь-дипольное взаимодействие и притяжение молекул. Энергия индукционного взаимодействия тем больше, чем больше дипольный момент полярной молекулы и чем больше поляризуемость неполярной. В ряду молекул HCl, HBr и HI дипольный момент уменьшается, однако, температуры плавления и кипения веществ в данном ряду увеличиваются. Это связано с тем, что в данном ряду увеличивается не только молекулярная масса, но и поляризуемость молекул, что увеличивает вклад ориентационных взаимодействий в системе.

Таким образом, индукционное взаимодействие всегда сопутствует ориентационному, но значительно уступает ему по силе. Поскольку перераспределение электронной плотности в частицах происходит очень быстро, то сила индукционного эффекта очень мало зависит от температуры, в отличие от ориентационного эффекта.

Кроме того, ориентационные и индукционные силы между двумя молекулами зависят от присутствия других полярных молекул и, следовательно, не аддитивны. Если в системе присутствуют ионы, то реализуются ион-дипольные и ион-деформационные взаимодействия с участием ионов.

Дисперсионные силы проявляются при взаимодействии неполярных молекул и присутствуют в системе практически всегда. Суть возникновения дисперсионных сил заключается в следующем: при движении электронов и случайных изменениях межъядерных расстояний в молекулах возникает мгновенная асимметрия распределения положительных и отрицательных зарядов. В результате такого процесса систему из неполярных молекул можно рассматривать как совокупность мгновенных (осциллирующих) диполей, существующих около 10^{-8} с и постоянно меняющих величину и ориентацию. Попеременно возникающие диполи разных молекул поляризуют соседние молекулы и ориентируются так, что между ними возникают силы притяжения. С характером изменения диспер-

сионных сил связано, например, повышение температур плавления и кипения веществ в ряду F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , т.к. дисперсионная составляющая энергии ММВ пропорциональна квадрату поляризуемости молекулы. Силы притяжения осциллирующих диполей являются аддитивными. Постепенное увеличение энергии ММВ переводит вещество из газообразного состояния в жидкое и в твердое состояние.

Таким образом, две характеристики – полярность и поляризуемость молекул определяют соотношение энергий различных видов ММВ. Чем более полярными являются молекулы и выше значение их дипольного момента, тем в большей степени проявляются ориентационные силы ММВ. Так для полярных молекул H_2O и NF более половины общей энергии ММВ приходится на долю именно ориентационных диполь-дипольных взаимодействий. В свою очередь, дисперсионные силы проявляются всегда. Чем выше поляризуемость молекул, тем сильнее в системе проявляются дисперсионные взаимодействия. Например, в ряду галогеноводородов $NF - HCl - HBr - HI$ вклад дисперсионных взаимодействий увеличивается от 35% до 99,5%. Индукционные силы не имеют значительного влияния на суммарную энергию ММВ в системе.

Реализация ММВ в молекулярных системах влияет на условия перехода веществ из одного агрегатного состояния в другое, обуславливает более высокие температуры кипения и плавления полярных соединений, частично определяют физико-химические свойства веществ (вязкость, поверхностное натяжение...) и протекание процессов (диффузия, адсорбция...).

3.4.1. Водородная связь

В начале XIX века появились первые упоминания об особом виде внутри- и межмолекулярных взаимодействий с участием атома водорода. Энергия таких взаимодействий ниже энергии ковалентной связи, но выше энергии ММВ. На существование особого вида связи указывает ряд экспериментальных фактов. Так, в ряду соединений H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te можно ожидать монотонного увеличения $T_{кип.}$, так как увеличивается молярная масса и возрастает поляризуе-

мость веществ. На самом деле, зависимость $T_{\text{кип.}}$ от $M_r(\text{H}_2\text{Э})$ имеет скачкообразный характер, а вода имеет $T_{\text{кип.}}$ не наименьшую, а наиболее высокую среди упомянутых водородных соединений элементов VIA группы (рис.24).

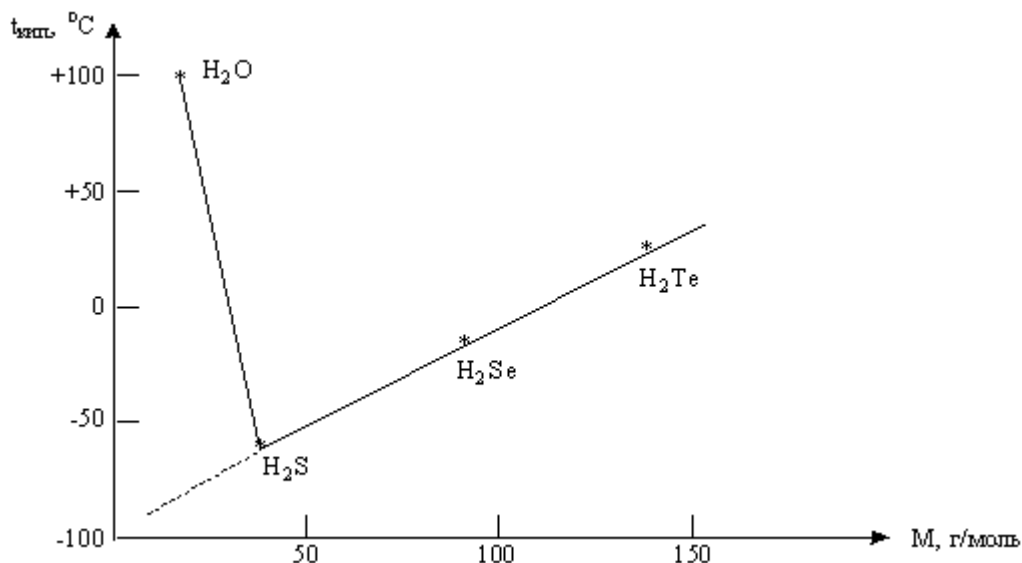


Рис. 24. Изменение температуры кипения от молярной массы водородных соединений элементов VIA группы

Это обусловлено наличием между молекулами воды дополнительных межмолекулярных сил, носящих особый, специфический характер. Данное специфическое взаимодействие получило название *водородная связь*.

Данное название этот вид связи получил из-за особых свойств атома водорода в составе полярных соединений. Находясь в паре с сильно электроотрицательным атомом X, атом водорода приобретает частичный положительный заряд $\text{H}^{\delta+}$ и приобретает свойства близкие катиону H^+ , несущего единичный положительный заряд при полном отсутствии электронов. В реальных условиях эффективный заряд атома водорода не достигает значения +1. Однако значимое снижение электронной плотности позволяет катиону водорода внедряться в электронные оболочки других атомов без электростатического отталкивания. В результате, в системе с высоко электроотрицательными атомами X и Y катион водорода происходит связывание $\text{X}-\text{H}\dots\text{Y}$, при котором связь X-H прочная ковалентная полярная, а связь H...Y малопрочная водородная (F-H...F-H). **Водородная связь** возникает между атомами водорода ковалентной полярной свя-

зи X–H (где X — сильно электроотрицательный элемент: F, O, N, иногда Cl, S) одной молекулы и атомом Y (или X) — другой молекулы: X–H...Y⁻ или X–H...X⁻.

Общими условиями образования водородной связи являются:

– наличие в исходной полярной молекуле (ионе) атома водорода с высоким положительным эффективным зарядом, соединенного ковалентной связью с атомом с высокой электроотрицательностью;

– наличие в системе еще одного высоко электроотрицательного атома, имеющего значимый эффективный отрицательный заряд и имеющего не менее одной неподеленной электронной пары на валентном уровне;

– пространственное строение молекул или их структурных фрагментов, а также величины межатомных расстояний должны способствовать образованию X–H...Y группировок с геометрией близкой к линейной.

Энергия водородной связи варьируется в пределах от 8 до 40 кДж/моль, наличие водородной связи может быть зафиксировано методами спектроскопии.

Так, структура воды в конденсированном и твердом (лед) состояниях характеризуются наличием значительного количества межмолекулярных водородных связей (рис. 25).

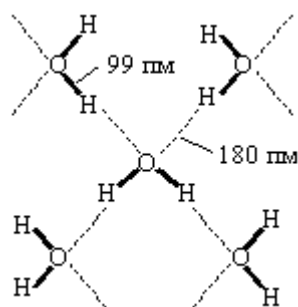
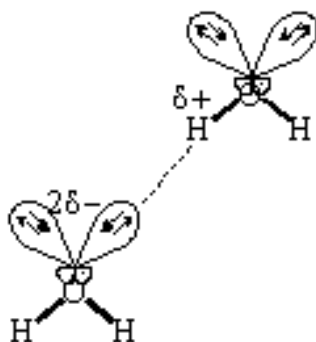


Рис. 25 Межмолекулярные водородные связи в H₂O (лед)

В кристаллическом состоянии каждая молекула воды образует четыре водородные связи с участием двух атомов водорода и двух неподеленных электронных пар валентного уровня атома кислорода. При этом длина водородной связи приблизительно в 2 раза больше длины ковалентной связи O–H, а прочность

водородной связи почти на порядок меньше и составляет в среднем 20 кДж/моль (энергия связи F–H...F–H в димере (HF)₂ равна 83,7 кДж/моль).

На примере молекулы воды можно показать, что водородная связь имеет электростатический и донорно-акцепторный характер. Электростатическая природа водородной связи заключается в том, что атом водорода ковалентной полярной связи Н–О в данной молекуле несет частичный положительный заряд. Атом сильно электроотрицательного атома кислорода в другой молекуле несет избыточный отрицательный заряд. Электростатическое притяжение между избыточными зарядами атома водорода одной молекулы и атома кислорода другой способствует сближению молекул воды. Дополнительно перекрывание электронных облаков неподеленной электронной пары кислорода одной и орбитали водорода с дефицитом электронной плотности другой молекулы воды способствует образованию ковалентной связи. В результате электронная плотность с атома кислорода одной молекулы частично перемещается на атом водорода О–Н связи другой:



При плавлении льда происходит частичное разрушение этих связей и уменьшение пустот между ассоциированными молекулами. Поэтому плотность воды становится больше плотности льда. Дальнейшее повышение температуры усиливает процесс разрушения водородных связей при повышении плотности до максимального значения при 4⁰С, с последующим ее уменьшением и переходом воды в газообразное состояние в виде мономерных молекул.

Водородная связь ответственна за сильную ассоциацию и высокую диэлектрическую постоянную не только молекул воды, но и спиртов и других

жидкостей. Водородная связь играет большую роль в процессах, происходящих при обычных температурах. Считается, что она обуславливает структуру нуклеиновых кислот и полинуклеотидных цепей, конфигурации молекул протеинов и важна в биологических процессах, например, в механизме передачи наследственной информации.

3.5. Вопросы и задания к теме: Химическая связь

3.5.1. Вопросы

1. Какие типы химической связи вам известны? Общее понятие о ковалентной связи.
2. Ковалентные связи в молекулах и атомных кристаллических решётках.
3. Межмолекулярное взаимодействие. Силы Ван-дер-Ваальса.
4. Квантово-химическое объяснение ковалентной связи. Метод валентных связей (ВС). Основные положения метода ВС.
5. Понятие о σ - и π - связях. Приведите примеры ковалентных σ_{s-s} ; σ_{p-p} , σ_{s-p} и π_{p-p} – связи.
6. Гибридизация атомных орбиталей. Приведите примеры наиболее распространенных типов гибридизации (sp , sp^2 , sp^3 , dsp^2 , sp^3d и d^2sp^3) и опишите пространственное строение гибридных орбиталей.
7. Расскажите о роли неподелённых электронных пар в гибридизации атомных орбиталей.
8. Что означают термины направленность и насыщенность ковалентной связи?
9. Что такое резонансные структуры? Для чего они служат? Приведите пример резонансной структуры.
10. Дайте определения понятиям длина и энергия связи. Как соотносятся эти величины? Что такое валентный угол?
11. Что такое электроотрицательность? От чего зависит электроотрицательность?

12. Что означает термин полярная связь? В каком случае можно говорить о поляризуемости ковалентной связи? С чем связана поляризуемость связи?
13. В чём физический смысл дипольного момента? Приведите примеры полярных и неполярных молекул, изобразите дипольный момент молекул там где это возможно.
14. Проиллюстрируйте примером донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи.
15. В чём заключаются основные положения метода молекулярных орбиталей?
16. Дайте объяснения понятиям связывающие, несвязывающие и разрыхляющие орбитали.
17. Изобразите методом МО связь в двухатомных гомо- и гетероядерных молекулах состоящих из элементов второго периода ПС.
18. Как изменяется полярность связи Н-галоген при движении по группе сверху вниз?
19. Что такое водородная связь? Как проявляется наличие водородной связи в физических свойствах веществ?
20. Что такое ионная связь?
21. В каких соединениях реализуется ионная связь? Приведите примеры.
22. Какие физические свойства характерны для веществ с ионной связью?

3.5.2. Задания

1. Укажите порядок (кратность) связи для молекул азота, кислорода, угарного газа, оксида азота (II).
2. Что такое парамагнетизм и чем он обусловлен? Изобразите методом МО парамагнитный и диамагнитный ион.
3. Что такое водородная связь? Какие соединения могут «похвастаться» внутримолекулярной водородной связью?
4. Когда образуется ионная связь? Что такое степень ионности?

5. В чём разница между поляризацией и поляризующим действием ионов? Какие соединения существуют в форме ионных кристаллов?
6. Укажите тип гибридизации АО фосфора и геометрию молекулы пентафторида фосфора.
7. Дайте мотивированный ответ о форме молекулы гексафторида серы.
8. Из перечня выберите и изобразите МО парамагнитных молекул: оксид углерода (II), хлор, азот и оксид азота (II).
9. Почему энергия связи в молекуле Li_2 меньше, чем в H_2 ?
10. Приведите примеры неполярных молекул, имеющие ковалентные полярные связи.
11. Предскажите тип гибридизации орбиталей центрального атома и геометрическую форму следующих частиц: CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 .
12. Как влияет характер межмолекулярного взаимодействия на физические свойства вещества?
13. В каком соединении у серы наименьшая валентность? H_2S , Na_2SO_4 , SO_2 , H_2SO_4 ?
14. Поясните характер изменения полярности связи в ряду $NF - HCl - HBr$.
15. Сравните способы образования ковалентных связей в молекулах CH_4 , NH_3 и в ионе NH_4^+ . Могут ли существовать ионы CH_5^+ и NH_5^{2+} ?
16. Как и почему изменяется агрегатное состояние простых веществ при комнатной температуре в ряду фтор – иод?
17. Предскажите тип гибридизации орбиталей центрального атома и геометрическую форму следующих молекул: SiH_4 , SiF_4 . Полярны ли эти молекулы?
18. В молекулах каких из веществ, F_2 , Cl_2 , BCl_3 , CO_2 , CF_4 , SiH_4 , N_2 , N_2O_3 , SO_3 , образуются только σ – связи?
19. Предскажите тип гибридизации орбиталей центрального атома и геометрическую форму следующих частиц: SnO_2 , BO_3^{3-} , SbF_5^{2-} .
20. Укажите тип химической связи в молекулах H_2 , Cl_2 , N_2 , HBr . Приведите схему перекрывания электронных облаков.

21. Укажите тип гибридизации для каждого атома углерода: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH}$.
22. В каком из ряда перечисленных соединений элемент проявляет высшую степень окисления: KMnO_4 , MnO_2 , K_2MnO_4 , MnSO_4 , MnO ?
23. Напишите структурные формулы следующих соединений: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, укажите степени окисления атомов.
24. В молекулах а) H_2 , O_3 , N_2 ; б) HCl , H_2O , CH_4 ; в) CaF_2 , NaCl , RbBr ; г) NH_4^+ , BF_4^- , SiF_6^{2-} связь: 1) ионная; 2) водородная; 3) ковалентная неполярная; 4) донорно-акцепторная; 5) ковалентная полярная. Для каждой буквы подберите верную цифру или несколько цифр.
25. Водородные связи имеются между молекулами в: 1) $\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})$; 2) $\text{NH}_3(\text{ж})$; 3) $\text{H}_2\text{O}(\text{т})$; 4) $\text{H}_2(\text{т})$.
26. Как ионные, так и ковалентные химические связи имеются в: 1) воде; 2) хлориде натрия; 3) метане; 4) сульфате натрия.
27. Только ионные связи в соединении: 1) нитрат натрия; 2) гидросульфат калия; 3) хлорид калия; 4) бромид алюминия.
28. Число двойных связей одинаково в молекулах: 1) CO ; 2) CO_2 ; 3) C_2H_4 ; 4) HCOOH ; 5) CH_3COH .
29. Энергия связи а) максимальная; б) минимальная в молекуле: 1) N_2 ; 2) H_2 ; 3) O_2 ; 4) HF ; 5) F_2 ; 6) CO . Каждому буквенному значению приведите соответствующее цифровое обозначение.
30. Число а) σ -связей; б) π -связей в молекуле азота: 1) 1; 2) 2; 3) 3; 4) 4.
31. Атом углерода находится в состоянии а) sp -гибридизации; б) sp^2 -гибридизации; в) sp^3 -гибридизации в: 1) графите; 2) алмазе; 3) ацетилене; 4) бензоле.

4. ЭНЕРГЕТИКА И НАПРАВЛЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

4.1. Химическая термодинамика

Большая часть (почти 92%) производимой людьми энергии образуется главным образом при сгорании угля, нефтепродуктов и природного газа, т.е. получается в результате химических реакций. Переходы одних веществ в другие сопровождаются, как правило, превращением химической энергии в другие виды энергии (например, выделение или поглощение теплоты, света, возникновение электричества и т.п.). В связи с этим в химии наряду с веществом приходится иметь дело и с энергией.

Изучение взаимных превращений различных форм энергии и законов этих превращений является предметом общей термодинамики. Важным разделом химии является химическая термодинамика, которая изучает переходы энергии из одной формы в другую при химических реакциях.

Химическая термодинамика позволяет ответить на важнейшие вопросы, которые возникают при изучении любой химической реакции, (зачастую *не осуществляя эту реакцию в действительности*). Прежде всего, химическая термодинамика позволяет:

- количественно оценить энергетические эффекты химических реакций;
- определить направление и глубину протекания химического процесса;
- оценить строение и термодинамическую устойчивость вещества;
- рассчитать энергии межатомных и межмолекулярных связей.

Ответы на эти вопросы дают возможность:

- выбрать условия проведения реакции, при которых выход нужных продуктов был бы максимальным;
- рассчитать энергетический баланс технологического процесса;
- провести расчеты химического реактора (чтобы безопасно проводить химическую реакцию, выбрать материал конструкции и т.п.), двигателей, теп-

ловых электростанций, отопительных устройств и др., а также решать ряд других прикладных задач.

Прежде чем перейти к рассмотрению элементов химической термодинамики, определим некоторые используемые в ней понятия.

4.2. Основные понятия химической термодинамики

Объектом изучения в термодинамике является система. Система – это совокупность тел (веществ), находящихся во взаимодействии и выделенных из внешней среды реальными или мысленными границами.

Химическая система может состоять, например, из атомов, молекул, ионов и др., либо из любой их комбинации. Часть материального мира за пределами условно выделенной из него системы называется внешней средой (окружением).

Различают изолированные и неизолированные системы. Последние подразделяют на закрытые и открытые системы. Изолированные системы не обмениваются с внешней средой ни энергией, ни веществом. Закрытые системы могут обмениваться с внешней средой только энергией. Открытые системы обмениваются с внешней средой и энергией, и веществом.

Отдельная часть системы, имеющая на всем протяжении одинаковые физические свойства, однородный химический состав и обладающая поверхностью раздела, называется фазой. Системы, состоящие из одной фазы, называются гомогенными системами (например, растворы, воздух – смесь газов). Системы, состоящие из нескольких фаз, называются гетерогенными системами (например, вода с плавающим в ней льдом, жидкости с ограниченной взаимной растворимостью). Вещество, которое может быть выделено из системы и существовать вне ее, называется компонентом системы (например, в водном растворе сульфата меди H_2O и $CuSO_4$ представляют компоненты системы). Одна и та же система может находиться в различных состояниях.

Каждое состояние системы характеризуется набором ее свойств – параметров состояния, к которым относятся, в частности, химический состав систе-

мы (концентрация), температура, объем, давление, плотность и т.д. Состояние системы, которое характеризуется постоянством термодинамических параметров во всех точках системы и не изменяется самопроизвольно (без затраты работы), называется равновесным. В химической термодинамике свойства системы рассматриваются в ее равновесных состояниях.

Стандартным состоянием вещества называется наиболее устойчивое его состояние при давлении 101325 Па и данной температуре. Например, при температуре ниже 0 °С стандартным состоянием воды будет твердое, в интервале 0 °С – 100 °С – жидкое и при более высоких температурах – газообразное. Условия, при которых все участвующие в реакции вещества находятся в стандартных состояниях, называются стандартными условиями протекания реакции. Для химических реакций стандартные условия означают: 1) равенство температур реагентов и продуктов реакции и 2) поддержание для каждого газообразного вещества, участвующего в реакции, постоянного давления, равного 101325 Па. Если все участники реакции находятся в конденсированном состоянии, то должно поддерживаться давление в 101325 Па. За стандартные условия принимают давление в 101325 Па и температуру, равную 298,15 К.

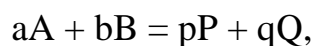
Переход системы из одного состояния в другое может осуществляться при различных условиях. Процесс, протекающий при постоянной температуре ($T = \text{const}$), называется изотермическим, при постоянном объеме ($V = \text{const}$) – изохорным, при постоянном давлении ($p = \text{const}$) – изобарным. Процесс, протекающий при отсутствии теплообмена между системой и окружающей средой, называется адиабатическим.

Свойство системы, которое зависит от параметров состояния и не зависит от пути, по которому система пришла в данное состояние, называется функцией состояния. Функциями состояния системы являются такие ее свойства как внутренняя энергия (U), энтальпия (H), энтропия (S), энергия Гиббса (G), энергия Гельмгольца (A). Когда состояние системы изменяется, изменение любой функции состояния зависит только от начального (обозначим его цифрой 1) и конечного (обозначим его цифрой 2) состояний системы, но не зависит от того,

каким способом осуществляется это изменение состояния. Поэтому только для функции состояния (обозначим Φ) справедливо равенство:

$$\Delta\Phi = \Phi_2 - \Phi_1 \quad (17).$$

Для химической системы, состоящей из веществ А, В, Р и Q, взаимодействия между которыми осуществляется в соответствии с уравнением реакции:



изменение любой термодинамической функции состояния (Φ) всегда определяется, как разность между суммой значений функции состояния конечных веществ и суммой значений функции состояния исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции и может быть определено по формуле:

$$\Delta\Phi = (q\Phi(Q) + p\Phi(P)) - (b\Phi(B) + a\Phi(A)) \quad (18).$$

Изменение величин соответствующих термодинамических функций, отнесенные к стандартным условиям, называются стандартными изменениями и их обозначают как $\Delta\Phi^\circ(298\text{ K})$, например: $\Delta U^\circ(298\text{ K})$, $\Delta H^\circ(298\text{ K})$, $\Delta S^\circ(298\text{ K})$, $\Delta G^\circ(298\text{ K})$.

4.3. Внутренняя энергия системы. Первый закон термодинамики

Известно, что существует два основных типа энергии – кинетическая (обусловленная движением тела) и потенциальная (обусловленная положением тела или его частей в пространстве). Эти два типа энергии проявляются в различных формах, например, в виде тепловой (теплота), световой (энергия излучения), химической, электрической энергии или в других формах.

Согласно закону сохранения энергии, энергия не создается из ничего и не уничтожается, а может передаваться от одного тела к другому или превращаться из одной формы в другую. Следовательно, если в течение процесса исчезает энергия определенного вида, то взамен появляется эквивалентное количество энергии других видов. Применим представления о сохранении энергии к химическим системам.

Атомы, молекулы или ионы, составляющие химическую систему, обладают кинетической и потенциальной энергией. Кинетическая энергия обуслов-

лена движением частиц. Это движение может быть поступательным, вращательным и колебательным (рис.26).

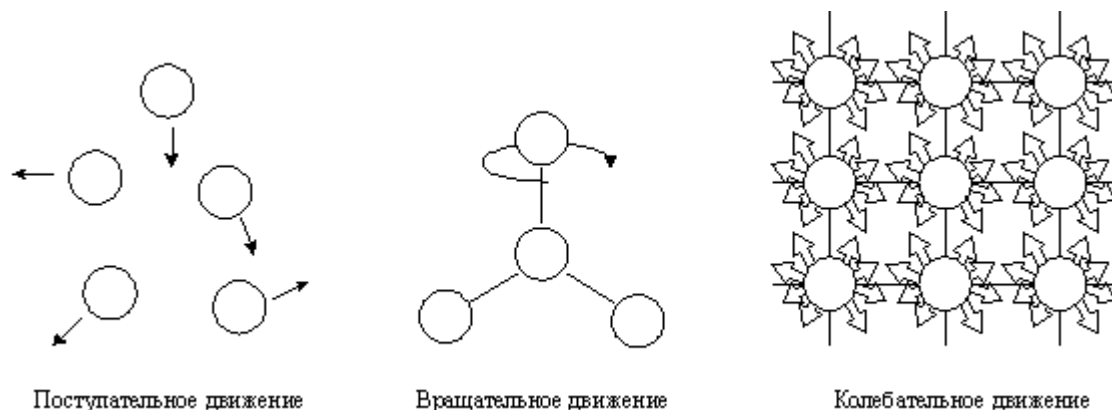


Рис. 26. Виды механического движения

Одним из видов кинетической энергии является теплота, так как она связана с движением атомов и молекул.

Потенциальная энергия частиц обусловлена их взаимодействием между собой. Например, электроны в атоме обладают потенциальной энергией по отношению к положительным зарядам в его ядре. Энергия связи – тоже одна из форм потенциальной энергии. Разрыв и образование химических связей сопровождаются изменением потенциальной энергии, так как химические связи в продуктах реакции и в исходных веществах могут существенно отличаться.

Сумма потенциальной и кинетической энергий всех частиц в системе (кроме кинетической и потенциальной энергий системы как целого) называется **внутренней энергией системы** (**U**). Абсолютное значение U не может быть определено, так как нельзя привести систему в состояние, лишенное энергии.

Внутренняя энергия является функцией состояния системы, поэтому ее изменение (ΔU) определяется выражением:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (19).$$

Изменение внутренней энергии системы происходит при передаче энергии системе или от нее. Существует два основных способа передачи энергии – это передача теплоты и выполнение работы. Передача энергии, вызываемая разностью температур между системой и ее окружением или между одной си-

стемой и другой системой, называется передачей теплоты. Количество энергии, передаваемое таким образом, обозначается буквой Q (Дж) и равно:

$$Q = m \cdot C_m \cdot \Delta T, \quad (20).$$

где m – масса системы (кг), ΔT – изменение температуры (К), C – удельная теплоемкость вещества, из которого состоит система (Дж/(кг·К)).

Теплота не является свойством системы, поэтому не может быть и функцией состояния системы.

Другой формой передачи энергии является работа – W (Дж). Существуют различные виды работы. В химии работа чаще всего связана с расширением системы. Такое расширение происходит при выделении газа в ходе реакции. В этом случае работа, выполняемая системой, определяется выражением:

$$W = p \cdot \Delta V = p \cdot (V_2 - V_1) \quad (21).$$

где P – внешнее давление (Па), для многих химических реакций внешнее давление равно атмосферному; $\Delta V = V_2 - V_1$ – изменение объема системы (m^3).

Таким образом, изменение внутренней энергии (ΔU) закрытой системы равно разности сообщаемой системе теплоты Q и совершаемой ею при этом работы, т.е.

$$\Delta U = Q - W \quad (22).$$

Полученное соотношение называется первым законом термодинамики. Этот закон представляет собой одну из формулировок закона сохранения энергии, так как показывает, что изменение внутренней энергии системы (ΔU) связано только с передачей энергии системе или от нее.

4.4. Термохимия

4.4.1. Энтальпия, тепловой эффект химической реакции

Обычно химические реакции сопровождаются тепловыми эффектами. Тепловым эффектом называется суммарное количество энергии, выделенной или поглощенной системой в результате реакции, проводимой при постоянной температуре. Раздел химии, который изучает тепловые эффекты химических реакций и фазовых превращений, называется термохимией.

Согласно первому закону термодинамики (уравнение 22) количество выделенной или поглощенной системой теплоты Q определяется равенством:

$$Q = \Delta U + W \quad (23)$$

Подставив выражение (21) в (22), получим равенство:

$$Q = \Delta U + p \cdot \Delta V, \quad (24)$$

определяющее тепловой эффект химической реакции. Из равенства (24) следует, что тепловой эффект реакции зависит от того, в каких условиях она протекает. В *изохорном* процессе $V = \text{const}$, $\Delta V = 0$, следовательно, тепловой эффект реакции Q_V равен изменению внутренней энергии системы:

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U, \text{ т.к. } W = 0 \quad (25)$$

В *изобарном* процессе $p = \text{const}$, следовательно, тепловой эффект реакции Q равен:

$$Q_P = \Delta U + p \cdot \Delta V = (U_2 - U_1) + p \cdot (V_2 - V_1) = (U_2 + p \cdot V_2) - (U_1 + p \cdot V_1).$$

Обозначим:

$$U + p \cdot \Delta V = H \quad (26)$$

Величина H называется энтальпией или теплосодержанием системы. Поэтому тепловой эффект химической реакции при изобарном процессе равен изменению энтальпии системы:

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (27)$$

$$\text{или } Q_P = \Delta U + p \cdot \Delta V = \Delta H \quad (28)$$

Энтальпия, также, как и внутренняя энергия, является термодинамической функцией состояния системы.

Для реакций, в которых участвуют только твердые и жидкие вещества, член $p \Delta V$ в уравнении (28) пренебрежимо мал или равен нулю. Для подобных реакций выполняется соотношение $\Delta H \approx \Delta U$. Для газофазных реакций, протекающих с участием газообразных веществ, изменение объема значительно. Если $\Delta V > 0$, т.е. происходит расширение, то $\Delta H > \Delta U$; если $\Delta V < 0$, т.е. происходит сжатие, то $\Delta H < \Delta U$. Произведение $p \cdot \Delta V$ для таких реакций можно рассчитать из уравнения идеального газа:

$$p \cdot \Delta V = n \cdot R \cdot T \text{ или } p \cdot \Delta V = \Delta n \cdot R \cdot T, \quad (29)$$

где Δn – изменение числа моль газа, определяемое из уравнения реакции; например, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, $\Delta n = 5$.

Химические реакции, протекающие с выделением теплоты, называются экзотермическими. При этом в изохорном процессе внутренняя энергия системы уменьшается, т.е. $\Delta U < 0$ (т.к. $U_2 < U_1$), а в изобарном процессе – энтальпия уменьшается, т.е. $\Delta H < 0$ (т.к. $H_2 < H_1$) (рис. 27).

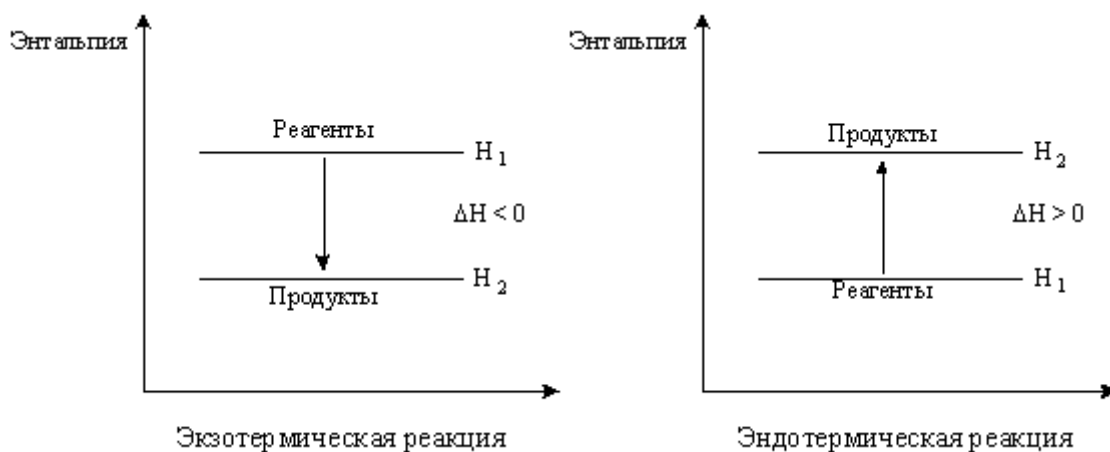


Рис. 27. Изменение энтальпии системы: а) в экзотермической; б) эндотермической реакциях

Химические реакции, протекающие с поглощением теплоты, называются эндотермическими. При этом в изохорном процессе $\Delta U > 0$, в изобарном процессе – $\Delta H > 0$. Уменьшение энтальпии в экзотермических процессах означает, что суммарная энергия, содержащаяся в продуктах реакции в виде энергии химических связей, межмолекулярных взаимодействий, молекулярных колебаний и т.д. меньше суммарной энергии исходных веществ (реагентов). И наоборот, увеличение энтальпии в эндотермических процессах означает, что суммарная энергия, содержащаяся в продуктах реакции больше суммарной энергии исходных веществ.

Изменение энтальпии при стандартном состоянии веществ, участвующих в реакции или при фазовом превращении, обозначается $\Delta H^\circ(T)$ и $\Delta H^\circ(298 \text{ K})$, если температура системы T или $298,15 \text{ K}$.

Тепловые эффекты химических реакций зависят не только от условий (температура, давление, объем), в которых они протекают, но и от количества веществ, участвующих в реакции, и их физического состояния. Поэтому для того, чтобы можно было сравнивать энергетические эффекты различных процессов, их характеризуют изменением энтальпии при стандартных условиях, соответствующим конкретному уравнению химической реакции. Уравнения химических реакций, в которых указаны их тепловые эффекты и агрегатные состояния (г – газовое, ж – жидкое, к – кристаллическое, т – твердое) или аллотропные модификации (например, α -сера, β -сера) веществ, называются термохимическими уравнениями реакций. Например:



4.4.2. Термохимические законы. Термохимические расчёты

Тепловые эффекты химических реакций можно определить экспериментально или расчетным путем. Измерение тепловых эффектов называется калориметрией. В основе термохимических расчетов лежит закон, сформулированный русским ученым *Г.И. Гессом* (1840 г.):

Тепловой эффект химической реакции не зависит от пути ее протекания, а зависит от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции.

Это означает, что если какую-либо реакцию представить в виде нескольких последовательных стадий, то тепловой эффект данной реакции будет равен сумме тепловых эффектов каждой стадии (рис. 28).

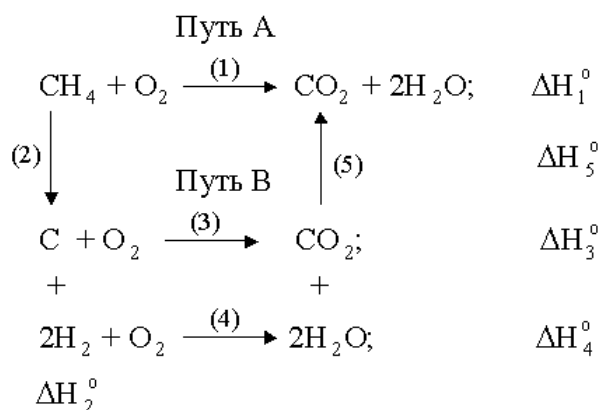
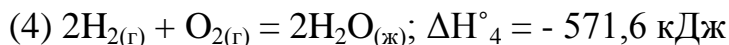
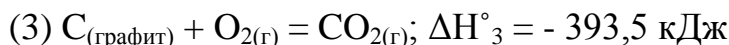


Рис. 28. Иллюстрация к закону Гесса

Например, тепловой эффект реакции горения метана равен $\Delta\text{H}^\circ = - 890,2$ кДж



Пусть это превращение представляет собой “Путь А”, проходящий через стадию (1). Можно представить протекание данной реакции через “Путь В”, проходящий через ряд промежуточных стадий (2), (3), (4) и (5), где стадия (5) = (3) + (4). Тепловые эффекты каждой из этих стадий равны соответственно:



Согласно закону Гесса сумма тепловых эффектов на каждой стадии “Пути В” будет равна тепловому эффекту реакции горения метана на “Пути А”:

$$\begin{aligned}
 \Delta\text{H}^\circ_1 &= \Delta\text{H}^\circ_2 + \Delta\text{H}^\circ_5 = \Delta\text{H}^\circ_2 + \Delta\text{H}^\circ_3 + \Delta\text{H}^\circ_4 \\
 - 890,2 &= 74,9 - 393,5 - 571,6 \text{ (кДж)}
 \end{aligned}$$

Экспериментально было установлено (закон Ломоносова – Лавуазье – Лапласа), что тепловые эффекты прямой и обратной реакций численно равны, но противоположны по знаку. Так, если прямая реакция экзотермическая, то обратная – эндотермическая:

$$\overleftarrow{\Delta\text{H}^\circ}(\text{T}) = | -\overrightarrow{\Delta\text{H}^\circ}(\text{T}) |$$

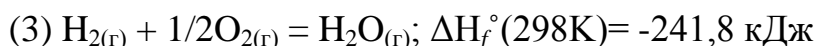
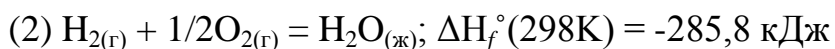
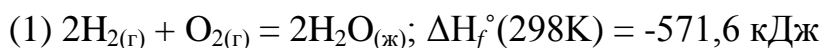
Из закона Гесса вытекают два важных в практическом отношении следствия.

Первое следствие из закона Гесса: тепловой эффект реакции равен сумме энтальпий (теплот) образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий (теплот) образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

Так для реакции, протекающей по уравнению: $aA + bB = pP + qQ$, тепловой эффект рассчитывается по формуле:

$$\Delta H = [p\Delta_f H(P) + q\Delta_f H(Q)] - [a\Delta_f H(A) + b\Delta_f H(B)] \quad (30).$$

Энтальпия (теплота) образования – это тепловой эффект реакции образования 1 моль сложного вещества из простых веществ: $\Delta_f H$ [Дж/моль; кДж/моль]. Обычно в расчетах используют стандартные энтальпии образования. Стандартная энтальпия образования $\Delta_f H^\circ(298\text{ K})$ или $\Delta_f H^\circ_{298}$ это *тепловой эффект* образования 1 моль сложного вещества из простых веществ при стандартных условиях ($T = 298,15\text{ K}$ и $p = 101,3\text{ кПа}$). Стандартные энтальпии образования простых веществ, устойчивых в стандартных условиях (газообразный O_2 , кристаллический I_2 и т.д.) принимают равными нулю. Например, окисление водорода можно представить тремя уравнениями:



Каждому уравнению соответствует определенное значение теплового эффекта. И только тепловой эффект реакции, описываемой уравнением (2), будет равен стандартной теплоте образования воды $\Delta_f H^\circ(298K, H_2O_{(ж)})$. Согласно этому уравнению в реакции образуется 1 моль воды, стандартным состоянием которой при 298 K является жидкое.

Для многих веществ стандартные теплоты образования известны и сведены в справочные таблицы (табл. 8).

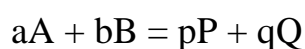
Теплота образования является мерой термодинамической устойчивости (прочности) сложного вещества относительно простых веществ, из которых оно образовано. Можно утверждать, что чем более отрицательное значение имеет стандартная энтальпия образования вещества, тем оно устойчивее. Согласно

закону Ломоносова – Лавуазье – Лапласа теплота (энтальпия) образования сложного вещества равна по величине, но противоположна по знаку теплоте (энтальпии) разложения вещества ($\Delta_d H^\circ(T)$):

$$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}) = |-\Delta_d H^\circ(298 \text{ K})|$$

Второе следствие из закона Гесса: тепловой эффект реакции равен сумме энтальпий (теплот) исходных веществ за вычетом суммы энтальпий (теплот) продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

Так для реакции, протекающей по уравнению:



тепловой эффект можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta H = [a\Delta_c H(A) + b\Delta_c H(B)] - [p\Delta_c H(P) + q\Delta_c H(Q)] \quad (31).$$

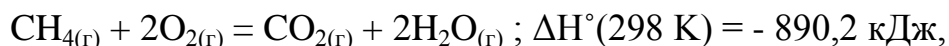
Таблица 8

Стандартные энтальпии образования и стандартные энтальпии сгорания некоторых веществ

Вещество	$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$, кДж/моль	$\Delta_c H^\circ(298 \text{ K})$, кДж/моль
$H_{2(g)}$	0	-285,8
$C_{(графит)}$	0	-393,5
$CO_{2(g)}$	-393,5	0
$H_2O_{(ж)}$	-285,8	0
$H_2O_{(г)}$	-241,8	0
$CH_{4(g)}$	-74,8	-890,2
$C_2H_{6(g)}$	-84,7	-1559,7
$C_2H_5OH_{(ж)}$	-227,6	-1366,9
$C_6H_{12}O_{6(г)}$	-1274	-2816,0

Энтальпия (теплота) сгорания – это тепловой эффект сгорания 1 моль горючего вещества до продуктов предельного окисления (до образования высших оксидов): $\Delta_c H$ [Дж/моль, кДж/моль].

Стандартная энтальпия сгорания $\Delta_c H^\circ(298 \text{ K})$ – это тепловой эффект реакции сгорания в кислороде 1 моль данного вещества при стандартных условиях. Например, тепловой эффект реакции сгорания 1 моль метана в стандартных условиях равен стандартной теплоте сгорания метана:



т.е. $\Delta H^\circ(298 \text{ K}) = \Delta_c H(298 \text{ K}, \text{CH}_{4(\text{г})}) = - 890,2 \text{ кДж/моль}$.

Энтальпии сгорания кислорода и высших оксидов равны нулю. Следует четко разграничивать два различных понятия – энтальпия образования и энтальпия сгорания вещества, хотя численные значения этих величин в некоторых случаях совпадают (табл. 8). Например, стандартные энтальпии сгорания водорода и углерода равны стандартным энтальпиям образования CO_2 и H_2O .

Закон Гесса распространяется не только на химические реакции, но и на различные физико-химические процессы, сопровождающиеся энергетическими эффектами: растворение, сольватацию (гидратацию), фазовые превращения (плавление, испарение, возгонка, затвердевание (кристаллизация), конденсация, сублимация) (рис. 29).

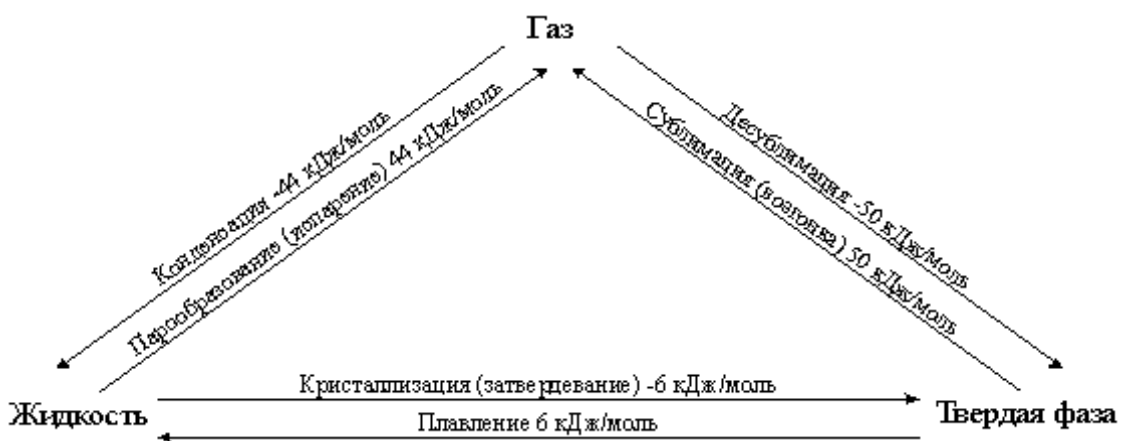


Рис. 29. Схема перехода вещества из одного фазового состояния в другое (на примере воды)

Закон Гесса и его следствия справедливы и используются также для расчета энергии химической связи, энергии кристаллической решетки, энергии межмолекулярного взаимодействия, энтальпии растворения и сольватации (гидратации) и т.д. Закон Гесса справедлив для тех взаимодействий, которые протекают при постоянном объеме или при постоянном давлении, а единственным видом совершаемой работы является работа против сил внешнего давления. Тепловые эффекты реакций, в результате которых совершается другая работа, например, электрическая работа, не могут быть вычислены по закону Гесса, так как их теплоты являются функциями пути.

4.5. Направление химических процессов

При изучении химических процессов прежде всего необходимо установить их принципиальную осуществимость, оценить возможность или невозможность их самопроизвольного протекания при заданных условиях.

4.5.1. Самопроизвольные процессы

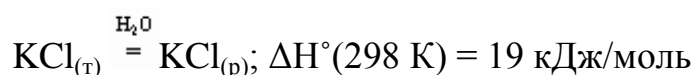
Самопроизвольным называется процесс, который осуществляется без затраты работы (энергии) извне. Так, самопроизвольно камни скатываются с горы, теплота передается от более нагретого тела к менее нагретому, а химические реакции достигают состояния равновесия. В обратном направлении самопроизвольный процесс идти не может.

По-видимому, протекание рассмотренных и других процессов определяется какой-то причиной или, как принято говорить, движущей силой. Одной из составляющих (причем наиболее значимой) движущей силы всех (в том числе и химических) самопроизвольно идущих процессов является тенденция к понижению энергии системы. При падении камень теряет свою потенциальную энергию, которая в итоге (в момент его удара о землю) превращается в тепловую энергию окружающей среды. Экзотермические реакции, при протекании которых выделяется теплота, сопровождаются уменьшением химической по-

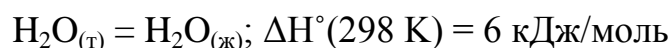
тенциальной энергии. Экзотермические реакции, как правило, идут самопроизвольно.

Однако тенденция к достижению минимальной энергии не является единственным фактором, определяющим направление самопроизвольного процесса. На это указывает возможность самопроизвольного протекания не только экзотермических, но и эндотермических реакций. Так, например, самопроизвольно идут следующие эндотермические процессы:

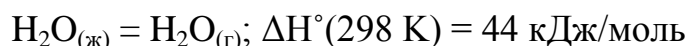
– растворение хлорида калия в воде:



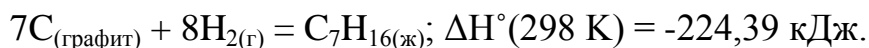
– плавление льда при комнатной температуре:



– испарение воды:



и другие. В то же время в стандартных условиях невозможно осуществить экзотермический процесс синтеза, например, н-гептана C_7H_{16} , протекающего по уравнению:



Таким образом, тепловой эффект реакции не является критерием направления течения процесса. Другими словами, первый закон термодинамики не позволяет судить о способности химических процессов к самопроизвольному протеканию.

4.5.2 Энтропия

Рассмотренные выше примеры превращений имеют одно общее свойство: в каждом случае состояние продуктов характеризуется большей хаотичностью, или неупорядоченностью, чем состояние реагентов. Растворение хлорида калия сопровождается нарушением регулярности в расположении частиц в узлах кристаллической решетки – возникает беспорядочное распределение ионов в растворе. Молекулы воды, образующие кристалл льда, прочно удерживаются в его

кристаллической решетке. При плавлении льда молекулы H_2O начинают свободно перемещаться относительно друг друга. Высокоупорядоченная кристаллическая структура заменяется неупорядоченной структурой жидкости. В процессе испарения структура жидкости, представленная ассоциатами из ее молекул, заменяется отдельными молекулами, движущимися независимо (в газовой фазе).

Таким образом, частицам (молекулам, атомам, ионам и др.) присуще стремление к беспорядочному движению, поэтому система стремится перейти из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное. Количественной мерой неупорядоченности (беспорядка) системы является термодинамическая функция состояния системы – энтропия (S , Дж/(моль·К)). Чем в большей мере выражен беспорядок в системе, тем больше ее энтропия. Следовательно, еще одной составляющей движущей силы самопроизвольно протекающих процессов является тенденция к увеличению энтропии системы.

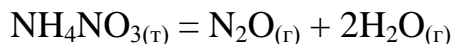
4.5.3. Расчёт изменения энтропии

Энтропию веществ принято относить к стандартным условиям ($T = 298,15 \text{ К}$ и $p = 101,3 \text{ кПа}$). Энтропию при этих условиях называют стандартной энтропией и обозначают $S^\circ(298 \text{ К})$. Значения стандартных энтропий для многих веществ являются справочными данными.

Принято, что энтропия идеально правильно построенных кристаллов при $T = 0 \text{ К}$ равна нулю (в такой системе полностью устраняется всякая неупорядоченность, положение частиц в узлах кристаллической решетки характеризуется идеальным порядком). Поэтому перед обозначением стандартной энтропии вещества (B) $S^\circ(298 \text{ К} (B))$ отсутствует знак Δ . Для каждого индивидуального вещества (простого или сложного) значение $S(T) > 0$ при любой температуре, отличной от абсолютного нуля. С повышением температуры энтропия возрастает, так как движение частиц при этом становится более интенсивным и, следовательно, увеличивается беспорядок в системе. Энтропия возрастает при переходе вещества из кристаллического состояния в жидкое и из жидкого в

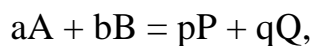
газообразное, при расширении газов, при химических взаимодействиях, приводящих к увеличению числа частиц, прежде всего, в газообразном состоянии.

Уравнение реакции позволяет судить о знаке изменения энтропии ΔS . Например, из уравнения:



следует, что из 1 моль твердого NH_4NO_3 образуется 3 моль газообразных веществ (1 моль $\text{N}_2\text{O}_{(\text{г})}$ и 2 моль $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$). Следовательно, $\Delta S > 0$.

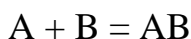
Для расчета изменения энтропии в результате соответствующего процесса используют ее свойство функции состояния. Так, для реакции, протекающей по уравнению:



изменение энтропии будет равно:

$$\Delta S^\circ (298 \text{ K}) = [pS^\circ (P) + qS^\circ (Q)] - [aS^\circ (A) + bS^\circ (B)] \quad (32).$$

Изменение энтропии в реакции образования 1 моль сложного вещества из простых веществ при стандартных условиях называется стандартной энтропией образования соединения и обозначается $\Delta_f S^\circ(298 \text{ K})$. Для реакции



в стандартных условиях значения абсолютной энтропии простых веществ

$$\Delta_f S^\circ (298 \text{ K}, AB) = S^\circ (AB) - (S^\circ (A) + S^\circ (B)) \quad (33).$$

4.5.4. Направление химических реакций в неизолированных системах. Энергия Гиббса

Как было показано выше, самопроизвольное протекание химических процессов сопровождается стремлением системы, с одной стороны, перейти в состояние с наименьшей энергией, т.е. выделить теплоту в окружающую среду – уменьшить энтальпию (стремление к порядку) и, с другой стороны, – в состояние с наибольшим беспорядком, т.е. увеличить энтропию (стремление к беспорядку). Поэтому, чтобы судить о возможности самопроизвольного протекания реакции, необходимо учитывать два фактора – *энтальпийный* (ΔH) и *эн-*

тропийный (ΔS) (при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$). Произведение $T \cdot \Delta S$ дает энтропийному фактору размерность энергии, т.е. Дж/моль.

Оба фактора определяют движущую силу химической реакции и для установления возможности ее самопроизвольного протекания должны оцениваться одновременно. Это осуществляется при помощи термодинамической функции состояния, которая называется энергией Гиббса (**G**) Дж/моль или кДж/моль:

$$G = H - T \cdot S \quad (34).$$

Изменение энергии Гиббса представляет собой энергию, связанную с изменением энтальпии за вычетом энергии, необходимой для повышения неупорядоченности системы; другими словами речь идет об энергии, которая выделяется системой и может быть использована для совершения работы над ее окружением. Поскольку любая система самопроизвольно переходит в состояние с более низкой энергией, то процесс будет обладать способностью к самопроизвольному протеканию при условии, что знак $\Delta G < 0$. Таким образом, при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ самопроизвольно протекающие процессы идут в сторону уменьшения энергии Гиббса, поэтому условием (критерием) самопроизвольного протекания процесса при заданных T и p является неравенство $\Delta G < 0$. Чем меньше ΔG , тем сильнее стремление к протеканию данного процесса и тем дальше он находится от состояния равновесия, при котором

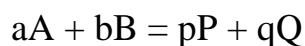
$$\Delta G = 0 \quad \text{и} \quad \Delta H = T \cdot \Delta S \quad (35)$$

где T – температура равновесия протекания прямой и обратной реакций.

Если $\Delta G > 0$, процесс самопроизвольно протекать не может.

4.5.6. Расчёт величины ΔG

Величину ΔG того или иного процесса в стандартных условиях можно рассчитать, используя ее свойство функции состояния. Для реакции, протекающей по уравнению:



$$\Delta G^\circ(298 \text{ K}) = [p\Delta_f G^\circ(298 \text{ K}, P) + q\Delta_f G^\circ(298 \text{ K}, Q)] - [a\Delta_f G^\circ(298 \text{ K}, A) + b\Delta_f G^\circ(298 \text{ K}, B)] \quad (36).$$

где $\Delta_f G^\circ(298 \text{ K})$ – стандартная энергия Гиббса образования сложного вещества. Под стандартной энергией Гиббса образования $\Delta_f G^\circ(298 \text{ K})$ понимают изменение энергии Гиббса в реакции образования 1 моль сложного вещества из простых веществ в стандартных условиях ($T = 298,15 \text{ K}$, $p = 101,3 \text{ кПа}$). Для простых веществ, устойчивых в стандартных условиях, $\Delta_f G^\circ(298 \text{ K}) = 0$. Для многих веществ величины $\Delta_f G^\circ(298 \text{ K})$ являются справочными.

Изменения стандартной энергии Гиббса $\Delta_f G^\circ(298 \text{ K})$ в реакции может быть рассчитано также по уравнению (37):

$$\Delta_f G^\circ(298 \text{ K}) = \underbrace{\Delta H^\circ(298 \text{ K})}_{\substack{\text{энтальпийный} \\ \text{фактор}}} - T \cdot \underbrace{\Delta S^\circ(298 \text{ K})}_{\substack{\text{энтропийный} \\ \text{фактор}}} \quad (37)$$

если известны изменения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции, а также температура.

4.5.7. Связь энергии Гиббса и температуры

В уравнении $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ величины ΔH и $-T \cdot \Delta S$ имеют противоположные знаки, и от их относительной величины зависит, будет ли значение ΔG отрицательным или положительным. В этих случаях *важно учитывать температуру процесса*. При низких температурах доминирует вклад энергетического фактора: $|\Delta H| \gg |-T \cdot \Delta S|$, а при высоких температурах – вклад энтропийного фактора: $|-T \cdot \Delta S| \gg |\Delta H|$. Энтропийный вклад, определяемый величиной $"-T \cdot \Delta S"$, может повысить или, наоборот, понизить способность реакции к самопроизвольному протеканию. При $\Delta S > 0$ член $"-T \cdot \Delta S"$ вносит отрицательный вклад в величину ΔG , т.е. повышает тенденцию реакции к самопроизвольному протеканию. При $\Delta S < 0$ член $"-T \cdot \Delta S"$, наоборот, уменьшает тенденцию реакции к самопроизвольному протеканию.

Из уравнения (37) видно, что изменение энергии Гиббса будет отрицательным ($\Delta G < 0$), то есть процесс будет протекать самопроизвольно:

1. при любой температуре, если $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$;
2. при высокой температуре, если $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$;
3. при низкой температуре, если $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$.

Если $\Delta H > 0$, а $\Delta S < 0$, то $\Delta G > 0$ при любых температурах, а реакция является не самопроизвольной (самопроизвольной будет обратная реакция).

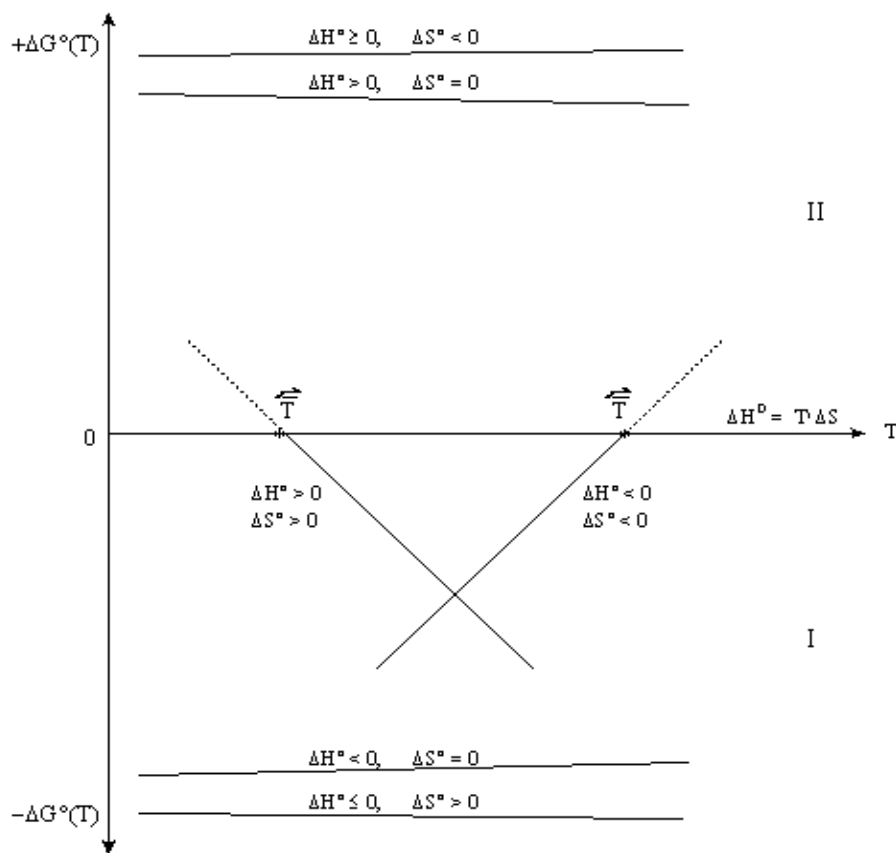


Рис. 30. Зависимость стандартной энергии Гиббса реакции $\Delta G^\circ(T)$ от температуры T : I – область преобладания прямых реакций; II – область преобладания обратных реакций

На рисунке 30 приведены графические зависимости изменения энергии Гиббса химических реакций от температуры. Видно, что при одинаковом знаке величин ΔH и ΔS (либо $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$, либо $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$) возможно изменение знака ΔG . В случае с разноименными знаками величин ΔH и ΔS (и частных случаев $\Delta H = 0$ или $\Delta S = 0$) изменение знака величины ΔG не происходит.

Поэтому для реакции с одноименными по знаку величинами ΔH и ΔS можно вычислить температуру равновесности \vec{T} , выше (для $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$) или ниже ($\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$) которой данная реакция в прямом направлении становится термодинамически менее вероятной в стандартных условиях. Вычисленное значение \vec{T} может оказаться реально недостижимым, если вещества, участвующие в реакции, начнут вступать в побочные реакции или менять свое агрегатное состояние.

При пользовании значениями стандартной энергии Гиббса критерием принципиальной возможности процесса в нестандартных условиях следует принять условие $\Delta G^\circ \ll 0$, а критерием принципиальной невозможности осуществления процесса неравенство $\Delta G^\circ \gg 0$.

4.6. Вопросы и задания по теме: «Энергетика химических процессов»

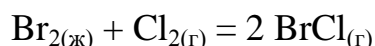
4.6.1. Вопросы

1. Что такое система? Чем отличаются закрытая и изолированная системы?
2. Что такое фаза? Что отличает гомогенную и гетерогенную системы?
3. Что понимают под энтальпией? Чем обусловлены тепловые эффекты химических реакций? Какие бывают химические реакции по произведённому тепловому эффекту?
4. Сформулируйте закон Гесса. Каково практическое применение закона и его следствий?
5. Что такое энтропия? Как зависит энтропия от физических параметров системы?
6. Запишите математическую формулу взаимосвязи свободной энергии Гиббса от энтальпии и энтропии.
7. Почему растворение твёрдого или жидкого вещества в воде приводит к возрастанию энтропии, тогда как растворение газа ведёт к уменьшению энтропии?
8. Почему энтропия вещества увеличивается с его массой?

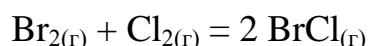
4.6.2. Задания

1. Вычислите атомарную теплоту образования аммиака и среднюю энергию связи N-H, исходя из теплот диссоциации молекул азота ($\Delta H = 945,6$ кДж/моль) и водорода ($\Delta H = 436$ кДж/моль). ΔH° образования аммиака составляет $-46,2$ кДж/моль.

2. Объясните причину возрастания энтропии в реакции:

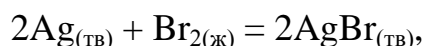


3. Объясните причину возрастания энтропии в реакции:



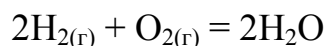
эта задача не является повторением предыдущей задачи 10.

4. Вычислите стандартное изменение энтропии, ΔS° , реакции



протекающей при 298К и 1 атм., $\Delta H^\circ = -199,2$ кДж/моль и $\Delta G^\circ = -191,6$ кДж/моль.

5. Реакция



протекает самопроизвольно, несмотря на то, что она сопровождается возрастанием упорядоченности в системе. Как это может быть объяснено?

Тестовые задания

6. Теплота образования хлороводорода из простых веществ равна 92 кДж/моль. Количество теплоты, выделившееся при взаимодействии 10л (н.у.) хлора и 5л (н.у.) водорода, равно:

1) 92 кДж 2) 41 кДж 3) 46 кДж 4) 10 кДж

7. Теплота образования 1 моль оксида магния из простых веществ равна 590 кДж. При взаимодействии 24 г. магния и 5,6л (н.у.) кислорода выделится теплота количеством:

1) 590 кДж 2) 295 кДж 3) 1180 кДж 4) 118 кДж

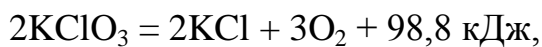
8. В соответствии с термохимическим уравнением реакции



7,26 кДж теплоты поглощается при реакции угля количеством вещества:

- 1) 0,1 моль 2) 0,2 моль 3) 0,3 моль 4) 0,4 моль

9. В соответствии с термохимическим уравнением реакции



197,6 кДж теплоты выделяется при разложении бертолетовой соли количеством вещества:

- 1) 1 моль 2) 2 моль 3) 3 моль 4) 4 моль

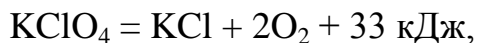
10. В соответствии с термохимическим уравнением реакции



18 кДж теплоты выделится при окислении азота массой:

- 1) 1,4 г 2) 5,6 г 3) 14 г 4) 28 г

11. В соответствии с термохимическим уравнением реакции



66 кДж теплоты выделяется при образовании кислорода объемом:

- 1) 22,4 л 2) 44,8 л 3) 67,2 л 4) 89,6 л

12. Что является критерием самопроизвольного протекания химического процесса?

- 1) понижение ΔG ; 2) понижение ΔH ; 3) понижение ΔS ;
4) повышение ΔG ; 5) повышение ΔH ; 6) повышение ΔS .

5. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

В предыдущей главе мы сделали вывод, что термодинамическим условием самопроизвольного протекания реакции является неравенство:

$$\Delta G < 0$$

а величина ΔG позволяет оценить вероятность этой реакции. Однако не всегда возможное переходит в действительное. Например, распад бензола на углерод и водород:



характеризуется величиной $\Delta G^\circ(298\text{K}) = -124 \text{ кДж}$, т.е. должен протекать самопроизвольно при стандартной температуре. Но на практике процесс протекает с заметной скоростью только при очень высоких температурах.

Кажущееся противоречие связано с тем, что термодинамический подход учитывает только исходное и конечное состояние системы, не принимая во внимание наличие промежуточных состояний, переход к которым связан с увеличением энергии Гиббса системы ($\Delta G_{\text{промежуточн.}} > 0$), поэтому кроме термодинамической возможности процесса следует учитывать его кинетическую реализацию (кинетический фактор). Характер изменения энергии Гиббса реакционной системы, подобной рассмотренной выше, показан на рис. 31.

Химическая термодинамика не позволяет судить о протекании реакции во времени, о механизме (способе) взаимодействия реагентов. Этими вопросами занимается химическая кинетика.

Химическая кинетика – раздел химии, изучающий скорости и механизмы химических процессов, а также зависимость их от различных факторов. Теоретическое значение кинетики состоит в том, что она позволяет проникнуть в сущность механизма химического взаимодействия. Прикладное значение кинетики определяется тем, что для практического использования какой – либо реакции необходимо управлять ею, т.е. знать скорость ее протекания в данных условиях и способы изменения этой скорости. С точки зрения течения во вре-

мени любой химический процесс можно представить в виде следующей последовательности: реагенты (исходные вещества) → переходное состояние → продукты реакции.



Рис. 31. Изменение энергии Гиббса реакционной системы при наличии промежуточного состояния с $\Delta G_{\text{пром.}} > 0$

Реагенты (исходные вещества) – вещества, вступающие в процесс химического взаимодействия.

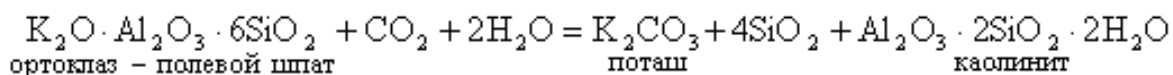
Продукты реакции – вещества, образующиеся в процессе химического превращения и не претерпевающие в ходе этого процесса дальнейших химических изменений (следует иметь в виду, что для обратимых реакций продукты прямой реакции являются реагентами обратной реакции). Выявление и учет среднего звена (переходное состояние), раскрывающего механизм процесса, сложная проблема, т.к. в отличие от реагентов и продуктов реакции промежуточные продукты выделить и изучить удастся редко. Прежде, чем перейти к рассмотрению основ химической кинетики, введем некоторые понятия, которыми она оперирует.

Необратимые реакции – реакции, протекающие при данных условиях только в одном направлении (обозначают знаком \rightarrow или \Rightarrow).

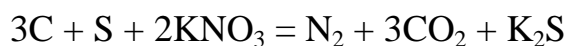
Обратимые реакции – реакции, протекающие при данных условиях одновременно в двух противоположных направлениях (обозначают знаком \rightleftharpoons или \rightleftharpoons).

5.1. Скорость химических реакций

Химические реакции могут совершаться медленно, в течение целых геологических периодов, как, например, выветривание горных пород, которое представляет собой превращения алюмосиликатов:



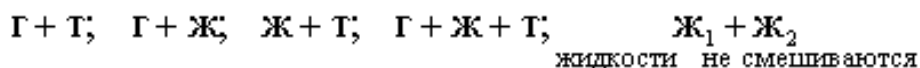
или очень быстро, в микросекунды или их доли, как, например, горение черного пороха:



В связи с этим любое химическое взаимодействие можно, как всякий другой процесс, характеризовать скоростью, которая служит количественной мерой интенсивности его протекания.

Скоростью химической реакции называется число элементарных актов реакции, происходящих в единицу времени в единице реакционного пространства. Обычно химические реакции являются многостадийными, т.е. протекают через ряд промежуточных стадий. Подобные промежуточные превращения называются элементарными реакциями. Они состоят из множества одинаковых повторяющихся превращений – элементарных актов.

Для гомогенных процессов реакционным пространством является объем реакционного сосуда, а для гетерогенных – поверхность, на которой протекает реакция. Например, гетерогенными являются системы типа:



В общем, скорость любого процесса оценивается величиной какого-то изменения в единицу времени. Например, в механике измеряют путь, пройденный движущимся предметом, за некоторый промежуток времени.

Скорость химической реакции определяют изменением количества любого участника реакции в единицу времени в единице реакционного пространства. В связи с тем, что в реакции принимают участие в качестве реагентов и продуктов реакции несколько веществ, можно говорить не о скорости химического процесса вообще, а о скорости реакции по некоторому веществу.

Изменение (Δ) количества этого вещества следует выражать числом моль (n) этого вещества, прореагировавшего за промежуток времени от τ_1 до τ_2 ($\Delta\tau$) в единице объема (V):

$$v = \frac{1}{V} \frac{\Delta n}{\Delta\tau} \quad (38)$$

Так как отношение $(n/V) = C$, т.е. равно молярной концентрации вещества, то для гомофазных реакций, идущих при постоянном объеме ($V = \text{const}$), выражение (38) переходит в

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta\tau} \quad (39)$$

где v – средняя скорость реакции.

Скорость реакции всегда определяется как величина положительная. В связи с тем, что в ходе реакции концентрации реагентов уменьшаются, а концентрации продуктов возрастают (рис.5.2а и 5.2б), для величины скорости реакции можно записать два равноценных выражения:

$$v = - \frac{\Delta C(\text{реагента})}{\Delta\tau} = \frac{\Delta C(\text{продукта})}{\Delta\tau} \quad (40)$$

Концентрация определяет относительное содержание вещества в системе. Для реакций в растворах ее следует выражать молярностью (моль/л) Концентрацию газов указывают в (моль/л) или выражают с помощью парциальных давлений. Для гетерогенных химических реакций, протекающих в системах, имеющих твердую или жидкие (несмешивающиеся жидкости) фазы, скорость процесса зависит от величины поверхности, на которой протекает реакция. В связи со сказанным, выражение для средней скорости гетерогенной реакции имеет вид:

$$v = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau} \cdot \frac{1}{S} \quad (41)$$

где S – площадь поверхности, на которой протекает реакция.

Таким образом, скорость реакции может быть определена или как скорость исчезновения реагента, или как скорость образования продукта реакции. Чтобы получить истинную (мгновенную) скорость процесса в данный момент времени t , надо от конечных приращений (Δ) перейти к бесконечно малым (d):

$$v = \pm dc/d\tau \quad (42)$$

где v – истинная скорость реакции.

Поскольку скорость процесса является производной концентрации по времени, она в любой момент времени определяется как тангенс угла (α) наклона кинетической кривой (рис. 32).

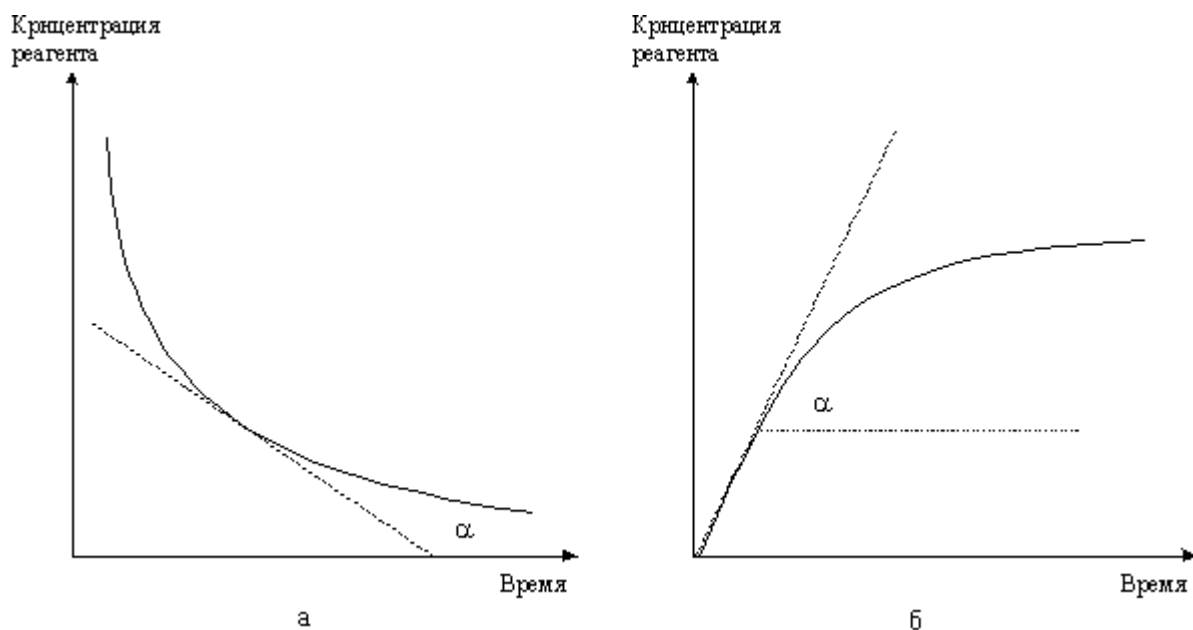
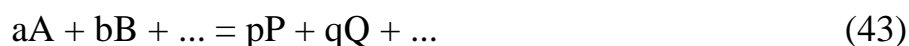


Рис. 32. Изменение концентрации реагента (а) и продукта реакции (б) от времени.

Таким образом, для гомофазного химического процесса, идущего при постоянном объеме, скорость процесса по некоторому веществу измеряется изменением молярной концентрации этого вещества в единицу времени. Обычно размерность скорости v [моль/л·с]. Для гетерогенных систем скорость реакции относится к единице площади поверхности, на которой протекает реакция, поэтому v [моль/л·с·м²].

В соответствии с определением меры скорости реакции уравнение (42), ее измерение сводится к определению зависимости концентрации вещества от времени. Эта задача решается с помощью наиболее подходящего для данного конкретного случая метода количественного анализа. Химический анализ дает возможность прямого определения концентрации одного из реагентов или продуктов реакции. Физические методы основаны на измерении какого-либо свойства реакционной смеси, которое связано с концентрациями участников реакции (например, электропроводность, оптическая плотность, вращение плоскости поляризации, давление газов, удельный объем, коэффициент преломления, давление пара, текучесть и т.д.). Если в системе протекает реакция с участием нескольких веществ, например, A, B, \dots, P, Q , т.е.



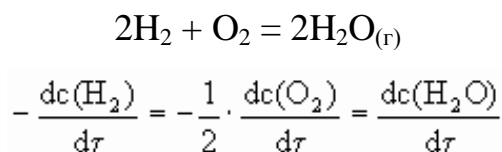
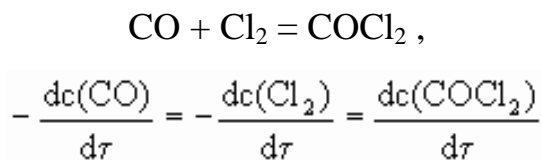
где $C(A), C(B), \dots, C(P), C(Q), \dots$ – текущие концентрации участников реакции; a, b, \dots, p, q, \dots - стехиометрические коэффициенты, (часто обозначаемые $\nu(A), \nu(B), \dots, \nu(P), \nu(Q), \dots$), то изменение концентраций всех участников реакции можно найти по соотношениям стехиометрических коэффициентов. Так, для реакции (5.6) скорость реакции по веществу A

$$\nu(A) = - \frac{dc(A)}{d\tau}$$

связана со скоростями по другим веществам соотношением:

$$\nu(A) = - \frac{dc(A)}{d\tau} = - \frac{a}{b} \cdot \frac{dc(B)}{d\tau} = \dots = \frac{a}{p} \cdot \frac{dc(P)}{d\tau} = \frac{a}{q} \cdot \frac{dc(Q)}{d\tau} \quad (44)$$

Так, для следующих реакций имеем:



5.2. Факторы, влияющие на скорость реакции

Скорость реакции зависит от многих причин. На нее влияют: а) природа реагентов и б) условия проведения процесса: концентрация реагентов, давление (для реакций с участием газов), температура, катализатор, примеси и их концентрации, среда (для реакций в растворах), форма реакционного сосуда (в цепных реакциях), интенсивность света (в фотохимических реакциях), мощность дозы излучения (в радиационно-химических процессах) и др. Основными факторами, которые приходится учитывать во всех процессах, являются концентрации (давления) реагентов, температура и действие катализатора. Рассмотрим влияние каждого из указанных факторов на скорость реакции.

5.2.1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов

Как правило, увеличение концентрации или давления (для реакций с участием газов) реагентов приводит к повышению скорости реакции. Количественно зависимость скорости реакции от концентрации реагентов определяется законом действия (действующих) масс (З.Д.М.):

Скорость простой гомогенной реакции, протекающей в одну стадию при постоянной температуре, прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.

Этот закон был сформулирован норвежскими исследователями К.М. Гульдбергом и М.П. Вааге в 1864 – 1867 г.г. и независимо от них – русским ученым Н.Н. Бекетовым в 1865 г. Графически зависимость скорости простой реакции, протекающей в одну стадию, от концентрации показана на рис. 33. На основании теоретических и экспериментальных данных З.Д.М. формулируется с учетом возведения концентраций реагентов в степени их стехиометрических коэффициентов.



Рис. 33. Зависимость скорости простой реакции от концентрации.

Так, для гомофазной реакции, записанной в общем виде:



скорость реакции выражается уравнением:

$$v = kC_A^a C_B^b \quad (45)$$

где k – константа скорости реакции.

Константа скорости (k) – важная справочная величина, зависящая от природы реагентов и температуры, но независящая от концентрации. При

$$C_A^a = C_B^b = 1 \text{ моль/л} \quad \text{или} \quad C_A^a \cdot C_B^b = 1 \text{ (моль/л)}$$

k равна скорости химической реакции.

Таким образом, по физическому смыслу константа скорости реакции является мерой реакционной способности реагентов при данной температуре. Следует отметить, что З.Д.М. в полной мере применим лишь только к простейшим гомофазным реакциям. Если реакция протекает в несколько стадий, З.Д.М. справедлив для каждой из них, а скорость сложных химических процессов определяется скоростью наиболее медленно протекающей реакции, которая является лимитирующей стадией всего процесса. Для газовых реакций этот закон является строгим только в пределах применимости к реагентам законов идеальных газов. Он также применим и к реакциям в растворах, но только при больших разбавлениях.

Молекулярность реакции – это число частиц (молекул, атомов, ионов), принимающих участие в элементарном акте химического превращения.

Химические реакции

<i>мономолекулярные</i>	<i>Бимолекулярные</i>	<i>тримолекулярные</i>
$A \rightarrow P$	$2A \rightarrow P$	$A + B + C \rightarrow P$
$A \rightarrow P + Q$	$A + B \rightarrow P$	$A + B + C \rightarrow P + Q + \dots$
	$A + B \rightarrow P + Q$	$A + 2B \rightarrow P + Q + \dots$

Реакции, более высокой, чем три молекулярности маловероятны. Отношение вероятности столкновения двух молекул при 1 атм. к столкновению четырех молекул равно 10^8 , т.е. на 100 млн. столкновений двух молекул приходится 1 столкновение четырех молекул.

Порядок реакции определяется величиной показателя степени в кинетическом уравнении. Различают частный и полный порядок реакции. Так, для реакции, скорость которой выражается уравнением (45):

$(a+b)$ – полный (общий) порядок реакции;

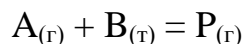
a – частный порядок реакции по реагенту А;

b – частный порядок реакции по реагенту В;

Следует помнить, что только для элементарных реакций уравнение скорости реакции соответствует стехиометрическому уравнению, поэтому *порядок реакции и ее молекулярность совпадают*. Для сложных реакций порядок зависит от молекулярности отдельных стадий, т.е. *порядок реакции и ее молекулярность не совпадают*. В этом случае порядок реакции равен молекулярности лимитирующей стадии этой реакции. Кроме того, один из реагентов может находиться в избытке. В этом случае его концентрация практически постоянна и порядок реакции будет меньше, чем это следует из стехиометрического уравнения.

Если в гомогенных системах реакции происходят во всем объеме, то в гетерогенных системах химическое взаимодействие протекает на поверхности. Поэтому течение гетерогенных процессов во многом зависит от величины и состояния поверхности. Например, от степени измельчения твердого реагента.

Рассмотрим применение З.Д.М. к гетерогенным системам. Так, в гетерогенной реакции:



соударения между молекулами газообразного реагента А и твердого реагента В могут происходить только на поверхности раздела фаз, а значит, концентрация твердой фазы не влияет на скорость реакции. Выражение скорости реакции можно записать:

$$v = k \cdot S \cdot c(A) = k \cdot c(A),$$

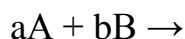
где S – площадь поверхности раздела фаз.

Таким образом, *скорость реакции пропорциональна только концентрации реагента, находящегося в газовой фазе.* Для реакций данного типа используют понятие *производительность реакции (Q)*, которую рассчитывают по формуле:

$$Q = v \cdot S \quad (46)$$

5.2.1.1. Порядок химических реакций

Кинетическое уравнение реакции только для элементарных стадий совпадает с выражением ЗДМ. В этих случаях молекулярность и порядок реакции совпадают, хотя и не всегда. Так, при избытке одного из компонентов элементарной реакции $A + B$ ($A \gg B$) скорость реакции будет практически зависеть от изменения концентрации вещества В ($A = \text{const}$), поэтому порядок бимолекулярной реакции понижается до первого. Аналогично тому, что скорость реакции может характеризоваться по любому веществу, участвующему в реакции, для реакции



кинетические уравнения по веществу А и веществу В выглядят соответственно

$$V_A = kC_A^a \text{ и } V_A = kC_B^b$$

а общее кинетическое уравнение –

$$V_A = kC_A^a C_B^b = kC^x \quad (47)$$

Здесь $z = a + b$ – общий порядок реакции. Запишем кинетическое уравнение в дифференциальной форме для разных исходных реагентов:

$$-\frac{dC}{d\tau} = kC^z.$$

Разделение переменных и интегрирование в пределах от нуля до τ дает приведенные в таб. 9 уравнения для реакций первого, второго и третьего порядков. Решения кинетических уравнений 2-го и 3-го порядка, приведенные в таб. 9, справедливы только при равных начальных концентрациях веществ. В каждом случае кинетическое уравнение линейно в соответствующих координатах $C(\tau)$, что позволяет графически определить порядок реакции (рис. 34).

Таблица 9

Кинетические характеристики химических реакций

Порядок реакции Z	Кинетическое уравнение, размерность	Период полупревращения, $\tau_{1/2}$
1	$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_\tau}$, [с ⁻¹]	$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{k_1}$, [с ⁻¹]
2	$k_2 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C_\tau} - \frac{1}{C_0} \right)$, [л·моль·с ⁻¹]	$\tau_{1/2} = \frac{1}{C_0 \cdot k_2}$, [л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹]
3	$k_3 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C_\tau^2} - \frac{1}{C_0^2} \right)$, [л ² ·моль ⁻² ·с ⁻¹]	$\tau_{1/2} = \frac{3}{C_0^2 \cdot k_3}$, [л ² ·моль ⁻² ·с ⁻¹]

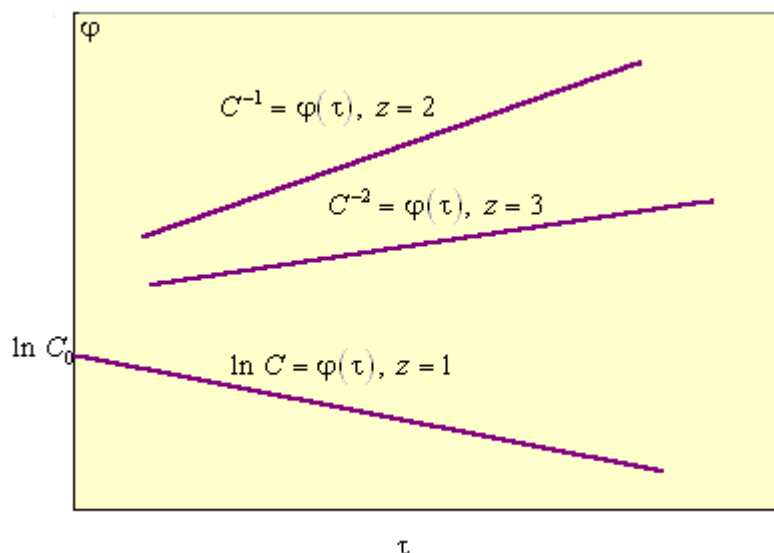


Рис. 34. Зависимости $C = f(\tau)$ для реакций первого, второго и третьего порядков

Прологарифмировав уравнение (47), получим $\lg v = \lg k + z \lg c$; из графической зависимости (рис. 35) получаем $\lg k$ и $z = \operatorname{tg} \varphi$.

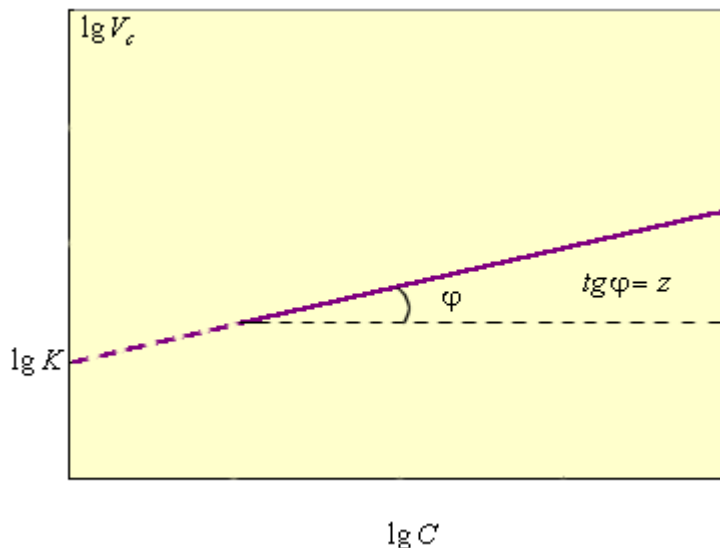


Рис. 35. Зависимость $v = f(\lg C)$

Порядок реакции, особенно гетерогенной, может быть не только целочисленным (в том числе и нулевым), но и дробным. Нулевой порядок реакции указывает на постоянство скорости во времени.

Для гетерогенной реакции $C_{(тв)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}$ можно создать концентрационные условия, при которых порядок реакции будет меняться в пределах от нуля до единицы. Действительно, при больших парциальных давлениях кислорода $P(O_2)$ в приповерхностном слое твердого углерода большой концентрационный градиент способствует практически мгновенному восполнению прореагировавшего кислорода. Следствием этого оказывается постоянство скорости реакции по кислороду, поскольку $C(O_2) \sim const$. Поэтому реакция горения углерода будет в этих условиях подчиняться кинетическому уравнению нулевого порядка. При уменьшении парциального давления кислорода, начиная с некоторого $P(O_2)$ скорость реакции будет соответствовать кинетическому уравнению первого порядка:

$$\frac{dc}{dt} = -kC_{O_2}$$

При промежуточных давлениях кислорода порядок реакции изменяется в интервале от 0 до 1.

Течение гетерогенных процессов в ряде случаев зависит от характера (прежде всего от растворимости) образующихся продуктов. Если они малорастворимы, то оставаясь на твердой поверхности реагента, эти продукты замедляют или прекращают химическую реакцию. Например, свинец не растворяется в разбавленных серной и соляной кислотах, т.к. на его поверхности образуются, соответственно, труднорастворимые соли сульфата свинца ($PbSO_4$) и хлорида свинца ($PbCl_2$). Также известно, что алюминий очень медленно окисляется на воздухе, т.к. покрывается малопроницаемой для кислорода пленкой оксида - Al_2O_3 . Поэтому ожидать совпадения между скоростью по З.Д.М. и скоростью, полученной в опыте, можно только тогда, когда скорость всего процесса определяется скоростью химического взаимодействия, а не диффузионными или другими сопутствующими явлениями.

5.2.2. Влияние температуры на скорость химической реакции

Изменение температуры оказывает резкое влияние на константу скорости, а следовательно, и на скорость химической реакции. В подавляющем большинстве случаев скорость химической реакции с нагреванием возрастает.

В 1879 г. голландский исследователь Г. Вант-Гофф обнаружил, что *при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость химической реакции возрастает, в среднем, в 2 – 4 раза (правило Вант-Гоффа)*:

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (48)$$

где v_{T_1} – скорость реакции при температуре T_1 (начальная температура системы);

v_{T_2} – скорость реакции при температуре T_2 (конечная температура системы);

γ – температурный коэффициент реакции. Это число, показывающее, во сколько раз возрастает скорость данной реакции при повышении температуры на 10 градусов, т.е.

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}, \quad (49)$$

где k_T – константа скорости реакции при температуре T ;

k_{T+10} – константа скорости реакции при температуре $(T+10)$;

Если концентрации реагентов равны 1 моль/л, то

$$k_{T_2} = k_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (50)$$

Влияние температуры на скорость реакции тем значительнее, чем больше значение γ . Так, если γ равен трем, то при увеличении температуры на 100° скорость реакции возрастет в 3^{10} раз, т.е. приблизительно в 59 тыс. раз. Следует иметь в виду, что правило Вант-Гоффа позволяет лишь *примерно* оценить влияние температуры на скорость реакции. Оно применимо для реакций, энергия активации которых находится в пределах: $80 < E_a < 170$ кДж. Чем больше E_a , тем большую величину имеет γ . Графическая зависимость скорости реакции от температуры показана на рис. 36.

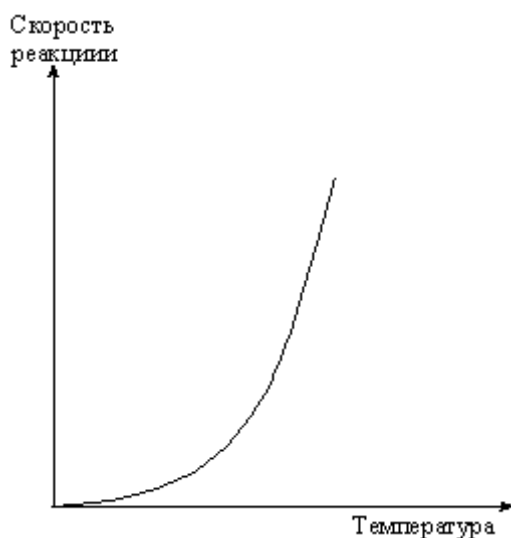


Рис. 36. Зависимость скорости реакции от температуры.

В чем причина такого эффективного влияния? С увеличением температуры возрастает кинетическая энергия частиц, особенно в газовой фазе. Это приводит к увеличению числа соударений частиц, которое можно рассчитать на основе кинетической теории газов. Если при температуре T_1 число соударений равно Z_1 , а при температуре T_2 – равно Z_2 , то:

$$\frac{Z_2}{Z_1} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$$

При $T_1 = 273$ К и $T_2 = 373$ К:

$$\frac{Z_2}{Z_1} = \sqrt{\frac{373}{273}} = 1,2$$

т.е. число соударений с повышением температуры возрастает незначительно (на 20%).

Несоответствие теоретически ожидаемой и действительной скорости привело к выводу (шведский химик С. Аррениус, 1889 г.), что не каждое соударение частиц эффективно и химическое взаимодействие имеет место, только если сталкивающиеся частицы обладают определенным избытком энергии по сравнению со средней энергией данных частиц.

Минимальную энергию, необходимую для того, чтобы произошло химическое взаимодействие, называют *энергией активации* (E_a , Дж, кДж). Частицы, обладающие таким и большим запасом энергии, называют *активными*. Напри-

мер, для зажигания спички ее предварительно нагревают посредством трения, а для зажигания смеси бензина с воздухом в автомобильном двигателе используется энергия искры. Активные частицы могут образовывать при столкновении промежуточную неустойчивую группировку, находящуюся в состоянии перераспределения связей, называемую активированный комплекс, при дальнейшем превращении которого образуются продукты реакции (теория активации Аррениуса).

Энергию активации можно рассматривать как некую пороговую энергию, которую должны приобрести молекулы реагентов, чтобы преодолеть определенный энергетический барьер. Таким образом, E_a равна разности между средней энергией реагирующих частиц и энергией активированного комплекса. E_a определяется природой реагентов. Значение E_a колеблется в пределах от 0 до 400 кДж. Если значение E_a превышает 150 кДж, то такие реакции при температурах, близких к стандартной, не протекают. Влияние температуры на скорость реакции тем сильнее, чем больше величина E_a . Реакции с высокими E_a при низких температурах протекают с малыми скоростями, однако, влияние температуры на скорость таких реакций более значительно. Схема, приведенная на рис 37, поясняет эти представления.

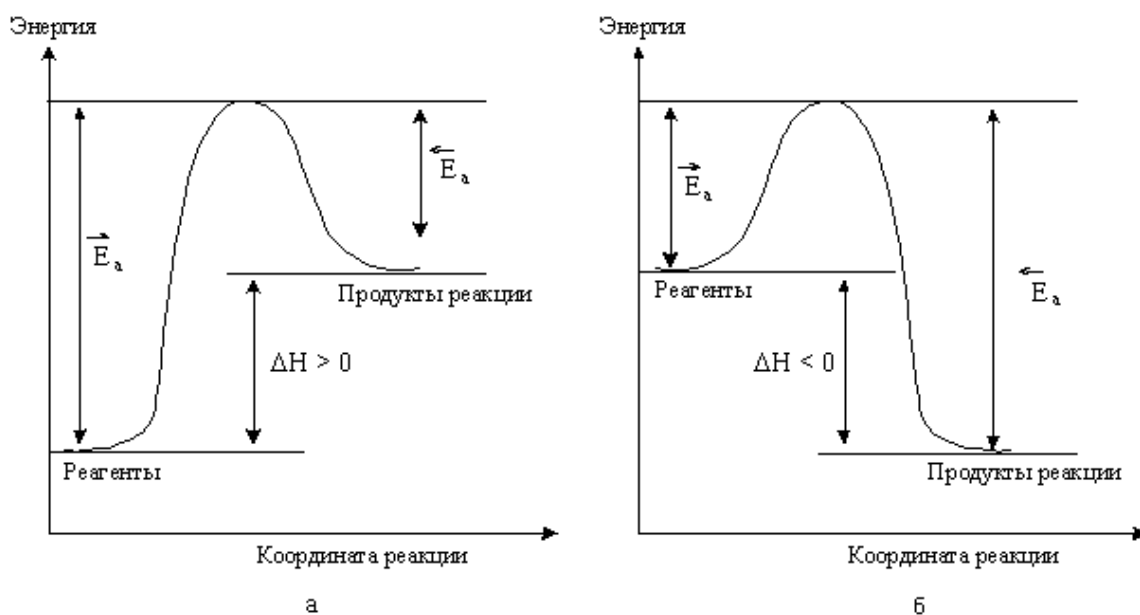


Рис. 37. Изменение энергии реагирующей системы: а – эндотермическая реакция; б – экзотермическая реакция.

На схеме: \vec{E}_a и \overleftarrow{E}_a – энергии активации прямой и обратной реакций. В соответствии с законом сохранения энергии разность между ними равна тепловому эффекту реакции.

В обычных условиях только часть молекул реагентов обладает достаточной энергией, чтобы преодолеть энергетический барьер, т.к. молекулы одного и того же вещества при одинаковых условиях движутся с различной скоростью и обладают, поэтому различным запасом кинетической энергии. Иными словами, молекулы имеют распределение по скоростям и энергиям (закон Д.К. Максвелла-Больцмана, 1860 г.). Ему отвечает кривая, представленная на рис. 38.



Рис. 38. Распределение молекул по скоростям при данной температуре.

Изотерма, круто поднявшись и пройдя через максимум (он отвечает наиболее вероятной скорости при данной температуре), опускается, асимптотически приближаясь к оси абсцисс. Энергия молекул определяется скоростью их движения. Поэтому их энергетический “спектр” будет подобен рассмотренному. Схематически он показан на рис. 39.

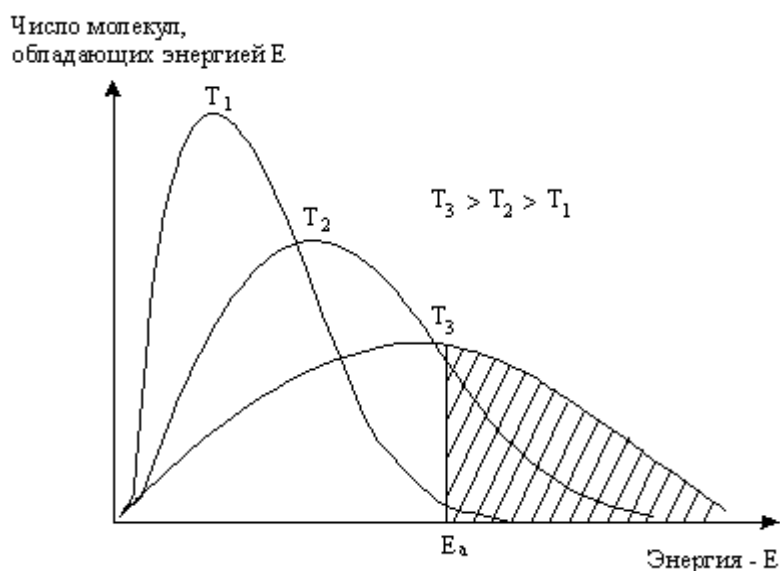


Рис. 39. Распределение молекул по энергиям при различных температурах.

Площадь под каждой кривой равна общему числу частиц. Реакционноспособными будут лишь те частицы, энергия которых отвечает некоторому порогу E_a . Соответствующая величине E_a энергия (по сравнению со средней энергией молекул) и есть энергия активации. Число реакционноспособных частиц графически выражается заштрихованной площадью. Отношение ее ко всей площади под каждой изотермой равно доле активных молекул. При повышении температуры происходит смещение распределения молекул по скоростям в сторону больших энергий, и при этом существенно увеличивается доля молекул с высокими энергиями (равными или большими, чем E_a , способных вступить в реакцию). Количественная закономерность, описывающая влияние температуры на константу скорости одностадийной реакции, выражается уравнением С. Аррениуса (1889 г.):

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (51)$$

где k – константа скорости реакции;

A – предэкспоненциальный множитель – постоянная величина, определяемая природой реагентов;

E_a – энергия активации, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная;

$e = 2,71828$ – основание натуральных логарифмов;

T – температура, К;

$A = P \cdot Z$, где P - стерический (пространственный) фактор, учитывающий влияние пространственной ориентации молекул на скорость реакции. P изменяется от 10^{-9} до 1 (величина P мала для реакций между сложными органическими молекулами);

Z – количество соударений между частицами.

Если принять во внимание, что $e^{-x} = 1/e^x$, то нетрудно понять, что выражение (5.10) имеет смысл доли молекул, обладающих достаточной энергией E_a , чтобы вступить в реакцию. Чем больше величина E_a , тем меньше скорость реакции. Если же энергия активации остается постоянной, а температура повышается, то указанная доля молекул, определяемая выражением $e^{-\frac{E_a}{RT}}$, становится больше. Экспериментально установлено, что реакции, для которых значение энергии активации превышает 150 кДж/моль, при комнатных температурах не протекают, даже если $\Delta G < 0$ (так называемое “кинетическое препятствие”). В то же время ионные реакции обмена в растворах электролитов протекают с высокими скоростями, т.к. E_a подобных реакций близка к нулю. В химической кинетике часто используют уравнение Аррениуса в логарифмической форме:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (52)$$

Из уравнения видно, что зависимость k от T , построенная в координатах: $\ln k - 1/T$, имеет линейный характер (рис. 40). Эта зависимость позволяет графически определить значение E_a и A , которые являются важнейшими характеристиками каждой реакции.

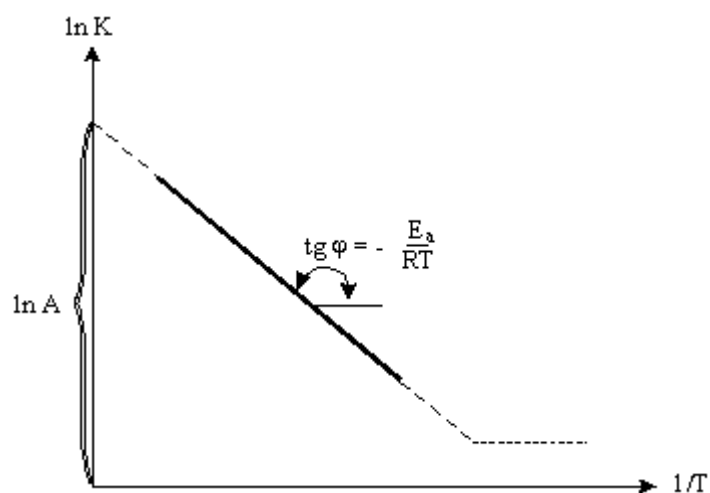
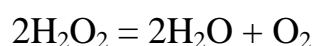


Рис. 40. Зависимость $\ln k$ от $1/T$.

5.2.3. Влияние катализатора на скорость химической реакции. Понятие о катализе

Катализатор – это вещество, которое или резко меняет скорость реакции, или вызывает последнюю, если она не идет, но принципиально возможна, т.е. $\Delta G < 0$. Сам катализатор (Kat) принимает участие в промежуточных процессах, но регенерируется в конце реакции, т.е. стехиометрически в реакции не участвует. В большинстве случаев катализаторы увеличивают скорость реакции. Например, самопроизвольное разложение пероксида водорода:

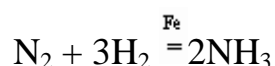


происходит медленно, но добавление незначительного количества диоксида марганца (MnO_2) ускоряет реакцию почти до взрыва. Смесь алюминия и паров йода при комнатных температурах не обнаруживает заметных признаков взаимодействия, но достаточно капли воды, чтобы вызвать бурную реакцию: $\Delta_f G^\circ(\text{AlI}_3) = -304,55$ кДж/моль.

Существуют катализаторы, оказывающие противоположный эффект, т.е. замедляющие скорость реакций – ингибиторы. Они замедляют нежелательные процессы, например, коррозию. Катализаторы отличаются *избирательностью* (селективностью) действия. Например, в зависимости от вида катализатора и условий проведения реакции из этилового спирта можно получить до 40 видов

различных продуктов. Огромное практическое значение катализаторов обусловлено возможностью быстро, без затраты энергии получать в больших количествах самые разнообразные вещества. Химические производства, использующие катализаторы, перерабатывают самое дешевое сырье, которое дает природа: природные газы, воздух, руды, нефть, уголь и др., преобразуя их в синтетический каучук и другие полимеры, высококачественные бензины, аммиак, азотную и серную кислоты, минеральные удобрения, органические растворители, красители и многие другие ценные продукты. Явление селективного ускорения химических реакций под действием катализаторов называется катализом (от греч. *katalysis* – возбуждение).

Например, синтез аммиака из азота и водорода удалось осуществить с помощью катализатора, представляющего собой смесь металлического железа с добавками оксида калия и алюминия.



Крекинг нефти осуществляется на катализаторах, напоминающих обычную глину. Гидрирование растительного масла протекает на никелевом катализаторе (никель на кизельгуре). Действие катализаторов связано с тем, что они вступают в промежуточное взаимодействие с реагентами, направляя процесс на новый путь, характеризующийся более низким энергетическим барьером (рис. 41).

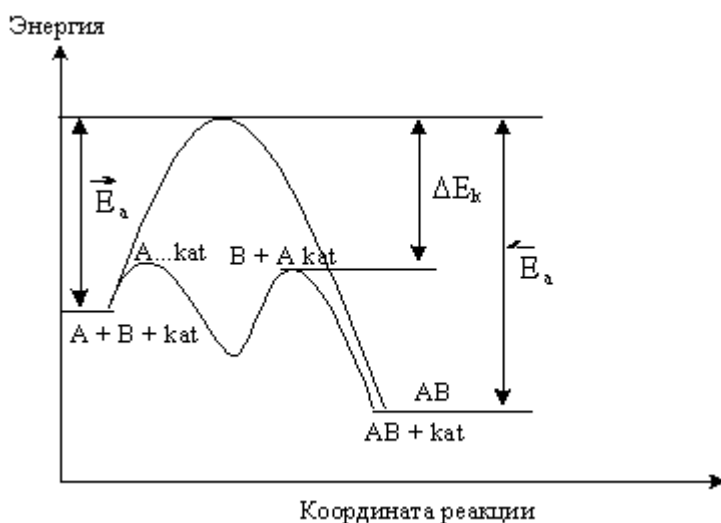
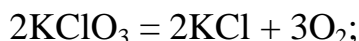


Рис. 41. Влияние катализатора на снижение барьера активации.

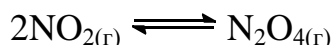
Где \vec{E}_a и \overleftarrow{E}_a – энергии активации прямой и обратной реакций без катализатора.
 ΔE_k – снижение энергии активации прямой и обратной реакций в присутствии катализатора.

5.3 Химическое равновесие

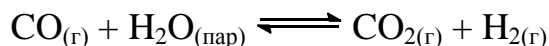
Наряду с практически необратимыми химическими реакциями:



известны многочисленные процессы, когда химическое превращение не доходит до конца, а возникает равновесная смесь всех участников реакции, входящих как в левую, так и в правую часть стехиометрического уравнения реакции. Так, при $P = 1$ атм и $T = 25^\circ \text{C}$ обратимой является система:

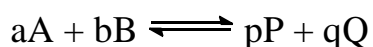


а при $T = 700 - 800^\circ \text{C}$ – обратима система:



5.3.1 Константа химического равновесия

Рассмотрим особенности протекания обратимых процессов на примере системы, которая в общем виде имеет вид:



($a = \nu(\text{A})$, $b = \nu(\text{B})$, $p = \nu(\text{P})$, $q = \nu(\text{Q})$) при условии, что прямая (\rightarrow) и обратная (\leftarrow) реакции протекают в одну стадию.

Согласно закону действия масс скорости прямой (\vec{v}) и обратной (\overleftarrow{v}) реакций описываются следующими кинетическими уравнениями:

$$\vec{v} = \vec{k} C_A^a C_B^b \quad (53)$$

$$\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k} C_P^p C_Q^q \quad (54)$$

где \vec{k} и \overleftarrow{k} – константы скорости, соответственно, прямой и обратной реакций. На рисунке 42 графически показано изменение скоростей прямой и обратной реакций от времени их протекания.

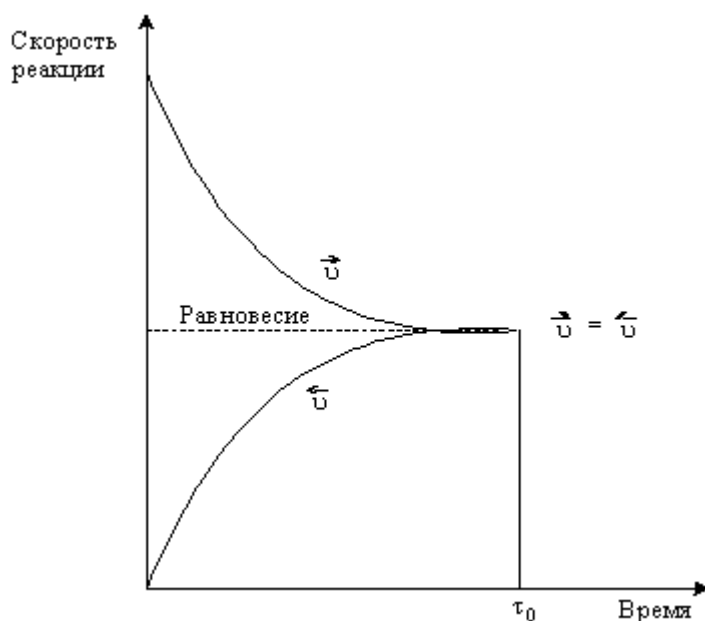


Рис. 42. Зависимость скорости реакции от времени.

Состояние системы, при котором $\vec{v} = \overleftarrow{v}$, называется *динамическим равновесием*. Это равновесие является *динамическим* (подвижным) поскольку в системе протекает двусторонняя реакция - в прямом (А и В – реагенты, Р и Q – продукты) и в обратном (А и В – продукты, Р и Q - реагенты) направлениях. В равновесной системе концентрации всех участников процесса *при данных условиях* не изменяются, так как в ней постоянно и с одинаковой скоростью протекают прямая и обратная реакции. Подход к состоянию равновесия при $T = \text{const}$ может быть осуществлен как в прямом, так и в обратном направлениях.

Выведем количественную характеристику химического равновесия, используя уравнения (53) и (54). В состоянии равновесия

$$\vec{v} = \overleftarrow{v}, \text{ т.е.} \\ \vec{k} \cdot [A]^a \cdot [B]^b = \overleftarrow{k} \cdot [P]^p \cdot [Q]^q \quad (55)$$

где символами [] обозначены молярные концентрации реагентов в момент равновесия, называемые *равновесными* концентрациями. Константа скорости данной реакции при фиксированной температуре постоянна, поэтому будет постоянным и отношение

$$K_p = \frac{k}{k'}$$

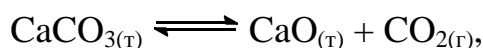
называемое *константой химического равновесия*. Таким образом, получим:

$$K_c = \frac{[P]^p \cdot [Q]^q}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (56)$$

где K_c – константа химического равновесия, выраженная через равновесные концентрации участников реакции. Например, для обратимых систем, приведенных на с. 164 выражения констант равновесия имеют вид:

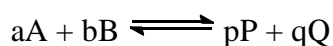
$$K_c = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} \quad \text{и} \quad K_c = \frac{[CO_2] \cdot [H_2]}{[CO] \cdot [H_2O]}$$

Если в процессе химического превращения участвуют две или несколько фаз, то в выражении для константы равновесия следует учитывать только те из них, в которых происходят изменения концентраций реагентов. Например, выражение константы равновесия для системы:



имеет вид: $K_c = [CO_2]$, т.е. концентрации твердого вещества не входят в выражение константы равновесия.

Для реакций между газами молярные концентрации пропорциональны *парциальным давлениям* (P). В этом случае выражение константы равновесия для реакции:



можно записать в виде:

$$K_p = \frac{P^p(P) \cdot P^q(Q)}{P^a(A) \cdot P^b(B)} \quad (57)$$

Так, для рассмотренных выше систем константы равновесия, выраженные через равновесные парциальные давления участников реакции, соответственно, будут:

$$K_p = \frac{P(N_2O_4)}{P^2(NO_2)} \qquad K_p = \frac{P(CO_2) \cdot P(H_2)}{P(CO) \cdot P(H_2O)} \qquad K_p = P(CO_2)$$

Связь между $K_p = K_c$ устанавливается с помощью уравнения Клапейрона – Менделеева (при условии, что реагенты ведут себя как идеальные газы):

$$P \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T \tag{58}$$

или $P \cdot V = \nu \cdot R \cdot T$, где ν – число моль газа; откуда:

$$P = \frac{\nu}{V} \cdot R \cdot T \tag{59}$$

$$P = c \cdot R \cdot T \tag{60}$$

где c - молярная концентрация газа.

Из этих соотношений видно, что K_p – количественная мера способности реакции протекать “слева - направо” при заданном способе написания стехиометрического уравнения реакции. K_p *показывает, во сколько раз прямая реакция идет быстрее обратной при одинаковой температуре и концентрациях, равных 1 моль/л.* K_p – важная справочная величина.

5.4. Смещение химического равновесия

Состояние химического равновесия может продолжаться сколь угодно долго *при неизменных условиях.* Иногда в практике бывает необходимо сместить равновесие в ту или иную сторону. Этого добиваются изменением условий проведения реакции – температуры, давления, концентрации. Такое изменение равновесных концентраций участников обратимой реакции называется *смещением или сдвигом равновесия.* Если при изменении условий увеличились концентрации веществ, формулы которых находятся в правой части уравнения,

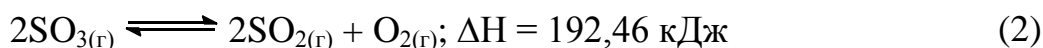
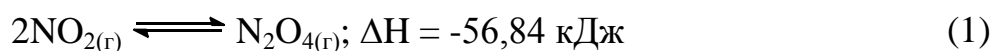
то говорят о смещении равновесия вправо. Обратный характер изменения концентраций указанных веществ рассматривают как смещение равновесия влево.

Смещение химического равновесия с изменением условий подчиняется правилу, сформулированному в 1884 году французским физиком А. Ле Шателье (принцип Ле Шателье): если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать какое-либо воздействие, т.е. изменить температуру, давление или концентрации реагентов, то равновесие сместится в направлении реакции, противодействующей оказываемому воздействию.

Если далее условия не изменять, то система снова придет в новое состояние равновесия, характеризующееся *другими значениями равновесных концентраций участников реакции*. Рассмотрим влияние указанных выше факторов на смещение химического равновесия подробнее.

5.4.1. Влияние изменения температуры на смещение химического равновесия

В состоянии химического равновесия $\Delta G = 0$, т.е. соблюдается условие $\Delta H = T \cdot \Delta S$. При повышении температуры в системе усиливается действие энтропийного фактора ($T \cdot \Delta S$), т.е. усиливается эндотермический процесс. При понижении температуры роль энтропийного фактора, наоборот, ослабевает, т.е. становится более заметным экзотермический процесс. Следовательно, для суждения о влиянии температуры на химическое равновесие необходимо знать тепловой эффект процесса. Его можно найти экспериментально, например, с помощью калориметра, или рассчитать на основе закона Г. Гесса или следствий из него. Чем больше величина теплового эффекта, тем значительнее влияние температуры. Если же он близок к нулю, то изменение температуры практически не влияет на равновесие. *Направление* смещения равновесия при изменении температуры определяется *знаком* теплового эффекта. Согласно принципу Ле Шателье повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции. При понижении температуры равновесие смещается в направлении экзотермической реакции. Например, для систем:

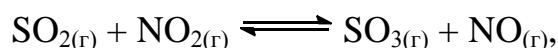


повышение температуры смещает равновесие процесса (1) влево, т.е. в сторону разложения N_2O_4 , а равновесие процесса (2) – вправо, т.е. в сторону образования SO_2 .

Следует отметить, что *изменение температуры приводит к изменению величины константы химического равновесия (K_p)*.

5.4.2. Влияние изменения концентрации на смещение химического равновесия

При изменении концентрации компонентов равновесной системы величина константы равновесия остается неизменной, однако, само равновесие смещается, т.к. при этом создаются благоприятные условия для протекания прямой или обратной реакции. Согласно принципу Ле Шателье увеличение концентрации любого из участников реакции вызывает смещение равновесия в сторону той реакции, которая приводит к уменьшению концентрации этого вещества. В качестве примера рассмотрим равновесную систему:



$$K_c = \frac{[\text{SO}_3] \cdot [\text{NO}]}{[\text{SO}_2] \cdot [\text{NO}_2]}$$

для которой

Допустим, что равновесные концентрации реагентов: SO_2 , NO , NO_2 и SO_3 при некоторой температуре T соответственно равны: 0,2, 0,4, 0,1 и 0,2 моль/л. Тогда

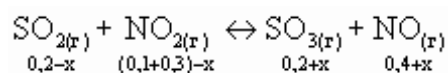
$$K_c = \frac{0,2 \cdot 0,4}{0,2 \cdot 0,1} = 4$$

Предположим, что в сосуд, содержащий эту систему, вводится дополнительно 0,3 моль/л NO_2 . Если бы при этом не произошло никаких изменений концентраций отдельных компонентов системы и ее температуры, то можно подсчитать, что отношение:

$$K_c = \frac{0,2 \cdot 0,4}{0,2 \cdot (0,1 + 0,3)} = 1$$

Поскольку величина K_c при фиксированной температуре остается постоянной, очевидно, что концентрации NO и SO_3 должны повыситься, а концентрации SO_2 и NO_2 , наоборот, понизиться, чтобы K_c сохранила свое значение, равное 4.

Допустим, что смещение равновесия вправо привело к образованию X моль NO . Новые равновесные концентрации можно определить, пользуясь уравнением реакции:



и условием, что

$$K_c = \frac{(0,2+x) \cdot (0,4+x)}{(0,2-x) \cdot (0,4-x)} = 4$$

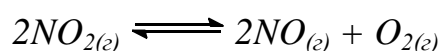
Это уравнение приводит к квадратичному уравнению относительно X , решение которого дает $X = 0,088$. Таким образом, новые равновесные концентрации стали следующими:

$$[\text{NO}] = 0,488; [\text{SO}_3] = 0,288; [\text{SO}_2] = 0,112; \text{ и } [\text{NO}_2] = 0,312 \text{ моль/л}$$

Новое состояние равновесия характеризуется возросшими концентрациями NO и SO_3 – равновесие сместилось вправо, т.е. так, чтобы противодействовать изменению, вызванному внешним воздействием.

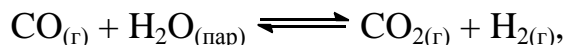
5.4.3. Влияние изменения давления на смещение химического равновесия

Если в результате реакции в газовой фазе происходит изменение числа моль участников реакции, то изменение давления в системе вызывает смещение равновесия, т.к. константа химического равновесия в этом случае при фиксированной температуре также остается постоянной. Согласно принципу Ле Шателье повышение давления приводит к смещению равновесия в сторону образования меньшего количества газообразных частиц, т.е. в сторону меньшего объема. Так, в обратимом процессе



из 2 моль NO_2 образуется 2 моль NO и 1 моль O_2 . Из-за увеличения числа моль газов ($\Delta v = (2+1) - 2 = 1$) повышение давления вызывает смещение равновесия

реакции влево – в сторону образования NO_2 , что сопровождается понижением давления в системе. Наоборот, понижение давления приводит к смещению равновесия вправо – в сторону разложения NO_2 , что влечет за собой повышение давления в системе. Если число моль газов в результате реакции остается постоянным:



то равновесие не смещается, т.к. при изменении давления одинаково изменяются скорости прямой и обратной реакций.

5.4.4. Влияние катализатора на смещение химического равновесия

Введение в равновесную смесь катализатора не влияет на смещение равновесия, т.к. одинаково увеличивает \vec{k} и \overleftarrow{k} (катализатор в равной мере снижает энергию активации, как для прямой, так и для обратной реакции), не изменяя их отношение:

$$K_c = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}}$$

Однако, роль катализатора в обратимых реакциях очень велика. При низких температурах ввиду малой скорости реакций, химическое равновесие устанавливается очень медленно. Применение катализатора дает возможность ускорить наступление химического равновесия и тем самым получить то же количество вещества, но за более короткий срок.

Таким образом, принцип Ле Шателье имеет большое практическое значение, давая возможность находить такие условия для протекания химических процессов, которые обеспечивают максимальный выход желаемого продукта.

5.5. Вопросы и задания к теме: Основы химической кинетики

5.5.1. Вопросы

1. Что описывает кинетическое уравнение?
2. Что такое порядок реакции? Как его находят?

3. Как объяснить, что в некоторых случаях скорость реакции может не зависеть от концентрации реагента? Какой вид имеет кинетическая кривая для реакции нулевого порядка?
4. Изобразите зависимость скорости реакции от концентрации реагента для реакции а) нулевого порядка; б) первого порядка и в) второго порядка.
5. В каких координатах наблюдается линейная зависимость между концентрацией реагирующего вещества и временем для реакций нулевого, первого и второго порядков?
6. Перечислите основные факторы, влияющие на скорость химической реакции.
7. Для каких реакций применим закон действующих масс (ЗДМ)?
8. Какой смысл вкладывается в понятие энергия активации?

5.5.2. Задания

1. Для реакции: $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(г)}$ $\Delta H^0 < 0$
напишите константу равновесия и укажите направление смещения равновесия при повышении температуры ($P=\text{const}$).
2. Для реакции: $2\text{Fe}_{(т)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_{3(т)} + 3\text{H}_{2(г)}$ $\Delta H^0 > 0$
напишите константу равновесия и укажите направление смещения равновесия при повышении давления ($T=\text{const}$).
3. Определите температуру, при которой начнет протекать реакция:

$2 \text{SO}_{3(ж)}$	\rightleftharpoons	$\text{O}_{2(г)}$	+	$2 \text{SO}_{2(г)}$
ΔH^0		- 395		0
				- 297 кДж/моль
S^0		256		205
				248 Дж/(К*моль)
4. Напишите выражение для константы равновесия и объясните влияние понижения температуры и понижения давления на положение равновесия реакции: $2 \text{SO}_{3(ж)} \rightleftharpoons \text{O}_{2(г)} + 2 \text{SO}_{2(г)}$
5. Во сколько раз и как изменится скорость прямой реакции $A + 3B = 4C$, если концентрацию А увеличить в 3 раза, а концентрацию В увеличить в 2 раза? Ответ подтвердить расчетом.

6. Как и куда сместиться равновесие в реакции $A + 3B = 4C$, если концентрацию C увеличить в 2 раза, и концентрацию B увеличить в 2 раза? Ответ подтвердить расчетом.

7. Найти значение константы скорости реакции $2A + B = C$, если при концентрациях A и B 0,1 М и 0,2 М, соответственно, скорость реакции равна $4 \cdot 10^{-5}$.

8. Рассчитайте константу равновесия реакции $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} = 2NH_{3(g)}$ если начальные количества реагентов были 4,06 моль азота и 12,28 моль водорода, а к моменту наступления равновесия при $T = \text{const}$ прореагировало 10% начального количества азота. Объем реактора составляет 2,35 л.

9. При 100°C реакция, для которой температурный коэффициент Вант-Гоффа равен 2,4, заканчивается за 30 минут. какое время необходимо для завершения реакции при 80°C и 130°C ?

10. Из предложенного перечня выберите все воздействия, которые приводят к увеличению скорости реакции между цинком и соляной кислотой.

- 1) нагревание раствора
- 2) охлаждение раствора
- 3) разбавление раствора
- 4) увеличение концентрации хлороводорода в растворе
- 5) уменьшение давления

11. Верны ли следующие суждения о скорости химической реакции?

А. скорость взаимодействия цинка с кислородом зависит от парциального давления кислорода в системе.

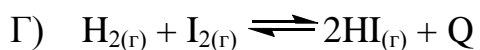
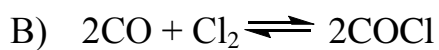
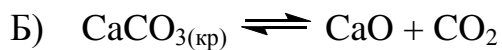
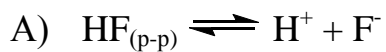
Б. при увеличении температуры на каждые 10° скорость большинства реакций возрастает в 2 – 4 раза.

- 1) верно только А
- 2) верно только Б
- 3) верны оба суждения
- 4) оба суждения неверны

12. Установите соответствие между уравнением химической реакции и направлением смещения химического равновесия при уменьшении давления в

системе в два раза: к каждой позиции, обозначенной буквой, подберите соответствующую позицию, обозначенную цифрой.

УРАВНЕНИЕ РЕАКЦИИ



НАПРАВЛЕНИЕ СМЕЩЕНИЯ
ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

- 1) смещается в сторону прямой реакции
- 2) смещается в сторону обратной реакции
- 3) не происходит смещения равновесия

Литература

1. Свиридов В.В., Попкович Г.А., Васильева Г.И. Задачи, вопросы и упражнения по общей и неорганической химии. – Минск.:Изд-во БГУ 1982. – 352 с.
2. Задания по курсу химии /Сост. Т.И. Бычкова. – Казань: Казанский университет, 2010. – 28 с.
3. Витинг Л.М., Резницкий Л.А. Задачи и упражнения по общей химии: Учеб. пособие. – М.: Изд-во МГУ, 1995. – 221 с.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии/ Ю.Ю. Лурье. – 6-изд. – М.: Химия, 1989.
5. Задачи по общей и неорганической химии: учебное пособие для студентов высш. учб. заведений/ Р.А.Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева; под ред. Р.А. Лидина. – М. : Гуманитар. изд. центр ВЛАДОС, 2004. – 383 с.
6. А.С.Ленский, И.Ю.Белавин, С.Ю.Быликин «Биофизическая и бионеорганическая химия» – М.: «Медицинское информационное агенство», 2008.

Ответы к заданиям.

с. 31 – 36.

1. $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. 2. $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$. 3. $p(\text{NO}) = 39990 \text{ Па}$; $p(\text{NO}_2) = 66650 \text{ Па}$. 4. $1,26 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$. 5. $M_{\text{экв}} = 12,15 \text{ г/моль}$. 6. А) $M_{\text{экв}} = 49 \text{ г/моль}$; Б) $M_{\text{экв}} = 98 \text{ г/моль}$. 7. $M_{\text{экв}} = 45 \text{ г/моль}$. 8. SO_2Cl_2 . 9. $30,35 \text{ г/моль}$. 10. $p(\text{N}_2) = 36,479 \cdot 10^3 \text{ Па}$; $p_{\text{общ}} = 101329 \text{ Па}$. 11. $P(\text{CH}_4) = 60000 \text{ Па}$; $P(\text{H}_2) = 21000 \text{ Па}$; $P(\text{CO}_2) = 40875 \text{ Па}$; $P_{\text{общ}} = 121875 \text{ Па}$. 12. MoO_3 . 13. $V = 20,16 \text{ л}$. 14. C_2N_2 .

№	ответ	№	ответ	№	ответ	№	ответ	№	ответ	№	ответ
17.	1	21.	1	25.	4	29.	4	33.	2	37.	1
18.	4	22.	2	26.	1	30.	4	34.	4	38.	1
19.	3	23.	3	27.	3	31.	4	35.	2	39.	1
20.	1	24.	2	28.	4	32.	1	36.	2	40.	1

с. 64 – 70.

№	ответ	№	ответ	№	ответ	№	ответ	№	ответ
1.	24	6.	13	11.	35	16.	24	21.	13
2.	34	7.	14	12.	14	17.	14	22.	14
3.	45	8.	13	13.	45	18.	15	23.	23
4.	23	9.	23	14.	24	19.	14	24.	24
5.	23	10.	14	15.	14	20.	13	25.	24

28. а) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^{10}$; б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^0 3p^0 3d^0$, 29. а) Be и Be*; б) В и В*, 30. а) $3d^4 5s$, б) $4d^4 5p^6 s$, в) $5d^6 p^7 s$.

с. 116 – 118.

6. sp^3d -гибридизация, тригональная бипирамида; 7. sp^3d^2 октаэдр; 13. H_2S ; 17. sp^3 тетраэдр, неполярны; 18. F_2 , Cl_2 , BCl_3 , CF_4 , SiH_4 ; 22. $KMnO_4$; 24. а) 3, б) 5, в) 12, г) 45; 25. 23; 26. 4; 27. 34; 28. 345; 29. а) 6, б) 4; 30. а) 1, б) 2; 31. а) 3, б) 14, в) 2;

с. 139 – 142.

1. 1173 кДж/моль, $E_{св} = 391$ кДж; 6. 2; 7. 2; 8. 1; 9. 4; 10. 2; 11. 4; 12. 1.

с. 170 – 174.

3. T выше 1037,04 К; 5. возрастёт в 24 раза; 7. $2 \cdot 10^{-2}$; 8. $7,36 \cdot 10^{-4}$; 9. 172 минуты 48 секунд и 2 минуты 10 секунд; 10. 14; 11. 3; 12. А) 2, Б) 1, В) 2, Г) 3.

Учебное издание

ХИМИЯ

Учебное пособие

Часть 1

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Подписано в печать 17.12.2021.

Бумага офсетная. Печать цифровая.

Формат 60x84 1/16. Гарнитура «Times New Roman». Усл. печ. л. 10,2

Тираж 20 экз. Заказ 174/12.

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии Издательства Казанского университета

420008, г. Казань, ул. Профессора Нужи́на, 1/37

тел. (843) 233-73-59, 233-73-28