



Министерство образования
Республики Беларусь
Учреждение образования
«Международный государственный
экологический университет
имени А.Д.Сахарова»



Факультет экологической медицины
Кафедра биохимии и биофизики

А. Н. Пырко

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Курс лекций

Часть I

Минск
2013

УДК 54(075.8)

ББК 24

П94

*Рекомендовано УМО вузов Республики Беларусь по экологическому образованию
(протокол № 1 от 22 ноября 2012 г.)*

Автор:

А. Н. Пырко, доцент кафедры биохимии и биофизики, к.х.н.,
МГЭУ им. А.Д.Сахарова

Рецензенты:

кафедра химии БГПУ им. М. Танка;
зав. отделом органической химии ГНУ «Институт физико-органической химии НАН
Беларуси», член-корреспондент НАН Беларуси, профессор, д.х.н., *Поткин В. И.*;
зав. кафедрой экологической медицины и радиобиологии, доцент, к.б.н. *Свирид В. Д.*

П94 **Пырко, А. Н.**

Общая и неорганическая химия: курс лекций: в 2 ч. / А. Н. Пырко. –
Минск : МГЭУ им. А.Д.Сахарова, 2013. – Ч. I. – 116 с.

ISBN 978-985-551-066-7.

ISBN 978-985-551-068-1.

Издание подготовлено в соответствии с учебными программами предмета «Химия» (раздел «Общая и неорганическая химия»). Оно включает в себя курс лекций и список литературы по данному разделу. Предназначен для студентов специальностей: «Медико-биологическое дело», «Экологическая медицина», «Биоэкология» и «Энергоэффективные технологии и энергетический менеджмент».

УДК 54(075.8)

ББК 24

ISBN 978-985-551-068-1

© Пырко А. Н., 2013

© Международный государственный
экологический университет
имени А.Д.Сахарова, 2013

Содержание

1. Основные понятия химии	5
2. Стехиометрические законы	9
2.1 Закон сохранения массы.....	9
2.2 Закон постоянства состава	10
2.3 Закон кратных отношений	11
2.4 Закон объемных отношений	11
2.5 Закон Авогадро ди Кваренья (1811).....	11
2.6 Закон эквивалентов.....	14
2.7 Соединения нестехиометрического состава.....	18
3. Основные классы неорганических соединений	19
3.1 Типы и номенклатура неорганических веществ	19
3.2 Структура и свойства основных классов неорганических соединений	20
3.3 Кислотные и основные гидроксиды.....	22
3.4 Кислотные и оснóвные оксиды.....	27
3.5 Амфотерные оксиды и гидроксиды	27
3.6 Соли.....	29
3.7 Бинарные соединения	31
3.8 Гидриды металлов	32
4. Строение атома	33
4.1 Исторические этапы развития представлений о строении атома ...	33
4.2 Волновое уравнение. Квантовомеханическое объяснение строения атома	34
4.3 Характеристика состояния электронов в атоме квантовыми числами	35
4.4 Заполнение электронных орбиталей многоэлектронных атомов ...	39
4.5 Электронная структура атомов и периодическая система элементов	40
4.6 Структура периодической системы элементов Д. И. Менделеева .	43
4.7 Периодичность свойств химических элементов и их соединений .	44
5. Химическая связь.....	50
5.1 Основные типы и количественные характеристики химической связи.....	50
5.2 Ионная связь.....	57
5.3 История развития представлений об образовании химической связи	58
5.4 Метод валентных связей	59
5.5 Гибридизация орбиталей.....	60
5.6 Резонанс	63
5.7 Метод Гиллеспи (метод отталкивания электронных пар валентной оболочки)	66
5.8 Метод молекулярных орбиталей	68

5.9 Молекулярные орбитали двухатомных молекул элементов второго периода	72
5.10 Водородная связь	74
5.11 Межмолекулярное взаимодействие	77
6. Химическая термодинамика	80
6.1 Основные понятия	80
6.2 Первый закон (начало) термодинамики	83
6.3 Теплота реакции и энтальпия	84
6.4 Стандартная теплота (энтальпия) образования соединения	86
6.5 Стандартная энтальпия сгорания, химической связи, сублимации, испарения и плавления	86
6.6 Закон Гесса	87
6.7 Второй закон (начало) термодинамики	89
6.8 Статистическая интерпретация понятия энтропии	90
6.9 Свободная энергия Гиббса	92
6.10 Направление протекания реакций	93
6.11 Фазовые переходы	94
7. Основы химической кинетики	95
7.1 Скорость химической реакции	95
7.2. Факторы, влияющие на скорость химической реакции	97
7.3 Экспериментальные методы определения констант скорости химической реакции	105
7.4 Сложные реакции	107
7.5 Химическое равновесие	110
Список литературы	115

1. Основные понятия химии

Химия – наука о веществах, закономерностях их превращений (физических и химических свойствах) и их применении. В настоящее время известно около 47 млн индивидуальных веществ, из которых ~98 % являются органическими, а остальные неорганическими.

Химические явления: одни вещества превращаются в другие, отличающиеся от исходных составом и свойствами, при этом состав ядер атомов не изменяется.

Физические явления: меняется физическое состояние веществ (парообразование, плавление, электропроводность, выделение тепла и света, ковкость и др.) или образуются новые вещества с изменением состава ядер атомов.

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. Различным элементам соответствуют различные атомы.

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.

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, в соединениях с атомами того же или других элементов, образуя молекулы. Их способность вступать во взаимодействие с другими атомами и образовывать химические соединения определяется строением. Атомы состоят 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 – 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:

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

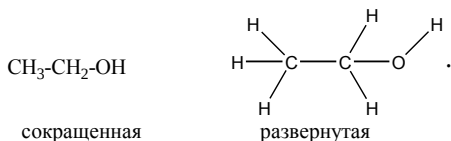
Химическая формула – это условная запись состава и (или) строения вещества с помощью химических знаков и индексов (формульный индекс – цифра, стоящая справа внизу от символа и обозначающая число атомов в молекуле).

Химическая формула 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 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

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

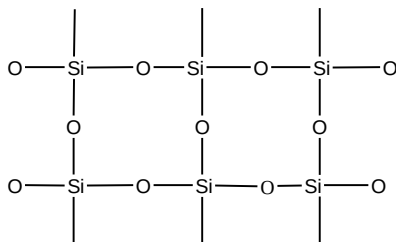


Формульная единица (ФЕ) вещества – реальная или условная частица вещества, состав которой определяет ее стехиометрическую формулу. К реальным ФЕ относятся атомы и молекулы, к условным – группы атомов или ионов, входящих в состав веществ немолекулярного строения

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.

Сложные вещества состоят из атомов различных химических элементов.

Твердые вещества кристаллической структуры имеют различные типы кристаллических решеток. Бывают молекулярные, атомные, ионные и металлические кристаллические решетки. Три последних относятся к веществам немолекулярного строения, а их формульные единицы являются условными частицами. У углерода несколько модификаций (алмаз, графит, карбин), которые отличаются разными типами атомных кристаллических решеток, но у всех формульная единица соответствует атому углерода (С). 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.



В данном случае формульная единица оксида кремния (IV) соответствует стехиометрической формуле SiO_2 .

Международная единица атомных масс равна $1/12$ массы атома изотопа ^{12}C – основного изотопа природного углерода: $1 \text{ а.е.м} = 1/12 \times m(^{12}\text{C}) = 1,66057 \cdot 10^{-24} \text{ г}$.

Относительная атомная масса (A_r) – безразмерная величина, равная отношению средней массы атома элемента (с учетом процентного содержания изотопов в природе) к $1/12$ массы атома ^{12}C . Ее значение указано для каждого элемента в таблице периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева.

Средняя абсолютная масса атома (m) равна относительной атомной массе, умноженной на а.е.м.:

$$A_r(\text{Mg}) = 24,312; m(\text{Mg}) = 24,312 \times 1,66057 \cdot 10^{-24} = 4,037 \cdot 10^{-23} \text{ г}.$$

Относительная молекулярная масса (M_r) – безразмерная величина, показывающая, во сколько раз масса молекулы данного вещества больше $1/12$ массы атома углерода ^{12}C :

$$M_r = m_r / (1/12 m_a(^{12}\text{C})),$$

где m_r – масса молекулы данного вещества; $m_a(^{12}\text{C})$ – масса атома углерода ^{12}C .

Относительная молекулярная масса вещества равна сумме относительных атомных масс всех элементов с учетом формульных индексов:

$$M_r = \sum A_r(z).$$

Абсолютная масса молекулы равна относительной молекулярной массе, умноженной на а.е.м. Число атомов и молекул в обычных образцах веществ очень велико, поэтому при характеристике количества вещества используют специальную единицу измерения – *моль*.

Количество вещества (моль) означает определенное число структурных элементов (молекул, атомов, ионов), обозначается n , измеряется в моль. **Моль – количество вещества, содержащее столько же частиц, сколько содержится атомов в 12 г изотопа углерода ^{12}C .** Это количество равно $6,02 \cdot 10^{23}$ и называется числом Авогадро ди Кваренья (обозначается N_A).

Поскольку 1 а.е.м. составляет $1/12$ массы атома углерода ^{12}C , то масса количества а.е.м. равному числу Авогадро составляет $12 \times 1/12 = 1 \text{ г}$. $m \times (1 \text{ а.е.м.}) \times N_A = 1,66057 \cdot 10^{-24} \times 6,02 \cdot 10^{23} = 1 \text{ г}$.

Молярная масса (M) – это масса одного моля вещества, выраженная в граммах (г/моль). Молярная масса и относительная молекулярная масса

вещества равны по величине, но имеют разные единицы измерения: M (г/моль) = M_r (безразмерная величина), т. к. по определению количество частиц в 1 моль любого вещества одно и то же и равно $6,02 \cdot 10^{23}$ (постоянная Авогадро имеет размерность – моль⁻¹), то:

$$M = N_A \times m \text{ (1 молекула)} = N_A \times M_r \times 1/12 \times m(^{12}\text{C}) = (N_A \times 1,66057 \cdot 10^{-24}) \times M_r = M_r.$$

Молярная масса вещества равна отношению массы вещества к соответствующему количеству вещества:

$$M = m / n.$$

Пример. Сколько атомов содержится в 2,0013 г гелия?

Решение. Молярная масса гелия численно равна относительной атомной, выраженной в граммах – 4,0026 г /моль. Определяем химическое количество вещества в 2,0013 г гелия: $n(\text{He}) = m(\text{He}) / M(\text{He}) = 2,0013 \text{ г} / 4,0026 \text{ г/моль} = 0,5 \text{ моль}$.

Определим число структурных единиц (атомов), используя постоянную Авогадро N_A : $N(\text{He}) = n(\text{He}) \times N_A = 0,5 \times 6,02 \cdot 10^{23} = 3,01 \cdot 10^{23}$.

Молярная масса вещества численно равна его относительной молекулярной массе, это означает, что если масса некоторой молекулы равна, например, 80 а.е.м. (SO_3), то масса одного моля молекул равна 80 г. Постоянная Авогадро является коэффициентом пропорциональности, обеспечивающим переход от молекулярных соотношений к молярным. Все утверждения относительно молекул остаются справедливыми для молей (при замене, в случае необходимости, а.е.м. на граммы). Например, уравнение реакции $2\text{Na} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}$ означает, что два атома натрия реагируют с одной молекулой хлора, или два моля натрия реагируют с одним молем хлора (это одно и то же).

Заряд одного моля элементарных зарядов (протонов, электронов) называется постоянной Фарадея (F) и равен произведению числа Авогадро на величину элементарного заряда:

$$F = N_A \times e = 6,022 \cdot 10^{23} \times 1,602 \cdot 10^{-19} = 9,647 \cdot 10^4 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

2. С т е х и о м е т р и ч е с к и е з а к о н ы

2.1 Закон сохранения массы

Масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции (М. В. Ломоносов, 1748; А. Лавуазье, 1789). Этот закон объясняет атомно-молекулярное учение следующим образом: в результате химических реакций атомы не исчезают и не возникают, а происходит их перегруппировка (химическое превращение – это процесс разрыва одних связей между атомами и образования других, в результате чего из молекул исходных веществ получают молекулы продуктов реакции). Поскольку число атомов до и после реакции остается неизменным, то их общая масса также изменяться не должна. Под массой понимали величину, характеризующую количество материи.

В начале XX в. формулировка закона сохранения массы подверглась пересмотру в связи с появлением теории относительности (А. Эйнштейн, 1905), согласно которой масса тела зависит от его скорости и, следовательно, характеризует не только количество материи, но и ее движение. Полученная телом энергия ΔE связана с увеличением его массы Δm соотношением $\Delta E = \Delta m \times c^2$, где c – скорость света. Это соотношение не используется в химических реакциях, так как 1 кДж энергии соответствует изменению массы на $\sim 10^{-11}$ г и Δm практически не может быть измерено. В ядерных реакциях, где ΔE в $\sim 10^6$ раз больше, чем в химических реакциях, Δm следует учитывать.

Исходя из закона сохранения массы, можно составлять уравнения химических реакций и по ним производить расчеты. Он является основой количественного химического анализа.

Составление химических уравнений включает два этапа:

1. Запись формул веществ, вступивших в реакцию (слева), и продуктов реакции (справа), соединив их по смыслу знаками «+» и « $\rightarrow$ »: $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$.
2. Подбор коэффициентов для каждого вещества: количество атомов каждого элемента в левой и правой части уравнения должно быть одинаково: $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$.

Расчеты по химическим уравнениям. Расчеты по химическим уравнениям (стехиометрические расчеты) основаны на законе сохранения массы веществ. В реальных химических процессах из-за неполного протекания реакций и потерь масса продуктов обычно меньше теоретически рассчитанной. Выходом реакции (h) называют отношение реальной массы продукта (m_p) к теоретически возможной (m_r), выраженное в долях единицы или в процентах: $h = (m_p / m_r) \times 100 \%$.

Если в условиях задач выход продуктов реакции не указан, его в расчетах принимают за 100 % (количественный выход).

Пример 1. Сколько грамм меди образуется при восстановлении 16 г оксида водородом, если выход реакции составил 82 % от теоретического?

Решение. $\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$

Рассчитаем теоретический выход меди по уравнению реакции: 80 г (1 моль) CuO при восстановлении может образовать 64 г (1 моль) Cu ; 16 г CuO при восстановлении может образовать X г Cu :

64 г – из 80 г; X – из 16 г; $X = (16 \times 64) / 80 = 12,8$ г.

Определим, сколько грамм меди образуется при 82 %-ом выходе продукта:

12,8 г – 100 % выход (теоретический); X г – 82 %;

$X = (12,8 \times 82) / 100 = 10,5$ г.

Пример 2. Сколько грамм осадка сульфата бария образуется при сливании растворов, содержащих 20,8 г хлорида бария и 20,8 г сульфата натрия?

Решение. $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{NaCl}$.

Расчет количества продукта реакции ведут по исходному веществу, взятому в недостатке. Предварительно необходимо определить, какое из двух исходных веществ находится в недостатке. Количества обоих реагирующих веществ одинаковы, стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции равны единице, поэтому в избытке взято вещество с меньшей молекулярной массой. Это сульфат натрия: $M(\text{BaCl}_2) - 208$ г/моль, $M(\text{Na}_2\text{SO}_4) - 132$ г/моль. Нужно рассчитать его необходимое количество, обозначив за X : $m(\text{Na}_2\text{SO}_4) - X$.

208 г (1 моль) BaCl_2 реагирует с 132 г (1 моль) Na_2SO_4 ; 20,8 г – X г;

$X = (20,8 \times 132) / 208 = 13,2$ г Na_2SO_4 .

Установлено, что на реакцию с 20,8 г BaCl_2 израсходуется 13,2 г Na_2SO_4 , а дано 20,8 г. Сульфат натрия взят в реакцию в избытке и дальнейшие вычисления следует вести по BaCl_2 , взятому в недостатке.

Количество граммов выпавшего осадка BaSO_4 : 208 г (1 моль) BaCl_2 образует 233 г (1 моль) BaSO_4 ; 20,8 г – Y г; $Y = (233 \times 20,8) / 208 = 23,3$ г.

2.2 Закон постоянства состава

Всякое химически чистое соединение, независимо от способа его получения, имеет вполне определенный состав: $2\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{CuO}$; $\text{Cu}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 = 2\text{CuO}$. Из закона постоянства состава следует, что при образовании сложного вещества элементы соединяются друг с другом в определенных массовых соотношениях.

Пример. CuS – сульфид меди, $m(\text{Cu}) : m(\text{S}) = A_r(\text{Cu}) : A_r(\text{S}) = 64 : 32 = 2 : 1$.

Чтобы получить сульфид меди (CuS) необходимо смешать порошки меди и серы в массовых отношениях 2 : 1. Если взятые количества исходных веществ не соответствуют их соотношению в химической формуле соединения, то одно из них останется в избытке.

Например, если взять 4 г меди и 1 г серы, то после реакции останется 2 г меди, который не вступил в химическую реакцию. Вещества немолекулярного строения не обладают строго постоянным составом. Их состав зависит от условий получения.

2.3 Закон кратных отношений

Если два химических элемента дают несколько соединений, то массовые доли одного и того же элемента в этих соединениях, приходящиеся на одну и ту же массовую долю второго элемента, относятся между собой как небольшие целые числа (Д. Дальтон, 1803): N_2O ; N_2O_3 ; $\text{NO}_2(\text{N}_2\text{O}_4)$; N_2O_5 .

Числа атомов кислорода в молекулах этих соединений, приходящиеся на два атома азота, относятся между собой как 1 : 3 : 4 : 5.

2.4 Закон объемных отношений

Объемы газов, вступающих в химические реакции, и объемы газов, образующихся в результате реакции, относятся между собой как небольшие целые числа (Гей-Люссак, 1808).

Следствие. Стехиометрические коэффициенты в уравнениях химических реакций для молекул газообразных веществ показывают, в каких объемных отношениях реагируют или получаются газообразные вещества.

Пример 1. $\text{2NO} + \text{2O}_2 = \text{2NO}_2$.

При окислении двух объемов оксида азота (II) одним объемом кислорода образуется 2 объема двуокиси азота, т. е. объем исходной реакционной смеси уменьшается на 1 объем.

Пример 2. При синтезе аммиака из элементов: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$.

Один объем азота реагирует с тремя объемами водорода; образуется при этом 2 объема аммиака – объем исходной газообразной реакционной массы уменьшится в 2 раза.

2.5 Закон Авогадро ди Кваренья (1811)

В равных объемах различных газов при одинаковых условиях (температура, давление и т. д.) содержится одинаковое число молекул. Закон справедлив только для газообразных веществ.

Следствие. Одно и то же число молекул различных газов при одинаковых условиях занимает одинаковые объемы.

При нормальных условиях ($0^\circ\text{C} = 273,15\text{ K}$, $1\text{ атм} = 101,3\text{ кПа}$) 1 моль любого газа занимает объем 22,4 л.

Пример 1. Какой объем водорода при н. у. выделится при растворении 3,6 г алюминия в избытке соляной кислоты?

Решение. $2\text{Al} + 6\text{HCl} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2$

При растворении 54 г (2 моль) магния в HCl выделилось 67,2 л (3 моль) водорода; при растворении 3,6 г алюминия – X л водорода; $X = (3,6 \times 67,2) / 54 = 4,48$ л водорода.

Пример 2. 2,5 г азота занимают объем равный 2 л (при н. у.). Вычислите по этим данным молярную массу азота.

Решение. Находим массу одного моля азота (X), его объем составляет 22,4 л: 2 л – 2,5 г азота; 22,4 л/моль – X г азота; $X = (2,5 \times 22,4) / 2 = 28$ г/моль.

Объединенный газовый закон для данной массы некоторого газа или данного химического количества (n) любого газа – объединение трех независимых частных газовых законов: Гей-Люссака, Шарля, Бойля–Мариотта. Уравнение этого закона можно записать так: $P_1 V_1 / T_1 = P_2 V_2 / T_2$.

И наоборот, из объединенного газового закона при $P = \text{const}$ ($P_1 = P_2$) можно получить $V_1 / T_1 = V_2 / T_2$ (закон Гей-Люссака); при $T = \text{const}$ ($T_1 = T_2$) – $P_1 V_1 = P_2 V_2$ (закон Бойля–Мариотта); при $V = \text{const}$ – $P_1 / T_1 = P_2 / T_2$ (закон Шарля).

Уравнение Клапейрона–Менделеева. Если записать объединенный газовый закон для любой массы любого газа, то получается уравнение Клапейрона–Менделеева:

$$pV = (m / M) \times RT,$$

где m – масса газа; M – молекулярная масса; p – давление; V – объем; T – абсолютная температура (K); R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль · К), или 0,082 л · атм / (моль · К)).

Для данной массы конкретного газа отношение m / M постоянно, поэтому из уравнения Клапейрона–Менделеева получается объединенный газовый закон.

Пример. Какой объем займет двуокись углерода (IV) массой 132 г при температуре 17 °С и давлении 250 кПа?

Решение. Количество моль CO_2 равно $n(\text{CO}_2) = m(\text{CO}_2) / M(\text{CO}_2) = 132 / 44 = 3$ моль

Объем CO_2 при н. у. составляет $3 \times 22,4$ л = 67,2 л. Из объединенного газового закона Бойля–Мариотта и Гей-Люссака – $(P \times V) / T = (P_0 \times V_0) / T_0$ – следует, что $V(\text{CO}_2) = (P_0 \times T \times V_0) / (P \times T_0) = (101,3 \times (273 + 17) \times 67,2) / (250 \times 273) = 28,93$ л.

Относительная плотность газов показывает, во сколько раз 1 моль одного газа тяжелее (или легче) 1 моля другого газа: $DA(B) = \rho(B) / \rho(A) = M(B) / M(A)$.

Средняя молекулярная масса смеси газов равна общей массе смеси, деленной на общее число молей:

$$M_{\text{ср}} = (m_1 + \dots + m_n) / (n_1 + \dots + n_n) = (M_1 \times V_1 + \dots M_n \times V_n) / (n_1 + \dots + n_n).$$

Пример 1. Плотность некоторого газообразного вещества по водороду равна 17. Чему равна его плотность по воздуху ($M_{\text{ср}} = 29$).

Решение. $D(\text{H}_2) = M_{\text{в-ва}} / M(\text{H}_2)$; $M_{\text{в-ва}} = 2D(\text{H}_2) = 34$; $D_{(\text{возд.})} = M_{\text{в-ва}} / M_{(\text{возд. сред.})} = M_{\text{в-ва}} / 29 = 34 / 29 = 1,17$.

Пример 2. Определите плотность по воздуху смеси азота, аргона и углекислого газа, если массовые доли компонентов составили 15, 50 и 35 % соответственно.

Решение. $D_{\text{смеси (по воздуху)}} = M_{\text{смеси}} / M_{\text{возд.}} = M_{\text{смеси}} / 29$;

$M_{\text{смеси}} = (15 \times 28 + 50 \times 40 + 35 \times 44) / 100 = (420 + 2000 + 1540) / 100 = 39,6$; $D_{\text{смеси(по воздуху)}} = M_{\text{смеси}} / 29 = 39,6 / 29 = 1,37$.

Закон парциальных давлений. На практике часто приходится встречаться со смесью различных газов, например, воздух. В этом случае необхо-

димо применять вышерассмотренные газовые законы для каждого газа в отдельности и затем суммировать полученные величины. При этом пользуются также законом парциальных давлений: *общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений отдельных газов, составляющих данную смесь*, т. е. $P_{\text{общ}} = P_1 + P_2 + \dots + P_n$.

Из этой формулировки следует, что парциальное давление представляет собой частичное давление, создаваемое отдельным газом. И действительно, *парциальное давление – это давление, которое бы создавал данный газ, если бы он один занимал весь объем*.

Пример. Определите давление газовой смеси, если в объеме 11,2 л при н. у. содержится 4 г H_2 , 14 г CO и 56 г N_2 .

Решение. С помощью уравнения Клапейрона–Менделеева определим парциальные давления каждого из газов, составляющих данную газовую смесь:

$P(\text{H}_2) = (m / M) \times RT / V = (4 \text{ г} / 2 \text{ г/моль}) \times 8,31 \times 273 \text{ К} / 0,0112 \text{ м}^3 = 4 \cdot 10^5 \text{ Па}$; $P(\text{CO}) = (14 \text{ г} / 28 \text{ г/моль}) \times 8,31 \times 273 \text{ К} / 0,0112 \text{ м}^3 = 10^5 \text{ Па}$; $P(\text{N}_2) = (56 \text{ г} / 28 \text{ г/моль}) \times 8,31 \times 273 \text{ К} / 0,0112 \text{ м}^3 = 4 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Общее давление газовой смеси равно $P_{\text{общ}} = P(\text{H}_2) + P(\text{CO}) + P(\text{N}_2) = 9 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Величина парциального давления определяется несколькими способами, но наиболее часто встречающийся практический способ основан на использовании формулы

$$P_{\text{П}} = P_{\text{общ}} \times A,$$

где A – содержание данного газа в газовой смеси в объемных %.

Пример. Определите массу кислорода O_2 , содержащегося в 10 м^3 воздуха при н. у., если процентное содержание кислорода в воздухе составляет 21 объемный %.

Решение. Парциальное давление O_2 в воздухе определяем по формуле

$$P(\text{O}_2) = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} \times 21 \% / 100 \% = 0,2127 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Отсюда, согласно уравнению Клапейрона–Менделеева, $m(\text{O}_2) = P \times V \times M / R \times T = (0,2127 \cdot 10^5 \text{ Па} \times 10 \text{ м}^3 \times 32 \text{ г/моль}) / 8,31 \times 273 \text{ К} = 3010 \text{ г} = 3,01 \text{ кг}$.

Можно определить изменение объема или давления при протекании химической реакции, в которой участвуют или образуются газообразные продукты. Коэффициенты в уравнении химической реакции прямо пропорциональны числу молей реагирующих и образующихся веществ. Один моль любого газа при н. у. занимает объем, равный 22,4 л. Объем 1 моля любого газа значительно превышает объем 1 моля жидкого или твердого вещества (1 моль жидкой воды – 18 см^3 (0,018 л), а 1 моль водяного пара – 22,4 л). В общей системе объемом жидких и твердых веществ можно пренебречь.

Сравнивая коэффициенты исходных веществ и продуктов реакции, можно сделать вывод об изменении объема (давления) в ходе химической реакции. Например, в химической реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ все вещества являются газами. Видно, что до реакции имелось 3 моля газа (2 моля CO и 1 моль O_2), а после реакции осталось 2 моля CO_2 . Объем 3 молей газа ($22,4 \times 3 =$

= 67,2 л) больше объема 2 молей ($22,4 \times 2 = 44,8$ л), т. е. $V_{\text{нач.}} > V_{\text{кон.}}$. Данная реакция протекает либо с уменьшением объема (изобарный процесс), либо с уменьшением давления (изохорный процесс). В случае химической реакции $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ присутствуют газообразные вещества CO_2 и CO и твердое вещество C . Сравниваются коэффициенты только для газообразных веществ: для исходных веществ – 1, конечных – 2. Поскольку $1 < 2$, то объем системы в ходе химической реакции увеличивается (либо увеличивается давление при изохорном процессе).

Для любого химического соединения (вещества), используя понятие *моль вещества* в совокупности с другими определениями, можно определить: массу одного атома или молекулы конкретного химического вещества; число атомов или молекул вещества в заданной его массе; объем заданной массы газа при нормальных условиях; массы реагирующих и образующихся веществ.

2.6 Закон эквивалентов

Все расчеты в химии основаны на законе эквивалентов: вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах.

Эквивалент – это реальная или условная частица вещества, которая равноценна (эквивалентна):

а) одному иону H^+ или OH^- в данной кислотно-основной реакции; б) одному электрону в данной ОВР (окислительно-восстановительной реакции); в) одной единице заряда в данной реакции обмена; г) количеству монокдатных лигандов, участвующих в реакции образования комплекса.

Молярной массой эквивалента ($M_{\text{экв.}}$) вещества называется выраженная в граммах масса 1 моля эквивалентов этого вещества, т. е. это масса количества вещества эквивалентов равного числу Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$).

Молярный объем эквивалента газа – это объем одного моля эквивалентов газа при нормальных условиях.

При нормальных условиях $V_{\text{экв.}} = 22,4 / Z$ л/моль экв.

Химическое количество эквивалентов вещества – количество молярных масс эквивалентов вещества ($n_{\text{экв.}}$) равно массе вещества (m), деленной на молярную массу эквивалентов этого вещества ($M_{\text{экв.}}$), или объему газа (V), деленному на молярный объем эквивалентов газа $V_{\text{экв.}} / n_{\text{экв.}} = m / M_{\text{экв.}} = V / V_{\text{экв.}}$ (моль экв.).

Фактор эквивалентности $f_{\text{экв.}}$ – это число, которое обозначает, какая доля реальной частицы эквивалентна одному иону H^+ в данной кислотно-основной реакции, одному электрону в данной ОВР или одной единице заряда в данной реакции обмена. Фактор эквивалентности – это число, на которое необходимо умножить молярную массу вещества, чтобы получить молярную массу эквивалента этого вещества: $M_{\text{экв.}} = M \times f_{\text{экв.}}$.

Число эквивалентности – величина, обратная фактору эквивалентности $z = 1/f_{\text{экв.}}$. На практике это число, на которое необходимо разделить молярную массу вещества, чтобы получить его молярную массу эквивалента,

$M_{\text{экв.}} = M / z$ (г/моль экв.) или число, на которое необходимо разделить молярный объем газа, чтобы получить молярный объем эквивалентов газа $V_{\text{экв.}} = V_M / Z$ (л/моль экв.), при нормальных условиях – $V_{\text{экв.}} = 22,4 / Z$.

Если $f_{\text{экв.}} = z = 1$, то эквивалент совпадает с реально существующей молекулой или формульной единицей вещества немолекулярного строения. Например, в ионообменных реакциях для веществ: HF, HCl, HBr, HI, LiOH, NaOH, KOH, LiF, NaCl, KBr.

Величина $M_{\text{экв.}}$ определяется или экспериментально, или, чаще всего, исходя из химической формулы вещества и его принадлежности к классу химических соединений (мы будем рассматривать только неорганические соединения): $M_{\text{экв.}} (\text{оксида}) = M_{\text{оксида}} / (\text{число атомов кислорода} \times 2)$.

Число эквивалентности оксида общей формулы $\text{Э}_X^{+m}\text{O}_Y^{-2}$ может принимать значения: $Z = X \times m$, $X \times m - 1$, ... 1, или $Z = 2Y$, $2Y - 1$, ... 1; $M_{\text{экв.}} (\text{основания}) = M_{\text{основания}} / \text{кислотность основания}$.

Число эквивалентности гидроксида общей формулы $\text{Me}_X^{+m}(\text{OH})_Y$ может принимать значения: $Z = X \times m$, $X \times m - 1$, ... 1, или $Z = Y$, $Y - 1$, ... 1; $M_{\text{экв.}} (\text{кислоты}) = M_{\text{кислоты}} / \text{основность кислоты}$.

Число эквивалентности кислоты общей формулы $\text{H}_Y\text{A}_X^{-m}$ может принимать значения: $Z = X \times m$, $X \times m - 1$, ... 1, или $Z = Y$, $Y - 1$, ... 1; $M_{\text{экв.}} (\text{соли}) = M_{\text{соли}} / (\text{число атомов металла} \times \text{валентность металла})$.

Число эквивалентности соли общей формулы $\text{Me}_Y^{+n}\text{A}_X^{-m}$ может принимать значения: $Z = X \times m$, $X \times m - 1$, ... 1, или $Z = Y \times n$, $Y \times n - 1$, ... 1.

В большинстве случаев кислотность основания равна числу гидроксильных групп в формуле основания, а основность кислоты равна числу атомов водорода в формуле кислоты.

Например: $M_{\text{экв.}} (\text{P}_2\text{O}_5) = M(\text{P}_2\text{O}_5) / (5 \times 2) = 142 / 10 = 14,2$ г/моль экв.;

$M_{\text{экв.}} (\text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4) / 2 = 98 / 2 = 49$ г/моль экв.;

$M_{\text{экв.}} (\text{Ca}(\text{OH})_2) = M(\text{Ca}(\text{OH})_2) / 2 = 74 / 2 = 37$ г/моль экв.;

$M_{\text{экв.}} (\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) / 6 = 342 / 6 = 57$ г/моль экв.;

$V_{\text{экв.}} (\text{H}_2) = 22,4 / 2 = 11,2$ л/моль экв.; $V_{\text{экв.}} (\text{O}_2) = 22,4 / 4 = 5,6$ л/моль экв.

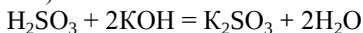
Эквивалентные массы веществ используют для количественных расчетов при химических взаимодействиях между веществами. Преимущество – не нужно использовать уравнение химической реакции, которое во многих случаях написать затруднительно, нужно только знать, что данные химические вещества взаимодействуют между собой или вещество является продуктом химической реакции.

Для количественных расчетов используется закон эквивалентов: массы реагирующих и образующихся веществ относятся друг к другу, как их эквивалентные массы. Химический эквивалент вещества непостоянен и зависит от типа химической реакции и конкретной реакции, поэтому всегда необходимо указывать, к какой именно реакции относится эквивалент. В ионообменных реакциях число эквивалентности кислот равно числу протонов в молекуле, замещаемых на другие катионы, а оснований – числу гидроксильных групп, замещаемых на другие анионы. Для некоторых кислот и ос-

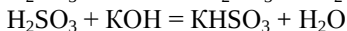
нований число эквивалентности может принимать следующие значения: H_3PO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ – 1, 2, 3; H_2SO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – 1, 2; HCN , RbOH – 1.

Например, факторы (числа) эквивалентности H_2SO_3 (1) H_2S (2) в различных реакциях:

1. а) кислотно-основная:

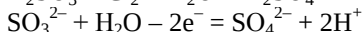
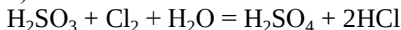


$$f_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1/2, z = 2;$$

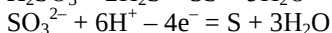
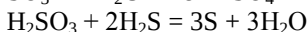


$$f_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1, z = 1;$$

б) в окислительно-восстановительная:

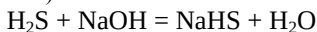


$$f_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1/2, z = 2;$$

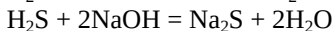


$$f_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1/4, z = 4;$$

2. а) в кислотно-основная:

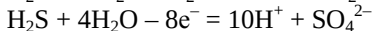
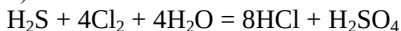


$$f_{\text{экв.}} = 1, z = 1;$$

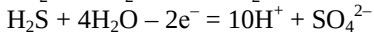
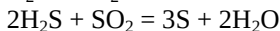


$$f_{\text{экв.}} = 1/2, z = 2;$$

б) в окислительно-восстановительная:



$$f_{\text{экв.}} = 1/8, z = 8;$$



$$f_{\text{экв.}} = 1/2, z = 2.$$

Закон эквивалентов для реакции $k_1A_1 + k_2A_2 + \dots k_iA_i = p_1B_1 + p_2B_2 + \dots p_iB_i$ принимает вид:

$$n_{\text{экв.}}(A_1) = n_{\text{экв.}}(A_2) = \dots n_{\text{экв.}}(A_i), \quad (1)$$

$$\text{или } m(A_1) / M_{\text{экв.}}(A_1) = m(A_2) / M_{\text{экв.}}(A_2) = \dots m(A_i) / M_{\text{экв.}}(A_i).$$

Если некоторые из взаимодействующих веществ (например, A_1) находятся в газовой фазе, то ряд тождеств принимает вид:

$$V(A_1) / V_{\text{экв.}}(A_1) = m(A_2) / M_{\text{экв.}}(A_2) = \dots m(A_i) / M_{\text{экв.}}(A_i).$$

Если некоторые из реагирующих веществ (например, A_2) находятся в растворе, то ряд тождеств принимает вид:

$$m(A_1) / M_{\text{экв.}}(A_1) = C_{\text{экв.}}(A_2) \times V(A_2) = \dots m(A_i) / M_{\text{экв.}}(A_i).$$

Закон эквивалентов для растворов реагирующих веществ: объемы растворов реагирующих веществ обратно пропорциональны их молярным концентрациям эквивалентов:

$$V(A_1) : V(A_2) : \dots V(A_i) = \frac{1}{C_{\text{экв.}}(A_1)} : \frac{1}{C_{\text{экв.}}(A_2)} : \dots \frac{1}{C_{\text{экв.}}(A_i)},$$

где $C_{\text{экв.}}(A_i)$ – молярная концентрация эквивалентов прореагировавшего вещества (нормальная концентрация); $V(A_i)$ – объем раствора того же вещества.

Для двух реагирующих веществ следующее уравнение: $V(A_1) / V(A_2) = C_{\text{экв.}}(A_2) / C_{\text{экв.}}(A_1)$.

Химическое количество молярных масс эквивалентов равно произведению нормальной концентрации на объем раствора $n_{\text{экв.}} = C_{\text{экв.}} \times V$, поэтому ряд тождеств (1) принимает следующий вид:

$$C_{\text{экв.}}(A_1) \times V(A_1) = C_{\text{экв.}}(A_2) \times V(A_2) = \dots C_{\text{экв.}}(A_i) \times V(A_i).$$

Число (фактор) эквивалентности кислот и оснований в ионообменных реакциях соответствует числу замещаемых протонов или гидроксильных анионов в молекуле. Можно вывести уравнение, связывающее числа эквивалентности и стехиометрические коэффициенты (k_i) всех веществ в химическом уравнении, и таким образом создать способ определения числа (фактора) эквивалентности для других соединений данной реакции: $k_1A_1 + k_2A_2 + \dots + k_iA_i = p_1B_1 + p_2B_2 + \dots + p_iB_i$.

Из закона эквивалентов следует – вещества реагируют в равных количествах:

$$n_{\text{экв.}}(A_1) = n_{\text{экв.}}(A_2) = \dots n_{\text{экв.}}(A_i). \quad (2)$$

Одновременно $n_{\text{экв.}}(A) = z(A) \times n(A)$, где $n_{\text{экв.}}(A)$ – количество молярных масс эквивалентов вещества A , вступивших в реакцию; $z(A)$ – число эквивалентности вещества A в данной реакции; $n(A)$ – число молей вещества A , вступивших в реакцию.

Из уравнения реакции следует:

$$n(A_1) / k_1 = n(A_2) / k_2 = \dots n_i(A_i) / k_i,$$

$$\text{или } n_{\text{экв.}}(A_1) / (z_1 \times k_1) = n_{\text{экв.}}(A_2) / (z_2 \times k_2) = \dots n_{\text{экв.}}(A_i) / (z_i \times k_i). \quad (3)$$

Так как $n_{\text{экв.}}(A_1) = n_{\text{экв.}}(A_2) = \dots n_{\text{экв.}}(A_i)$, то при делении уравнения (2) на уравнение (3), получается $z_1 \times k_1 = z_2 \times k_2 = \dots z_i \times k_i$. Данное уравнение позволяет определить число эквивалентности для всех участвующих в реакции веществ, если известно число эквивалентности одного из них.

Пример 1. Определите число эквивалентности серной кислоты z_1 и сульфата гидроксомеди z_2 в реакции: $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{Cu}(\text{HSO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

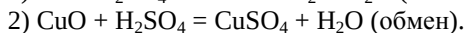
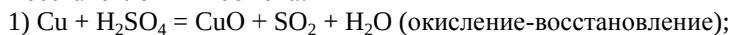
Решение. Число эквивалентности кислот, участвующих в реакциях обмена, равно числу ионов водорода, замещающихся другими катионами в данной реакции.

В результате химической реакции ионного обмена образовался гидросульфат меди $\text{Cu}(\text{HSO}_4)_2$, а в молекуле серной кислоты прошла замена только одного протона на катион меди, значит число эквивалентности равно единице $z_1 = 1$. Используя уравнения, полученные в предыдущей задаче, определим число эквивалентности сульфата гидроксомеди $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ в данной реакции: $z_1 \times k_1 = z_2 \times k_2$, или $1 \times 3 = z_2 \times 1$, тогда $z_2 = 3$.

Если вещество участвует в сложных многостадийных реакциях, то для каждой стадии процесса число (фактор) эквивалентности может быть разным. В случае последовательных реакций число эквивалентности может быть суммарным числом для вещества, участвующего во всех стадиях процесса.

Пример 2. Определите число эквивалентности серной кислоты и меди в реакции $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Решение. Медь и серная кислота участвуют в двух процессах окисления-восстановления и обмена:



В окислительно-восстановительном процессе число эквивалентности как меди, так и серной кислоты равно двум, поскольку один атом меди отдает од-

ной молекуле серной кислоты два электрона. В обменном процессе число эквивалентности оксида меди и серной кислоты тоже равно двум, но во второй стадии участвует оксид меди, образовавшийся в первой, и новая молекула серной кислоты, поэтому для общей реакции эквивалентное число для меди равно их сумме в обеих стадиях ($2 + 2 = 4$), а для серной кислоты равно двум.

2.7 Соединения нестехиометрического состава

Любое сложное соединение молекулярной структуры, независимо от способа получения, имеет постоянный качественный и количественный состав, а также постоянные свойства.

Есть ряд твердых кристаллических соединений немолекулярного строения, состав которых изменяется в зависимости от способа получения, – это соединения с ионной или атомной кристаллической решеткой. Природный и искусственно полученный сульфид железа характеризуется избыточным содержанием серы против стехиометрии (FeS), т. е. недостатком железа. В синтетических образцах его атомное содержание колеблется в пределах 5 % (от 45 до 50 %). Для характеристики сложных соединений немолекулярного строения вводится понятие *формульная единица* – это условная (не способная к самостоятельному существованию) группа атомов или ионов, состав которой соответствует эмпирической формуле данного вещества. Соединения переменного состава называются *бертоллидами*, постоянного – *дальтонидами*.

Для соединений переменного состава вводится понятие *формульная масса*, вместо молекулярная масса. Формулу сульфида железа, у которого атомное содержание железа составляет 45 %, следует писать $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$. Формульная масса этого вещества равна $M_{\text{ф}}(\text{Fe}_{0,9}\text{S}) = 0,9 \times 56 + 32 = 82,4$ г/моль.

Составы, укладывающиеся внутри граничных значений нарушения стехиометрического состава, называется *областью нестехиометрии*. Для соединения $\text{Fe}_{0,9-1}\text{S}$ область нестехиометрии X составляет: 0,1–0 или $0 \leq X < 0,1$.

Установлено, что к соединениям переменного состава относится большинство соединений немолекулярного строения. Это многие оксиды, сульфиды, теллуриды, нитриды, фосфиды, карбиды. Нарушение стехиометрии наблюдается из-за дефектов кристаллической решетки: включения в междоузлиях кристалла побочных атомов или их отсутствие.

3. Основные классы неорганических соединений

3.1 Типы и номенклатура неорганических веществ

Классификация неорганических веществ и их номенклатура основаны на наиболее простой и постоянной во времени характеристике – *химическом составе*, который показывает атомы элементов, образующих данное вещество, в их числовом отношении. Если вещество состоит из атомов одного химического элемента, т. е. является формой существования этого элемента в свободном виде, то его называют простым *веществом*; если же вещество состоит из атомов двух или большего числа элементов, то его называют *сложным веществом*. Все простые вещества (кроме одноатомных) и все сложные принято называть *химическими соединениями*, т. к. в них атомы одного или разных элементов соединены между собой химическими связями. Номенклатура неорганических веществ состоит из формул и названий. **Химическая формула** – изображение состава вещества с помощью символов химических элементов, числовых индексов и некоторых других знаков. **Химическое название** – изображение состава вещества с помощью слова или группы слов. Построение химических формул и названий определяется системой **номенклатурных правил**. Символы и наименования химических элементов приведены в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Элементы условно делят на **металлы** и **неметаллы**. К неметаллам относят все элементы VIIA-группы (благородные газы) и VIIA-группы (галогены), элементы VIA-группы (кроме полония), элементы азот, фосфор, мышьяк (VA-группа); углерод, кремний (IVA-группа); бор (IIIA-группа), а также водород. Остальные элементы относят к металлам. При составлении названий веществ обычно применяют русские наименования элементов, например, диоксигород, дифторид ксенона, селенат калия. По традиции для некоторых элементов в производные термины вводят корни их латинских наименований (карбонат, манганат, оксид, сульфид, силикат):

Ag – аргент;	H – гидр, водород;	Pb – свинец;
As – арс, мышьяк;	Hg – ртуть;	S – сера;
Au – аур;	Mn – марганец;	Sb – сурьма;
C – карб, углерод;	N – нитр;	Si – сил, силик, силиц;
Cu – купр;	Ni – никкел;	Sn – олово.
Fe – ферр;	O – окс, кислород;	

Названия **простых веществ** состоят из одного слова наименования химического элемента с числовой приставкой: Mg – (моно) магний, Hg – (моно) ртуть, O₂ – диоксигород, O₃ – триоксигород, P₄ – тетрафосфор, S₈ – октасера.

Используются следующие **числовые приставки**:

1 – моно,	4 – тетра,	7 – гепта,	10 – дека,
2 – ди,	5 – пента,	8 – окта,	11 – ундека,
3 – три,	6 – гекса,	9 – нона,	12 – додека.

Неопределенное число указывается числовой приставкой *n*- (поли). Для некоторых простых веществ используют также **специальные** названия: O_3 – озон, P_4 – белый фосфор. Химические формулы **сложных веществ** составляют из обозначения **электроположительной** (условных и реальных катионов) и **электроотрицательной** (условных и реальных анионов) составляющих: $CuSO_4$ (Cu^{2+} – реальный катион, SO_4^{2-} – реальный анион) и PCl_3 (P^{3+} – условный катион, Cl^- – условный анион). Названия **сложных веществ** составляют по химическим формулам справа налево. Они складываются из двух слов названий электроотрицательных составляющих (в именительном падеже) и электроположительных (в родительном падеже), например, $CuSO_4$ – сульфат меди(II), PCl_3 – трихлорид фосфора, $LaCl_3$ – хлорид лантана(III), CO – монооксид углерода

Число электроположительных и электроотрицательных составляющих в названиях указывают числовыми приставками, приведенными выше (универсальный способ), либо степенями окисления (если они могут быть определены по формуле) с помощью римских цифр в круглых скобках (знак плюс опускается). В ряде случаев приводят заряд ионов (для сложных по составу катионов и анионов), используя арабские цифры с соответствующим знаком. Для распространенных многоэлементных катионов и анионов применяют следующие названия:

H_2F^+ – фтороний;	O_2^+ – диоксигений;	HS^- – гидросульфид;
H_3O^+ – оксоний;	PH_4^+ – фосфоний;	N_3^- – азид;
H_3S^+ – сульфоний;	VO_2^+ – ванадил;	NCS^- – тиоционат;
NH_4^+ – аммоний;	UO_2^+ – уранил;	O_2^{2-} – пероксид;
$N_2H_5^+$ – гидразиний (1+);	C_2^{2-} – ацетиленид;	O_2^- – надпероксид;
$N_2H_6^{2+}$ – гидразиний (2+)	CN^- – цианид;	O_3^- – озонид;
NH_3OH^+ – гидроксиламиний;	CNO^- – фульминат;	OCN^- – цианат;
NO^+ – нитрозил;	HF_2^- – гидродифторид;	OH^- – гидроксид.
NO_2^+ – нитроил;	HO_2^- – гидропероксид;	

Для небольшого числа хорошо известных веществ также используют **специальные** названия:

AsH_3 – арсин;	HF – фтороводород;	N_2H_4 – гидразин;
B_2H_6 – боран;	HI – иодоводород;	NH_2OH – гидроксиламин;
B_4H_{10} – тетраборан (10);	HN_3 – азидоводород;	PH_3 – фосфин;
HCN – циановодород;	H_2S – сероводород;	SiH_4 – силан,
HCl – хлороводород;	NH_3 – аммиак;	

3.2 Структура и свойства основных классов неорганических соединений

Основные классы неорганических соединений включают: простые вещества, которые делятся на металлы и неметаллы, и сложные, которые включают оксиды, гидроксиды (основания и кислоты) и соли (рис. 1).

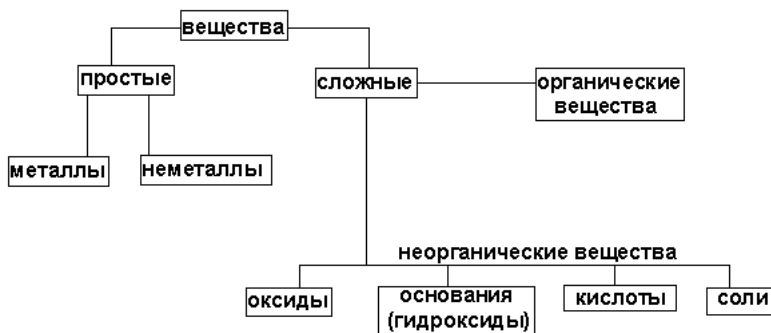


Рис. 1. Связь основных классов неорганических соединений

Оксиды – это соединения элемента с кислородом, имеющим степень окисления -2 . Общая формула $\text{Э}_m\text{O}_n$.

Оксиды, не образующие кислот, оснований и солей при обычных условиях, называются несоеобразующими.

Соеобразующие оксиды подразделяются на кислотные, основные и амфотерные (обладающие двойственными свойствами). Неметаллы образуют только кислотные оксиды, металлы – все остальные и некоторые кислотные.

При взаимодействии оксидов с водой образуются гидраты оксидов – гидроксиды. Их общая формула – $\text{Э}(\text{OH})_x$, где $x = 1$ и 2 . Форма гидроксидов называется мета-формой, а содержащая больше атомов кислорода и водорода, называется орто-формой.

Основания – сложные вещества, молекулы которых состоят из атома металла (или иона NH_4^+) и одной или нескольких гидроксогрупп OH , способных замещаться на кислотный остаток. Общая формула оснований – $\text{Me}(\text{OH})_x$, где x – степень окисления металла.

Кислоты – сложные вещества, содержащие атомы водорода, которые могут замещаться катионами металла (или ионами аммония). Общая формула кислот – H_xAn .

Соли – продукты замещения (полного или частичного) атомов водорода в молекулах кислот катионами металла (а также ионами аммония), либо гидроксогрупп в молекулах оснований кислотными остатками. Соли делятся на средние, кислые, основные, двойные, смешанные и комплексные.

Средние соли – это продукт полного замещения атомов водорода (Me_xAn_y).

Кислые соли – это продукт не полного замещения атомов водорода в молекулах только многоосновных кислот.

Основные соли – продукт неполного замещения гидроксогрупп в молекулах только многокислотных оснований кислотными остатками.

Двойные соли содержат два химически разных катиона и один тип аниона.

Смешанные соли содержат один тип катиона, но два типа аниона.

В состав комплексных солей входят сложные комплексные ионы (заключенные в квадратные скобки), устойчивые как в кристаллическом состо-

янии, так и при растворении в воде. Название средней соли состоит из названия кислотного остатка, названия металла в родительном падеже и степени окисления металла.

3.3 Кислотные и основные гидроксиды

Гидроксиды – тип сложных веществ, в состав которых входят атомы некоторого элемента Е (кроме фтора и кислорода) и гидроксогруппы ОН. Общая формула гидроксидов – $E(OH)_n$, где $n = 1 \div 6$. Форма гидроксидов $E(OH)_n$ называется *орто*-формой; при $n > 2$ гидроксид может находиться также в *мета*-форме, включающей, кроме атомов Е и групп ОН, атомы кислорода О, например, $E(OH)_3$, $EO(OH)$, $E(OH)_4$, $E(OH)_6$ и $EO_2(OH)_2$. Гидроксиды делят на две противоположные по химическим свойствам группы: кислотные и основные.

Кислотные гидроксиды содержат атомы водорода, которые могут замещаться на атомы металла при соблюдении правила стехиометрической валентности. Большинство кислотных гидроксидов находится в *мета*-форме, причем атомы водорода в формулах кислотных гидроксидов ставят на первое место, например, H_2SO_4 , HNO_3 и H_2CO_3 , а не $SO_2(OH)_2$, $NO_2(OH)$ и $CO(OH)_2$. Общая формула кислотных гидроксидов – H_xEO_y , где электроотрицательную составляющую EO_y называют кислотным остатком. Если не все атомы водорода замещены на металл, то они остаются в составе кислотного остатка. Названия распространенных кислотных гидроксидов состоят из двух слов: собственного названия с окончанием *-ая* и группового слова *кислота*. Ниже приведены формулы и собственные названия распространенных кислотных гидроксидов и их кислотных остатков; прочерк означает, что гидроксид не известен в свободном виде или в кислом водном растворе (табл. 1).

Таблица 1

Формулы и собственные названия
распространенных кислотных гидроксидов и их кислотных остатков

Кислотный гидроксид		Кислотный остаток	
Формула	Название	Формула	Название
$HAsO_2$	метамышьяковистая	AsO_2^-	метаарсенит
H_3AsO_3	ортомышьяковистая	AsO_3^{3-}	ортоарсенит
H_3AsO_4	мышьяковая	AsO_4^{3-}	арсенат
		$B_4O_7^{2-}$	тетраборат
		BiO_3^{3-}	висмутат
$HBrO$	бромноватистая	BrO^-	гипобромит
$HBrO_3$	бромноватая	BrO_3^-	бромат
H_2CO_3	угольная	CO_3^{2-}	карбонат
$HClO$	хлорноватистая	ClO^-	гипохлорит
$HClO_2$	хлористая	ClO_2^-	хлорит
$HClO_3$	хлорноватая	ClO_3^-	хлорат

Окончание табл. 1

HClO ₄	хлорная	ClO ₄ ⁻	Перхлорат
H ₂ CrO ₄	хромовая	CrO ₄ ²⁻	хромат
		HCrO ₄ ⁻	гидрохромат
H ₂ Cr ₂ O ₇	дихромовая	Cr ₂ O ₇ ²⁻	дихромат
		FeO ₄ ²⁻	феррат
HIO ₃	иодноватая	IO ₃ ⁻	иодат
HIO ₄	метаиодная	IO ₄ ⁻	метапериодат
H ₅ IO ₆	ортоиодная	IO ₆ ⁵⁻	ортопериодат
HMnO ₄	марганцовая	MnO ₄ ⁻	перманганат
H ₂ MnO ₄	марганцовистая	MnO ₄ ²⁻	манганат
H ₂ MoO ₄	молибденовая	MoO ₄ ²⁻	молибдат
HNO ₂	азотистая	NO ₂ ⁻	нитрит
HNO ₃	азотная	NO ₃ ⁻	нитрат
HPO ₃	метафосфорная	PO ₃ ⁻	метафосфат
H ₃ PO ₄	ортофосфорная	PO ₄ ³⁻	ортофосфат
		HPO ₄ ²⁻	гидроортофосфат
		H ₂ PO ₄ ⁻	дигидроортофосфат
H ₄ P ₂ O ₇	дифосфорная	P ₂ O ₇ ⁴⁻	дифосфат
HReO ₄	ренийевая	ReO ₄ ⁻	перренат
H ₂ SO ₃	сернистая	SO ₃ ²⁻	сульфит
		HSO ₃ ⁻	гидросульфит
H ₂ SO ₄	серная	SO ₄ ²⁻	сульфат
		HSO ₄ ⁻	гидросульфат
H ₂ S ₂ O ₇	дисерная	S ₂ O ₇ ²⁻	дисульфат
H ₂ S ₂ O ₆ (O ₂)	пероксодисерная	S ₂ O ₆ (O ₂) ²⁻	пероксодисульфат
H ₂ SO ₃ S	тиосерная	SO ₃ S ²⁻	тиосульфат
H ₂ SeO ₃	селенистая	SeO ₃ ²⁻	селенит
H ₂ SeO ₄	селеновая	SeO ₄ ²⁻	селенат
H ₂ SiO ₃	метакремниевая	SiO ₃ ²⁻	метасиликат
H ₄ SiO ₄	ортокремниевая	SiO ₄ ⁴⁻	ортосиликат
H ₂ TeO ₃	теллуристая	TeO ₃ ²⁻	теллурит
H ₂ TeO ₄	метателлуrowая	TeO ₄ ²⁻	метателлулат
H ₆ TeO ₆	ортотеллуrowая	TeO ₆ ⁶⁻	ортотеллулат
HVO ₃	метаванадиевая	VO ₃ ⁻	метаванадат
H ₃ VO ₄	ортованадиевая	VO ₄ ³⁻	ортованадат
H ₂ WO ₄	вольфрамовая	WO ₄ ²⁻	вольфраMAT

Названия кислотных остатков используют при построении названий солей.

Кислоты – сложные вещества, состоящие из атомов водорода и кислотного остатка. С точки зрения теории электролитической диссоциации,

кислоты – электролиты, которые при диссоциации в качестве катионов образуют только H^+ .

Классификация кислот:

1. По составу: бескислородные и кислородсодержащие.
2. По числу атомов водорода, способных замещаться на металл: одно-, двух-, трехосновные.

Бескислородные кислоты (табл. 2)

Таблица 2

Бескислородные кислоты и их соли

Кислота		Название соли	Анион
Химическая формула	Название		
HCl	хлористоводородная (соляная), одноосновная	Хлорид	Cl^-
HBr	бромистоводородная, одноосновная	Бромид	Br^-
HI	йодистоводородная, одноосновная	Йодид	I^-
HF	фтористоводородная (плавиковая), одноосновная	Фторид	F^-
H_2S	сероводородная двухосновная	Сульфид	S^{2-}

Получение кислот:

1. Взаимодействие кислотного оксида с водой (для кислородсодержащих кислот): $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$; $P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$.

2. Взаимодействие водорода с неметаллом и последующим растворением полученного продукта в воде (для бескислородных кислот): $H_2 + Cl_2 = 2HCl$; $H_2 + S = H_2S$.

3. Реакции обмена соли с кислотой $Ba(NO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2HNO_3$; в том числе, вытеснение слабых, летучих или малорастворимых кислот из солей более сильными кислотами: $Na_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3 \downarrow + 2NaCl$; $2NaCl(тв.) + H_2SO_{4(конц.)} = Na_2SO_4 + 2HCl \uparrow$.

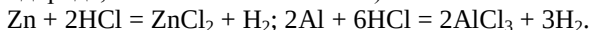
Химические свойства кислот:

1. Действие на индикаторы: лакмус – красный, метилоранж – розовый.

2. Взаимодействие с основаниями (реакция нейтрализации): $H_2SO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + 2H_2O$; $2HNO_3 + Ca(OH)_2 = Ca(NO_3)_2 + 2H_2O$.

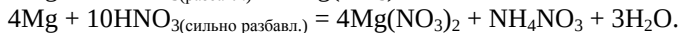
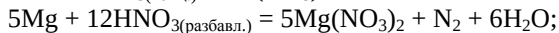
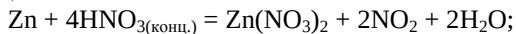
3. Взаимодействие с основными оксидами: $CuO + 2HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + H_2O$.

4. Взаимодействие с металлами (металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, кислоты-неокислители):

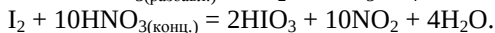
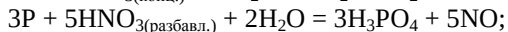
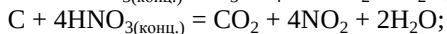
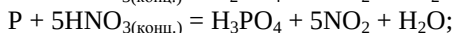


Азотная кислота взаимодействует с металлами, стоящими в ряду напряжений как до водорода, так и после (кроме золота и платины), без выделения водорода; при этом происходит восстановление азота от степени окисления +5 до +4(–3), в зависимости от степени разбавления кислоты и активности

металла. Восстановление тем глубже, чем активнее металл и ниже концентрация кислоты:



Азотная кислота (особенно при нагревании) способна окислять не только металлы, но и многие неметаллы, кроме кремния, фтора и хлора. При этом концентрированная HNO_3 восстанавливается чаще всего до NO_2 , а разбавленная – до NO :



Разбавленная серная кислота взаимодействует только с металлами, стоящими в ряду напряжений металлов до водорода, с выделением водорода $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разбавл.})} = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$.

Концентрированная серная кислота реагирует с металлами, находящимися в ряду напряжений как до водорода, так и после (кроме Au , Pt), без выделения водорода. С более активными металлами восстановление серы глубже: $8\text{Na} + 5\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} = 4\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}$; $3\text{Zn} + 4\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} = 3\text{ZnSO}_4 + \text{S}$.

5. Взаимодействие с солями (реакции обмена), при котором выделяется газ или образуется осадок:



Основные гидроксиды. Основные гидроксиды состоят из иона металла и гидроксогрупп (OH^-). Например, NaOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

OH^- – это гидроксид-ион, его заряд равен -1 . Число гидроксид-ионов в основании определяется степенью окисления металла.

Номенклатура. Название основания составляется из слов «гидроксид» + название металла в родительном падеже, например, KOH – гидроксид калия, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – гидроксид бария, $\text{La}(\text{OH})_3$ – гидроксид лантана. Если металл образует несколько гидроксидов, то указывают степень его окисления римской цифрой в скобках, например, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – гидроксид железа (II), $\text{Bi}(\text{OH})_3$ – гидроксид висмута (III). Название основания составляют и так: к слову гидроксид добавляют приставки, которые показывают количество гидроксогрупп в основании, например, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – дигидроксид кальция, $\text{Bi}(\text{OH})_3$ – тригидроксид висмута.

Число гидроксогрупп в молекуле основания определяет его кислотность. Например, NaOH , KOH , NH_4OH – однокислотные основания; $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – двухкислотные; $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$ – трехкислотные; $\text{Th}(\text{OH})_4$ – четырехкислотное основание. Пятикислотные и шестикислотные основания неизвестны.

Остатки оснований. Положительно заряженные группы атомов (положительные ионы), которые остаются после отрыва от молекулы основания одной или нескольких гидроксогрупп, называются остатками (радикалами) основания. Величина положительного заряда остатка основания определяется числом отрывавшихся гидроксогрупп.

Основные гидроксиды содержат гидроксид-ионы, которые могут замещаться на кислотные остатки при соблюдении правила стехиометрической валентности. Все основные гидроксиды находятся в *орто*-форме; их общая формула $M(OH)_n$, где $n = 1, 2$ (реже 3, 4) и M^{n+} катион металла. Примеры формул и названий основных гидроксидов и их остатков приведены в табл. 3.

Таблица 3

Примеры формул и названий основных гидроксидов и их остатков

Название основания	Формула	Кислотность, остаток
Гидроксид натрия	NaOH	1, Na^+ (натрий-ион)
Гидроксид магния	$Mg(OH)_2$	2, Mg^{2+} (магний-ион), $MgOH^+$ (гидроксомагний-ион)
Гидроксид висмута (III)	$Bi(OH)_3$	3, Bi^{3+} (висмут (III)-ион), $Bi(OH)^{2+}$ (гидроксовисмут (III)-ион), $Bi(OH)_2^+$ (дигидроксовисмут (III)-ион)
Гидроксид меди (I)	CuOH	1, Cu^+ (медь(I)-ион)
Гидроксид марганца (II)	$Mn(OH)_2$	2, Mn^{2+} (марганец (II)-ион), $MnOH^+$ (гидроксомарганец (II)-ион)

Получение основных гидроксидов:

1. Реакции активных металлов (щелочных и щелочноземельных металлов) с водой: $2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$; $Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$.

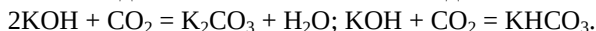
2. Взаимодействие оксидов активных металлов с водой: $BaO + H_2O = Ba(OH)_2$.

3. Электролиз водных растворов солей: $2NaCl + 2H_2O = 2NaOH + H_2 + Cl_2$.

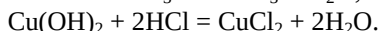
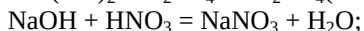
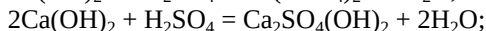
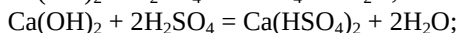
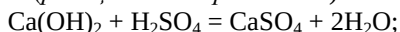
Химические свойства:

1. Действие на индикаторы растворимых основных гидроксидов: лакмус – синий, метилоранж – желтый, фенолфталеин – малиновый.

2. Взаимодействие с кислотными оксидами:



3. Взаимодействие с кислотами (реакция нейтрализации) с образованием солей (*реакция солеобразования*):



4. Обменная реакция с солями: $Ba(OH)_2 + K_2SO_4 = 2KOH + BaSO_4 \downarrow$; $3KOH + Fe(NO_3)_3 = Fe(OH)_3 \downarrow + 3KNO_3$.

5. Термический распад: $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ (при повышении температуры).

3.4 Кислотные и основные оксиды

Оксиды E_xO_y – продукты полной дегидратации гидроксидов:

$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_3$; $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2$;
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO}$.

Кислотным гидроксидам (H_2SO_4 , H_2CO_3) **отвечают кислотные оксиды** (SO_3 , CO_2), а основным гидроксидам (NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) – **основные оксиды** (Na_2O , CaO), причем степень окисления элемента Е не изменяется при переходе от гидроксида к оксиду. Примеры формул и названий оксидов: SO_3 – триоксид серы, N_2O_5 – пентаоксид азота, P_4O_{10} – декаоксид тетрафосфора, Na_2O – оксид натрия, La_2O_3 – оксид лантана (III), ThO_2 – оксид тория (IV).

Химические свойства:

Основные оксиды	Кислотные оксиды
1. Взаимодействие с водой	
образуется основание	образуется кислота
$\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH}$	$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$
2. Взаимодействие с кислотой или основанием:	
при реакции с кислотой образуется соль и вода	при реакции с основанием образуется соль и вода
$\text{MgO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
$\text{CuO} + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{SO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Амфотерные оксиды взаимодействуют с:

кислотами как основные: $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;

основаниями как кислотные: $\text{ZnO} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (при сплавлении в отсутствие воды), $\text{ZnO} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ (в водном растворе).

3. Взаимодействие основных и кислотных оксидов между собой приводит к образованию солей: $\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3$.

4. Восстановление до простых веществ: $3\text{CuO} + 2\text{NH}_3 = 3\text{Cu} + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$;
 $\text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{C} = 2\text{P} + 5\text{CO}$.

3.5 Амфотерные оксиды и гидроксиды

Амфотерность гидроксидов и оксидов – химическое свойство, заключающееся в образовании ими двух рядов солей, например, для гидроксида и оксида алюминия:

(а) $2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{SO}_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;

(б) $2\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Na}_2\text{O} = 2\text{NaAlO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Гидроксид и оксид алюминия в реакциях (а) проявляют свойства **основных** гидроксидов и оксидов, т. е. реагируют с кислотными гидроксидами и оксидом, образуя соответствующую соль – сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. В реакциях (б)

они проявляют свойства **кислотных** гидроксидов и оксидов, т. е. реагируют с основными гидроксидом и оксидом, образуя соль диоксоалюминат (III) натрия NaAlO_2 . В первом случае алюминий проявляет свойство металла и входит в состав электроположительной составляющей (Al^{3+}), во втором – свойство неметалла и входит в состав электроотрицательной составляющей формулы соли (AlO_2). Если указанные реакции протекают в водном растворе, то состав образующихся солей меняется, но присутствие алюминия в катионе и анионе остается: $2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} = \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$.

Квадратными скобками выделены комплексные ионы: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – катион гексаакваалюминия(III), $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ – тетрагидроксоалюминат (III)-ион. Элементы, проявляющие в соединениях металлические и неметаллические свойства, называют амфотерными, к ним относятся элементы А-групп периодической системы (Be, Al, Ga, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Po и др.), а также большинство элементов Б-групп (Cr, Mn, Fe, Zn, Cd, Au и др.). Амфотерные оксиды называют так же, как и основные, например, BeO – оксид бериллия, Al_2O_3 – оксид алюминия, SnO – оксид олова (II), SnO_2 – диоксид олова (IV), FeO – оксид железа (II), Fe_2O_3 – оксид железа (III), MnO_2 – оксид марганца (IV), ZnO – оксид цинка (II).

Амфотерные гидроксиды (если степень окисления элемента превышает +II) могут находиться в *орто*- или (и) *мета*-форме. Приведем примеры амфотерных гидроксидов: $\text{Be}(\text{OH})_2$ – гидроксид бериллия; $\text{Al}(\text{OH})_3$ – гидроксид алюминия (орто); $\text{AlO}(\text{OH})$ – метагидроксид алюминия; $\text{TiO}(\text{OH})_2$ – дигидроксидоксид титана; $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – гидроксид железа (II); $\text{FeO}(\text{OH})$ – метагидроксид железа.

Амфотерным оксидам не всегда соответствуют амфотерные гидроксиды, поскольку при попытке получения последних образуются гидратированные оксиды, например: $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – полигидрат оксида олова (IV); $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – полигидрат оксида золота (I); $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – полигидрат оксида золота (III).

Если амфотерному элементу в соединениях отвечает несколько степеней окисления, то амфотерность соответствующих оксидов и гидроксидов (а следовательно, и амфотерность самого элемента) будет выражена поразному. Для низких степеней окисления у гидроксидов и оксидов наблюдается преобладание основных свойств, а у самого элемента – металлических свойств, поэтому он почти всегда входит в состав катионов. Для высоких степеней окисления у гидроксидов и оксидов наблюдается преобладание кислотных свойств, а у самого элемента – неметаллических свойств, поэтому он почти всегда входит в состав анионов. У оксида и гидроксида марганца (II) доминируют основные свойства, а сам марганец входит в состав катионов типа $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, тогда как у оксида и гидроксида марганца (VII) доминируют кислотные свойства, а сам марганец входит в состав аниона типа MnO_4^- . Амфотерным гидроксидам с большим преобладанием кислотных свойств приписывают формулы и названия по образцу кислотных гидроксидов, например, HMnO_4 – марганцовая кислота.

Деление элементов на металлы и неметаллы условное. Между элементами (Na, K, Ca, Ba и др.) с чисто металлическими и элементами (F, O, N, Cl, S,

С и др.) с чисто неметаллическими свойствами существует большая группа элементов с амфотерными свойствами.

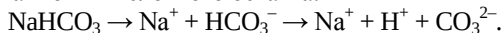
3.6 Соли

Соли – сложные вещества, которые состоят из катионов металла и анионов кислотных остатков. Это наиболее многочисленный класс неорганических соединений.

Классификация солей: средние, кислые, основные, двойные, смешанные, комплексные. Соли – тип сложных веществ, в состав которых входят катионы M^{n+} и кислотные остатки. Соли с общей формулой $M_x(EO_y)_n$ называют **средними** солями, а соли с незамещенными атомами водорода – **кислыми**. Иногда они содержат в своем составе также гидроксид- или(и) оксид-ионы; их называют **основными** солями. Приведем примеры и названия солей: $Ca_3(PO_4)_2$ – ортофосфат кальция; $Ca(H_2PO_4)_2$ – дигидроортофосфат кальция; $CaHPO_4$ – гидроортофосфат кальция; $CuCO_3$ – карбонат меди (II); $Cu_2CO_3(OH)_2$ – дигидроксид-карбонат димеди; $La(NO_3)_3$ – нитрат лантана (III); $Ti(NO_3)_2O$ – оксид-динитрат титана.

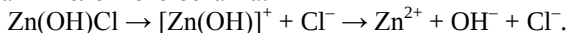
Средние соли при диссоциации дают только катионы металла (или NH_4^+): $Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$; $CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^-$.

Кислые соли при диссоциации дают катионы металла (NH_4^+), ионы водорода и анионы кислотного остатка:



продукты неполного замещения атомов водорода многоосновной кислоты на атомы металла

Основные соли при диссоциации дают катионы металла, анионы гидроксид-иона и кислотного остатка:



продукты неполного замещения групп OH соответствующего основания на кислотные остатки

Двойные соли при диссоциации дают два катиона и один анион: $KAl(SO_4)_2 \rightarrow K^+ + Al^{3+} + 2SO_4^{2-}$.

Смешанные соли образованы одним катионом и двумя анионами: $CaOCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + Cl^- + OCl^-$.

Комплексные соли содержат сложные катионы или анионы: $[Ag(NH_3)_2]Br \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Br^-$; $Na[Ag(CN)_2] \rightarrow Na^+ + [Ag(CN)_2]^-$.

Средние соли. Их называют, используя название кислотного остатка в именительном падеже и катиона металла в родительном: K_3PO_4 – фосфат калия, $Ca(NO_3)_2$ – нитрат кальция, $NaCl$ – хлорид натрия.

Получение. Большинство способов получения солей основано на взаимодействии веществ с противоположными свойствами:

- 1) металла с неметаллом: $2Na + Cl_2 = 2NaCl$;
- 2) металла с кислотой: $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$;
- 3) металла с раствором соли менее активного металла: $Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu$;
- 4) основного оксида с кислотным оксидом: $MgO + CO_2 = MgCO_3$;
- 5) основного оксида с кислотой: $CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$;

6) основания с кислотным оксидом: $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;

7) основания с кислотой: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;

8) соли с кислотой:

$\text{MgCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{HCl}$;

9) раствора основания с раствором соли: $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\text{NaOH} + \text{BaSO}_4\downarrow$;

10) растворов двух солей с образованием осадка нерастворимой соли:
 $3\text{CaCl}_2 + 2\text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow + 6\text{NaCl}$;

11) кислые и основные соли могут быть превращены в средние соли взаимодействием с соответствующим основным и кислотным гидроксидом:
 $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaSO}_4\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CaOH})_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{CaSO}_4\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$.

Химические свойства:

1. Термическое разложение: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$;

$2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{CuO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$; $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$.

2. Гидролиз: $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S}$;

$\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2 + \text{HCl}$; $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaHS} + \text{NaOH}$.

3. Обменные реакции с кислотами, основаниями и другими солями:
 $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} = \text{AgCl} + \text{HNO}_3$; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NaNO}_3$;
 $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 = \text{CaSiO}_3 + 2\text{NaCl}$.

4. Окислительно-восстановительные реакции, обусловленные свойствами катиона или аниона: $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} = 2\text{MnCl}_2 + 2\text{KCl} + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$.

Кислые соли называют аналогично средним, добавляя к названию кислотного остатка приставку гидро-, дигидро-, тригидро- и т. д.: KH_2PO_4 – дигидрофосфат калия, NaHSO_4 – гидросульфат натрия, CsHCO_3 – гидрокарбонат цезия.

Получение:

1. Взаимодействие кислоты с взятым в недостатке основанием:

$\text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

2. Взаимодействие основания с избытком кислотного оксида:

$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{CO}_2 = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

3. Взаимодействие средней соли с кислотой:

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_3\text{PO}_4 = 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Химические свойства:

1. Термическое разложение с образованием средней соли:

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

2. Взаимодействие со щелочью, получение средней соли:

$\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = 2\text{BaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Основные соли называют аналогично средним, добавляя к названию катиона приставку гидроксо-, дигидроксо- и т. д.: ZnOHCl – хлорид гидроксоцинка, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – хлорид дигидроксожелеза, AlOH_2SO_4 – сульфат гидроксоалюминия.

Получение:

1. Гидролиз солей, образованных слабым основанием и сильной:

$\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = [\text{Zn}(\text{OH})]\text{Cl} + \text{HCl}$.

2. Добавление (по каплям) небольших количеств щелочей к растворам средних солей металлов: $\text{AlCl}_3 + 2\text{NaOH} = [\text{Al}(\text{OH})_2]\text{Cl} + 2\text{NaCl}$.

3. Взаимодействие солей слабых кислот со средними солями:
 $2\text{MgCl}_2 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = [\text{Mg}(\text{OH})]_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + 4\text{NaCl}$.

Химические свойства:

1. Термическое разложение: $[\text{Cu}(\text{OH})]_2\text{CO}_3(\text{малахит}) = 2\text{CuO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
2. Взаимодействие с кислотой, образование средней соли:
 $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HCl} = \text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

3.7 Бинарные соединения

Большую группу неорганических сложных веществ составляют бинарные соединения. К ним относятся, в первую очередь, все двухэлементные соединения (кроме основных, кислотных и амфотерных оксидов): H_2O , KBr , H_2S , $\text{CS}_2(\text{S}_2)$, N_2O , NH_3 , HN_3 , CaC_2 , SiH_4 . Электроположительная и электроотрицательная составляющие формул этих соединений включают отдельные атомы или связанные группы атомов одного элемента.

Многосоединительные вещества, в формулах которых одна из составляющих содержит не связанные между собой атомы нескольких элементов, а также одноэлементные или многосоединительные группы атомов (кроме гидроксидов и солей), рассматривают как бинарные соединения: CSO , IO_2F_3 , SBrO_2F , $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$, PSI_3 , $(\text{CaTi})\text{O}_3$, $(\text{FeCu})\text{S}_2$, $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $(\text{PF}_3)_2\text{O}$, $\text{VCl}_2(\text{NH}_2)$. Так, CSO можно представить как соединение CS_2 , в котором один атом серы заменен на атом кислорода.

Названия бинарных соединений строятся по обычным номенклатурным правилам:

OF_2 – дифторид кислорода;	K_2O_2 – пероксид калия;
HgCl_2 – хлорид ртути (II);	Na_2S – сульфид натрия;
Hg_2Cl_2 – дихлорид диртуту;	Mg_3N_2 – нитрид магния;
SBr_2O – оксид-дибромид серы;	NH_4Br – бромид аммония;
N_2O – оксид диазота;	$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ – азид свинца (II);
NO_2 – диоксид азота;	CaC_2 – ацетиленид кальция.

Для некоторых бинарных соединений используют специальные названия, список которых был приведен ранее.

Химические свойства бинарных соединений довольно разнообразны, поэтому их часто разделяют на группы по названию анионов, т. е. отдельно рассматривают галогениды, халькогениды, нитриды, карбида, гидриды и пр. Среди бинарных соединений встречаются и такие, которые имеют некоторые признаки других типов неорганических веществ. Соединения CO , NO , NO_2 , и $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4$, названия которых строятся с применением слова оксид, к типу оксидов (кислотных, основных, амфотерных) отнесены быть не могут. Моноксид углерода CO , моноксид азота NO и диоксид азота NO_2 не имеют соответствующих кислотных гидроксидов (хотя эти оксиды образованы неметаллами C и N), не образуют солей, в состав анионов которых входили бы атомы C^{II} , N^{II} и N^{IV} . Двойной оксид $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4$ – оксид диже-

леза(III)-железа(II), – хотя и содержит в составе электроположительной составляющей атомы амфотерного элемента железа, но в двух разных степенях окисления, вследствие чего при взаимодействии с кислотными гидроксидами образует не одну, а две разные соли.

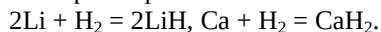
Бинарные соединения AgF , KBr , Na_2S , $\text{Ba}(\text{HS})_2$, NaCN , NH_4Cl , и $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ построены, подобно солям, из реальных катионов и анионов, поэтому их называют **солеобразными** бинарными соединениями (или просто солями). Их можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода в соединениях HF , HCl , HBr , H_2S , HCN и HN_3 . Последние в водном растворе обладают кислотной функцией, их растворы называют кислотами, например, HF (*aqua*) – фтороводородная кислота, H_2S (*aqua*) – сероводородная кислота. Однако они не принадлежат к типу кислотных гидроксидов, а их производные – к солям в рамках классификации неорганических веществ.

3.8 Гидриды металлов

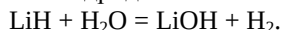
Известны соединения с водородом всех элементов, кроме благородных газов, платиновых металлов (исключая Pd), Ag , Au , Cd , Hg , In , Tl .

Комплексные гидриды металлов (LiAlH_4 , NaBH_4) широко используются в органическом синтезе в качестве восстанавливающих реагентов.

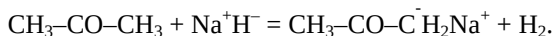
При нагревании с металлами водород (H_2) образует гидриды:



Гидриды металлов неустойчивы и легко разлагаются водой:



Они являются сильными основаниями и способны оторвать протон даже от весьма слабых органических кислот:



4. Строение атома

4.1 Исторические этапы развития представлений о строении атома

Большую роль в установлении структуры атома сыграли открытие и изучение радиоактивности. На рубеже XIX–XX вв. были открыты фотоэлектрический эффект, катодные и рентгеновские лучи. Это свидетельствовало о сложной структуре атома.

Первоначально были предложены две модели атома. Согласно модели Томсона, атом состоит из положительного заряда, равномерно распределенного по всему объему атома, и электронов, колеблющихся внутри этого заряда. Для проверки гипотезы Томсона Резерфорд провел опыты по рассеиванию α -частиц металлическими пластинками. Они показали, что основная доля α -частиц проходила через пластинки беспрепятственно, т. е. подавляющая часть пространства, занимаемого атомом, является «пустой», а почти вся его масса занимает очень малую долю объема. В 1911 г. Резерфорд предложил планетарную модель атома, согласно которой атом состоит из положительно заряженного ядра (в нем сосредоточена преобладающая часть массы атома) и вращающихся вокруг него электронов.

Эта модель первоначально не могла объяснить устойчивость атома, поскольку вращающийся вокруг ядра электрон должен излучать энергию. Любая заряженная частица, движущаяся с ускорением, излучает электромагнитные волны. Движение электрона вокруг ядра является ускоренным (центростремительное ускорение), в конце концов оно должно «упасть» на ядро. Вторым противоречием этой модели была невозможность объяснить линейчатый характер атомных спектров, т. е. излучение атомом электромагнитных волн только с определенными длинами волн. Для устранения этих противоречий Бор в 1913 г. дополнил планетарную модель атома на основе следующих предположений (постулаты Бора):

1. Электрон может вращаться вокруг ядра не по любым орбитам, а лишь по некоторым определенным (стационарным) орбитам, на которых он не излучает энергии.

2. Ближайшая к ядру орбита соответствует наиболее устойчивому состоянию атома. При сообщении энергии извне электрон может перейти на одну из более удаленных орбит (возбужденное состояние атома).

3. Поглощение и излучение энергии атомом может происходить только при переходе электрона с одной орбиты на другую. Разность энергий начального и конечного состояний воспринимается или отдается в виде кванта лучистой энергии. Этому излучению соответствует частота колебаний ν , выражаемая уравнением Планка:

$$h\nu = E_n - E_k,$$

где h – постоянная Планка ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж · с); E_n , E_k – соответственно энергии начального и конечного состояний (рис. 2).

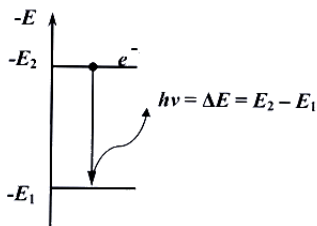


Рис. 2. Переход электрона с одного энергетического уровня на другой

Чтобы объяснить присутствие квантования энергетических уровней (существование стационарных орбит), в 1924 г. де Бройлем была выдвинута гипотеза: любая движущаяся частица одновременно обладает свойствами волны, длина которой $\lambda = h/(m \times v)$, где m – масса частицы, v – ее скорость.

Эта гипотеза основывалась на последних достижениях физики того времени. Было уже известно, что свет имеет двойственную природу, обладая свойствами электромагнитной волны с длиной $\lambda = c/v$ и одновременно свойствами потока частиц – фотонов с энергией каждого $E = h \times v$. Гипотеза де Бройля экспериментально подтверждается дифракцией электронов в кристаллах и позволяет объяснить существование стационарных орбит. Электрон может без потери энергии находиться на тех орбитах, в которых укладывается целое число волн де Бройля. В этом случае соблюдается условие существования стоячей волны.

Возможность рассматривать каждую частицу одновременно как волну называется *корпускулярно-волновым дуализмом*. Из него вытекает соотношение неопределенностей Гейзенберга. Согласно классической механике, движение материальной точки однозначно описывается значениями координат и импульса. Импульсом называется произведение массы объекта на его скорость $p = m \times v$. В случае микрообъектов, когда движение происходит в соответствии с законами квантовой механики, описать координаты и скорость с любой точностью принципиально невозможно.

4.2 Волновое уравнение.

Квантовомеханическое объяснение строения атома

Неопределенность установления положения и скорости электрона столь велика, что необходимо вообще отказаться от анализа траектории его движения. Однако есть возможность вероятностного описания строения атома.

Согласно квантовой механике, движение электрона в атоме описывается волновым уравнением (уравнение Шредингера):

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + U\Psi = E\Psi,$$

где Ψ – волновая функция; m – масса электрона (масса покоя электрона $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31}$ кг); U – потенциальная энергия; E – полная энергия электрона; x, y, z – координаты электрона в системе с центром в ядре атома.

Решением уравнения Шредингера является волновая функция Ψ и соответствующее ей значение энергии электрона E . Вероятность нахождения электрона в пространстве характеризуется квадратом волновой функции. *Квадрат волновой функции* в данной точке пространства $|\Psi|^2$ – это плотность вероятности обнаружения электрона в этой точке пространства. Величина $|\Psi|^2 \times dv$ – это вероятность обнаружения электрона в области пространства dv . Вероятность обнаружить электрон в какой-нибудь точке пространства равна единице,

т. е. $\int_0^{\infty} \Psi^2 \times dv = 1$, причем величина волновой функции вдали от ядра атома

близка к нулю, поэтому электрон находится вблизи ядра. Область пространства, ограниченная поверхностью одинакового значения величины волновой функции электрона, вероятность обнаружения электрона в которой составляет 0,9 (или 90 %), называется *электронным облаком*.

В квантовомеханической (вероятностной) модели атома исчезает смысл орбиты, на которой находится электрон. Взамен ее мы имеем дело с электронной плотностью, «размазанной» в пространстве атома. Наличие трех измерений пространства приводит к тому, что в выражении волновой функции Ψ , являющейся решением уравнения Шредингера, появляются три величины, которые могут принимать только дискретные целочисленные значения – три квантовых числа. Они обозначаются символами n, l и m_l и характеризуют состояние электрона не только в атоме водорода, но и в любом другом атоме.

4.3 Характеристика состояния электронов в атоме квантовыми числами

Главное квантовое число (n) определяет общую энергию электрона на данном уровне и средний радиус электронного. Оно принимает натуральные значения от 1 до ∞ (до бесконечности). В реальных атомах n имеет 7 значений, обозначаемых латинскими буквами K, L, M, N, O, P, Q . Значение $n = 1$ отвечает уровню с самой низкой энергией (наиболее устойчивое состояние электрона). Теоретически количество уровней не ограничено, но в атоме бывают заняты электронами уровни с низкой энергией (рис. 3).

Побочное, или *орбитальное*, квантовое число (l). В атоме водорода имеется один электрон, его энергия зависит только от значения главного квантового числа и состояния по всем остальным квантовым числам являются *вырожденными* (с одинаковой энергией, рис. 3).

В спектрах многоэлектронных атомов наблюдается мультиплетная структура линий, т. е. линии расщеплены на несколько компонент. Мультиплетность линий означает, что энергетические уровни представляют собой совокупности энергетических *подуровней*, т. к. любой линии в спектре отве-

часть переход электрона из одного состояния в другое. Энергетические различия в состоянии электронов в данном уровне связаны с различием в форме электронных облаков.

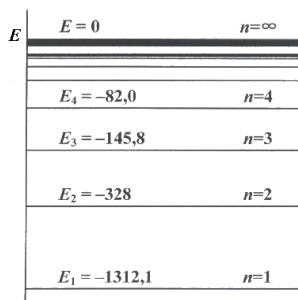


Рис. 3. Диаграмма уровней энергии атома водорода (кДж/моль)

В многоэлектронном атоме из-за межэлектронного взаимодействия, величина которого определяется формой электронного облака, а значит орбитальным квантовым числом, наблюдается зависимость энергии электрона на данной орбитали от величины n и l , хотя зависимость энергии электрона от величины n больше, чем от значения l (рис. 4). Вырожденные состояния электронов отличаются магнитным либо спиновым квантовым числом, т. е. энергия электронов, характеризующихся одинаковыми главным и побочным квантовыми числами, одинакова. Эти электроны находятся на одном энергетическом подуровне.

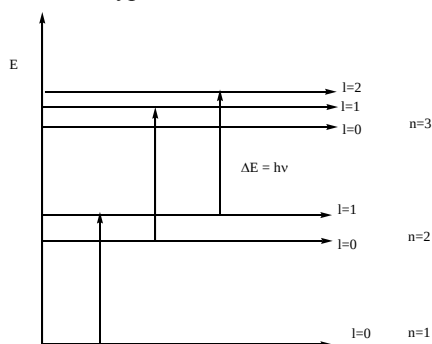


Рис. 4. Энергетическая диаграмма уровней с 1-го по 3-й многоэлектронного атома

Для характеристики энергетических подуровней используется орбитальное квантовое число l . Оно может принимать в пределах каждого уровня целочисленные значения от 0 до $n - 1$. Уровень, в зависимости от l , подразделяется на подуровни, которые имеют также буквенные обозначения: s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$), f ($l = 3$). Электроны, находящиеся в этих состояниях, называются s -, p -, d - и f -электронами.

Форма s-электронного облака. Это облако обладает сферической симметрией (значения Ψ равны для всех точек, находящихся на одинаковом расстоянии от ядра атома): имеет форму шара (рис. 5, Б). График волновой функции находится по одну сторону оси абсцисс (рис. 5, А). Волновая функция s-электрона положительна, значение волновой функции s-электронов отлично от нуля в начале координат (ядро атома, $r = 0$, $\Psi \neq 0$).

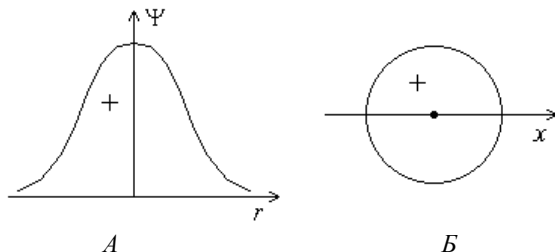


Рис. 5. График волновой функции s-электрона в зависимости от расстояния до ядра (А); форма s-орбитали (Б)

Форма p-электронного облака. Для p-электрона при удалении от ядра по некоторому направлению волновая функция имеет перегиб. По одну сторону от ядра Ψ положительна, а по другую – отрицательна. В начале координат Ψ обращается в нуль ($r = 0$, $\Psi = 0$). В отличие от s-орбитали, электронное облако p-орбитали не обладает сферической симметрией, а имеет форму, напоминающую гантель (рис. 6). Знаки «+» и «-» относятся не к вероятности нахождения электрона (она всегда положительна и равна $|\Psi|^2$), а к волновой функции, которая в разных частях электронного облака имеет различный знак.

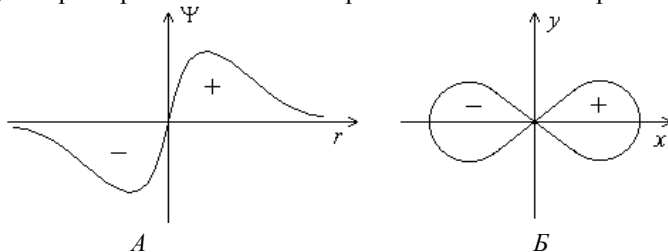


Рис. 6. График волновой функции p-электрона (А); форма p-электронного облака (Б)

Еще более сложную форму имеют электронные облака d- и f-электронов. Например, d-орбитали могут иметь четырехлепестковое строение, причем знаки волновой функции в «лепестках» чередуются (рис. 7).

Магнитное квантовое число (m_l). Если атом поместить во внешнее магнитное поле, то происходит дальнейшее расщепление спектральных линий. Это означает, что при данных значениях n и l может существовать несколько состояний электрона с одинаковой энергией. Эти энергетические состояния называются вырожденными. Вырождение исчезает при воздействии на атом внешнего магнитного поля, что и приводит к появлению новых линий в спектре.

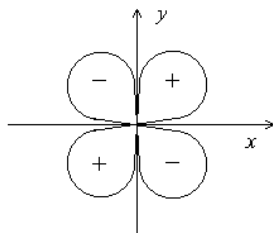


Рис. 7. Форма d-электронного облака

Энергетические изменения под действием магнитного поля объясняются различием в характере расположения электронных облаков в пространстве и, следовательно, их различной ориентацией по отношению к силовым линиям поля. Магнитное квантовое число m_l для данного подуровня – это целочисленная величина в диапазоне от -1 до $+1$. При данном l оно имеет $(2l + 1)$ различных значений. Например, для s-подуровня ($l = 0$) имеется только одно значение m_l , равное нулю, поэтому он содержит единственную орбиталь. Для p-подуровня ($l = 1$) возможны три значения: $m_l\{-1, 0, 1\}$.

Атомная орбиталь (АО) – это состояние электрона в атоме, характеризующееся определенным значением главного, орбитального и магнитного квантовых чисел. В соответствии с этим каждый p-подуровень состоит из трех орбиталей гантелеобразной формы, ориентированных перпендикулярно друг к другу вдоль трех координатных осей и обозначаемых p_x , p_y , p_z . Легко определить, что на d-подуровне ($l = 2$) содержится $2l + 1 = 5$ орбиталей, а на f-подуровне ($l = 3$) – 7 орбиталей.

Спиновое квантовое число (m_s) не связано с движением электрона вокруг ядра, а определяет его собственное состояние. Природа этого состояния неизвестна до сих пор. Предполагается, что она связана с вращением электрона вокруг собственной оси (Spin в переводе с англ. – кружение, верчение). Число m_s принимает два значения: $+1/2$ и $-1/2$.

Спин-орбиталь – это состояние электрона в атоме, характеризующееся определенным значением главного, орбитального, магнитного и спинового квантовых чисел.

На рис. 8 показано постепенное усложнение представлений о структуре электронной оболочки атома (от уровней к подуровням и далее к орбиталям).

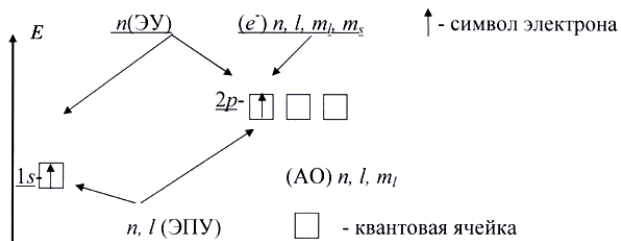


Рис. 8. Эволюция представлений о строении электронной оболочки атома

Условные обозначения, применяемые в квантовой химии: ЭУ – электронный уровень (характеризуется определенным значением главного квантового числа), ЭПУ – электронный подуровень (характеризуется определенным значением главного и орбитального квантовых чисел), АО – атомная орбиталь (квантовая ячейка), которую принято изображать клеткой (характеризуется определенным значением главного, орбитального и магнитного квантовых чисел). Электроны на орбиталях изображены стрелками $\uparrow\downarrow$, направленными вверх или вниз в зависимости от знака спинового квантового числа. Изображение электронной структуры атома или иона с помощью клеток и стрелок называется электронно-графической формулой.

4.4 Заполнение электронных орбиталей многоэлектронных атомов

Распределение электронов в многоэлектронном атоме основано на принципе минимума энергии, принципе В. Паули, правиле Ф. Хунда и правиле Клечковского.

Принцип минимума энергии: электрон, в первую очередь, располагается в пределах электронного подуровня с наименьшей энергией. Вначале заполняются орбитали, характеризующиеся наименьшей потенциальной энергией.

Принцип Паули: в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковыми.

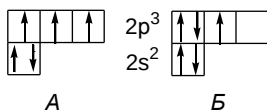
Каждая орбиталь, характеризующаяся определенными значениями n , l и m_l , может быть занята не более чем двумя электронами, спины которых имеют противоположные знаки. Такие электроны называются спаренными.

Пользуясь принципом Паули, можно подсчитать, какое максимальное число электронов может находиться на каждом уровне и подуровне, т. е. определить емкость уровней и подуровней.

Количество орбиталей на подуровне определяется количеством возможных значений магнитного квантового числа ($2l + 1$) значение. На каждой орбитали (определенное значение квантовых чисел n , l и m_l) может разместиться два электрона, обладающие разными значениями спина, поэтому максимальное количество электронов, которое можно разместить на данном подуровне, равно $2 \times (2l + 1)$. Максимальное количество электронов, которое может находиться на данном уровне, характеризующемся главным квантовым числом n , равно $2n^2$.

Правило Хунда: в наиболее устойчивом состоянии атома электроны размещаются в пределах электронного подуровня так, чтобы их суммарный спин был максимален. Например, у атома азота на внешнем электронном уровне находится два и три p -электрона. Здесь на орбиталях они изображены стрелками, направленными вверх или вниз в зависимости от знака спинового квантового числа. Единственную орбиталь, на которой находится два электрона с противоположными спинами в соответствии с принципом Паули, содержит s -подуровень. Согласно правилу Хунда, минимумом энергии будет обладать конфигурация A , в которой на каждой из трех p -орбиталей нахо-

дится по одному электрону с одинаково направленными спинами, поэтому суммарный спин будет максимальным ($\pm 3/2$), а не B , в которой суммарный спин меньше ($\pm 1/2$).



Первое правило Клечковского: электрон обладает наименьшей энергией на том электронном подуровне, где сумма главного и орбитального квантового числа минимальна: $E = \min$ при $n + l = \min$.

В соответствии с первым правилом Клечковского, заполнение подуровней электронами происходит от подуровней с минимальным значением суммы ($n + l$) к подуровням большими значениями ($n + l$).

Если сумма ($n + l$) одинакова для рассматриваемых электронных подоболочек, при распределении электронов используется **второе правило Клечковского:** электрон обладает наименьшей энергией на подуровне с наименьшим значением главного квантового числа.

4.5 Электронная структура атомов и периодическая система элементов

При $l = 0$ (на s -подуровне) есть всего одна орбиталь, которую принято изображать в виде клетки. В атоме водорода единственный электрон находится на самом низком из возможных энергетических состояний, т. е. на s -подуровне первого электронного слоя (на $1s$ -подуровне). Электронную структуру атома Н можно представить следующим образом: $\boxed{\uparrow}_{1s}$.

В атоме гелия, порядковый номер которого в периодической системе (заряд ядра Z) равен 2, второй электрон тоже находится в состоянии $1s$: $\boxed{\uparrow\downarrow}_{1s^2}$.

У этого атома завершается заполнение ближайшего к ядру K -слоя, а значит и построение первого периода системы элементов.

Рассмотренные для атомов Н и Не способы описания электронных оболочек называются электронно-графическими формулами (орбитали изображаются в виде клеток) и электронными формулами (подуровни обозначаются буквами, а количество электронов на них указано верхним индексом).

У лития ($Z = 3$) третий электрон уже не может разместиться на орбитали K -слоя. Первый электронный слой атома называется K -слоем, однако это противоречило бы принципу Паули. Поэтому он занимает s -состояние второго энергетического уровня (L -слой – это второй электронный слой атома, $n = 2$). Его электронная структура записывается формулой $1s^2 2s^1$. Электронная структура следующих за ним бериллия и бора соответствует формуле $1s^2 2s^2$ и $1s^2 2s^2 p^1$, что отражается электронно-графическими формулами на рис. 9.

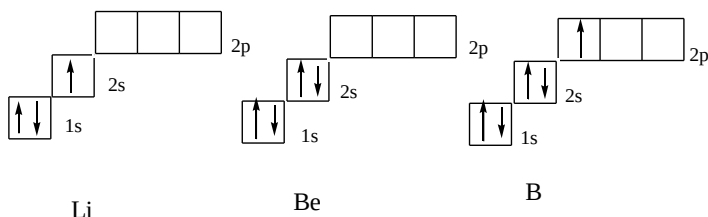


Рис. 9. Электронно-графические формулы Li, Be, B

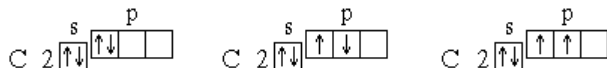
Далее происходит формирование электронных оболочек у элементов 2-го (рис. 10).

Элемент	Порядковый номер	Заселение электронами АО			Электронная конфигурация
		1s	2s	2p	
C	6	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$	$[\text{He}]2s^22p^2$
N	7	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$[\text{He}]2s^22p^3$
O	8	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow$	$[\text{He}]2s^22p^4$
F	9	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$[\text{He}]2s^22p^5$
Ne	10	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	$[\text{He}]2s^22p^6$

Рис. 10. Формирование электронных оболочек у элементов 2-го периода

Для этого используется сокращенная форма записи электронной структуры атома: расписывается структура внешних незаполненных уровней, а вместо электронной структуры внутренних слоев в скобках указывается символ инертного газа, электронная структура которого соответствует оставшейся части электронной формулы. Для элементов второго периода полностью заполненным является первый электронный уровень ($n = 1$), отвечающий атому гелия. Электронная формула в сокращенном варианте атомов: лития – $[\text{He}]2s^1$, бериллия – $[\text{He}]2s^2$, бора – $[\text{He}]2s^22p^1$.

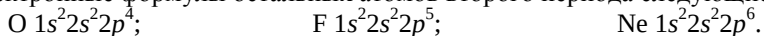
Для атома углерода можно предположить три возможных схемы заполнения электронных оболочек.



Анализ атомного спектра показывает, что правильна последняя схема. Данный порядок размещения электронов в атоме углерода представляет собой частный случай общей закономерности, выражаемой правилом Хунда: устойчивому состоянию атома соответствует такое распределение электронов в пределах энергетического подуровня, при котором абсолютное значение

ние суммарного спина атома максимально. Схема электронного строения для атома азота ($Z = 7$) представлена выше.

Затем начинается попарное размещение электронов на $2p$ -орбиталях. Электронные формулы остальных атомов второго периода следующие:



У атома неона заканчивается заполнение второго энергетического уровня и завершается построение второго периода системы элементов.

Третий период, подобно второму, начинается с двух элементов (Na, Mg), у которых электроны размещаются на s -подуровне внешнего электронного слоя. Такие элементы называются s -элементами, они относятся к семейству s -элементов. Затем следуют шесть элементов (от Al до Ar), у которых происходит формирование p -подуровня внешнего электронного слоя. Это атомы p -элементов (принадлежат к p -семейству). Структура внешнего электронного слоя соответствующих элементов второго и третьего периодов оказывается аналогичной. С увеличением заряда ядра электронная структура внешних слоев атомов периодически повторяется. Однако электронное строение атомов определяет свойства элементов и их соединений. В этом состоит сущность периодического закона: **свойства элементов и образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от заряда ядра.**

У атома аргона остаются незанятыми все орбитали $3d$ -подуровня. Однако у следующих за аргоном элементов – калия и кальция – заполнение 3-го электронного слоя временно прекращается, начинает формироваться s -подуровень 4-го слоя. Такой порядок заполнения вытекает из первого правила Клечковского. Следовательно, $4s$ -подуровень ($n + l = 4$) должен заполняться раньше, чем $3d$ ($n + l = 5$). Для атома скандия возникает вопрос: какой из подуровней должен заполняться – $3d$ или $4p$, т. к. сумма $n + l$ для них одинакова и равна 5. В подобных случаях порядок заполнения определяется вторым правилом. Первое и второе правила Клечковского часто не разделяют, а считают одним совместным правилом Клечковского, согласно которому при одинаковых значениях суммы ($n + l$) орбитали заполняются в порядке возрастания главного квантового числа n . Заполнение $3d$ -подуровня происходит у десяти элементов от Sc до Zn. Это атомы d -элементов. Затем начинается формирование $4p$ -подуровня (p -элементы от Ga до Kr). Атом криптона характеризуется структурой внешнего электронного слоя $ns^2 np^6$. Аналогично формируется пятый период.

В шестом периоде после заполнения $6s$ -подуровня начинается заполнение $4f$ -подуровня и следуют атомы f -элементов. В связи с тем, что у них внешним является шестой уровень, а электроны последовательно занимают 4-й уровень, лежащий гораздо ближе к ядру, химические свойства всех этих f -элементов близки к лантану, поэтому их часто называют лантаноидами (в 7-м периоде f -элементы называются актиноидами). После $4f$ -заполняется $5d$ - и, наконец, $6p$ -подуровень, заполнением которого заканчивается постро-

ение шестого периода. Седьмой период не завершен, поскольку элементы с большим зарядом ядра оказываются очень неустойчивыми (легко протекают ядерные реакции).

Порядок заполнения подуровней в соответствии с правилами Клечковского можно записать в виде последовательности: $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \rightarrow 6s \rightarrow 4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s \rightarrow 5f \rightarrow 6d \rightarrow 7p$. Однако для некоторых элементов эта последовательность нарушается (из правил Клечковского имеются исключения). У атомов Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Pt и Au есть «провал» электрона с s -подуровня внешнего слоя на d -подуровень предыдущего слоя, что приводит к энергетически более устойчивому состоянию атома, в большинстве соответствующему полностью (Cu, Pd, Ag, Pt, Au) или наполовину (Cr, Mo) заполненному d -подуровню. Например, электронная формула атома меди имеет вид: $\text{Cu } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ (один из двух $4s$ -электронов «проваливается» на $3d$ -подуровень). Особо следует отметить палладий, у которого «проваливаются» два электрона: $\text{Pd } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^0$. Второй тип исключений из правила Клечковского состоит в том, что перед заполнением $4f$ -подуровня один электрон располагается на $5d$ -подуровне: $\text{La } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^0 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$. У следующего элемента (церий) $5d$ -подуровень освобождается, и оба электрона располагаются на $4f$ -подуровне: $\text{Ce } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^2 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2$. В 7-м периоде у актиния последний из электронов располагается на $6d$ -подуровне (а не на $5f$, как должно быть по правилам Клечковского).

4.6 Структура периодической системы элементов Д. И. Менделеева

Периодическая система состоит из периодов и групп. Порядковый номер элемента в периодической системе равен заряду ядра, или количеству протонов в нем, а также количеству электронов в оболочке нейтрального атома.

Основные частицы, составляющие атом: частицы символ, масса, заряд; протон, p , 10^{-27} , $1,602 \cdot 10^{-19}$; нейтрон, n , 10^{-27} , 0; электрон, e , 10^{-31} , $1,602 \cdot 10^{-19}$. Ядро атома имеет положительный заряд. Заряд ядра определяется числом протонов. Атом целиком электронейтрален, т. к. заряд ядра компенсируется зарядом электронов. Масса ядра складывается из массы протонов и нейтронов. Масса атома принимается равной массе ядра, поскольку массой электронов пренебрегают. Важнейшим для химических свойств элементов являются заряды ядер, а не атомные массы. Это доказывается химическими свойствами изотопов и изобаров.

Изотопы – химические элементы, имеющие одинаковые заряды ядер, но разные атомные массы: $_{17}\text{Cl}^{35} 17p + 18n$; $_{17}\text{Cl}^{37} 17p + 20n$. Химические свойства хлора-35 и хлора-37 одинаковы.

Изобары – химические элементы с различными зарядами ядер, но с одинаковыми атомными массами: $_{18}\text{Ar}^{40}$, $_{19}\text{K}^{40}$, $_{20}\text{Ca}^{40}$. Химические свойства Ar, K и Ca различны. **Период** – последовательный ряд элементов, атомы которых различаются числом электронов в наружном слое. Каждый период

начинается типичным металлом и завершается благородным газом. Его номер совпадает со значением главного квантового числа внешнего электронного уровня.

Принадлежность элементов к группам и деление их на подгруппы зависит от структуры двух внешних слоев. В соответствии с количеством электронов в этих слоях элементы периодической системы разделены на 8 групп. Номер группы совпадает с числом валентных электронов элемента. Валентными являются, в первую очередь, ns - и np -электроны (n – номер внешнего электронного слоя), а затем $(n - 1)$ d -электроны. Для примера рассмотрим электронные формулы хлора и марганца: Cl $1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2 3p^5}$ или [Ne] $\underline{3s^2 3p^5}$; Mn $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^5 4s^2}$ или [Ar] $\underline{3d^5 4s^2}$.

Здесь подчеркнуты валентные электроны, количество которых в обоих случаях равно 7. Cl и Mn находятся в VII группе периодической системы. В каждой группе главную подгруппу образуют атомы s - и p -элементов, а побочную – атомы d - и f -элементов.

В одну подгруппу включены элементы, атомы которых имеют подобную структуру валентных подуровней, т. е. они имеют одинаковое количество электронов на внешних орбиталях, отличающихся лишь значением главного квантового числа. Такие элементы называются *электронными аналогами*. Например, структура валентного электронного слоя элементов главной подгруппы седьмой группы (F, Cl, Br, I, At), являющихся электронными аналогами, может быть выражена формулой $ns^2 np^5$, а побочной подгруппы (Mn, Tc, Re) – $(n - 1) d^5 ns^2$.

Изоэлектронными называются частицы (атомы, молекулы, ионы), которые содержат одинаковое количество электронов, например, Cг, HCOOH, Fe²⁺ (количество электронов в каждой частице равно 24).

В настоящее время известно более 700 форм графического изображения периодической системы. Наибольшее распространение получил *полудлинный вариант*. В нем 18 s -, p -, d -элементов 4–7-го периодов расположены в одном ряду в 16 группах и, в отличие от *короткого варианта*, нет деления групп на главные и побочные подгруппы. Имеется и *длинный вариант* таблицы, в котором 32 s -, p -, d -, f -элемента 6–7-го периодов расположены в одном ряду.

4.7 Периодичность свойств химических элементов и их соединений

Вследствие волновой природы электрона атом не имеет строго определенных границ. Радиусы атомов и ионов являются условными величинами. Их обычно вычисляют из межатомных расстояний, которые зависят не только от природы атомов, но и от вида химической связи между ними.

Зависимость атомных радиусов (r) от заряда ядра (Z) имеет периодический характер. В пределах одного периода с увеличением Z проявляется тенденция к уменьшению размеров атомов. Это объясняется увеличением притяжения электронов внешнего слоя к ядру по мере возрастания заряда ядра. В подгруппах сверху вниз атомные радиусы возрастают, т. к. увеличивается число элек-

тронных слоев. Например, во втором периоде атомные радиусы имеют следующие значения:

Атом	Li	Be	B	C	N	O	F
r , нм	0,155;	0,113;	0,091;	0,077;	0,071;	0,066;	0,064.

В подгруппах сверху вниз атомные радиусы возрастают, поскольку увеличивается число электронных слоев (табл. 4).

Таблица 4

Атомные радиусы

Атом гр. I	Li	Na	K	Rb	Cs
r , нм	0,155	0,189	0,236	0,248	0,268
Атом гр. V	N	P	As	Sb	Bi
r , нм	0,071	0,130	0,148	0,161	0,182

В пределах одной подгруппы радиусы ионов одинакового заряда возрастают с увеличением заряда ядра (табл. 5). Такая закономерность объясняется увеличением числа электронных слоев и растущим удалением внешних электронов от ядра.

Таблица 5

Радиусы ионов и катионов одинакового заряда

Катион	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+
r , нм	0,068	0,098	0,133	0,149
Книон	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
r , нм	0,133	0,181	0,196	0,220

Потеря атомом электронов приводит к уменьшению его эффективных размеров, а присоединение избыточных электронов – к увеличению. Поэтому радиус положительного иона (катиона) всегда меньше, а радиус отрицательного иона (аниона) больше, чем радиус соответствующего электронейтрального атома. Радиус иона тем сильнее отличается от радиуса атома, чем больше заряд иона.

Атом, ион	K^0	K^+	Cl^0	Cl^-	Cr^0	Cr^{2+}	Cr^{3+}
r , нм	0,236;	0,133;	0,099;	0,181;	0,127;	0,083;	0,064

Энергия ионизации и сродство к электрону. В химических реакциях ядра атомов не подвергаются изменению, однако электронная оболочка перестраивается, причем атомы способны превращаться в положительно и отрицательно заряженные ионы. Эта способность может быть количественно оценена энергией ионизации атома и его сродством к электрону.

Энергией ионизации (потенциалом ионизации) I называется количество энергии, необходимое для отрыва электрона от невозбужденного атома с образованием катиона: $X - e^- = X^+$.

Энергия ионизации измеряется в кДж/моль, что соответствует энергии, которую необходимо затратить для превращения одного моля атомов в ионы или в электронвольтах (эВ/атом). Это соответствует энергии, необходимой

для превращения одного атома в ион ($1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$, или $96,485 \text{ кДж/моль}$; для перевода энергии ионизации, выраженной в эВ, кДж/моль, необходимо выражение в эВ умножить на $96,485$). Отрыв второго электрона происходит труднее, чем первого: он отрывается не от нейтрального атома, а от положительного иона: $X^+ - e^- = X^{2+}$.

Поэтому второй потенциал ионизации I_2 больше, чем первый ($I_2 > I_1$). Удаление каждого следующего электрона будет требовать больших энергетических затрат, чем удаление предыдущего. Для характеристики свойств элементов обычно принимают во внимание энергию отрыва первого электрона.

В группах потенциал ионизации уменьшается с увеличением атомного номера элемента:

Атом гр. IА	Li	Na	K	Rb	Cs
I , эВ	6,39;	5,14;	4,34;	4,18;	3,89

Это связано с большей удаленностью валентных электронов от ядра и, следовательно, с их более легким отрывом по мере увеличения количества электронных слоев. Величина потенциала ионизации может служить мерой «металличности» элемента: чем меньше потенциал ионизации, тем легче удалить электрон из атома, тем сильнее выражены металлические свойства.

В периодах слева направо заряд ядра возрастает, а радиус атома уменьшается. Поэтому потенциал ионизации постепенно увеличивается, а металлические свойства ослабевают. Возрастание происходит не строго, а с некоторыми отступлениями. Например, во втором периоде от бериллия к бору и от азота к кислороду уменьшается потенциал ионизации:

Атом	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
I , эВ	5,39;	9,32;	8,30;	11,26;	14,53;	13,61;	17,42;	21,56

Нарушение тенденции возрастания I наблюдается для атомов с целиком заполненным внешним энергетическим подуровнем (Be), либо для атомов, у которых внешний энергетический подуровень заполнен ровно наполовину (N) (рис. 11).

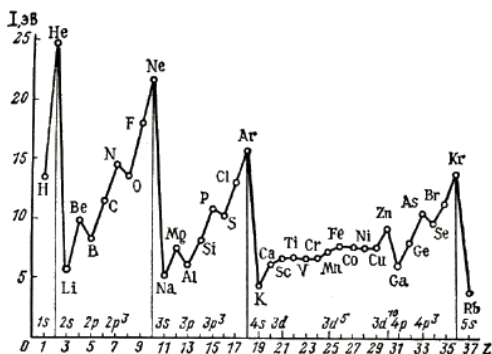


Рис. 11. Потенциалы ионизации атомов элементов 1–4 периодов и рубидия

Наблюдается тенденция к возрастанию энергии ионизации атомов в периоде с увеличением заряда ядра (порядкового номера) элементов с некоторыми исключениями, обусловленными устойчивостью конфигураций с полностью или наполовину заполненными подуровнями (подоболочками): Be–B, Mg–Al, Zn–Ga (полностью заполнен s-подуровень); N–O, P–S, As–Se (наполовину заполнен p-подуровень). Самый высокий потенциал ионизации наблюдается у атомов элементов с полностью заполненной оболочкой (He, Ne, Ar, Kr). У Rb самый низкий потенциал ионизации: он является щелочным металлом (находится в самом начале периода) и имеет большой радиус атома.

Это свидетельствует о повышенной энергетической устойчивости электронных конфигураций с полностью или ровно наполовину занятыми подуровнями. Степень притяжения электрона к ядру и потенциал ионизации зависят от ряда факторов: заряда ядра (равен порядковому номеру элемента в таблице Менделеева), расстояния между электроном и ядром, экранирующего влияния других электронов. У всех атомов, кроме элементов первого периода, влияние ядра на электроны внешнего слоя экранировано электронами внутренних слоев.

Поле ядра атома, удерживающее электроны, притягивает также и свободный электрон, если он окажется вблизи атома. Этот электрон испытывает отталкивание со стороны электронов атома. Для многих атомов энергия притяжения дополнительного электрона к ядру превышает энергию его отталкивания от электронных оболочек. Эти атомы могут присоединять электрон, образуя устойчивый однозарядный анион. *Энергию, которая выделяется при присоединении электрона к нейтральному атому с образованием отрицательного однозарядного иона, называют сродством атома к электрону (E_e) в процессе: $X^0 + e^- = X^-$.*

Она измеряется в кДж/моль или эВ/атом, $1 \text{ электронвольт} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$, или $96,485 \text{ кДж/моль}$. Сродство атома к электрону численно равно, но противоположно по знаку энергии ионизации соответствующего изолированного однозарядного аниона, т. е. оно противоположно процессу: $X^- - e^- = X^0$. Когда к атому присоединяются два и более электрона, отталкивание преобладает над притяжением: сродство атома к двум и более электронам всегда отрицательно. Поэтому одноатомные многозарядные отрицательные ионы (O^{2-} , S^{2-} , N^{3-} и т. п.) в свободном состоянии существовать не могут. Сродство к электрону известно не для всех атомов. Максимальным сродством к электрону обладают атомы галогенов (рис. 12).

Электроотрицательность характеризует способность атома в молекуле притягивать к себе связующие электроны. Электроотрицательность не следует путать со сродством к электрону: первое понятие относится к атому в составе молекулы, а второе – к изолированному атому. Абсолютная электроотрицательность (АЭО, кДж/моль, или эВ, $1 \text{ электронвольт} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$, или $96,485 \text{ кДж/моль}$) равна сумме энергии ионизации и сродства к электрону: $АЭО = I + A$. На практике часто применяется величина относительной электроотрицательности, равная отношению АЭО данного элемента к АЭО лития (535 кДж/моль): $ОЭО = АЭО(\text{элемент}) / АЭО(Li)$.

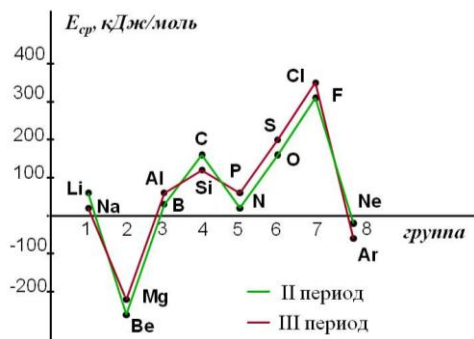


Рис. 12. Сродство к электрону атомов элементов 2 и 3

Электроотрицательность уменьшается сверху вниз по группе и увеличивается слева направо по периоду (табл. 6).

Таблица 6

Относительные электроотрицательности (ОЭО) некоторых элементов

Элемент	Li	Be	B	C	N	O	F
ОЭО	1,0	1,5	2,0	2,5	3,1	3,5	4,0
Элемент	Na	K	Rb	Cs	Cl	Br	I
ОЭО	0,9	0,8	0,8	0,7	3,0	2,8	2,6

Из приведенных в табл. 6 элементов наибольшее значение электроотрицательности имеет фтор, наименьшее – цезий. Водород занимает промежуточное положение: при взаимодействии с одними элементами (F) он отдает электрон, а при взаимодействии с другими (Rb) – приобретает электрон (рис. 13).

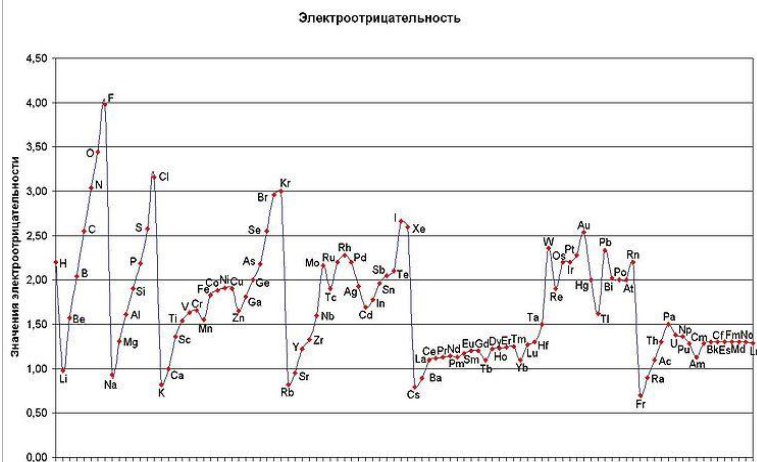


Рис. 13. Шкала электроотрицательности по Полингу элементов 1–7 периодов

Окислительно-восстановительные свойства нейтральных атомов. Они определяются значениями энергии ионизации и сродства к электрону. Восстановительные свойства проявляет атом, отдающий электрон, а окислительные – атом, принимающий электрон. В периоде слева направо восстановительные свойства ослабевают, поскольку потенциал ионизации возрастает. В подгруппах сверху вниз восстановительные свойства нейтральных атомов усиливаются, потому что потенциал ионизации в этом направлении уменьшается. Окислительные свойства усиливаются слева направо в периоде и ослабевают сверху вниз в подгруппе, что связано с тенденциями в изменении сродства к электрону.

Кисотно-основные свойства соединений. Свойства оксидов и гидроксидов элементов зависят от заряда и радиуса центрального атома. С ростом положительного заряда (точнее, степени окисления) центрального атома кислотный характер этих соединений становится более выраженным (табл. 7).

Таблица 7

Степень окисления, оксиды, кислотные и основные свойства гидроксидов элементов третьего периода

Степень окисления элемента	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺	P ⁵⁺	S ⁶⁺	Cl ⁷⁺
оксид	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇
гидроксид	NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	H ₂ SiO ₃	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄
Тип гидроксида	основные		амфотерный	слабо	средне	сильно	
	кислотные						

Сверху вниз в подгруппе при одинаковости заряда (степени окисления) центрального атома с увеличением его радиуса кислотные свойства оксидов и гидроксидов ослабевают, а основные – усиливаются, например в третьей группе, основной подгруппе (табл. 8).

Таблица 8

Степень окисления, кислотные и основные свойства гидроксидов элементов третьей группы

Степень окисления элемента	B ³⁺	Al ³⁺	Ga ³⁺	In ³⁺	Tl ³⁺
гидроксид	H ₃ BO ₃	Al(OH) ₃	Ga(OH) ₃	In(OH) ₃	Tl(OH) ₃
тип гидроксида	слабая кислота	амфотерные гидроксиды			основные свойства

Аналогичный пример можно привести для кислородсодержащих кислот элементов VI группы: сила кислот убывает в ряду H₂SO₄ (серная кислота) < H₂SeO₄ (селеновая кислота) < H₂TeO₄ (теллуровая кислота).

5. Х и м и ч е с к а я с в я з ь

5.1 Основные типы и количественные характеристики химической связи

Химическая связь – взаимное притяжение атомов, приводящее к образованию молекул, ионов, радикалов, кристаллов. В молекуле или в кристалле между соседними атомами существуют химическая связь (Х. с.). Валентность атома показывает число связей, образуемых данным атомом с соседними атомами.

Все взаимодействия, приводящие к объединению частиц (атомов, молекул, ионов, радикалов) в вещества, делятся на химические связи и **межмолекулярные взаимодействия**.

Основной причиной, определяющей образование химической связи, является стремление системы, состоящей из отдельных атомов, к понижению полной энергии.

В зависимости от характера распределения электронной плотности между взаимодействующими атомами различают три основных типа химической связи: **ковалентную, ионную и металлическую.**

Основные характеристики химической связи:

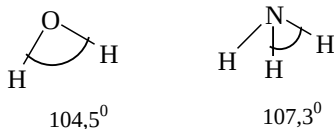
1. **Энергия химической связи** является мерой ее прочности.

Энергия связи – это энергия, выделяющаяся при образовании одного моля связей данного типа, или энергия, необходимая для разрыва химической связи во всех молекулах, составляющих один моль вещества (количество связей равно числу Авогадро). Чаще всего энергию связи измеряют в кДж/моль. Наиболее прочными являются ионные и ковалентные связи, энергии этих связей составляют величины от десятков до сотен кДж/моль. Металлическая связь несколько слабее ионных и ковалентных связей, но величины энергий связи в металлах близки к значениям энергии ионных и ковалентных связей. Об этом свидетельствуют высокие температуры кипения металлов, например, 357 °С (Hg), 880 °С (Na), 3000 °С (Fe) и т. д. При образовании одного моля молекул водорода из атомов выделяется 435 кДж/моль энергии – энергия связи Н–Н. Такое же количество энергии необходимо затратить, чтобы превратить один моль молекул в атомы: $H_2 = 2H - 435 \text{ кДж/моль}$.

2. **Длина связи** – расстояние между ядрами связанных атомов. В молекуле воды длина связей между атомами кислорода и водорода составляет 0,096 нм ($d(OH) = 0,096 \text{ нм}$), в молекуле аммиака длина связи между атомом азота и атомами водорода составляет 0,1015 нм.

3. **Валентный угол (угол связи)** – угол между линиями двух связей одного и того же атома. Понятие валентного угла применимо только к молекулам (ионам, радикалам), содержащим три и более атомов в моле-

куле (ионе, радикале). В молекуле воды угол связи составляет $104,5^\circ$, в молекуле аммиака – $107,3^\circ$.



Ковалентная связь. Ковалентной называется связь, которая образуется между двумя атомами за счет одной или нескольких общих электронных пар, одновременно принадлежащих им обоим.

В 1927 г. датский физик О. Бурро выполнил квантовомеханический расчет молекулярного иона водорода и показал, что единственный электрон в этом ионе занимает орбиталь, называемую молекулярной орбиталью, которая простирается вокруг обоих протонов. Теоретический расчет энергии связи этого молекулярного иона, т. е. разности между суммарной энергией отдельного атома и протона и энергией иона в его основном состоянии, привел к значению $255 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, прекрасно согласующемуся с экспериментом. Вскоре было отмечено, что электронную структуру молекулярного иона водорода можно рассмотреть, используя волновую функцию основного состояния атома водорода. По мере сближения атома водорода и протона появляется возможность выхода электрона из области, окружающей одно ядро, в область, окружающую второе ядро, причем в каждом случае электрон занимает $1s$ -орбиталь. Молекулярная орбиталь, образованная суммой этих двух $1s$ -орбиталей, является хорошим приближением к молекулярной орбитали, полученной Бурро путем решения волнового уравнения Шредингера. Если волновая функция образована разностью двух $1s$ -орбиталей, то это отвечает не притяжению, а отталкиванию. Первая волновая функция является симметричной линейной комбинацией двух $1s$ -функций и отвечает устойчивому состоянию, образованию одноэлектронной ковалентной связи. Вторая функция – антисимметричная линейная комбинация тех же $1s$ -функций – отвечает неустойчивому состоянию.

Также в 1927 г. было выполнено два квантовомеханических расчета Х. с. в молекуле водорода. Американский физик Э. У. Кондон использовал метод молекулярных орбиталей, приписав молекуле водорода структуру, в которой за основу была принята орбиталь H_2^+ , рассчитанная Бурро. К этой орбитали были отнесены оба электрона с противоположными спинами. В 1927 г. Гайтлером и Лондоном был выполнен теоретический расчет энергии двух атомов водорода в зависимости от расстояния между ними. Оказалось, что результаты расчета зависят от того, одинаковы или противоположны по знаку спины взаимодействующих электронов. При совпадающем направлении спинов сближение атомов приводит к непрерывному возрастанию энергии системы. При противоположно направленным спинах на энергетической кривой есть минимум, т. е. образуется устойчивая система – молекула водорода H_2 (рис. 14). В. Гайтлер и Ф. Лондон отнесли электрон с положительным

спином к 1s-орбитали одного атома водорода, а второй, с отрицательным спином, к 1s-орбитали другого атома водорода. Волновая функция для данной молекулы была суммой этой функции и функции, в которой два электрона менялись местами: электрон с положительным спином относился ко второму атому, а с отрицательным – к первому атому. Оба расчета (Кондон, Гейтлер и Лондон) привели к выводу об устойчивости молекулы водорода с энергией связи, превышающей приблизительно в 1,7 раза энергию связи в молекулярном ионе водорода. Связь между двумя атомами водорода в молекуле водорода – прототип связи с поделенной электронной парой по Льюису, – обычно называют ковалентной связью.

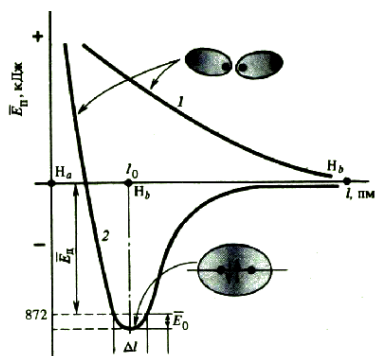


Рис. 14. График зависимости потенциальной энергии (E_p) системы двух атомов водорода с параллельными (кривая 1) и антипараллельными спинами (кривая 2) в зависимости от расстояния (l) между ядрами атомов

На основании формальных результатов квантовомеханического рассмотрения Х. с. можно сделать вывод: атомы могут образовывать ковалентную связь (осуществляемую парой электронов) за счет каждой стабильной орбитали, занятой первоначально одним электроном; при этом образуется связь такого типа, как описанная выше для молекулы водорода, а ее стабильность может быть связана с тем же самым явлением резонанса. Для образования ковалентной связи необходимо наличие двух электронов с противоположными спинами и по одной стабильной орбитали у каждого из двух связываемых атомов.

Атом водорода с единственной стабильной орбиталью (1s) может образовывать лишь одну ковалентную связь. Атом углерода и другие атомы второго периода (бор, азот, кислород) могут образовывать не более четырех ковалентных связей с использованием четырех орбиталей L-оболочки. Квантовомеханическое рассмотрение приводит к выводу: каждая дополнительная связь, образуемая в молекуле, в общем случае ведет к дальнейшей стабилизации молекулы, а наиболее устойчивы такие электронные структуры молекулы, в которых все стабильные орбитали атомов либо использованы для образования связей, либо заполнены неподеленными парами электронов.

Ковалентная связь характеризуется **направленностью и насыщаемостью**. Ионная и металлическая связи не имеют определенной направленности.

Насыщаемость ковалентной связи обусловлена ограниченными валентными возможностями атомов, т. е. их способностью к образованию строго определенного числа связей, которое обычно лежит в пределах от 1 до 6. Общее число валентных орбиталей в атоме, которые могут быть использованы для образования химических связей, определяет максимально возможную валентность элемента. Число уже использованных для этого орбиталей определяет валентность элемента в данном соединении.

Направленность ковалентной связи является результатом стремления атомов к образованию наиболее прочной связи за счет возможно большей электронной плотности между ядрами. Это достигается при пространственной направленности перекрывания электронных облаков, которая совпадает с их собственной.

Важной характеристикой химической связи является **кратность**. Кратность связи определяется количеством электронных пар, связывающих два атома, например: этан $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ одинарная связь (σ -связь); этилен $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ двойная связь (одна σ -связь и одна π -связь); ацетилен $\text{HC}\equiv\text{CH}$ тройная связь (одна σ -связь и две π -связи).

Одинарная связь – всегда σ -связь. Если между двумя атомами больше одной связи, то одна σ -связь, а остальные – π -связи.

Сигма-связь (σ -связь) имеет осевую симметрию. Ось симметрии является осью соединяющей ядра атомов образующих связь. **Пи-связь (π -связь)** имеет плоскость симметрии, перпендикулярную этой оси и пересекающую ее в середине между ядрами атомов. Например, σ - и π -связи, образованные p_x и p_y АО соответственно (рис. 15).

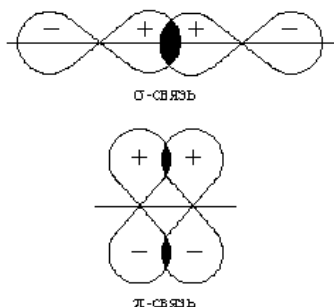


Рис. 15. σ - и π -связи

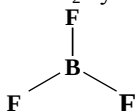
С увеличением кратности возрастает энергия связи, однако это возрастание не пропорционально кратности, т. к. π -связи менее прочны, чем σ -связь. Ковалентная связь может быть **полярной** или **неполярной**. Неполярной является связь, образованная атомами одного и того же элемента. При этом общее электронное облако расположено симметрично в пространстве между

ядрами. Полярная связь образуется между атомами разных элементов. Полярность связи количественно оценивается **дипольным моментом μ** , который является произведением длины диполя l – расстояния между двумя равными по величине и противоположными по знаку зарядами $+q$ и $-q$ – на абсолютную величину заряда: $\mu = l \times q$.

Дипольный момент – величина векторная, направленная по оси диполя от отрицательного заряда к положительному. В системе СИ дипольный момент измеряется в Кл · м, но обычно для полярных молекул в качестве единицы измерения используется дебай (единица названа в честь П. Дебая): $1 D = 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл · м.

Следует различать дипольные моменты (полярность) связи и молекулы в целом. Для простейших двухатомных молекул дипольный момент связи равен дипольному моменту молекулы.

Для многоатомных молекул дипольный момент представляет собой векторную сумму дипольных моментов химических связей. Если молекула симметрична, то она может быть неполярной, даже если каждая из ее связей обладает значительным дипольным моментом. В плоской молекуле BF_3 или в линейной молекуле BeCl_2 сумма дипольных моментов связей равна нулю.



Нулевой дипольный момент имеют также тетраэдрические молекулы CH_4 и CBr_4 . Однако нарушение симметрии (например, в молекуле BF_2Cl) обуславливает дипольный момент, отличный от нуля. Наличие дипольного момента в молекуле воды означает, что она нелинейна, т. е. связи О–Н расположены под углом, не равным 180° ($104,5^\circ$). В молекуле оксида углерода (IV) каждая из связей полярна, а молекула в целом неполярна ($\mu = 0$), поскольку молекула $\text{O} = \text{C} = \text{O}$ линейна, и дипольные моменты связей $\text{C} = \text{O}$ компенсируют друг друга: $\text{O} = \text{C} = \text{O}$; $\mu \rightarrow \leftarrow \mu$.

Для оценки степени ионности (полярности) связи используют и другую распространенную характеристику – электроотрицательность (ЭО). Как указывалось выше, электроотрицательность – это способность атома притягивать к себе валентные электроны других атомов. Она не может быть измерена и выражена в единицах каких-либо физических величин, поэтому для ее количественного определения предложены несколько шкал. Наибольшее признание и распространение получила шкала относительных ЭО, разработанная Л. Полингом.

По шкале Полинга ЭО фтора (наиболее электроотрицательного из всех элементов) условно принята равной 4,0; на втором месте находится кислород, на третьем – азот и хлор. Водород и типичные неметаллы находятся в центре шкалы; значения их ЭО близки к 2. Большинство металлов имеют значения ЭО, приблизительно равные 1,7 или меньше. ЭО является безразмерной величиной.

Шкала ЭО Полинга в общих чертах напоминает периодическую систему элементов. Она позволяет дать оценку степени ионностей (полярности) связи. Для этого используют зависимость между разностью ЭО и степенью ионности связи. Чем больше разность ЭО, тем больше степень ионности. Разность ЭО, равная 1,7, соответствует 50 %-му ионному характеру связей, поэтому связи с разностью ЭО больше 1,7 могут считаться ионными, связи с меньшей разностью относят к ковалентным полярным. Такое деление, очевидно, довольно условно.

Различают два механизма образования ковалентной связи – **обменный и донорно-акцепторный**.

Обменный возникает посредством обменного механизма, когда каждый из взаимодействующих атомов поставляет по одному электрону в обобществленную электронную пару. Это наиболее типичный механизм образования ковалентной связи (например, в молекулах HBr, HCl, H₂, N₂).

Донорно-акцепторный механизм заключается в том, что ковалентная связь образуется в результате перехода уже существующей электронной пары донора (поставщика электронов) в общее пользование донора и акцептора. Донорно-акцепторный механизм хорошо иллюстрируется схемой образования иона аммония: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$.

В молекуле аммиака три ковалентные связи образованы по обменному механизму, поскольку у атома азота имелись три неспаренных электрона, а у атомов водорода по одному. В то же время у атома азота на внешнем энергетическом уровне было пять электронов и после образования молекулы аммиака осталась одна неподеленная пара электронов. В катионе водорода (протоне) отсутствует электронная оболочка, орбиталь остается свободной. Атом азота в аммиаке является донором электронной пары, а протон – ее акцептором при образовании иона аммония. В ионе аммония каждый атом водорода связан с атомом азота общей электронной парой, одна из которых реализована по донорно-акцепторному механизму. Важно отметить, что связи H–N, образованные по различным механизмам, различий в свойствах не имеют, т. е. все связи равноценны, независимо от механизма их образования. Указанное явление обусловлено тем, что в момент образования связи орбитали 2s- и 2p-электронов атома азота изменяют свою форму. В итоге возникают четыре совершенно одинаковые по форме орбитали (здесь осуществляется sp^3 -гибридизация).

В качестве доноров обычно выступают атомы с большим количеством электронов, но имеющие небольшое число неспаренных электронов. Для элементов II периода такая возможность, кроме атома азота, есть у кислорода (две неподеленные пары) и фтора (три неподеленные пары). Например, ион водорода H^+ в водных растворах никогда не бывает в свободном состоянии: из молекул воды H_2O и иона H^+ всегда образуется ион гидроксония H_3O^+ . Ион гидроксония присутствует во всех водных растворах, хотя для простоты в написании сохраняется символ H^+ .

Донорно-акцепторный механизм образования связи помогает понять причину амфотерности гидроксида алюминия в молекулах $\text{Al}(\text{OH})_3$: вокруг атома алюминия есть 6 электронов и одна незаполненная электронная оболочка. Для завершения этой оболочки не хватает двух электронов. Когда к гидроксиду алюминия прибавляют раствор щелочи, содержащей большое количество гидроксильных ионов, каждый из которых имеет отрицательный заряд и три неподеленные пары электронов $(\text{OH})^-$, ионы гидроксида атакуют атом алюминия и образуют ион $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, который имеет отрицательный заряд (переданный ему гидроксид-ионом) и полностью завершенную восьмиелектронную оболочку вокруг атома алюминия.

Аналогично происходит образование связей и во многих других молекулах, даже в таких «простых», как молекула HNO_3 (рис. 16).

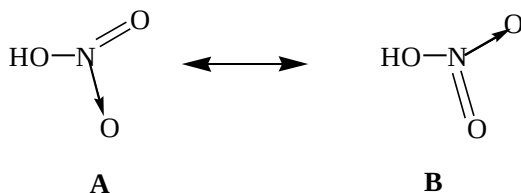


Рис. 16. Образование ковалентной связи в молекуле HNO_3

Молекула азотной кислоты изображена в виде двух равноценных структур. Это две резонансные (мезомерные) структуры, которые в суммарно в равных долях отражают реальную структуру молекулы и соединены двухсторонней стрелкой ($\leftrightarrow$).

Атом азота отдает свою электронную пару атому кислорода, который ее принимает. В результате как вокруг атома кислорода, так и вокруг азота достигается полностью завершенная восьмиелектронная оболочка. Но поскольку атом азота отдал свою пару и поэтому владеет ею совместно с другим атомом, он приобрел заряд «+», а атом кислорода — заряд «-». Степень окисления азота в HNO_3 равна 5+, а валентность равна 4. Электронная пара, образующая связь, может образоваться за счет неспаренных электронов, имеющихся в невозбужденных атомах.

Однако число ковалентных связей может быть больше числа неспаренных электронов. Например, в невозбужденном состоянии (которое называется также основным состоянием) атом углерода имеет два неспаренных электрона, однако для него характерны соединения, в которых он образует четыре ковалентные связи. Объяснить это оказывается возможным в результате возбуждения атома. При этом один из s -электронов переходит на p -подуровень, в атоме углерода появляется вместо двух (основное состояние) четыре неспаренных электрона: $\text{C } 1s^2 2s^2 2p^2 \rightarrow \text{C}^* 1s^2 2s^1 2p^3$.

Хотя на возбуждение атома затрачивается (поглощается) энергия, увеличение числа создаваемых ковалентных связей сопровождается выделением большего количества энергии, чем затрачивается на его возбуждение. По-

сколько валентность атома зависит от числа неспаренных электронов, возбуждение приводит к повышению валентности. У атомов азота, кислорода, фтора количество неспаренных электронов не увеличивается, т. к. в пределах второго уровня нет свободных орбиталей, а перемещение электронов на третий квантовый уровень требует значительно большей энергии, чем та, которая выделилась бы при образовании дополнительных связей. При возбуждении атома переходы электронов на свободные орбитали возможны только в пределах одного энергетического уровня.

Элементы 3-го периода (фосфор, сера, хлор) могут проявлять валентность, равную номеру группы. Это достигается возбуждением атомов с переходом $3s$ - и $3p$ -электронов на вакантные орбитали $3d$ -подуровня:

$P^* 1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^1 3p^3 3d^1}$ (валентность 5);

$S^* 1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^1 3p^3 3d^2}$ (валентность 6);

$Cl^* 1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^1 3p^3 3d^3}$ (валентность 7).

В приведенных выше электронных формулах возбужденных атомов подчеркнуты подуровни, содержащие только неспаренные электроны. На примере атома хлора легко показать, что валентность может быть переменной: $Cl 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ (валентность 1) $\rightarrow Cl^* 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \underline{3p^4 3d^1}$ (валентность 3) $\rightarrow Cl^* 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \underline{3p^3 3d^2}$ (валентность 5) $\rightarrow Cl^* 1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^1 3p^3 3d^3}$ (валентность 7).

В отличие от хлора, валентность атома F постоянна и равна 1, поскольку на валентном (втором) энергетическом уровне отсутствуют орбитали d -подуровня и другие вакантные орбитали.

5.2 Ионная связь

Ионная связь образована за счет электростатического притяжения разноименно заряженных ионов. Ее можно рассматривать как предельный случай полярной ковалентной связи, в которой общая электронная пара полностью смещена к атому более электроотрицательного элемента, приобретающему отрицательный заряд и превращающемуся в анион. Другой атом, потеряв свой электрон, превращается в катион. Ионная связь образуется только между атомными частицами элементов, которые сильно отличаются по своей электроотрицательности.

Расплавленный хлорид натрия – хороший проводник электричества. Эту расплавленную соль можно считать состоящей из положительных ионов натрия Na^+ и отрицательных ионов хлора Cl^- в достаточно компактном состоянии, при котором в условиях термического равновесия каждый ион обладает возможностью медленно перемещаться.

Под действием приложенного электрического поля ионы натрия передвигаются в направлении отрицательного электрода, а ионы хлора – в направлении положительного электрода, обуславливая проводимость электрического тока.

Ион натрия Na^+ – это атом натрия, потерявший один электрон и приобретший устойчивую электронную конфигурацию неона, а ион хлора Cl^- –

атом хлора, присоединивший один электрон и приобретший устойчивую электронную конфигурацию аргона. Формула хлорида натрия NaCl определяется стабильностью этих ионов и условием электронейтральности данного вещества. Металлы первой группы периодической системы элементов Менделеева образуют однозарядные ионы и имеют ионную валентность $+1$; металлы второй группы образуют двухзарядные ионы и имеют ионную валентность $+2$ и т. д. Галогены, элементы седьмой группы, присоединяют электрон и образуют однозарядные отрицательные ионы, т. е. имеют ионную валентность -1 . Кислород и его аналоги могут присоединять два электрона с образованием двухзарядных отрицательных ионов со структурой инертных газов и обладают ионной валентностью -2 и т. д. Состав солей определяется ионными валентностями их катионов и анионов при соблюдении условия электронейтральности образующегося соединения.

Кулоновские силы, действующие между ионами (например Na^+ и Cl^-), приводят к тому, что каждый ион притягивает соседние ионы противоположного знака и создает из них окружение. В случае хлорида натрия это приводит к устойчивому упорядоченному расположению, отвечающему кристаллической структуре, при которой каждый ион имеет шесть ближайших соседей противоположного знака и двенадцать соседей того же знака.

Металлическая связь. Связь между всеми положительно заряженными ионами и свободно перемещающимися в междоузлиях кристаллической решетки электронами называется металлической.

Она возникает в результате частичной делокализации валентных электронов, которые достаточно свободно движутся в решетке металлов, электростатически взаимодействуя с положительно заряженными ионами. Силы связи не локализованы и не направлены, а делокализованные электроны обуславливают высокую тепло- и электропроводность.

Кристаллические решетки, образуемые металлами, называются металлическими. В узлах таких решеток находятся положительные ионы металлов, в междоузлиях – валентные электроны (электронный газ).

Наибольшую температуру плавления из металлов имеют *d*-элементы, что объясняется наличием в кристаллах этих элементов ковалентной связи, образованной неспаренными *d*-электронами, помимо металлической, образованной *s*-электронами.

5.3 История развития представлений об образовании химической связи

Э. Франкленд в 1852 г. предложил концепцию, согласно которой каждый элемент образует соединения, связываясь с определенным числом эквивалентов остальных элементов. При этом один эквивалент соответствует количеству, требуемому одной валентностью. В 1857 г. Ф. А. Кекуле и А. В. Г. Кольбе в соответствии с представлениями валентности, выдвинули положение: обычно углерод имеет валентность 4, образует 4 связи с прочи-

ми атомами. В 1858 г. А. С. Купер указал, что атомы углерода, связываясь между собой, могут образовывать цепочки. В его записи химические формулы имели очень большое сходство с современными: связи изображались черточками, соответствующими валентным связям между атомами. Термин *химическое строение* впервые ввел А. М. Бутлеров в 1861 г. Он подчеркивал, сколь существенно выражать строение единой формулой, показывающей, как в молекуле соединения каждый атом связан с другими атомами. Согласно Бутлерову, все свойства соединения предопределяются его молекулярным строением. Он высказал уверенность, что точную структурную формулу можно установить по результатам изучения путей синтеза данного соединения. Следующий шаг, заключающийся в приписывании молекулам пространственной трехмерной структуры, был сделан в 1874 г. Я. Х. Вант-Гоффом и Ж. А. Ле Белем.

В XIX в. валентная связь изображалась черточкой между символами двух химических элементов. Природа этой связи была совершенно неизвестна. После открытия электрона делались многочисленные попытки развить электронную теорию химической связи. Наиболее успешными были работы американского ученого Г. Н. Льюиса, который в 1916 г. предложил рассматривать образование химической связи, называемой теперь ковалентной связью, как результат того, что пара электронов становится общей для двух атомов.

Согласно теории химической связи, наибольшей устойчивостью обладают внешние оболочки из двух или восьми электронов (электронные группировки благородных газов). Атомы, имеющие на внешней оболочке менее восьми (или иногда двух) электронов, стремятся приобрести структуру благородных газов. Такая закономерность позволила В. Косселю и Г. Льюису сформулировать положение, которое является основным при рассмотрении условий образования молекулы: **«При образовании молекулы в ходе химической реакции атомы стремятся приобрести устойчивую восьмиэлектронную (октет) или двухэлектронную (дублет) оболочки».**

Разработка квантовой механики (1925) и использование многих экспериментальных методов (молекулярной спектроскопии, рентгенографии кристаллов, газовой электронографии, методов изучения магнитных свойств) для определения длин связей (межатомных расстояний), углов между связями, числа неспаренных электронов и других структурных параметров молекул и кристаллов привели к более глубокому пониманию природы химической связи.

Образование ковалентной связи можно рассматривать в рамках метода *валентных связей* и метода *молекулярных орбиталей*.

5.4 Метод валентных связей

Предположения Льюиса о том, что химическая связь образуется за счет обобществления двух электронов, послужили основой для развития метода валентных связей.

Образование химической связи между атомами водорода является результатом взаимопроникновения (перекрывания) электронных облаков. Вследствие этого перекрывания плотность отрицательного заряда в междуклеточном пространстве возрастает, положительно заряженные ядра притягиваются к данной области. Такая химическая связь называется ковалентной.

Представления о механизме образования молекулы водорода были распространены на более сложные молекулы. Разработанная на этой основе теория химической связи получила название метода **валентных связей** (метод ВС). В основе метода ВС лежат следующие положения:

1. Ковалентная связь образуется двумя электронами с противоположно направленными спинами. Эта электронная пара принадлежит двум атомам и находится на орбитали, образовавшейся за счет перекрывания двух атомных орбиталей.

2. Ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются электронные облака. Связь образуется в том случае, когда атомные волновые функции, образующие связь, будут иметь одинаковые знаки в области перекрывания.

3. Химическая связь в методе ВС является двухцентровой и локализована в области между ядрами двух атомов ее образующих.

Метод ВС иначе называют теорией локализованных электронных пар, поскольку в его основе лежит предположение, что химическая связь между двумя атомами осуществляется с помощью одной или нескольких электронных пар, которые локализованы преимущественно между ними. Число элементарных химических связей, образованных атомами или ионом, равно его валентности. В образовании химической связи принимают участие валентные электроны.

Валентность атома в данном соединении – это количество общих электронных пар, которые определенный рассматриваемый атом образует по обменному и донорно-акцепторному механизму с другими атомами. Например, валентность азота в аммиаке (NH_3) равна трем, а в ионе аммония (NH_4^+) – четырем.

Волновая функция, описывающая состояние электронов, образующих связь, называется локализованной орбиталью (ЛО).

5.5 Гибридизация орбиталей

Для объяснения фактов, когда атом образует большее число связей, чем число неспаренных электронов в его основном состоянии (атом углерода), в методе ВС используется постулат о гибридизации близких по энергии атомных орбиталей.

Гибридизация – это прием построения одинаковых по энергии и форме гибридных валентных орбиталей путем линейной комбинации (суммы) АО в методе валентных связей.

Гибридизация АО происходит *при образовании ковалентной связи*, если достигается более эффективное перекрывание орбиталей.

Гибридизация атома углерода осуществляется его возбуждением и переносом электрона с $2s$ - на $2p$ -АО. Согласно представлению о гибридизации, химические связи образуются смешанными гибридными орбиталями (ГО), которые представляют собой линейную комбинацию АО данного атома (s - и p -АО Be, C), обладают одинаковыми энергией и формой, определенной ориентацией в пространстве (симметрией). Две sp -ГО дают s - и одна p -орбитали, расположенные под углом 180° друг относительно друга (рис. 17).

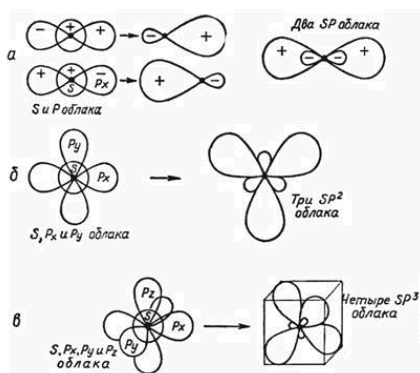


Рис. 17. Гибридизация электронных орбиталей: а) sp -; б) sp^2 -; в) sp^3 - ГО

Гибридные sp -орбитали участвуют в образовании двух σ -связей. Остальные две p -орбитали этого же подуровня не гибридизованы и расположены в плоскости, перпендикулярной оси симметрии гибридных, взаимно перпендикулярно друг другу и образуют в соединениях две π -связи.

Для элементов 2-го периода sp -гибридизация происходит по схеме: $2s + 2p_x = 2 (2sp)$; $2p_y$ - и $2p_z$ -АО не изменяются. Это состояние характерно для атомов C, N, O с тройной связью: в молекулах BeH_2 , ацетилене C_2H_2 , ацетонитриле CH_3CN .

Одна s - и две p -орбитали смешиваются, образуются три равноценные sp^2 -гибридные орбитали, расположенные в одной плоскости под углом 120° . Они могут образовывать три σ -связи. Третья p -орбиталь остается не гибридизованной и ориентируется перпендикулярно плоскости расположения гибридных орбиталей (рис. 17, б). Эта p -АО участвует в образовании π -связи.

Для элементов 2-го периода процесс sp^2 -гибридизации происходит по схеме: $2s + 2p_x + 2p_y = 3 (2sp^2)$; $2p_z$ -АО в гибридизации не участвует. Атому свойственно sp^2 -гибридизованное состояние, если сумма числа связанных с ним атомов или число его неподеленных электронных пар равняется 3.

Углерод в sp^2 -гибридном состоянии образует простое вещество графит. Это состояние характерно для атомов C, N, O и атомов с двойной связью. Например, в молекулах BH_3 , SO_2 , SO_3 , HCOOH , HCONH_2 , этилена C_2H_4 , бензола C_6H_6 (атомы C, O и N).

Одна s - и три p -орбитали одного уровня формируют четыре равноценные гибридные sp^3 -орбитали, расположенные под углом $109^\circ 28'$ друг к другу (рис. 17, в). Они могут образовывать четыре σ -связи.

В молекуле CH_4 гибридные орбитали из четырех АО углерода (одной s - и трех p -) называются sp^3 -орбиталями, они полностью эквивалентны энергетически и пространственно направлены к вершинам тетраэдра (рис. 18). Атомы водорода расположены в вершинах, а углерода – в центре тетраэдра-эдрической молекулы метана.

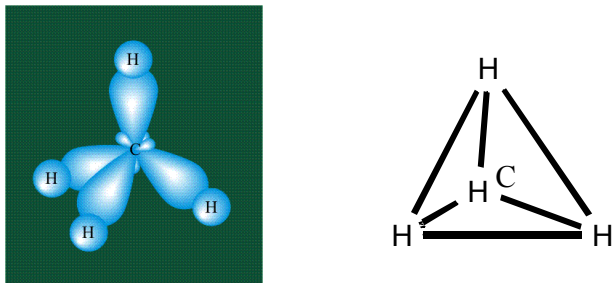


Рис. 18. Электронная и геометрическая пространственные структуры молекулы CH_4

Когда один атом образует несколько связей, а его валентные электроны принадлежат разным орбиталям (s - и p -; s -, p - и d -), для объяснения геометрии молекул в методе ВС необходимо привлекать теорию гибридизации атомных орбиталей. Основные положения теории:

1. Введение гибридных орбиталей служит для описания направленных локализованных связей. Гибридные орбитали обеспечивают максимальное перекрывание АО в направлении локализованных σ -связей.

2. Число гибридных орбиталей равно числу АО, участвующих в гибридизации.

3. Гибридируются близкие по энергии валентные АО независимо от того, заполнены они в атоме полностью, наполовину или пусты.

4. В гибридизации участвуют АО, имеющие общие признаки симметрии.

5. Гибридные орбитали дают молекулы с углами 180° , 120° , $109^\circ 28'$, 90° . Это правильные геометрические фигуры. Они образуются, когда все периферические атомы в многоэлектронной молекуле (или ионе) одинаковы и их число совпадает с числом гибридных орбиталей. Однако, если число гибридных орбиталей больше числа связанных атомов, то часть гибридных орбиталей заселена электронными парами, не участвующими в образовании связи, – несвязывающими (неподеленными) электронными парами.

6. В образовании двойной связи участвуют две поделенные электронные пары, а в образовании тройной связи – три пары. В каждой из этих структур атом углерода приобретает электронную конфигурацию неона, будучи окружен четырьмя поделенными парами электронов.

В молекуле воды H_2O атом кислорода окружен двумя неподеленными парами электронов и двумя поделенными парами. Более стабильна $2s$ -орбиталь, чем $2p$ -орбитали, потому что неподеленные электронные пары прежде всего заполняют $2s$ -орбиталь. Если бы две связи в молекуле воды были образованы p -орбиталями атома кислорода, то угол между ними был бы равен 90° , поскольку при таком угле друг относительно друга p -орбитали имеют максимальную силу связи. Расчеты показывают, что максимальная устойчивость достигается тогда, когда орбитали, образующие связи в молекуле воды, в небольшой мере имеют s -характер. Значит, валентный угол между связями несколько больше, чем 90° . Экспериментальное значение валентного угла в молекуле H_2O 104° , 52° , а валентные углы в гидридах H_2S , H_2Se и H_2Te равны 92° , 91° и 90° соответственно.

Энергия двойной углерод-углеродной связи на $73 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ меньше, чем сумма энергий двух одинарных связей. Энергия тройной связи меньше суммы энергий трех одинарных связей на $220 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

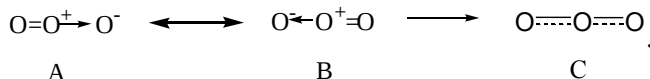
Гибридные орбитали центрального атома образуют σ -связи с АО других атомов и формируют пространственную структуру молекулы.

Молекула принимает определенную геометрию не из-за того, что первоначально происходит та или иная гибридизация центрального атома. Представление о гибридизации является удобным инструментом описания реальной формы молекул в рамках метода валентных связей.

5.6 Резонанс

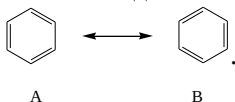
Правила построения валентных структур на основании представлений о поделенных парах электронов и использования устойчивой орбитали каждого из двух атомов, между которыми образуется ковалентная связь, позволяют написать структурные формулы для очень большого числа веществ. Однако для некоторых веществ одна валентная структура не дает вполне адекватного представления о свойствах (озон O_3). Спектроскопические исследования озона показали, что атомы в его молекуле расположены под углом 117° (угол между связями у центрального атома кислорода), а каждая из двух связей кислород-кислород имеет длину 128 пм ($1 \text{ пм} = 10^{-12} \text{ м}$). Есть все основания приписать молекуле озона следующую валентную структуру: $\text{O}=\text{O}^+ \rightarrow \text{O}^-$. Она представляется подходящей, поскольку каждый из атомов кислорода окружен четырьмя парами электронов, причем некоторые пары поделенные, а некоторые неподеленные. Но если приписать формальные заряды атомам, разделив поделенные пары электронов поровну между двумя атомами, то центральный атом будет иметь положительный заряд, а атом, связанный с ним одинарной связью, – отрицательный. Такую электронную структуру нельзя считать вполне удовлетворительной, поскольку межатомное расстояние, отвечающее двойной связи, должно быть приблизительно на 21 пм меньше, чем расстояние для одинарной связи (согласно наблюде-

ниям эти расстояния равны). Это расхождение можно объяснить, приняв и вторую валентную структуру (В) для данной молекулы:



Приведенные структуры эквивалентны. Они называются резонансными (мезомерными), на схемах их объединяют двухсторонними стрелками ($\longleftrightarrow$). При квантовомеханическом рассмотрении молекулы озона приписывается волновая функция, которая представляет собой сумму волновых функций для этих двух валентных структур. Подобная волновая функция отвечает среднему значению длины связи (одному и тому же для обеих связей), а, кроме того, соответствует большей стабильности, нежели каждая из волновых функций отдельных валентных структур. Дополнительная стабилизация описывается как энергия резонанса, соответствующая резонансу молекулы между двумя структурами. Озон нельзя удовлетворительно описать одной валентной структурой обычного типа. Комбинация же двух валентных структур приводит к удовлетворительному описанию молекулы в ее основном состоянии. Ее можно изобразить симметричной формулой (С), в которой отражена идентичность концевых атомов кислорода в молекуле O_3 .

Аналогичная ситуация наблюдается при рассмотрении молекулы бензола, строение которой казалось химикам загадочным до разработки (1928–1933) теории резонанса (называемая также мезомерией). Кекуле указывал, что четырехвалентность углерода в бензоле можно показать с помощью структурной формулы с чередующимися простыми и двойными связями. Однако таких структур может быть две:



Были предприняты попытки обнаружить изомеры *o*-дихлорбензола (атомы хлора присоединены к атомам углерода, связанным двойной связью в случае первого изомера и одинарной связью в случае второго). Однако обнаружить их не удалось. Было признано, что все шесть углерод-углеродных связей в бензольном кольце эквивалентны друг другу. Детальное квантовомеханическое рассмотрение бензола показало, что его молекула имеет гексагональную симметрию, все шесть углерод-углеродных связей эквивалентны. Этот факт позволяет сказать, что основное состояние молекулы бензола может быть представлено двумя структурами Кекуле, налагающимися одна на другую или резонирующими между собой. В соответствии с квантовомеханическими расчетами, реальная молекула бензола должна быть приблизительно на $150 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ устойчивее, чем гипотетическая молекула, описываемая лишь одной структурой Кекуле. Эта дополнительная устойчивость обуславливает повышенную сопротивляемость бензола гидрогенизации по сравнению с обычными ненасыщенными соединениями.

Молекула бензола в ее основном состоянии может быть представлена единственной формулой (рис. 19, А) или более близкой к реальной структуре взаимодействующих p электронных облаков (рис. 19, Б).

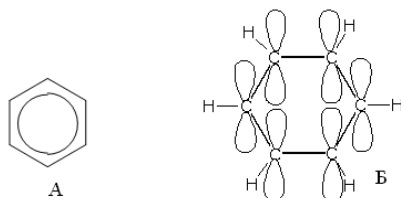
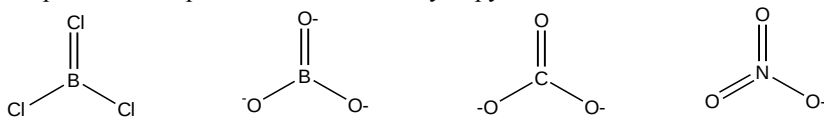


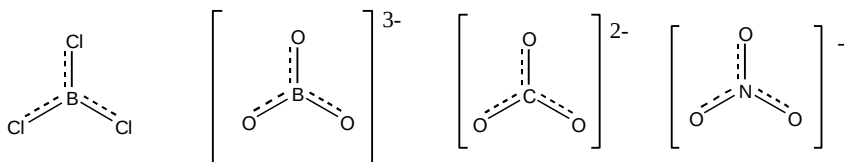
Рис. 19. Молекула бензола: А – единственная формула, Б – реальная структура p электронных облаков атомов углерода перпендикулярных плоскости молекулы

Кружок, проведенный внутри шестиугольника, означает, что данная структура описывает реальную молекулу (отвечает большей устойчивости по сравнению со структурой Кекуле) и отражает эквивалентность всех шести углерод-углеродных связей.

В рамках метода ВС представление о резонансных структурах позволяет объяснить пространственное строение многих молекул и ионов, содержащих π -связи. Пространственная структура частиц BCl_3 , BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^- соответствует правильному треугольнику, в центре которого расположены атомы бора, углерода и азота, образующие по три σ -связи за счет их sp^2 -гибридных орбиталей с расположенными в вершинах атомами хлора или кислорода. У каждого центрального атома имеется p -орбиталь, не участвующая в гибридизации и ориентированная перпендикулярно треугольнику. На ней у атома бора нет электронов, у атома углерода – один, азота – два электрона. За счет этих орбиталей возможно образование π -связей с ориентированными перпендикулярно плоскости частицы p -орбиталями хлора или кислорода. π -Связь атома бора с атомами хлора или кислорода образуется путем включением их неподеленных пар электронов в поле обоих атомов (донорно-акцепторный механизм). В ионе NO_3^- неподеленная пара электронов азота включается в образование π -связей с атомами кислорода. Структурные формулы указанных соединений являются несимметричными. Одна связь центрального атома с тремя атомами хлора или кислорода отличается от двух других.



В действительности реальная структура с позиции метода резонанса – это усредненная комбинация трех резонансных структур с двойной связью с каждым из трех атомов хлора или кислорода, причем вклад каждой из них одинаков.



Система π -связей BCl_3 , BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^- включает четыре р-орбитали атомов, на которых находится 6 электронов.

5.7 Метод Гиллеспи (метод отталкивания электронных пар валентной оболочки)

Этот метод основан на определении реальной геометрии молекулы не только гибридизацией АО, но и числом двухэлектронных двухцентровых связей (связывающих электронных пар) и наличием неподеленных электронных пар (E). При одинаковой гибридизации молекула метана соответствует формуле CH_4 , аммиака – NH_3E , воды – H_2OE_2 . Каждая молекула представляет собой геометрическую фигуру, вписанную в сферу. Молекула будет иметь минимум энергии, если все связывающие электронные пары будут равноудалены друг от друга на поверхности сферы. Неподеленная электронная пара занимает на сфере большую площадь, что приводит к уменьшению валентного угла. Чем больше в молекуле неподеленных электронных пар E , тем меньше валентный угол.

Основные положения метода:

1. Геометрия молекулы или иона определяется исключительно числом электронных пар на валентной оболочке центрального атома.
2. Электронные пары принимают такое расположение на валентной оболочке атома, при котором они максимально удалены друг от друга (электронные пары ведут себя так, если бы они взаимно отталкивались).
3. Область пространства, которую занимает несвязывающая неподеленная пара электронов, имеет большие размеры, чем та область, которая занята связывающей электронной парой. Отталкивание между электронами несвязывающей неподеленной пары центрального атома и связывающей пары сильнее, чем между электронами связывающих пар.
4. Две электронные пары двойной связи занимают большую область пространства, чем одна электронная пара простой связи.

Обозначения, используемые для описания геометрической конфигурации молекул: A – многовалентный атом; X – атомы, связанные с атомом A ; n – число атомов X ; E – неподеленная пара электронов; m – количество неподеленных электронных пар.

Формула молекулы по Гиллеспи – AX_nE_m .

Геометрия молекулы зависит от суммы $n + m$. Она определяет количество вершин той геометрической фигуры, которая соответствует пространственному строению молекулы. Молекулы типа AX_2 (BeH_2) всегда линейны,

поскольку максимальное отталкивание двух электронных пар располагает их на концах диаметра условной сферы.

Три связывающие электронные пары молекул типа AX_3 (BF_3 , AlF_3), максимально удаленные друг от друга, образуют правильный треугольник. В этом случае угол $X-A-X$ равен 120° . Молекула с тремя электронными парами ($n + m = 3$) может соответствовать типу AX_2E (SnF_2). В этом случае угол $X-A-X$ станет меньше 120° , треугольник станет неправильным: отталкивание между электронами несвязывающей неподеленной пары центрального атома (A) и связывающей пары сильнее, чем между электронами связывающих пар.

Четыре связывающие пары электронов в пространстве образуют тетраэдр. По Гиллеспи, это тип AX_4 (CH_4). Угол $X-A-X$ составляет $109^\circ 28'$. Молекула с четырьмя электронными парами ($n + m = 4$) может соответствовать типам AX_3E (NH_3) и AX_2E_2 (H_2O). Разное по силе отталкивание связывающих и несвязывающих электронных пар приводит к искажению тетраэдрической структуры молекул. В молекуле аммиака угол между связывающими парами (валентный угол) составляет $107,3^\circ$, в молекуле воды – $104,5^\circ$.

Пять связывающих электронных пар в пространстве образуют тригональную бипирамиду и соответствуют типу AX_5 (PF_5 , PCl_5). Наличие несвязывающей неподеленной пары соответствует типу AX_4E (SF_4).

Шесть связывающих электронных пар образуют в пространстве октаэдр. Это соответствует типу AX_6 (SF_6). Наличие несвязывающих электронных пар у центрального атома приводит к искажению октаэдра: тип AX_5E (IF_5) – квадратная пирамида, тип AX_4E_2 (XeF_4) – квадрат.

Дипольный момент (μ) молекул типа AX_n , в которых все валентные электронные пары являются связывающими, т. е. отсутствуют несвязывающие электронные пары у центрального атома ($m = 0$), равен нулю. Это обусловлено симметричным расположением векторов дипольных моментов связей $A-X$, при котором суммарный вектор равен нулю. В молекулах типа AX_nE_m нарушение симметрии расположения электронных пар в случаях AX_2E , AX_3E , AX_2E_2 , AX_4E , AX_3E_2 , AX_5E приводит к отличному от нуля суммарному дипольному моменту. В молекулах типа AX_2E_3 , AX_4E_2 сохраняется некоторая степень симметрии связей и неподеленных электронных пар, суммарный дипольный момент молекулы равен нулю (рис. 20).

Электроны, описываемые АО в соответствии с принципом Паули, должны иметь противоположно направленные спины (в методе ВС все спины спарены, а все молекулы должны быть диамагнитны). Следовательно, метод ВС принципиально не может объяснить магнитные свойства молекул, в частности, парамагнитные свойства молекулы кислорода. Не объяснима устойчивость некоторых ионов, например, катиона H_2^+ , включающего систему из двух протонов и электрона. С позиций метода ВС отсутствие пары электронов означает отсутствие связи и должно привести к распаду катиона на протон и атом водорода. Экспериментально установлено, что энергия

связи молекулы кислорода (O_2) и фтора (F_2) меньше, чем ионизированной молекулы кислорода (O_2^+) и фтора (F_2^+).

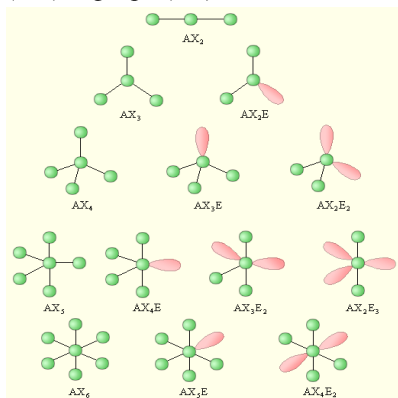


Рис. 20. Формулы молекул по Гиллести и соответствующие им пространственные структуры

Энергия разрыва связи в молекуле F_2 составляет 155 кДж/моль, а в молекулярном ионе F_2^+ – 320 кДж/моль; аналогичные величины для молекул O_2 и молекулярного иона O_2^+ составляют соответственно 494 и 642 кДж/моль. Вал Представления метода ВС в этом случае приводят к противоположным выводам. Связь должна стать менее прочной, потому что удаление одного электрона разрушает одну из двух связывающих электронных пар.

5.8 Метод молекулярных орбиталей

Метод молекулярных орбиталей (МО) исходит из того, что каждую молекулярную орбиталь представляют в виде алгебраической суммы (линейной комбинации) атомных орбиталей. Например, в молекуле водорода в образовании МО могут участвовать только $1s$ атомные орбитали двух атомов водорода, которые дают две МО, представляющие собой сумму и разность атомных орбиталей $1s_1$ и $1s_2$ – $MO_1 = C_1 1s_1 + C_2 1s_2$, $MO_2 = C_1 1s_1 - C_2 1s_2$.

Поскольку ядра во взаимодействующих атомах водорода одинаковы, то и вклад атомных орбиталей будет одинаковым, что обеспечивается равенством коэффициентов, с которыми s -орбитали участвуют в линейной комбинации ($C_1 = C_2 = C$). Должно выполняться требование: сумма квадратов коэффициентов при АО равна 1, тогда $2C^2 = 1$. Опуская этот нормировочный множитель, можно записать две молекулярные орбитали как сумму и разность АО атомов водорода: $MO_1 = 1/2s_1 + 1/2s_2$ и $MO_2 = 1/2s_1 - 1/2s_2$.

Молекулярная орбиталь (MO_1), включающая сумму $1s$ волновых функций одного и второго атомов водорода, называется **связывающей** МО, а молекулярная орбиталь (MO_2), включающая разность волновых функций атомов, называется **разрыхляющей** МО. Уровень энергии, связывающей МО, всегда ниже уровней энергии атомных орбиталей (АО), на основе которых

формируется МО, а уровень энергии разрыхляющей МО выше энергетического уровня атомных орбиталей.

На схемах молекулярные орбитали (МО) иногда изображают клетками. МО заселяют электронами в соответствии с принципом минимума энергии, принципом Паули и правилом Хунда. Два электрона молекулы водорода следует поместить на связывающую МО. Спины электронов при этом антипараллельны (рис. 21).

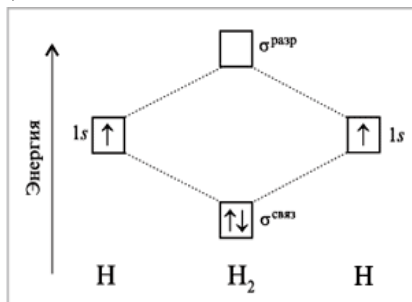


Рис. 21. Энергетическая диаграмма атомных и молекулярных уровней водорода

Переход двух электронов на связывающую МО способствует понижению энергии системы. Этот энергетический выигрыш равен энергии связи между атомами в молекуле водорода Н–Н. Даже удаление одного электрона со связывающей МО Н₂ с образованием молекулярного иона Н₂⁺ оставляет эту систему более устойчивой, чем отдельно существующие атом Н и ион Н⁺.

По симметрии различают σ- и π-орбитали. Например, σ- и π-орбитали, образованные из s-, p-, d- АО представлены на рис. 22.

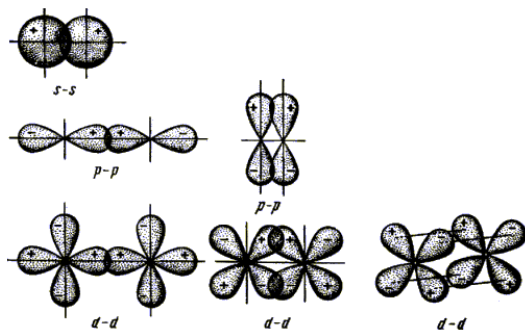


Рис. 22. Образование сигма σ- и π-орбиталей из различных АО

Основные положения метода молекулярных орбиталей:

1. Вся молекула рассматривается как единое целое, состоящее из ядер и электронов бывших атомов.
2. Все электроны являются общими для всех ядер, т. е. химические связи являются многоцентровыми и простираются между ядрами всей молекулы.

3. Для решения уравнения Шредингера вводится понятие одноэлектронного приближения, которое предполагает, что каждый электрон можно рассматривать движущимся в поле ядер и усредненном поле остальных электронов молекулы. В молекуле образуется собственная система молекулярных орбиталей, на которых находятся все электроны данной молекулы.

4. Распределение электронов по орбиталям подчиняется тем же принципам что и по АО: принцип минимума энергии, принцип Паули, правило Хунда.

Логично предположить, что движение электрона вблизи некоторого ядра будет приблизительно таким, как и в атоме в отсутствие других атомов. Поэтому вблизи этого ядра МО должна быть похожа на АО. МО можно представить в виде *линейной комбинации* (суммы) АО (ЛКАО):

$$\Psi_i = C_{i1}\Phi_1 + C_{i2}\Phi_2 \dots C_{ij}\Phi_j,$$

где Ψ_i – волновая функция соответствующая i -той молекулярной орбитали; Φ_j – волновые функции соответствующие атомным орбиталям включенным в молекулярную; C_{ij} – численные коэффициенты, которые находятся решением уравнения Шредингера и выражают долю ($0 < |C_{ij}| < 1$) данной атомной (j) волновой функции в данной молекулярной (i). По физическому смыслу квадраты данных коэффициентов определяют вероятность нахождения электрона на данной МО (i) в области пространства данного атома (j). Общее количество построенных МО равно общему количеству базисных АО, из которых они сформированы. Кроме связывающих и разрыхляющих, выделяют **несвязывающие МО**, которые локализованы на одном из атомов, не участвуют в образовании связи и соответствуют в первом приближении АО. В молекуле HF из орбитали атома водорода и орбитали атома фтора образуются одна связывающая ($\sigma_{\text{св}}$) и одна разрыхляющая ($\sigma_{\text{раз.}}$) орбитали молекулы. Связывающая орбиталь ближе по энергии к уровню $2p_x$ АО фтора, а разрыхляющая – к уровню энергии $1s$ АО водорода. $2p_y$ и $2p_z$ орбитали фтора трансформируются в несвязывающие молекулярные орбитали HF и локализованы на атоме фтора. С $1s$ -орбиталью они не взаимодействуют из-за разной симметрии волновых функций. Хотя волновые функции $1s$ -орбитали водорода и $2s$ -фтора одинаковы по симметрии (интеграл перекрывания функций отличен от нуля), их взаимодействие практически отсутствует, потому что велика разность уровней энергии этих орбиталей. $2s$ -орбиталь формально трансформируется в несвязывающую орбиталь. На несвязывающих орбиталях обычно находятся неподеленные пары электронов (рис. 23).

Из двух $1s$ АО атомов водорода $2s$ и $2p_x$ АО атома бериллия получают две сигма-связывающие ($\sigma_{\text{св}}$), на которые помещают четыре валентных электрона атомов водорода и бериллия, и две сигма-разрыхляющие ($\sigma_{\text{раз.}}$) МО (рис. 24).

Диаграмма уровней энергии МО метана (CH_4) включает по три ($\sigma_{\text{св}}$) и ($\sigma_{\text{раз.}}$), вырожденных МО (рис. 25).

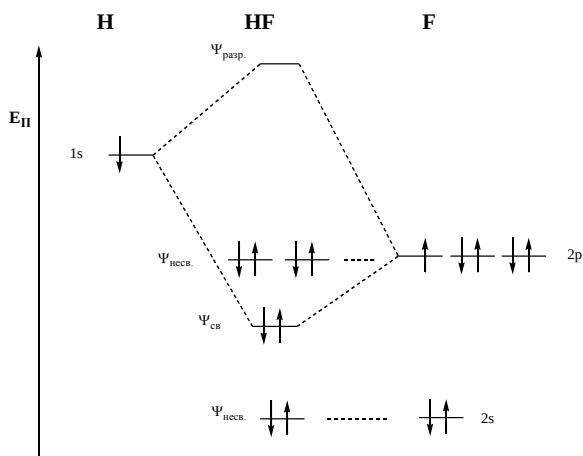


Рис. 23. Энергетическая диаграмма атомных и молекулярных уровней фтороводорода HF

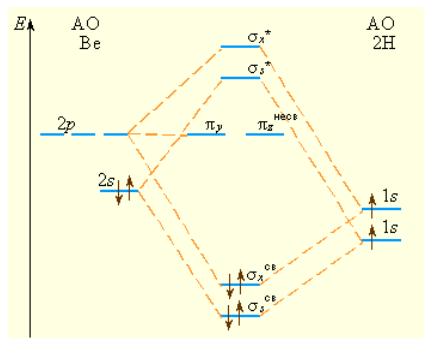


Рис. 24. Энергетическая диаграмма исходных атомных (Be, H) и молекулярных уровней гидрида бериллия BeH₂

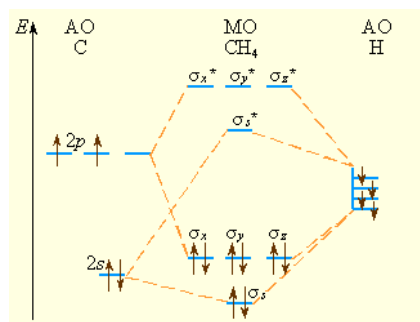


Рис. 25. Энергетическая диаграмма исходных атомных (C, H) и молекулярных уровней метана CH₄

5.9 Молекулярные орбитали двухатомных молекул элементов второго периода

Волновая функция МО строится как линейная комбинация волновых функций $2s$ и $2p$ АО этих элементов. Комбинацией двух $2s$ АО получают одну связывающую ($\sigma_{\text{св}}$) и разрыхляющую ($\sigma_{\text{разр}}$) молекулярную орбиталь. Из двух $2p_x$ АО – одну связывающую ($\sigma_{\text{св}}$) и разрыхляющую ($\sigma_{\text{разр}}$). Изменение энергии при образовании сигма-МО ($\sigma_{\text{св}}$, $\sigma_{\text{разр}}$) больше, чем при образовании π -МО, поскольку в первом случае перекрывание АО больше. Из четырех p_z и p_y АО получают две связывающие, вырожденные МО и две разрыхляющие вырожденные МО. Заполнение МО валентными электронами осуществляется в соответствии с принципом минимума энергии, принципом Паули и правилом Хунда. Такой порядок уровней энергии МО у молекул фтора и кислорода. На диаграмме изображена структура заполнения и энергетические уровни МО молекулы O_2 (рис. 26).

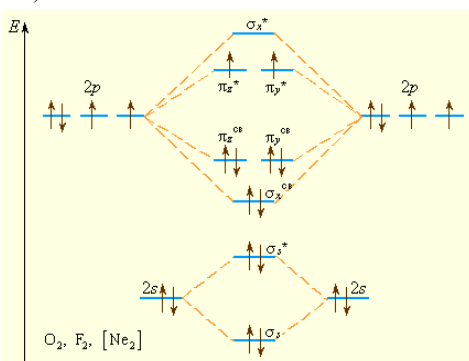


Рис. 26. Энергетическая диаграмма исходных атомных (О) и молекулярных уровней кислорода O_2

У двухатомных молекул порядок расположения уровней МО несколько изменяется. МО одинаковой симметрии и близкие по энергии могут взаимодействовать. При этом уровень энергии МО с большей энергией поднимается еще выше, а менее энергетический уровень МО опускается еще ниже. Одинаковыми по симметрии на диаграмме являются две ($\sigma_{\text{св}}$) и две ($\sigma_{\text{разр}}$) МО. В молекулах F_2 и O_2 они, однако, значительно отличаются по энергии, поэтому практически не взаимодействуют. А в молекулах Li_2 , B_2 , C_2 и N_2 отличие в энергии невелико, поэтому взаимодействие ($\sigma_{\text{св}}$) орбиталей, образованных из s -АО, приводит к тому, что энергия ($\sigma_{\text{св}}$) МО, образованной s -АО, становится выше энергии двух вырожденных, связывающих π -МО, в частности, в молекуле B_2 (рис. 27).

Удаление электрона со связывающей орбитали уменьшает энергию связи в молекулярном ионе (N_2^+ , C_2^+ , B_2^+ и Li_2 , а удаление электрона с разрыхляющей орбитали приводит к увеличению энергии связи в молекулярном ионе (O_2^+ и F_2^+) в сравнении с молекулой.

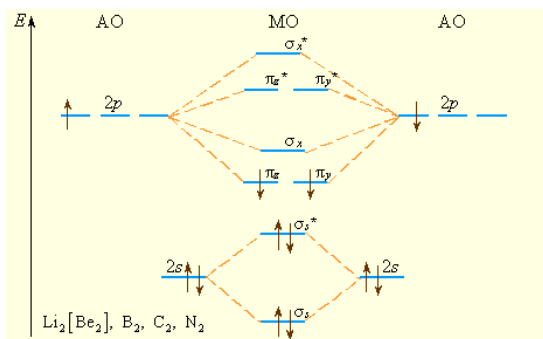


Рис. 27. Энергетическая диаграмма исходных атомных (B) и молекулярных уровней B_2

Метод МО позволяет объяснить и магнитные свойства молекул. На диаграмме энергетических уровней (рис. 26, 27) молекулы кислорода и бора имеют по два электрона с параллельными спинами, значит молекулы в целом имеют отличный от нуля магнитный момент и являются парамагнитными. Молекулы Li_2 , C_2 , N_2 , F_2 – диамагнитны.

Аналогично можно построить диаграммы уровней энергии МО двухатомных гетерогенных молекул элементов второго периода, например, молекулы CO (рис. 28).

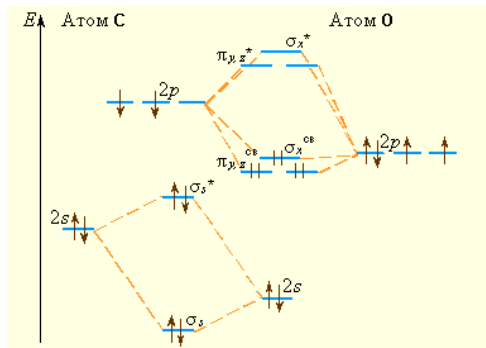


Рис. 28. Энергетическая диаграмма исходных атомных (C, O) и молекулярных уровней окиси углерода CO

Порядок связи в двухатомных молекулах в методе МО определяется как полуразность количества электронов на связывающих и разрыхляющих МО:

$$ПС = \frac{n_{св} - n_{разр}}{2};$$

Порядок связи для молекулы Li_2 равен $(2 - 0) / 2 = 1$; $Be_2 - (2 - 2) / 2 = 0$; $B_2 - (4 - 2) / 2 = 1$; $C_2 - (6 - 2) / 2 = 2$; $N_2 - (8 - 2) / 2 = 3$; $O_2 - (8 - 4) / 2 = 2$; $F_2 - (8 - 6) / 2 = 1$; $Ne_2 - (8 - 8) / 2 = 0$.

Порядок связи в молекулах бериллия (Be_2) и неона (Ne_2) равен нулю. Действительно, такие молекулы не существуют.

Сравнительная характеристика методов МО и ВС. Оба квантовомеханических подхода к описанию химической связи – методов МО и ВС – приближенны. Метод МО придает преувеличенное значение делокализации электрона в молекуле и основывается на одноэлектронных волновых функциях – молекулярных орбиталях. Метод ВС преувеличивает роль локализации электронной плотности и основывается на том, что элементарная связь осуществляется только парой электронов между двумя атомами.

Сравнивая методы ВС и МО, следует отметить, что достоинством первого является его наглядность: насыщенность связи объясняется как максимальная ковалентность, направленность вытекает из направленности атомных и гибридных орбиталей; дипольный момент молекулы складывается из дипольных моментов связей. Метод ВС достаточно хорошо предсказывает валентные возможности атомов и геометрию образующейся молекулы.

Однако существование некоторых соединений невозможно объяснить с позиций метода ВС. Это электронодефицитные соединения (B_2H_6 , NO) и соединения благородных газов (XeF_2 , XeF_4 , XeO_3). Их строение легко объясняет метод МО. Устойчивость молекулярных ионов и атомов, в сравнении с молекулами, легко предсказывается с позиции метода МО. Магнетизм и окраска вещества также легко объясняются методом МО.

Количественные расчеты в методе МО, несмотря на свою громоздкость, гораздо проще, чем в методе ВС. Поэтому в настоящее время в квантовой химии метод ВС почти не применяется. В то же время качественно выводы метода ВС гораздо нагляднее и шире используются экспериментаторами, чем метода МО. Основанием для этого служит тот факт, что реально в молекуле вероятность пребывания данного электрона между связанными атомами гораздо больше, чем на других атомах, хотя и там она не равна нулю. Выбор метода определяется объектом исследования и поставленной задачей.

5.10 Водородная связь

Структурным элементом, оказывающим значительное влияние на свойства многих веществ, является водородная связь (ВС). При определенных условиях атом водорода может быть связан довольно прочно с двумя другими атомами. Имея лишь одну стабильную орбиталь, атом водорода способен образовывать только одну ковалентную связь. Если эта связь полярна, например, $\text{H}^+ - \text{F}^-$, то общая электронная пара смещена к атому фтора. При этом у атома водорода остается частично свободной орбиталь, которая может взаимодействовать с орбиталью другого соседнего атома, имеющей неподеленную пару электронов. Так образуется водородная связь, например, между молекулами HF: $\text{H}^+ - \text{F}^- \cdots \text{H}^+ - \text{F}^- \cdots \text{H}^+ - \text{F}^- \cdots \text{H}^+ - \text{F}^-$ (ВС изображена пунктирной линией).

Связь атома водорода, связанного полярной ковалентной связью с атомом высокоэлектроотрицательного элемента, с другим атомом высокоэлектроотрицательного элемента называется водородной.

Механизм образования водородной связи – донорно-акцепторный. **Донор** – молекула или ион, имеющий неподеленную пару электронов. **Акцептор** – протон (H^+).

Водородная связь легко становится ковалентной при сближении атомов (ионов) водорода и высокоэлектроотрицательного элемента и наоборот, так как постоянно происходит перемещение ионов в растворе, их сближение и удаление друг от друга. Деление на ковалентную связь протона с одним и водородную с другим высокоэлектроотрицательным ионом условно. Стабильность системы определяется положением протона в поле действия двух анионов. В системе FHF^- и некоторых других соединениях атом водорода находится приблизительно посередине между двумя электроотрицательными атомами, образуя половину связи с каждым из них. Большинство же водородных связей несимметричны, одно межатомное расстояние больше другого на 50–80 пм. Энергия более слабой связи обычно составляет около $10\text{--}40 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что и называется энергией водородной связи.

Водородные связи, образуемые молекулами воды, обуславливают удивительно высокие точки плавления льда и кипения воды, существование максимума плотности воды, расширение воды при замерзании. При таянии льда разрывается только часть этих связей, а полностью они исчезают в парообразном состоянии (рис. 29).

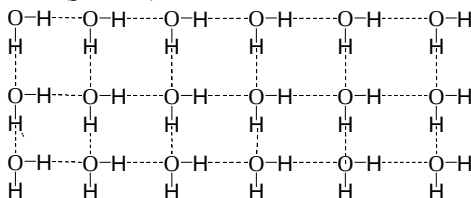


Рис. 29. Образование межмолекулярной водородной связи между молекулами воды

Многие особые свойства неорганических и органических молекул, например, димеризация жирных кислот, объясняются образованием водородных связей. Водородная связь – особенно важная структурная особенность белков и нуклеиновых кислот.

Ковалентные связи изображают короткими сплошными линиями, а водородные – более длинными пунктирными.

Ее образование обусловлено тем, что в результате сильного смещения общей электронной пары к электроотрицательному атому, атом водорода, обладающий эффективным положительным зарядом, может взаимодействовать с другим электроотрицательным атомом (F, O, N, реже Cl, Br, S). Энергия такого электростатического взаимодействия составляет $20\text{--}100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Водородная связь примерно в 15–20 раз слабее ковалентной. Водородные связи мо-

гут быть **внутри-** и **межмолекулярными**. Внутримолекулярная водородная связь образуется, если в этой молекуле имеются группы с донорной и акцепторной способностями, например, в ацетилацетоне (А) и, полученном из него реакцией с аммиаком енаминокетоне (Б) (рис. 30). Один атом водорода аминогруппы (NH_2) связан внутримолекулярной водородной связью с кислородом соседней карбонильной группы, а второй может быть связан межмолекулярной водородной связью с кислородом соседней молекулы ацетилацетона.

От величины межмолекулярной водородной связи зависит температура кипения вещества. Внутримолекулярная водородная связь не влияет на значение его температуры кипения. Исключительно важную роль водородная связь играет в биологических макромолекулах, неорганических соединениях (H_2O , H_2F_2 , NH_3). Фтористоводородная кислота (HF) является слабой кислотой, в отличие от других галогеноводородных кислот за счет водородной связи она димеризуется (H_2F_2) и может образовать кислые соли (NaHF_2).

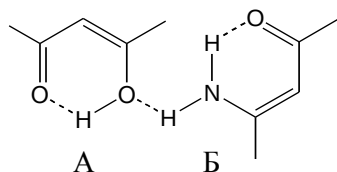


Рис. 30. Образование внутримолекулярной и межмолекулярной водородной связи в ацетилацетоне (А) и енаминокетоне (Б)

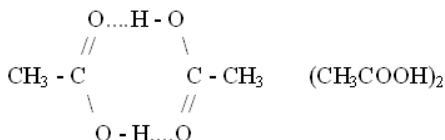
Благодаря водородным связям вода характеризуется столь высокими, по сравнению с водородными соединениями других элементов (электронных аналогов) главной подгруппы шестой группы, температурами плавления и кипения. Для H_2Te температура кипения составляет -2°C , для H_2Se — -42°C , H_2S — -60°C , H_2O — 100°C .

Если бы водородные связи отсутствовали, то вода плавилась бы при -100°C , а кипела при -80°C .

Взаимодействие между молекулами воды оказывается достаточно сильным: в парах воды присутствуют димеры и тримеры состава $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_3$ и т. д. В растворах могут возникать длинные цепи ассоциатов, поскольку атом кислорода имеет две неподеленные пары электронов.

Водородные связи могут образовываться, если есть полярная $\text{X}-\text{H}$ связь и свободная пара электронов. Молекулы органических соединений, содержащие группы $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{NH}_2$, часто ассоциированы вследствие образования водородных связей.

Типичные случаи ассоциации наблюдаются для спиртов и органических кислот. Для уксусной кислоты возникновение водородной связи может привести к объединению молекул в пары с образованием циклической димерной структуры, молекулярная масса уксусной кислоты, измеренная по плотности пара, оказывается удвоенной (120 вместо 60).



Внутримолекулярные водородные связи играют основную роль в образовании пептидных цепей, которые определяют строение белков. Наиболее важным и одним из известных примеров влияния внутримолекулярной водородной связи на структуру является дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК). Молекула ДНК свернута в виде двойной спирали. Две нити спирали связаны друг с другом водородными связями.

5.11 Межмолекулярное взаимодействие

Кроме межмолекулярной водородной связи, существует ван-дер-ваальсова (межмолекулярная) связь – наиболее универсальный вид межмолекулярной связи. **Межмолекулярное взаимодействие – взаимодействие молекул между собой, не приводящее к разрыву или образованию новых химических связей.** В их основе лежат электрические взаимодействия. Силы Ван-дер-Ваальса включают все виды межмолекулярного притяжения и отталкивания. Они получили название в честь Я. Д. Ван-дер-Ваальса, который первым принял во внимание межмолекулярные взаимодействия для объяснения свойств реальных газов и жидкостей. Эти силы определяют отличие реальных газов от идеальных, существование жидкостей и молекулярных кристаллов. От них зависят многие структурные, спектральные и другие свойства веществ. Основу ван-дер-ваальсовых сил составляют кулоновские силы взаимодействия между электронами и ядрами одной молекулы и ядрами и электронами другой. На определенном расстоянии между молекулами силы притяжения и отталкивания уравниваются друг друга, образуется устойчивая система. Ван-дер-ваальсовы силы заметно уступают химическому связыванию. Силы, удерживающие атомы хлора в молекуле почти в 10 раз больше, чем силы, связывающие молекулы Cl_2 между собой. Но без этого слабого межмолекулярного притяжения нельзя получить жидкий и твердый хлор. Энергия ван-дер-ваальсовой связи меньше водородной и составляет $2\text{--}20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Различают три типа межмолекулярного взаимодействия: ориентационное, индукционное и дисперсионное.

Ориентационное взаимодействие. Полярные молекулы, в которых центры тяжести положительного и отрицательного зарядов не совпадают (молекулы, дипольный момент которых отличен от нуля – HCl , H_2O , NH_3) ориентируются таким образом, чтобы рядом находились концы с противоположными зарядами (но не так сильно и не так жестко ориентированы, как при водородной связи). Между ними возникает притяжение. Это диполь-дипольное взаи-

модействие постоянных диполей (рис. 31). Диполь-дипольное взаимодействие проявляется в полярных жидкостях (вода, фтороводород).

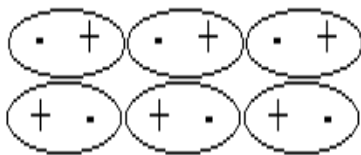


Рис. 31. Диполь-дипольное взаимодействие постоянных диполей

Индукционное взаимодействие. Если полярная молекула окажется рядом с неполярными, она начнет влиять на них. Поляризация нейтральной частицы под действием внешнего поля (наведение диполя) происходит благодаря наличию у молекул свойства поляризуемости γ . Постоянный диполь может индуцировать дипольное распределение зарядов в неполярной молекуле. Под действием заряженных концов полярной молекулы электронные облака неполярных молекул смещаются в сторону положительного заряда и подальше от отрицательного. Неполярная молекула становится полярной, а молекулы начинают притягиваться друг к другу, только намного слабее, чем две полярные молекулы. Индукционное взаимодействие осуществляется между молекулами с постоянным диполем и с молекулами, у которых постоянный дипольный момент равен нулю, но возникает индуцированный диполь под действием полярной молекулы.

Притяжение постоянного и наведенного диполей обычно очень слабое, поскольку поляризуемость молекул большинства веществ невелика. Оно действует только на очень малых расстояниях между диполями. Этот вид взаимодействия проявляется главным образом в растворах полярных соединений в неполярных растворителях.

Дисперсионное взаимодействие. Между неполярными молекулами также может возникнуть притяжение. Электроны, которые находятся в постоянном движении, на миг могут оказаться сосредоточенными с одной стороны молекулы, т. е. неполярная частица станет полярной. Это вызывает перераспределение зарядов в соседних молекулах, между ними устанавливаются кратковременные связи: силы притяжения между неполярными частицами (атомами, молекулами) весьма короткодействующие. Значения энергии такого притяжения зависят от размеров частиц и числа электронов в наведенных диполях. Эти связи очень слабые (самые слабые из всех межмолекулярных взаимодействий). Однако они являются наиболее универсальными, поскольку возникают между любыми молекулами.

Дисперсионное взаимодействие наблюдается между всеми молекулами, в том числе между молекулами, дипольный момент которых равен нулю. Это обусловлено флуктуацией электронной плотности в молекуле и образованием коротко живущих диполей (время жизни 10^{-8} сек). Взаимодействие между этими диполями определяет величину дисперсионного взаимодей-

ствия. Способность к смещению электронной плотности (поляризуемость) увеличивается у атомов и молекул, в которых эти атомы включены, тем выше, чем больше радиус атомов. Дисперсионное взаимодействие соединений одной подгруппы возрастает сверху вниз. В ряду неполярных молекул F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 наблюдается рост температур кипения и плавления.

Существуют, однако, такие молекулы, у которых нет не только дипольного электрического момента, но и электрических моментов более высокого порядка; это сферически симметричные молекулы (молекулы идеальных газов). Однако и благородные газы при охлаждении сжижаются, а при дальнейшем охлаждении образуют атомные и кристаллы (гелий – только под повышенным давлением, по сравнению с атмосферным). Поскольку силы между атомами и молекулами в этих решетках относятся к типу слабых ван-дер-ваальсовых, такие вещества плавятся при довольно низких температурах. Большая часть веществ, которые при комнатной температуре находятся в жидком и газообразном состояниях, при низких температурах образуют молекулярные кристаллы (метан).

Энергия дисперсионного взаимодействия, как ориентационного и индукционного взаимодействий, пары частиц обратно пропорциональна шестой степени расстояния между ними.

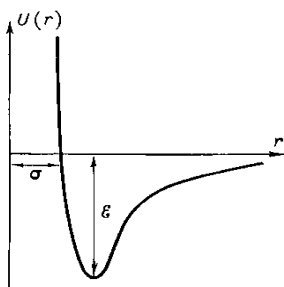


Рис. 32. График зависимости величины потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия от расстояния между молекулами

Если бы молекулы только притягивались друг к другу, это привело бы к их слиянию. Но на очень малых расстояниях их электронные оболочки начинают отталкиваться, энергия отталкивания обратно пропорциональна двенадцатой степени расстояния между ними. На малых расстояниях силы отталкивания значительно больше сил притяжения (рис. 32).

6. Химическая термодинамика

6.1 Основные понятия

Химическая термодинамика рассматривает взаимосвязи между работой и энергией применительно к химическим превращениям. Поскольку химическое превращение обычно сопровождается высвобождением или поглощением определенного количества теплоты, оно, как и другие явления природы (в том числе электрические и магнитные), сопровождающиеся тепловыми эффектами, подчиняется фундаментальным принципам (началам) термодинамики. Для предсказания направления протекания химических реакций необходимо знать законы обмена энергией между различными телами (системой) и окружающей средой. Изучением этих законов и занимается термодинамика. Термин *термодинамика* впервые появился в статье В. Томсона в 1854 г. и в переводе означает «теплота-работа». Еще раньше (1849) Томсон предложил термин *термодинамический* для характеристики придуманной Сади Карно тепловой машины, производящей работу. Классическая термодинамика рассматривает вещество с точки зрения изменения макроскопических свойств: давление, температура, объем, потенциал и т. п. Описанием вещества с точки зрения микроскопических свойств занимается статистическая термодинамика.

Химическая термодинамика определяет условия протекания химических реакций и равновесных состояний, которых они достигают (температура и давление). Она оперирует с понятием *система*. Система – это совокупность веществ, находящихся во взаимодействии и мысленно выделенная из окружающей среды.

В зависимости от характера взаимодействия системы с окружающей средой различают открытые, закрытые и изолированные системы.

Открытой системой называется система, которая может обмениваться с окружающей средой энергией и массой (веществом). Примером может служить живой организм и чашка горячего чая.

Закрытой системой называется система, которая может обмениваться с окружающей средой только энергией (закрытая банка консервов).

Изолированной системой называется система постоянного объема, в которой не происходит обмена с окружающей средой ни массой, ни энергией. Привести пример изолированной системы затруднительно, потому что даже солнечная система является изолированной лишь в первом приближении. В какой-то мере такой системой можно считать закрытый сосуд Дьюара (термос). Часть системы однородная во всех ее точках по составу и свойствам, отделенная от других ее частей, хотя бы одной поверхностью раздела, называется *фазой*. Система, состоящая из веществ, находящихся в одной фазе, называется *гомогенной*. Система, состоящая из веществ, находящихся в разных фазах и имеющих хотя бы одну поверхность раздела, называется *гетерогенной*, например, лед и вода (жидкость) в одном сосуде – гетерогенная двухфазная система.

Компонентом системы называется вещество, которое может быть выделено из системы и существовать вне ее.

Состояние системы определяется ее *параметрами*. Они могут быть заданы на молекулярном уровне (координаты, количество движения каждой из молекул, очередность обмена молекул положениями в пространстве, энергией – *микроскопические параметры*) и на уровне описания состояния всей системы (*макроскопические параметры*). Любому макроскопическому состоянию системы отвечает множество различных положений и движений молекул, т. е. множество микроскопических состояний. Макроскопических параметров, в отличие от микроскопических, немного, что очень удобно для их практического применения. Параметры состояния системы – это величины, позволяющие определить состояние системы при их непосредственном измерении. В химии чаще всего используются следующие параметры состояния: давление, температура, объем, концентрация и др.

Различают: экстенсивные параметры состояния, пропорциональные количеству вещества системы (масса, объем, внутренняя энергия) и интенсивные параметры состояния, не зависящие от количества вещества системы (давление, температура, вязкость).

Набор параметров системы называется *состоянием системы*. Макросостояние определяется усредненными параметрами всей совокупности частиц, а микросостояние – параметрами каждой отдельной частицы.

Изменение состояния системы называется *процессом*. Различают следующие процессы:

1) изохорный – процесс, протекающий без изменения объема системы ($V = \text{const}$);

2) изобарный – процесс, протекающий без изменения давления в системе ($p = \text{const}$);

3) изотермический – процесс, протекающий без изменения температуры в системе ($T = \text{const}$);

4) адиабатный – процесс, протекающий без поглощения и выделения системой теплоты ($Q = 0$).

Процесс называется *обратимым*, если он допускает возвращение рассматриваемой системы из конечного состояния в исходное через ту же последовательность промежуточных состояний, что и в прямом процессе, но проходящую в обратном порядке. При этом в исходное состояние возвращается не только система, но и среда. Обратимый процесс возможен, если и в системе, и в окружающей среде он протекает равновесно. При этом предполагается, что равновесие существует между отдельными частями рассматриваемой системы и на границе с окружающей средой. Обратимый процесс – идеализированный случай, достижимый лишь при бесконечно медленном изменении термодинамических параметров. Скорость установления равновесия должна быть больше, чем скорость рассматриваемого процесса. Если невозможно найти способ вернуть и систему, и тела в окружающей среде в исходное состояние, процесс изменения состояния системы называется необратимым.

Важные понятия термодинамики – *энергия, теплота и работа.*

Энергия – общая количественная мера движения и взаимодействия всех видов материи. В соответствии с различными формами движения материи энергию разделяют на механическую, электромагнитную, ядерную, тепловую. Это деление до определенной степени условно.

Теплота (Q) – форма беспорядочного (теплого) движения образующих тело частиц (молекул, атомов, электронов).

Количественной мерой теплоты служит количество теплоты, т. е. количество энергии, получаемой или отдаваемой системой при теплообмене. Теплота измеряется в единицах энергии Дж, кал ($1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$).

Работа (A) – произведение обобщенной силы на обобщенную координату.

Механическая работа представляется произведением силы на перемещение. Электрическая работа рассматривается как произведение заряда на разность потенциалов. Работа расширения идеального газа равна произведению давления на изменение объема. Здесь сила, давление, разность потенциалов – обобщенная сила, а перемещение, изменение объема, заряд – обобщенная координата.

Теплота и работа являются эквивалентными формами передачи энергии.

Состояние системы определяется различными функциями, называемыми функциями состояния.

Функция состояния – функция независимых параметров системы, изменение которой не зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное, а зависит только от состояния системы в этих точках.

Разделение переменных на параметры состояния и функции состояния достаточно условно: если X является функцией Y , справедливо и обратное утверждение. За параметры состояния приняли величины, абсолютное значение которых можно непосредственно измерить. Для функции состояния можно измерить или рассчитать лишь ее изменение (Δ), которое рассматривается как разность ее значений в конечном и исходном состояниях системы, например, $\Delta X = X_2 - X_1$. Индексы «1» и «2» характеризуют начальное и конечное состояния системы, соответственно.

Внутренняя энергия системы (U) – это кинетическая и потенциальная энергия частиц, за вычетом потенциальной и кинетической энергии системы как целого.

Кинетическая энергия включает энергию хаотического (теплого) движения всех микрочастиц системы (молекул, атомов, ионов), энергию колебательных и вращательных движений атомов в молекулах. Потенциальная энергия обусловлена взаимодействием этих частиц за счет сил притяжения и отталкивания (ядерных, электромагнитных, гравитационных).

Если перемещать сосуд с веществом с некоторой скоростью, то кинетическая энергия такого перемещения сосуда как целого не включается во внутреннюю энергию системы, ограниченной размерами сосуда.

Абсолютная величина внутренней энергии тела неизвестна, но для изучения химических явлений важно знать только изменение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое. Это характерно для всех функций состояния системы.

Поскольку для нахождения изменения функций состояния и сравнения их между собой необходим единый уровень отсчета, то ввели понятие стандартного состояния вещества (системы). Стандартное состояние выбирают из соображений удобства расчетов; оно может меняться при переходе от одной задачи к другой. Значения термодинамических величин в стандартном состоянии называют стандартными и обозначают обычно с «нулем» в верхнем индексе, например, H° и G° . Для химических реакций ΔG° , ΔH° равны изменениям соответствующих G и H реагирующей системы в процессе перехода от исходных веществ к продуктам реакции (и те и другие находятся в стандартном состоянии).

Одно из возможных стандартных состояний характеризуется стандартными условиями: давлением (p°), составом (молярная концентрация, C_M), температурой T° : $p^\circ = 101\,325\text{ Па} = 1\text{ атм}$; $C^\circ = 1\text{ моль/л}$ (C_M), $T^\circ = 298,15\text{ К}$.

6.2 Первый закон (начало) термодинамики

Первый закон термодинамики: тела могут обмениваться между собой энергией в виде тепла и работы, при этом энергия не исчезает и не возникает ниоткуда. Этот закон представляет собой одну из форм закона сохранения энергии.

Пусть некая система совершает незамкнутый процесс, переходя из состояния I в состояние II. При этом она поглощает теплоту Q , совершает работу A по преодолению действия внешних сил (работа, совершаемая системой над внешней средой). В общем случае состояния I и II могут отличаться значениями своих параметров, т. е. в самой системе могли произойти какие-либо изменения. Сумма количества теплоты, поглощенного системой, и работы, которую внешняя среда совершила над системой при этом, не равна нулю и приводит к изменению **внутренней энергии**: $\Delta U = Q + A$.

Основываясь на этой формуле, можно дать следующую формулировку первого начала термодинамики: **количество энергии, которое выделяется или поглощается системой в форме теплоты и работы, равно изменению внутренней энергии.**

Существует и вторая равнозначная формулировка: **количество теплоты, полученное системой, идет на изменение ее внутренней энергии и совершение работы против внешних сил**: $Q = \Delta U + A$.

Первое начало термодинамики было сформулировано в середине XIX в. в результате работ Ю. Р. Майера, Д. Джоуля и Г. Гельмгольца. Его формулировка – это невозможность существования вечного двигателя 1-го рода, который совершал бы работу, не черпая энергию из какого-либо источника.

Формулировка любой функции состояния системы следующая: **изменение внутренней энергии системы при переходе ее из одного состояния в другое**

равно сумме работы внешних сил и количества теплоты, переданного системе, и не зависит от способа, которым осуществляется этот переход.

Первый закон (первое начало) термодинамики можно сформулировать так: изменение полной энергии системы в квазистатическом процессе равно количеству теплоты Q , сообщенному системе, в сумме с работой A , совершенной над системой внешними силами и полями, за вычетом работы A' , совершенной самой системой против внешних сил: $\Delta U = Q + A - A'$.

Эта формула является математической записью первого закона термодинамики. Если $\delta Q > 0$, то тепло к системе *подводится*; если $\delta Q < 0$, то тепло *отводится*; если $\delta Q = 0$, то систему называют *адиабатически изолированной*.

6.3 Теплота реакции и энтальпия

Для химических процессов характерно разрушение старых и образование новых связей между атомами. Отличительным признаком химической реакции является изменение состава системы в результате перераспределения массы между реагирующими веществами. Энергия, проявляющаяся только в результате химической реакции, называется *химической энергией*. Она является частью внутренней энергии системы, рассматриваемой в процессе химического превращения, и идет на свободную, выделяющуюся теплоту (*теплоту реакции*) и различные работы.

Тепловой эффект (теплота) химической реакции – это максимальная теплота процесса, поглощаемая или выделяемая термодинамической системой в результате химического превращения исходных веществ в продукты реакции при постоянных V , T (изохорно-изотермический процесс) или p , T (изобарно-изотермический процесс), отнесенная к химическому количеству, равному стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Основное уравнение первого закона термодинамики применительно к химическим реакциям записывают в виде:

$$\Delta U = Q - A_{\text{общ}},$$

где ΔU – изменение внутренней энергии системы; Q – теплота реакции, поглощенная системой; $A_{\text{общ}}$ – сумма работ объемной деформации (против внешних сил, электрических, магнитных, звуковых и других сил, проявляющихся в ходе химической реакции).

Различные химические реакции могут протекать как при постоянном объеме, так и при постоянном давлении. Определим, изменению каких функций состояния соответствуют при этом их тепловые эффекты.

Пусть система совершает работу только против сил внешнего давления, тогда изменение внутренней энергии будет равно:

$$\Delta U = Q - p\Delta V,$$

где p – внешнее давление; ΔV – изменение объема.

Произведение $p \times \Delta V = A$ – работа объемной деформации. Она положительна ($\Delta V > 0$) при увеличении объема системы и отрицательна при уменьшении ($\Delta V < 0$).

Если реакция протекает при постоянном объеме, то его изменение равно нулю, следовательно, произведение $p \times \Delta V = 0$. **Тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном объеме и температуре, равен изменению внутренней энергии системы:** $Q_{V,T} = \Delta U$.

Индекс V, T обозначает, что реакция протекает при постоянном объеме и температуре.

Часто химические процессы проводят при постоянном (атмосферном) давлении. При **постоянном давлении и температуре** тепловой эффект будет равен: $U_2 - U_1 = Q_{p,T} - p \times (V_2 - V_1)$, откуда $Q_{p,T} = (U_2 + p \times V_2) - (U_1 + pV_1)$.

Параметры системы подпадают под определение *функции состояния*, поскольку их изменение зависит только от значений в начальном и конечном состояниях системы. Поэтому произведение давления на объем будет функцией состояния системы, а сумма этого произведения с внутренней энергией также будет представлять *функцию состояния*, которая называется **энтальпией (H)**: $H = U + p \times V$.

Тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении, равен изменению энтальпии системы:

$$Q_{p,T} = H_2 - H_1 = \Delta H,$$

где H_1 – энтальпия исходных веществ; H_2 – энтальпия продуктов реакции.

Также как и $Q_{V,T}$, $Q_{p,T}$ не зависит от пути протекания реакции.

По знаку теплового эффекта реакции делятся на **эндотермические** ($Q > 0$) – реакции, протекающие с поглощением тепла, и **экзотермические** ($Q < 0$) – реакции, в результате которых тепло выделяется.

Запись термохимических уравнений отличается от записи уравнений химических реакций. При написании термохимических уравнений реакций необходимо указать дополнительную информацию:

а) для всех участников процесса (реагентов – веществ, вступивших в реакцию, и продуктов – веществ, образовавшихся в результате реакции), используя нижние индексы, указывают их агрегатные состояния: «к» – кристаллическое (иногда «т» – твердое); «ж» – жидкое; «г» – газообразное; «р» – раствор;

б) в правой части уравнения указывают тепловой эффект реакции: $2Na_k + H_2O_{ж} = 2NaOH_p + H_{2г} + 368 \text{ кДж}$.

В термохимических таблицах приводятся тепловые эффекты реакций при постоянном давлении, которые обозначаются $\Delta_r H^\circ_T$, где нижний индекс T соответствует температуре, к которой относится данное значение теплового эффекта (обычно для $T = 298 \text{ К}$). Верхний индекс «°» означает, что все участники реакции находятся в стандартных состояниях. Этот тепловой эффект реакции называют изменением энтальпии реакции, или просто **энтальпией реакции**. Уравнение вышеупомянутой реакции записывается так: $2Na_k + H_2O_{ж} = 2NaOH_k + H_{2г}$, $\Delta_r H^\circ_{298} = -368 \text{ кДж}$.

Отрицательное значение энтальпии реакции свидетельствует о том, что реакция экзотермическая.

Экспериментальным определением тепловых эффектов различных реакций занимается раздел химии, называемый **термохимией**. Найденные величины составляют основы справочников. С их помощью можно рассчитать тепловые эффекты других реакций, даже тех, которые провести экспериментально невозможно. Для этого необходимо составить цикл из термохимических реакций, которые можно осуществить экспериментально и результатом сложения которых является искомая реакция. Для составления подобных термохимических циклов необходимо ознакомиться с важнейшими определениями, приведенными ниже.

6.4 Стандартная теплота (энтальпия) образования соединения

Эта величина является одной из ключевых в термодинамике.

Стандартной энтальпией образования химического соединения называют стандартное изменение энтальпии в результате реакции образования 1 моля этого вещества из простых веществ, взятых в том агрегатном состоянии, в котором они находятся при стандартных условиях и данной температуре.

Стандартные энтальпии образования простых веществ ($C_{\text{к}}$, $H_{2,\text{г}}$, $O_{2,\text{г}}$, $N_{2,\text{г}}$, $K_{\text{к}}$, $Na_{\text{к}}$...) принимаются равными нулю. При этом рассматриваются аллотропные формы, устойчивые при стандартных условиях. Из всех аллотропных модификаций углерода (алмаз, графит, карбин) нулевой принимается стандартная теплота образования графита, кислорода – молекулы кислорода $O_{2,\text{г}}$, а не азона $O_{3,\text{г}}$ или атома кислорода O . Для обозначения стандартной энтальпии образования соединения принята следующая форма записи: $\Delta_f H^\circ_{298}$ (NaOH), где буква *f* – первая буква английского слова *formation* – «образование», значения верхнего и нижнего индексов при ΔH . Для NaOH стандартная энтальпия образования соответствует изменению энтальпии в реакции: $\text{Na}_{\text{к}} + 0,5\text{H}_{2,\text{г}} + 0,5\text{O}_{2,\text{г}} = \text{NaOH}_{\text{к}}$, $\Delta_r H^\circ_{298} = -425,9 \text{ кДж} = \Delta_f H^\circ_{298}(\text{NaOH}) = -425,9 \text{ кДж/моль}$.

Стандартная энтальпия образования измеряется в единицах кДж/моль.

6.5 Стандартная энтальпия сгорания, химической связи, сублимации, испарения и плавления

Эта величина чаще всего определяется при термохимических измерениях в калориметрах (специальных приборах).

Стандартной энтальпией сгорания называется энтальпия реакции сгорания одного моля вещества в кислороде с образованием оксидов элементов, имеющих высшую степень окисления, или простых веществ, если они более устойчивы в данных условиях, чем оксиды. Обозначается $\Delta_c H^\circ_{298}$ (формула вещества), где *fl* – первые две буквы от английского слова *flame* – «гореть».

Примерами могут служить следующие реакции:

$C_2H_{4,\text{г}} + 3O_{2,\text{г}} = 2H_2O_{\text{ж}} + 2CO_{2,\text{г}}$; $\Delta_r H^\circ_{298} = -1410,8 \text{ кДж} = \Delta_c H^\circ_{298}(C_2H_{4,\text{г}}) = -1410,8 \text{ кДж/моль}$;

$\text{NH}_{3, \text{г}} + 1,5\text{O}_{2, \text{г}} = 0,5\text{N}_{2, \text{г}} + 1,5\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}; \Delta_r H^\circ_{298} = -382,5 \text{ кДж} = \Delta_f H^\circ_{298}; (\text{NH}_{3, \text{г}}) = -382,5 \text{ кДж/моль}.$

Стандартная энтальпия химической связи – это изменение энтальпии в реакции образования одного моля двухатомных молекул (или других двухатомных частиц) из атомов веществ, находящихся в газообразном состоянии: $\text{H}_\text{г} + \text{Cl}_\text{г} = \text{HCl}_\text{г}, \Delta_r H^\circ_{298} = -431,0 \text{ кДж/моль}; \text{H}_\text{г} + \text{H}_\text{г} = \text{H}_{2, \text{г}}, \Delta_r H^\circ_{298} = -432 \text{ кДж/моль}.$

Образование химической связи – процесс экзотермический, поэтому его энтальпия его всегда имеет отрицательное значение. Энтальпия обратной реакции, соответствующая реакции диссоциации двухатомной молекулы (частицы), называется энтальпией разрыва связи. В этом случае процесс эндотермический, и она имеет положительное значение.

Для двухатомных молекул энтальпия разрыва связи определяется, как энтальпия диссоциации. Для многоатомных молекул эта величина является условной и отвечает энтальпии такого процесса, при котором *данная химическая связь* разрывается, а все остальные связи остаются без изменения. Реально для многоатомных молекул можно определить лишь *среднее значение* энтальпии разрыва химической связи, потому что энтальпии последовательных разрывов связей в них не равноценны. Например, энтальпия отрыва первого атома водорода от молекулы аммиака не равна энтальпии отрыва второго и третьего.

Химические связи условно подразделяют на прочные, или сильные – энергия разрыва связи $> 500 \text{ кДж/моль}$; слабые – от $\sim 100\text{--}20$, водородные – $\sim 15 \text{ кДж/моль}$. Межмолекулярные (ван-дер-ваальсовы) силы имеют энергию связи $\sim 5 \text{ кДж/моль}$ и менее.

Стандартная энтальпия сублимации (испарения) равна стандартному изменению энтальпии при переходе одного моля твердого (жидкого) вещества в газообразное состояние. Большинство металлов переходит в газ в атомарном состоянии, для металлов эту величину еще называют энтальпией атомизации.

Стандартная энтальпия плавления равна стандартному изменению энтальпии при переходе одного моля вещества из твердого состояния в жидкое.

Принята следующая форма записи этих величин: $\Delta_s H^\circ$, $\Delta_v H^\circ$ и $\Delta_m H^\circ$. Буквы *s*, *v* и *m* являются первыми буквами английских слов *sublimation* – «сублимация (возгонка)», *vaporization* – «испарение» и *melting* – «плавление».

6.6 Закон Гесса

В основе всех термохимических расчетов лежит закон Гесса: **тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от пути перехода (от промежуточных состояний).**

Этот закон справедлив для реакций, протекающих либо при *постоянном объеме* (тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии системы), либо при *постоянном давлении*.

Следствие из закона: **тепловой эффект химической реакции равен изменению энтальпии**, т. е. разности между алгебраическими суммами энтальпий образования продуктов и исходных веществ:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \sum_{\text{прод.}} \nu_i \times \Delta_f H^\circ_{298, i} - \sum_{\text{исход.}} \nu_j \times \Delta_f H^\circ_{298, j},$$

где $\Delta_r H^\circ_{298}$ – теплота реакции; r – первая буква слова *reaction*; ν_i, ν_j – количества (молей) веществ, вступивших в реакцию, и продуктов реакции.

Размерность энтальпии реакции [кДж].

С помощью закона Гесса можно определить энтальпии образования веществ, которые невозможно измерить непосредственно, например, глюкозы. Осуществление реакции образования глюкозы из простых веществ невозможно: $6C_{\text{к}} + 6H_{2, \text{г}} + 3O_{2, \text{г}} = C_6H_{12}O_{6, \text{к}}$.

Измерить же экспериментально тепловой эффект реакции ее сгорания довольно легко: $C_6H_{12}O_{6, \text{к}} + 6O_{2, \text{г}} = 6CO_{2, \text{г}} + 6H_2O_{\text{ж}}$.

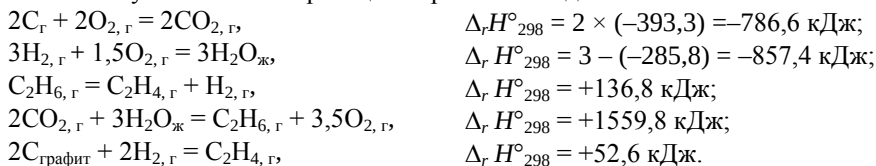
Тепловой эффект этой реакции, согласно закону Гесса, определяется уравнением: $\Delta_r H^\circ_{298} = 6\Delta_f H^\circ_{298, CO_2} + 6\Delta_f H^\circ_{298, H_2O} - \Delta_f H^\circ_{298, C_6H_{12}O_6}$.

Из этого уравнения можно определить энтальпию образования глюкозы: $\Delta_f H^\circ_{298, C_6H_{12}O_4} = 6\Delta_f H^\circ_{298, CO_2} + 6\Delta_f H^\circ_{298, H_2O} - \Delta_r H^\circ_{298}$.

Энтальпии образования воды и углекислого газа определены экспериментально и занесены в справочные таблицы, тепловой эффект реакции сгорания глюкозы определяют экспериментально. Другим примером применения закона Гесса может служить нахождение энтальпии образования этилена.

Известны энтальпии реакций гидрирования этилена ($-136,8$ кДж/моль), сгорания этана ($-1559,8$ кДж/моль) и энтальпии образования углекислого газа и воды: $\Delta_f H^\circ_{298, CO_{2, \text{г}}} = -393,3$ кДж/моль; $\Delta_f H^\circ_{298, H_2O_{\text{ж}}} = -285,8$ кДж/моль.

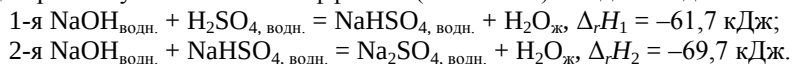
Запишем термохимический цикл из указанных реакций таким образом, чтобы их суммой явилась реакция образования одного моля этилена:



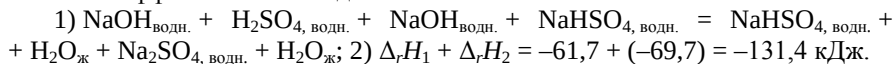
Поскольку реакция записана для одного моля C_2H_4 , то $\Delta_r H^\circ_{298, C_2H_4} = 52,6$ кДж/моль. Записи термохимического уравнения реакции в виде $2Na_{\text{к}} + 2H_2O_{\text{ж}} = 2NaOH_{\text{р}} + H_{2, \text{г}}$, $\Delta_r H^\circ = -368$ кДж означает, что при взаимодействии двух молей натрия и двух молей воды выделится 368 кДж энергии.

Второе следствие из закона Гесса: **термохимические уравнения можно складывать и вычитать также как алгебраические**.

Например, тепловой эффект (энтальпия) двухстадийной химической реакции равен сумме тепловых эффектов (энтальпий) каждой стадии:



Необходимо просуммировать правые и левые части уравнений, а также тепловые эффекты обеих стадий:



После объединения формул одинаковых веществ, находящихся в одной части полученного уравнения и вычитания, находящихся в разных частях получается следующее: $2\text{NaOH}_{\text{водн.}} + \text{H}_2\text{SO}_{4, \text{водн.}} = \text{Na}_2\text{SO}_{4, \text{водн.}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$, $\Delta_r H_3 = -131,4 \text{ кДж}$. **Тепловые эффекты прямой и обратной реакции равны по величине и обратны по знаку:** $2\text{H}_{2, \text{г}} + \text{O}_{2, \text{г}} = 2\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$, $\Delta_r H = -571,6 \text{ кДж}$; $2\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = 2\text{H}_{2, \text{г}} + \text{O}_{2, \text{г}}$, $\Delta_r H = +571,6 \text{ кДж}$.

6.7 Второй закон (начало) термодинамики

Второй закон определяет направление самопроизвольного протекания процессов, в том числе и химических реакций.

Самопроизвольным называется процесс, который протекает самостоятельно без воздействия внешних факторов (без затраты энергии из окружающей среды и совершения работы внешней средой над системой).

Например, если соединить два сосуда (заполненный газом и пустой), то газ самопроизвольно заполнит весь объем. Взаимодействие металлического натрия с водой при н.у. также происходит самопроизвольно. Обратные процессы можно осуществить, оказав *внешнее* воздействие. Для исследователя необходимо иметь критерий, с помощью которого можно было бы предсказать направление самопроизвольного протекания процесса.

Существует еще одна функция состояния, которая с учетом первого начала термодинамики позволяет предсказать направление протекания процесса в изолированных системах. Такой функцией состояния является **энтропия** (S).

Интерпретировать энтропию можно как с точки зрения *макроскопического* состояния системы, так и с точки зрения *микроскопического*.

Если рассматривать систему в целом, то в обратимом процессе, протекающем при постоянной температуре, изменение энтропии будет равно: $\Delta S = Q_{\text{обр.}} / T$. Для необратимого процесса это равенство превращается в неравенство: $\Delta S > Q_{\text{необр.}} / T$, где Q – количество теплоты поглощенное (отданное) системой; T – абсолютная температура процесса; ΔS – увеличение (уменьшение) энтропии системы.

Обратимыми называются процессы перехода из одного равновесного состояния в другое, которые можно провести в обратном направлении через ту же последовательность промежуточных равновесных состояний. При этом в исходное состояние возвращается не только система, но и среда.

Обратимый процесс возможен, если и в системе, и в окружающей среде он протекает равновесно. Предполагается, что равновесие существует между отдельными частями рассматриваемой системы и на границе с окружающей средой. Обратимый процесс – идеализированный случай, достижимый лишь при бесконечно медленном изменении термодинамических параметров.

Если дистиллированную воду поместить в холодильник, температура в котором меньше нуля, то можно получить переохлажденную воду (а не лед) с температурой ниже нуля. Достаточно встряхивания, чтобы произошла кристаллизация и превращение в лед воды. Обратное превратить лед в воду при этой (отрицательной) температуре не удастся, так как при нагревании он расплавится только при нуле градусов Цельсия. Это пример необратимого процесса.

Поскольку энтропия является функцией состояния, то ее изменение не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое. Оно определяется только значениями энтропии для системы в исходном и конечном состояниях. Размерность энтропии $[S] = \text{Дж/моль} \cdot \text{К}$.

Существует много формулировок второго начала термодинамики. Приведем одну из них: **в изолированной системе самопроизвольно протекают только те процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии.**

Изолированная система не обменивается энергией с окружающей средой, поэтому $Q = 0$, $Q_{\text{обр.}} / T = 0$ и $Q_{\text{необр.}} / T = 0$; в самопроизвольном необратимом процессе $\Delta S > 0$; в равновесном обратимом процессе $\Delta S = 0$.

В случае изотермического процесса для идеального газа изменение внутренней энергии равно нулю, отсюда:

$$Q_{\text{обр.}} = -A_{\text{расшир.}}, \quad A_{\text{расшир.}} = - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV \quad .$$

Используя уравнение Клапейрона–Менделеева, получим:

$$A_{\text{расшир.}} = - \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad .$$

При комбинировании трех уравнений для изменения энтропии в изотермическом процессе расширения достаточно одного моля идеального газа:

$$\Delta S = R \times \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Изменение энтропии в ходе химической реакции в изобарно-изотермическом процессе определяется изменением количества газовых молекул до и после реакции. Оно определяет изменение объема системы. Энтропия увеличивается, если суммарное число газовых молекул продуктов реакции больше, чем исходных веществ. **Например:**

- 1) $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{NH}_{3(\text{г})}$, $\Delta S < 0$; 2) $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = 2\text{HCl}_{(\text{г})}$, $\Delta S \approx 0$;
- 3) $\text{CaCO}_{3(\text{г})} = \text{CaO}_{(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$, $\Delta S > 0$.

6.8 Статистическая интерпретация понятия энтропии

Макроскопическое состояние включает в себя множество микроскопических состояний. Их число для различных систем может подсчитываться по-разному. По Больцману макроскопическое состояние определяется количеством частиц на каждом энергетическом уровне. Частицы имеют свой но-

мер, а полная энергия системы постоянна. Микроскопические состояния отличаются друг от друга распределением частиц по уровням энергий. Например, система из трех молекул, которые располагаются на трех энергетических уровнях, а полная энергия системы равна пяти условным единицам, описывается двумя макроскопическими состояниями:

1	2
3 у. е. —————	3 у. е. — <u>10</u> —
2 у. е. — <u>10 20</u> —	2 у. е. —————
1 у. е. — <u>30</u> —	1 у. е. — <u>20 30</u> —

Каждому из них соответствуют по три микроскопических состояния ($W_1 = 3, W_2 = 3$): $W = \frac{3!}{2! \cdot 1!} = 3$.

В термодинамике рассматриваются системы, состоящие из огромного числа частиц, с множеством макросостояний с различными W .

Больцман вывел соотношение, связывающее абсолютную энтропию с числом микроскопических состояний системы, соответствующих данному макроскопическому состоянию (или термодинамической вероятностью):

$$S = k \times \ln W,$$

где $k = R / N_A = 1,38 \cdot 10^{23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ – постоянная Больцмана; W – число микроскопических состояний системы.

Из формулировки второго начала термодинамики следует, что в изолированной системе при самопроизвольном процессе энтропия возрастает. Система будет самопроизвольно стремиться к макросостоянию с максимальным W . Отсюда энтропию можно рассматривать как меру хаоса системы.

При абсолютной температуре $T = 0 \text{ К}$ чистые химические вещества образуют идеальные кристаллы, и их состояние можно описать только одним способом ($W = 1$); логарифм единицы равен нулю, а значит и энтропия при этой температуре равна нулю. **Третье начало термодинамики:** энтропия химических веществ при абсолютном нуле равна нулю.

Энтропия является единственной функцией состояния, для которой можно рассчитать абсолютное значение:

$$S_T = \int_0^{T_{пл.}} \frac{C_{p, мв.}}{T} dT + \frac{\Delta_m H^0}{T_{пл.}} + \int_{T_{пл.}}^{T_{кип.}} \frac{C_{p, ж.}}{T} dT + \frac{\Delta_v H^0}{T_{кип.}} + \int_{T_{кип.}}^T \frac{C_{p, г.}}{T} dT, \quad ,$$

где C_p – теплоемкость вещества.

Второй закон термодинамики дает критерии для самопроизвольности протекания процессов ($\Delta S > 0$) и равновесия ($\Delta S = 0$) в *изолированных* системах, которые практически не существуют. Можно применить второй закон термодинамики к неизолированным системам, поддерживаемым при посто-

янной температуре. Предполагается, что система сохраняет постоянный объем или постоянное давление.

Для неизолированной (закрытой) системы второе начало термодинамики можно сформулировать следующим образом: **самопроизвольно могут протекать процессы, приводящие к суммарному увеличению энтропии системы и внешней среды.**

6.9 Свободная энергия Гиббса

Согласно второму началу термодинамики, при постоянном давлении и температуре для обратимого процесса $Q_p - T\Delta S = \Delta H_T - T\Delta S_T = 0$, а для необратимого процесса $\Delta H_T - T\Delta S_T < 0$.

Разность, описываемая вторым уравнением, представляет собой новую функцию состояния, поскольку является разностью двух функций состояния – энтальпии и энтропии, – умноженной на температуру, которая подпадает под определение функции состояния. Эта функция называется **свободной энергией Гиббса** (или изобарно-изотермическим потенциалом), обозначается буквой G и имеет размерность кДж/моль. Изменение свободной энергии в процессе равно $\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T$. При постоянной температуре, когда $\Delta T = 0$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Согласно первому началу термодинамики, изменение внутренней энергии системы равно сумме теплоты, выделенной или поглощенной в результате химической реакции или другого процесса, и полной работы, совершенной системой. Полная работа процесса, протекающего при постоянных давлении и температуре, складывается из работы против сил давления и полезной работы: $A = -p\Delta V + A_{\text{полезн.}}$. Подставив в предыдущее уравнение значение изменения энтальпии, получим: $\Delta G = \Delta U - T\Delta S + p\Delta V$.

Комбинируя уравнения первого закона и два последних, для изменения свободной энергии Гиббса получим: $\Delta G = -p\Delta V + A_{\text{полезн.}} + T\Delta S + p\Delta V - T\Delta S$.

Сократив подобные члены, получим выражение: $\Delta G = A_{\text{полезн.}}$.

Из последнего выражения вытекает **физический смысл изменения свободной энергии Гиббса**: изменение свободной энергии равно максимальной полезной работе, которую совершает система в изобарно-изотермическом процессе. Это энергия, которую можно «изъять» из системы в виде полезной работы, поэтому она и называется «свободной». Второй закон термодинамики исключает возможность создания вечного двигателя **второго рода. Не всю энергию, изъятую из системы (выделившуюся в ходе химической реакции ($\Delta_r H$)), можно превратить в полезную работу, а только ее часть ($\Delta_r G$).** Свободная энергия – это часть внутренней энергии, которая может быть превращена в работу в данных условиях. Понятие свободной энергии Гиббса является результатом единства первого и второго законов термодинамики.

Убыль энергии Гиббса в изотермическом процессе равна максимальной работе (A_{max}) за вычетом работы расширения ($p\Delta V$), т. е. максимально полез-

ной работе ($A'_{\max}$). Если из выражения $G = H - TS$ найти $TS = H - G$, то получим разность ($H - G$). Эта разность между внутренней и свободной энергией называется «связанной энергией». Она равна произведению энтропии на температуру. Связанная энергия – это та часть внутренней энергии, которая ни при каких условиях в работу превращена быть не может. Если из предыдущего выражения получим: $S = (H - G)/T$, то можно сделать вывод, что энтропия равна доли связанной энергии ($H - G$) отнесенной к единице температуры.

6.10 Направление протекания реакций

Рассмотрим возможность самопроизвольного протекания химической реакции в зависимости от знака энтальпийного и энтропийного членов в выражении изменения свободной энергии. **Если изменение свободной энергии меньше нуля, то реакция протекает самопроизвольно (экзоэргоническая реакция).** Если $\Delta G = 0$, начальные и конечные состояния могут существовать в равновесии. Если же изменение свободной энергии больше нуля, самопроизвольное протекание реакции невозможно (эндоэргонические реакции). Самопроизвольно протекает обратная реакция. Изменение свободной энергии выражается через изменения энтальпии и энтропии (в предположении, что они не зависят от температуры), поэтому их знаки будут определять знак ΔG . В рассмотренных ниже примерах принимается, что парциальные давления всех газообразных участников реакций равны по одной атмосфере, т. е. $\Delta G_r = \Delta G_r^\circ$. В этом случае в расчетах можно использовать стандартные изменения энтальпии и энтропии.

Возможны четыре случая. Если $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, то всегда $\Delta G < 0$, реакция возможна при любой температуре. Если $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$, то всегда $\Delta G > 0$, реакция с поглощением теплоты и уменьшением энтропии невозможна ни при каких условиях. Если $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, то реакция возможна при низких температурах: $\Delta G = \Delta H - \Delta S \times T < 0$, $-\Delta S \times T < -\Delta H$, $T < \Delta H / \Delta S$.

Если $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$, то реакция возможна при высоких температурах: $\Delta G = \Delta H - \Delta S \times T < 0$, $\Delta S \times T > \Delta H$, $T > \Delta H / \Delta S$.

Примеры:

1. $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$;

$\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5 + 6\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ (реакция возможна при любой температуре).

2. $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$, $\Delta G > 0$;

$2\text{HCl}_r = \text{H}_{2,r} + \text{Cl}_{2,r}$ (реакция невозможна при любой температуре).

3. $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$, $\Delta G > 0$, $\Delta G < 0$;

$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ (возможна при низкой температуре, $T < \Delta H / \Delta S$).

4. $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta G > 0$, $\Delta G < 0$;

$\text{N}_2\text{O}_{4(r)} = 2\text{NO}_{2(r)}$ (возможна при высокой температуре, $T > \Delta H / \Delta S$).

Стандартные величины образования изобарно-изотермического потенциала простых веществ принимаются равными нулю, например, $\Delta_f G^\circ (\text{H}_2) = 0$. Химические реакции обычно протекают в закрытой системе, обменивающейся с внешней средой энергией. Следовательно, свободная энергия Гиббса являет-

ся критерием протекания химического процесса. Мерой химического сродства является убыль G , т. е. ΔG . Чем меньше нуля, тем дальше система от состояния химического равновесия и тем более она реакционноспособна. В организмах человека и животных протекание эндозгонических реакций возможно лишь тогда, когда они сопряжены с экзозгоническими реакциями.

6.11 Фазовые переходы

Фазовые переходы – это процесс скачкообразного изменения плотности и энтропии вещества. При этом выделяется или поглощается теплота фазового перехода: испарение, плавление и обратные им процессы (конденсация, кристаллизация, полиморфные превращения). Полиморфизм – способность некоторых веществ одного и того же химического состава иметь различные кристаллические структуры (полиморфные модификации): полиморфные модификации углерода (алмаз, графит, карбин). На рис. 33 представлен график изменения энтропии вещества в зависимости от температуры.

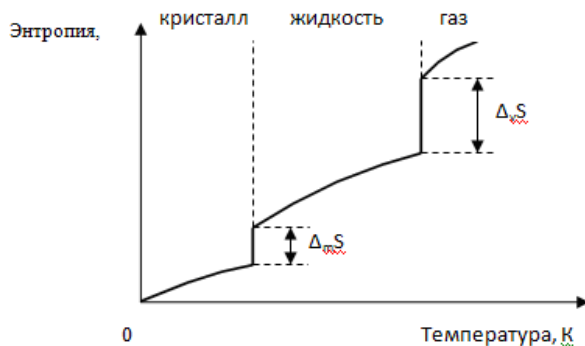


Рис. 33. Зависимость энтропии вещества от температуры

При температурах фазовых переходов наблюдаются отрезки прямых, параллельных оси ординат, которые соответствуют переходу вещества из кристаллического состояния в жидкое ($\Delta_m S$), а из жидкого в газообразное ($\Delta_v S$). При этом агрегатные состояния веществ находятся в равновесии, а их энергии Гиббса равны, поэтому изменение энергии Гиббса равно нулю ($\Delta G = 0$). Тогда, $\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S = 0$ или $\Delta H = T \times \Delta S$.

7. Основы химической кинетики

В предыдущем разделе были сформулированы критерии самопроизвольного протекания химических реакций. Но это не означает, что если реакция, с точки зрения термодинамики, может идти самопроизвольно, то она мгновенно осуществится. Примером может служить существование человека в окружающей среде. Человеческие ткани, в основном, состоят из различных органических соединений. Возможно самопроизвольное протекание процесса взаимодействия практически любого органического соединения с кислородом. Но человек на воздухе не сгорает, а существует достаточно долгое время, обеспечивая свое существование за счет реакций окисления органических соединений. В то же время процесс сгорания природного газа протекает достаточно быстро, а некоторые реакции сопровождаются взрывами, т. е. выделением большого количества энергии в доли секунды. Существует какой-то другой барьер протекания химических реакций, помимо термодинамического.

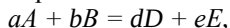
Изучением скоростей протекания химических реакций и их механизмов занимается **химическая кинетика**. Все химические реакции имеют сложный механизм. **Механизм реакции** – это последовательность протекания промежуточных стадий реакции и промежуточных веществ, природа реагирующих частиц, характер разрыва связей, изменение энергии химической системы на всем пути ее перехода из исходного в конечное состояние, в результате которой происходит образование конечных веществ. Уравнение реакции практически никогда не отражает ее механизм, а скорость протекания реакции в этом случае определяется скоростью наиболее медленной стадии, называемой **лимитирующей стадией**. Различают гомогенные и гетерогенные химические реакции.

Гомогенные реакции протекают в однородной среде, например, в растворе, в газовой смеси (в системе, в которой отсутствует поверхность раздела реагирующих веществ).

Гетерогенные реакции протекают на поверхности раздела фаз, например, твердое вещество – жидкость или газ; две несмешивающиеся жидкости.

7.1 Скорость химической реакции

Запишем уравнение элементарной химической реакции в общем виде:



где A, B – исходные вещества; D, E – продукты реакции, строчными буквами (a, b, d, e) обозначены стехиометрические коэффициенты.

Реакция, протекающая слева направо и отражающая процесс взаимодействия исходных веществ, называется прямой реакцией. Реакция, идущая в противоположном направлении, называется обратной.

Необходимо построить график, на оси ординат которого отложить концентрацию одного (любого) из компонентов системы, а на оси абсцисс – время (рис. 34).

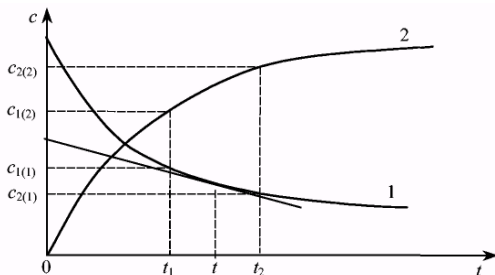


Рис. 34. Зависимость концентраций одного из исходных веществ (1) и одного из продуктов реакции (2) от времени

По мере протекания химической реакции концентрации исходных веществ уменьшаются, а концентрации продуктов реакции увеличиваются. Выберем два момента времени t_1 и t_2 . Им будут соответствовать концентрации c_1 и c_2 . **Скорость гомогенной химической реакции** определяется как изменение концентрации любого из веществ в единицу времени, что математически можно выразить следующим образом:

$$V = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = - \frac{\Delta c}{\Delta t}. \quad (1)$$

Если скорость реакции определять по одному из исходных веществ, то получится отрицательное значение, т. к. $c_{2(1)} < c_{1(1)}$. Однако это не означает, что скорость реакции отрицательная величина, чего не может быть по физическому смыслу. Знак «минус» показывает, что концентрация исходного вещества во времени уменьшается. В то же время скорость обратной реакции будет со знаком «плюс», т. е. концентрация продукта увеличивается. Приведенное выше уравнение определяет среднюю скорость реакции за выбранный промежуток времени. Если выбрать другой временной интервал, то ему будет соответствовать другая средняя скорость. Исследователя же интересует «истинная скорость» реакции в данный момент времени. К ее получению можно приблизиться, уменьшая временной интервал. Тогда истинная скорость реакции будет равна пределу отношения изменения концентрации к промежутку времени при $\Delta t \rightarrow 0$:

$$V = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t} = - \frac{dc}{dt}.$$

Этот предел равен производной, которую можно найти как *тангенс угла наклона* касательной в точке, соответствующей данному моменту времени. Поэтому истинную скорость называют еще и *мгновенной*.

Это определение не однозначно. Если определять скорость реакции по концентрациям различных веществ, получатся разные результаты, поэто-

му необходимо указывать, по какому из веществ была определена скорость реакции, или использовать другое соотношение:

$$V_i = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dC_i}{dt},$$

где ν_i – стехиометрический коэффициент в уравнении реакции.

Скорость гетерогенной химической реакции определяется количеством молей образовавшегося вещества на единицу поверхности раздела фаз в единицу времени, что математически можно выразить так:

$$V = \frac{\Delta n}{S \times \Delta t},$$

где n – количество молей образовавшегося вещества; S – площадь поверхности раздела фаз; t – время образования вещества.

Для мгновенной скорости:

$$V = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta n}{S \times \Delta t} = \frac{dn}{S \times dt}$$

7.2. Факторы, влияющие на скорость химической реакции

Скорость химической реакции зависит от условий, в которых она протекает. Рассматриваемые ниже факторы, влияющие на скорость протекания реакций, относятся к *гомогенным реакциям*.

Природа реагирующих веществ. Под природой реагирующих веществ понимают природу химической связи в молекулах реагентов и ее прочность. Разрыв связей и образование новых определяют величину константы скорости, тем самым влияют на процесс протекания реакции.

Концентрация реагирующих веществ. Необходимым (но не достаточным) условием для реагирования молекулы A с молекулой B , является их столкновение. Вероятность столкновения молекул напрямую зависит от их количества в единице объема, а оно определяется концентрациями реагирующих веществ. Вероятность столкновения двух молекул равна произведению вероятностей нахождения каждой из молекул в точке столкновения. Скорость элементарной химической реакции, заключающейся в одновременном взаимодействии одной или нескольких частиц, пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, указывающих количество молекул данного сорта, участвующих в реакции (стехиометрические коэффициенты). Зависимость скорости элементарной химической реакции $aA + bB = dD + eE$ от концентраций реагирующих веществ описывается следующим уравнением:

$$V = k \times [A]^a \times [B]^b,$$

где k – константа пропорциональности, называемая **константой скорости химической реакции**; $[A]$, $[B]$ – концентрации веществ A и B , выраженные в единицах моль/л; a , b – стехиометрические коэффициенты.

Если в уравнении (1), связывающем скорость реакции с концентрациями, приравнять их к единице, то скорость реакции будет равна постоянной величине k . Из этого равенства следует физический смысл константы скорости химической реакции. **Константа скорости химической реакции** численно равна скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных одному молу на литр, т. е. константа скорости равна удельной скорости реакции.

Однако подавляющее большинство реакций идет в несколько стадий. Поэтому кинетическое уравнение обычно имеет вид:

$$V = k \times [A]^m \times [B]^n,$$

где m, n – величины, определяемые экспериментально.

Сумма показателей степеней концентраций реагентов в кинетическом уравнении реакции называется **порядком химической реакции**. Для уравнения, приведенного выше, порядок реакции равен $(m + n)$. Порядок по данному веществу (*частный порядок*) определяется как показатель степени при концентрации этого вещества. Порядок по веществу A равен m . Например, общий порядок реакции $H_2 + I_2 = 2HI$ равен двум, частные порядки по водороду и по йоду равны единице. Данная реакция относится к простым реакциям: протекает в одну стадию в соответствии со стехиометрическим уравнением.

Химические реакции можно классифицировать по числу частиц, участвующих в одном элементарном химическом акте. Количество частиц, участвующих в элементарном химическом акте, называется **молекулярностью реакции**. В соответствии с этим признаком реакции делятся на:

- 1) **мономолекулярные** – реакции, в которых такой акт представляет собой химическое превращение одной молекулы (реакции изомеризации, диссоциация молекул, радиоактивный распад);
- 2) **бимолекулярные** – реакции, в которых элементарный акт осуществляется при столкновении двух молекул;
- 3) **тримолекулярные** – реакции, протекающие при столкновении трех молекул.

Элементарный акт реакции состоит в таком соударении молекул, при котором разрываются старые и образуются новые связи. Совокупность реакций из элементарных стадий называется механизмом реакции.

Вероятность столкновения трех молекул при нормальном давлении мала, поэтому тримолекулярные реакции весьма редки. Реакции большей молекулярности практически не встречаются.

Стехиометрическое уравнение реакции отражает материальный баланс, но не механизм реакции. Большинство реакций представляют собой совокупность нескольких последовательных стадий, каждая из которых может относиться к любой из указанных выше кинетических групп. И только для небольшого числа реакций механизм реакции совпадает со стехиометрическим уравнением.

Молекулярность реакции – теоретическое понятие. Чтобы определить молекулярность реакции, необходимо знать механизм ее протекания.

Порядок реакции является экспериментальной величиной и определяется по зависимости скорости реакции от концентраций веществ, найденной из опытных данных. Только для простых реакций, механизм которых соответствует стехиометрическому уравнению, порядок реакции и молекулярность имеют одинаковое значение. Например, реакция синтеза иодоводорода формально является бимолекулярной реакцией, ее порядок, согласно уравнению, равен двум. В большинстве же случаев порядок реакции и молекулярность не совпадают.

Общий порядок реакции определяется порядком наиболее медленно идущей стадии. Таких стадий может быть несколько, поэтому экспериментально определенный порядок реакции может быть дробной величиной.

Реакция взаимодействия хлора с водородом формально является реакцией второго порядка. Хорошо известно, что она протекает при освещении по цепному механизму со взрывом.

Необходимо заполнить сосуд смесью водорода с хлором и опустить его открытым горлом в эксикатор с водой. Гипотетически предполагается, что эта реакция будет протекать с измеримой скоростью. Образующийся хлороводород мгновенно растворяется в воде. За счет этого вода начнет заполнять колбу, уменьшая объем непрореагировавшей смеси водорода и хлора. В реакцию вступают два объема реагентов, образуются два объема хлороводорода, на которые уменьшается объем реакционной смеси, значит, концентрации реагирующих веществ меняться не будут. Иными словами, реакция будет протекать с постоянной скоростью и не будет зависеть от концентраций реагирующих веществ. Такое возможно лишь в том случае, когда общий порядок реакции равен нулю.

Реакции, протекающие с постоянной скоростью, не зависящей от концентрации, являются реакциями нулевого порядка:

$$V = k \times C^0 = k.$$

Температура. С увеличением температуры увеличивается кинетическая энергия молекул, следовательно, и скорость их движения. Увеличение скорости приводит к увеличению числа столкновений молекул и скорости реакции. Экспериментально было установлено, что при увеличении температуры на каждые 10 °С скорость химической реакции возрастает в 2–4 раза:

$$V_2 = V_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где V_1 – скорость реакции при температуре T_1 ; V_2 – скорость при температуре T_2 . Коэффициент γ называется **температурным коэффициентом скорости** реакции, его значение для большинства неорганических реакций варьирует от 2 до 4. Эта закономерность носит название **правила Вант-Гоффа**.

При увеличении температуры скорость реакции увеличивается, концентрации реагирующих веществ при этом не меняются. Константа скорости будет изменяться с изменением температуры. Экспериментальное изучение зависимости скорости реакции от температуры позволило Аррениусу предложить уравнение, названное его именем:

$$\ln k = -A / T + B.$$

Из него следует, что константа скорости реакции экспоненциально растет с увеличением температуры. Аррениус предположил, что константа A равна отношению энергии активации к универсальной газовой постоянной, а константа B , ее чаще обозначают через $\ln k_0$, учитывает число эффективных (приводящих к химической реакции) столкновений. С учетом этого уравнение Аррениуса можно привести к виду:

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{E_a}{RT}},$$

где E_a – энергия активации реакции, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Если построить график зависимости экспериментально найденных величин $\ln k$ от обратной температуры, то можно получить прямую линию (рис. 35). Отрезок, который отсекает эта прямая на оси ординат при $1/T \rightarrow 0$, равен $\ln k_0$, а тангенс угла φ наклона прямой – $\operatorname{tg} \varphi = -E_a / R$.

Из величины тангенса угла наклона прямой можно определить энергию активации.

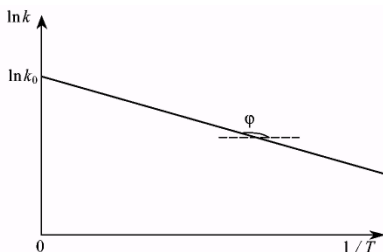


Рис. 35. Зависимость логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры

Найти энергию активации можно, измерив скорость реакции при двух разных температурах. Отношение скоростей реакций равно отношению констант скоростей или разности их логарифмов, что позволяет исключить $\ln k_0$:

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{R \cdot T_2 \cdot T_1}$$

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{\Delta T} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}.$$

Скорость химической реакции зависит от числа столкновений молекул реагирующих веществ. Но не всякое столкновение приводит к протеканию реакции. Образование продуктов реакции происходит лишь при столкнове-

нии «активных» молекул, обладающих энергией выше определенного энергетического барьера. При любой заданной температуре молекулы обладают различными энергиями. Существует распределение молекул по энергиям. Зависимость их числа от самой энергии приведена на рис. 36.

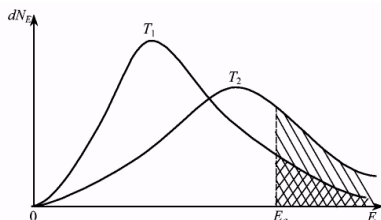


Рис. 36. Кривая распределения молекул по кинетическим энергиям

На рис. 36 приведены две кривые распределения молекул по энергиям при разных температурах, $T_2 > T_1$. Видно, что средняя кинетическая энергия увеличивается, а число молекул, обладающих средней кинетической энергией, уменьшается. Это происходит из-за того, что площадь под кривой, соответствующая общему числу молекул, не меняется, поскольку число молекул остается постоянным. Пусть E_a — энергия, соответствующая энергетическому барьеру начала реакции. Тогда площадь, заштрихованная под кривой, будет определять число молекул, способных вступить в реакцию, т. е. «активных» молекул. Энергия, соответствующая E_a , называется **энергией активации**. С увеличением температуры увеличивается площадь, соответствующая количеству молекул, обладающих энергией больше энергии активации реакции, что и определяет увеличение скорости реакции. Данное утверждение справедливо для предположения, что энергия активации не зависит от температуры. В общем случае это не так, но это допущение корректно для ограничения интервала температур. Промежуточная неустойчивая группировка, образующаяся при столкновении активных частиц и находящаяся в состоянии перераспределения связей называется **активированным комплексом**.

Физический смысл энергии активации легко понять из рис. 37, если по оси ординат отложить изменение энтальпии, а по оси абсцисс — направление хода реакции.

В этом случае разность между суммой энергий исходных веществ и максимумом кривой 1 соответствует величине энергии активации прямой реакции, а разность между суммой энергий продуктов реакции и этим же максимумом — энергии активации обратной реакции. Сумма энергий исходных веществ больше суммы энергий продуктов реакции, поэтому график, приведенный на рис. 37, относится к экзотермической реакции. Из него следует, что для прямой экзотермической реакции энергия активации всегда меньше энергии активации обратной. Для эндотермической реакции характерно обратное их соотношение. Состояние активированного комплекса соответствует максимуму на кривой 1.

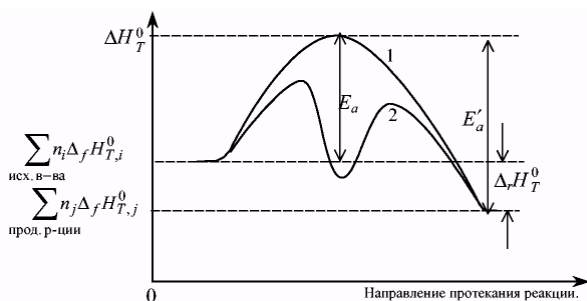


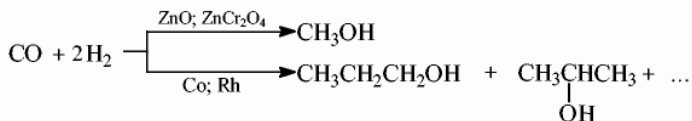
Рис. 37. Энергетические диаграммы хода некатализуемой (1) и катализуемой (2) химических реакций

Катализатор. Катализ представляет собой распространенное явление, которое состоит в том, что введение в систему малых количеств посторонних веществ, получивших название катализаторы, существенным образом изменяет скорость химической реакции. **Катализаторами называют вещества, которые изменяют скорость химической реакции, не расходуются в ее процессе и не входят в стехиометрическое уравнение реакции.**

Они могут и увеличивать скорость реакции, и уменьшать ее. Различают положительный и отрицательный катализ. Термин *катализатор* применяют к тем веществам, которые увеличивают скорость химической реакции. Вещества, которые уменьшают скорость реакции, называют **ингибиторами**.

Катализаторы принимают самое непосредственное участие в процессе, но по окончании его могут быть выделены из реакционной смеси в исходном количестве. Для катализаторов характерна селективность – способность влиять на протекание реакции в определенном направлении. Из одних и тех же исходных веществ могут быть получены различные продукты в зависимости от используемого катализатора.

Например, в зависимости от применяемого катализатора, температуры реакции и соотношения реагентов оксид углерода (II) и водород могут давать различные продукты реакции: метанол, смесь различных спиртов (синтол), метан, смесь углеводов.



Взаимодействие аммиака с кислородом без катализатора протекает следующим образом: $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$; а в присутствии катализатора (Pt) – в соответствии с уравнением: $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$.

Особое место занимают биокатализаторы – **ферменты**, представляющие собой белки. Они оказывают влияние на скорости строго определенных реакций, т. е. обладают очень высокой селективностью. Ферменты ускоряют реакции в миллиарды и триллионы раз при комнатной темпера-

туре. При повышенной температуре они теряют свою активность: происходит денатурация белков.

Различают два типа катализа: **гомогенный** катализ, когда реагирующие вещества находятся в одной фазе, и **гетерогенный** – реакции происходят на поверхности катализатора (катализатор и исходные вещества находятся в разных фазах).

Катализатор не влияет на состояние равновесия в системе, а лишь изменяет скорость, с которой оно достигается. Это следует из того, что равновесию отвечает минимум изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса), а константа равновесия имеет одинаковое значение, как в присутствии катализатора, так и без него.

Действие гомогенного катализатора заключается в том, что он реагирует с одним из исходных веществ с образованием промежуточного соединения, которое вступает в химические реакции с другим исходным веществом, давая желаемый продукт реакции и «освобождая» катализатор. При гомогенном катализе процесс протекает в несколько стадий, но с *меньшими значениями энергии активации* для каждой стадии, чем для прямого некаталитического процесса. Пусть вещество A реагирует с веществом B , образуя соединение AB : $A + B = AB$. Реакция протекает с незначительной скоростью. При добавлении катализатора K протекают следующие реакции: $A + K = AK$, $AK + B = AB + K$. Сложив эти два уравнения, получим: $A + B = AB$.

Концентрация катализатора мала и не меняется до окончания процесса. Его влияние на скорость реакции хорошо иллюстрирует кривая 2 на рис. 38. Она имеет два максимума, первый из которых соответствует энергии активации реакции образования промежуточного соединения одного исходного соединения (A) с катализатором (K), а второй – энергии активации реакции промежуточного соединения (AK) с другим исходным веществом (B) с образованием нужного продукта реакции (AB) и катализатора. Оба максимума ниже максимума некатализируемой реакции. Примером реакции, протекающей с участием гомогенного катализатора, может служить реакция окисления оксида серы (IV) до оксида серы (VI) $SO_2 + 0,5O_2 = SO_3$; с катализатором NO_2 – $SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO$, $NO + 0,5O_2 = NO_2$.

Эти реакции лежат в основе нитрозного метода получения серной кислоты.

Для объяснения механизма действия гетерогенного катализатора рассмотрим свойства атомов или молекул на поверхности любого кристаллического вещества. На поверхности фазы свойства атомов отличаются от свойств атомов, находящихся внутри кристаллической решетки. Кристалл каждого вещества обладает присущей ему трехмерной периодичностью расположения молекул, атомов или ионов. Для простоты изложения рассмотрим двухмерную решетку, изображенную на рис. 38.

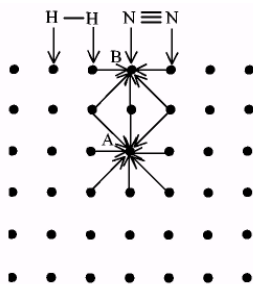


Рис. 38. Механизм действия гетерогенного катализатора

Силы, которые действуют на атом *A*, находящийся внутри фазы, со стороны других атомов полностью скомпенсированы. Другая картина наблюдается, если атом расположен на поверхности кристалла (атом *B*). В данном случае силы, действующие на атом, не скомпенсированы. В жидкостях это приводит к появлению поверхностного натяжения. В твердых телах поверхностные атомы стремятся компенсировать свою ненасыщенность взаимодействием с молекулами газов (или жидкостей), окружающих кристалл. Молекулы газа (или жидкости) адсорбируются на поверхности кристалла, что приводит к перераспределению электронной плотности в адсорбированных молекулах и ослаблению химической связи в них вплоть до полной диссоциации молекулы на атомы. Это значительно облегчает взаимодействие адсорбированных молекул (атомов) реагирующих веществ между собой. Чем больше поверхность, тем эффективнее катализатор.

В качестве катализаторов широко используются следующие металлы: никель, платина, палладий, медь и др. Они используют в реакциях гидрирования и дегидрирования, платину применяют также в реакциях каталитического окисления, например, при окислении аммиака до оксида азота (II). Очень хорошими катализаторами являются кристаллические алюмосиликаты – цеолиты, Al_2O_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Эти вещества образуют кристаллогидратные соединения с водой, поэтому их используют как катализаторы в реакциях гидратации и дегидратации.

Часто в качестве факторов, влияющих на скорость гетерогенных химических реакций, указывается поверхность реагирующих веществ и давление.

В гетерогенных реакциях взаимодействие веществ происходит на поверхности раздела фаз: чем больше площадь этой поверхности, тем выше скорость реакции. Это положение хорошо иллюстрирует реакция взаимодействия твердых сульфата меди и иодида калия $2\text{CuSO}_4 + 4\text{KI} = 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4$.

О протекании этой реакции можно судить по появлению коричневой окраски, обусловленной образованием иода. Если смешать эти вещества в ступке без растирания, появляется слабая коричневая окраска. По мере растирания смеси окраска становится более интенсивной. При добавлении к смеси нескольких капель воды смесь мгновенно буреет. Наблюдаемые явления легко объяснить: растирание увеличивает поверхность соприкосновения,

следовательно, скорость реакции возрастает. При добавлении воды компоненты смеси частично растворяются, что приводит к практически мгновенному протеканию реакции. Отсюда видно, что в гетерогенных реакциях увеличение поверхности соприкосновения соответствует увеличению концентрации реагирующих веществ.

На скорость реакций с участием газообразных веществ влияет изменение давления. Уменьшение или увеличение давления приводит к соответствующим изменениям объема, а поскольку количества веществ при этом не изменяются, будут изменяться концентрации реагирующих веществ.

Выделять поверхность реагирующих веществ и давление в отдельные факторы, влияющие на скорость химических реакции, вряд ли целесообразно, поскольку их изменение в соответствующих реакциях равносильно изменению концентраций в гомогенной реакции.

7.3 Экспериментальные методы определения констант скорости химической реакции

Реакции первого порядка. Примером такой реакции является реакция, в которых происходит химическое превращение одной молекулы (изомеризация, диссоциация и т. д.): $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2 + \text{S}$.

Для реакций первого порядка кинетическое уравнение имеет следующий вид: $V = -dC / dt = k \times C$.

Роль концентрации при радиоактивном распаде играет количество радиоактивных атомов N . Заменяя в предыдущем уравнении концентрацию на количество атомов и перенеся члены уравнения, включающие N , влево, время – вправо (эта операция называется разделением переменных), получим $dN / N = -k \times dt$.

Интегрируя полученное дифференциальное уравнение по времени от 0 до t и по числу атомов от N_0 до N_t получим:

$$\int_{N_0}^{N_t} \frac{dN}{N} = \int_0^t -k dt$$

$$\ln N_t - \ln N_0 = -k \cdot t$$

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -k \cdot t$$

Потенцируя это уравнение, получим $N_t = N_0 \times e^{-kt}$. Уравнение Аррениуса, записанное через разность логарифмов, представляет собой уравнение прямой в координатах $\ln N$ – время. В общем случае для реакции первого порядка выполняется аналогичная зависимость $\ln C$ – t . Построив соответствующий график (рис. 39), определим значение константы скорости для реакции первого порядка как тангенс угла наклона прямой.

Реакции второго порядка. Реакция димеризации ацетилена является реакцией второго порядка ($2\text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_4\text{H}_4$). Кинетическое уравнение этой реакции имеет следующий вид: $dC / dt = -k \times C^2$. Проведя разделение переменных

ных и проинтегрировав обе части уравнения в тех же пределах, что и в уравнении реакции первого порядка, получим $1/C_0 - 1/C_t = -k \times t$.

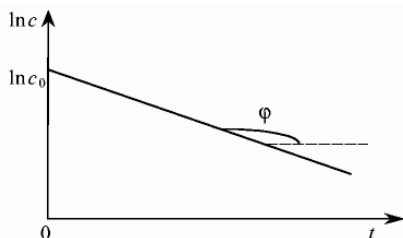


Рис. 39. Определение константы скорости реакции первого порядка

Если ввести обозначения $y = 1/C_t$; $x = t$; $A = k$; $B = 1/C_0$, то уравнение представляет собой уравнение прямой $y = A \times x + B$. Отложив по оси ординат $1/C$, а по оси абсцисс время и построив экспериментальную прямую (рис. 40), аналогичную прямой, приведенной на рис. 39, найдем значение константы скорости для реакции второго порядка как тангенс угла ее наклона. Наклон построенной прямой будет противоположен наклону прямой на рис. 39, так как при уменьшении концентрации обратная ей величина возрастает со временем.

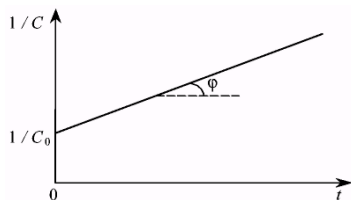


Рис. 40. Определение константы скорости реакции второго порядка

Для рассмотрения реакции третьего порядка можно получить соответствующие соотношения, используя приведенный выше подход. Из рис. 41, на котором приведены зависимости изменения концентрации от времени протекания реакции для различных порядков, видно, что наиболее резко концентрация вещества меняется со временем в реакции первого порядка, более медленно в реакции 2-го порядка и т. д. Значения констант скорости для всех порядков принимаются численно равными.

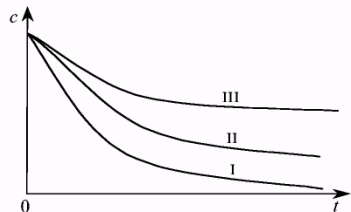


Рис. 41. Изменение концентрации реагента в реакциях 1–3-го порядков в зависимости от времени протекания реакции

Размерность константы скорости. В зависимости от порядка реакции меняется и размерность константы скорости. Для реакции 1-го порядка, подставив размерность скорости и концентрации в соответствующее уравнение,

получим $\left[\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{т}} \right] = [k] \cdot \left[\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right]$, отсюда $[k] = \frac{1}{\text{т}}$.

Аналогично, что и для константы скорости реакции 2-го порядка:

$$\left[\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right] = [k] \cdot \left[\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right]^2, \text{ отсюда получаем } [k] = \left[\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{т}} \right].$$

7.4 Сложные реакции

Реакции, протекающие в одну стадию, называют *простыми (элементарными) реакциями*, а реакции, включающие несколько стадий, – *сложными*. Энергетическая диаграмма простой реакции приведена на рис. 42 (а), сложной (двухстадийной) – на рис. 42 (б).

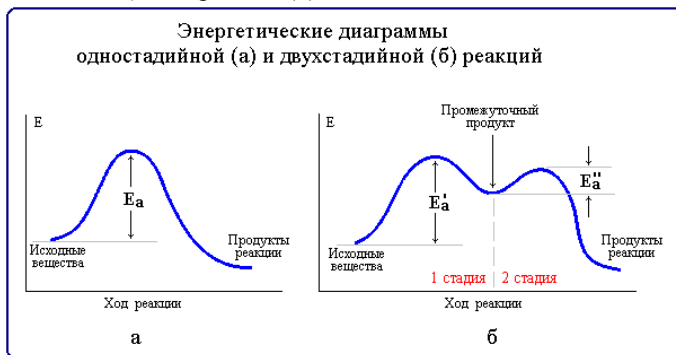


Рис. 42. Энергетические диаграммы

Многие органические реакции являются сложными и идут в несколько элементарных стадий (последовательных или параллельных). Общая скорость сложной химической реакции определяется скоростью ее наиболее медленной (лимитирующей) стадии. Например, в приведенной на рис. 42 (б) диаграмме лимитирующей является стадия 1 с более высокой энергией активации $E_{a'}$. К кинетически сложным реакциям относят также **последовательные, параллельные, сопряженные, цепные, фотохимические** и некоторые другие.

Фотохимические реакции. Реакции, протекающие под воздействием светового излучения, называются *фотохимическими*, а раздел, изучающий фотохимические превращения, – фотохимией.

Основной закон фотохимии – закон квантовой эквивалентности (А. Эйнштейн, 1912): каждый поглощенный квант света $h\nu$ вызывает изменение одной молекулы. Важнейшим параметром фотохимической реакции служит квантовый выход γ :

$$\gamma = \frac{\text{число фотохимических превращений}}{\text{число поглощенных квантов}}.$$

В зависимости от типа фотохимической реакции квантовый выход может меняться в широких пределах. Это связано с возможностью потери поглощенной энергии до фотопревращения. Если время существования фотозвужденной молекулы и скорость фотодиссоциации совпадают, то $\gamma \sim 1$. При $\gamma \gg 1$ фотореакция идет по цепному механизму. В частности, для реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ $\gamma = 10^5$.

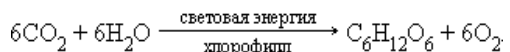
Типы фотохимических реакций:

1. Фотодиссоциация (фотолиз) приводит к разложению исходного вещества, поглотившего световую энергию. Примерами реакции фоторазложения служат: разложение галогенидов серебра (основа серебряной фотографии), фотолиз паров ацетона $\text{CH}_3\text{CO CH}_3 \rightarrow \text{CO} + \text{другие продукты}$.

2. Фотосинтез приводит к образованию более сложных соединений. Примерами реакций фотосинтеза:

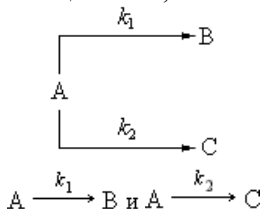
а) фотосинтез озона в верхних слоях атмосферы, создающий защитный озоновый слой: $\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{O}_3$ – фотодиссоциация; $\text{O}_2 \rightarrow \text{O} - \text{O}$ – фотосинтез;

б) фотосинтез органических соединений из углекислого газа, воды и минеральных веществ зелеными растениями; синтез глюкозы может быть описан уравнением

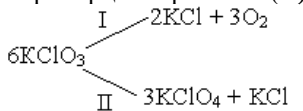


Последовательные реакции. Последовательными называют реакции с промежуточными стадиями, когда продукт предыдущей стадии служит исходным веществом для последующей: $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B} \xrightarrow{k_2} \text{C}$. Например, последовательный гидролиз карбоксильных групп диалкилоксалатов: $\text{AlkylO}_2\text{C}-\text{CO}_2\text{Alkyl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlkylO}_2\text{C}-\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$.

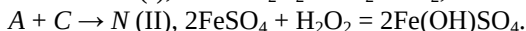
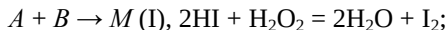
Параллельные реакции. Реакции, в которых исходные вещества способны образовывать разные продукты реакции или одно вещество, одновременно реагируя с несколькими веществами, называются *параллельными*.



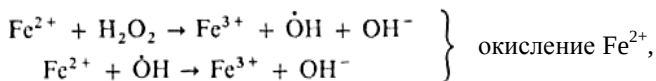
Например, при нагревании хлората калия одновременно могут протекать реакция разложения (I) и диспропорционирования (II):



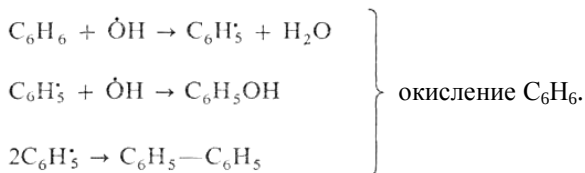
Сопряженные реакции. Сопряженные реакции – это две реакции, одна (I) из которых может протекать совместно с другой (II), т. е. она индуцируется последней:



Вещество C ($FeSO_4$) служит индуктором первой реакции. Механизм химической индукции заключается в участии одних и тех же промежуточных активных частиц в каждой из двух сопряженных реакций. Одна из реакций порождает такие частицы в количестве, достаточном для квазистационарного течения обеих реакций. Реакцию ведут радикалы $\dot{OH}$, образующиеся при окислении пероксидом Fe^{2+} до Fe^{3+} . В этом примере сопряженная реакция – окисление HI и Fe^{2+} , обе идут с участием $\dot{OH}$. Полная схема механизма взаимодействия:



Реакция (II) может индуцировать протекание других реакций окисления. Взаимодействие бензола с перекисью водорода протекает с участием в качестве индуктора сульфата железа, аналогичным образом генерирующего гидроксид-радикалы:



Цепные реакции. Реакции, в которых возможность протекания каждого элементарного акта взаимодействия между активными молекулами реагирующих веществ обусловлена успешным исходом предыдущего акта и, в свою очередь, обуславливает возможность последующего, называются **цепными**.

К ним относят реакции, протекающие с образованием свободных радикалов, способных превращать реагенты в конечные продукты, поддерживая постоянство свободных радикалов или даже увеличивая их (разветвленная цепная реакция).

В цепных реакциях выделяют три стадии: зарождение цепи (иницирование), ее развитие (продолжение, рост) и обрыв. Зарождение происходит под воздействием светового, радиационного, термического или другого воздействия.

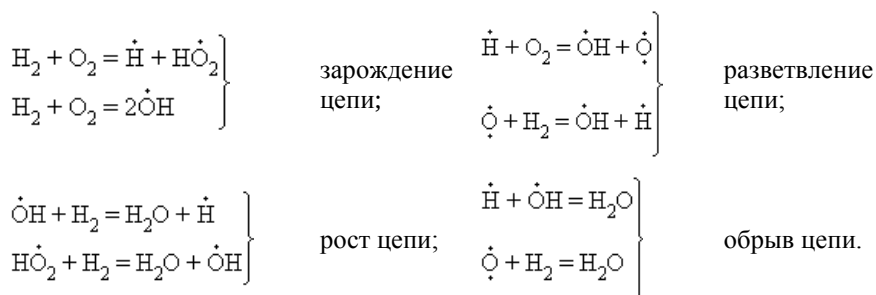
Примером **неразветвленной цепной реакции**, в которой взаимодействие инициированного радикала с молекулой вещества приводит к возникновению одного нового, может служить $H_2 + Br_2 = 2HBr$. Зарождение цепи

осуществляется термо- и фотодиссоциацией: зарождение цепи – $\text{Br}_2 \xrightarrow[\tau]{h\nu} 2\dot{\text{Br}}$; рост цепи (развитие) – $\dot{\text{Br}} + \text{H}_2 = \text{HBr} + \dot{\text{H}}$ (I), $\dot{\text{H}} + \text{Br}_2 = \text{HBr} + \dot{\text{Br}}$ (II); обрыв цепи – $\dot{\text{H}} + \dot{\text{Br}} = \text{HBr}$ (III).

Акт последовательности (I) + (II), называемый **звеном цепи**, продолжается дальше, число звеньев может достигать сотен тысяч (**длина цепи**). Стадия цепного процесса, приводящая к исчезновению радикалов, называется **обрывом цепи**. Цепь может оборваться в результате соударения двух радикалов (III) или в результате взаимодействия радикала с поверхностью стенки сосуда.

По цепному механизму протекает реакция хлорирования углеводов: $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}\cdot$; $\text{Cl}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{HCl}$; $\text{R}\cdot + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{RCl} + \text{Cl}\cdot$.

В **разветвленных цепных реакциях** взаимодействие свободного радикала с молекулой исходного вещества приводит к образованию не одного, а двух и большего числа новых. Один из них продолжает старую цепь, другие дают начало новым: цепь разветвляется – реакция прогрессивно ускоряется. Горение водорода относится к разветвленным цепным реакциям:



По цепному механизму протекают многие реакции горения, полимеризации, окисления, термического разложения. К цепным процессам относятся и **ядерные цепные реакции**, протекающие в атомных реакторах или при взрыве атомной бомбы. Роль активной частицы в этом случае играет нейтрон, проникновение которого в атомное ядро может приводить к его распаду, сопровождающемуся образованием новых свободных нейтронов, продолжающих разветвленную цепь ядерных превращений, и выделением большого количества энергии.

7.5 Химическое равновесие

Кинетическое химическое равновесие – состояние химической системы, при котором возможны реакции, идущие с равными скоростями в противоположных направлениях. При химическом равновесии концентрации реагентов, температура и другие параметры системы не изменяются со временем.

Необратимые и обратимые реакции. Если слить растворы кислоты и щелочи, образуется соль и вод – $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$. Если вещества

были взяты в нужных пропорциях, раствор имеет нейтральную реакцию, в нем не остается даже следов соляной кислоты и гидроксида натрия. При попытке проведения реакции в растворе между образовавшимися веществами – хлоридом натрия и водой – никаких изменений не обнаружится. В подобных случаях говорят, что реакция кислоты со щелочью необратима, т. е. обратная реакция не идет. Практически необратимы при комнатной температуре очень многие реакции, например, $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$; $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ и др.

Необратимые реакции протекают до конца: до полного израсходования одного из реагирующих веществ. **Обратимые реакции протекают не до конца:** при обратимой реакции ни одно из реагирующих веществ не расходуется полностью.

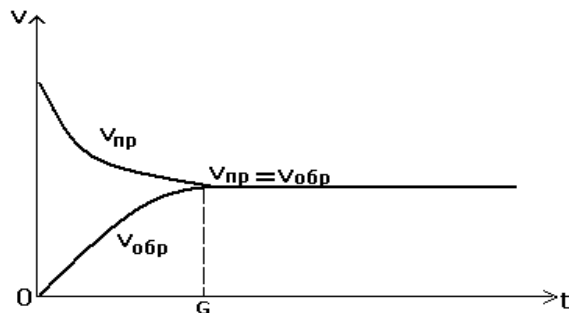
Многие реакции обратимы уже в обычных условиях. Это означает, что в заметной степени протекает обратная реакция. Например, если попытаться нейтрализовать щелочью водный раствор очень слабой хлорноватистой кислоты, то окажется, что реакция нейтрализации до конца не идет и раствор имеет сильнощелочную среду. Реакция $\text{HClO} + \text{NaOH} \leftrightarrow \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$ обратима, т. е. продукты этой реакции, реагируя друг с другом, частично переходят в исходные соединения. В результате раствор имеет щелочную реакцию. Обратима реакция образования сложных эфиров (обратная реакция называется омылением) $\text{RCOOH} + \text{R'OH} \leftrightarrow \text{RCOOR'} + \text{H}_2\text{O}$ и многие другие процессы.

Понятие обратимости во многом условно. Обычно необратимой считают реакцию, после завершения которой концентрации исходных веществ настолько малы, что их не удастся обнаружить (это зависит от чувствительности методов анализа). При изменении внешних условий (температуры и давления) необратимая реакция может стать обратимой и наоборот. При атмосферном давлении и температурах ниже 1000°C реакцию $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ еще можно считать необратимой. Однако при температуре 2500°C и выше вода диссоциирует на водород и кислород примерно на 4 %, а при температуре 3000°C – уже на 20 %. В конце XIX в. немецкий физикохимик Макс Боденштейн (1871–1942) детально изучил процессы образования и термической диссоциации иодоводорода $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$.

Изменяя температуру, он мог добиться преимущественного протекания только прямой или только обратной реакции, но в общем случае обе реакции шли одновременно в противоположных направлениях.

Скорость реакции и равновесие. Пусть есть обратимая реакция $A + B \leftrightarrow C + D$. Если предположить, что прямая и обратная реакция проходят в одну стадию, то их скорости будут прямо пропорциональны концентрациям реагентов: скорость прямой реакции $v_1 = k_1[A][B]$, скорость обратной реакции $v_2 = k_2[C][D]$ (квадратными скобками обозначены молярные концентрации реагентов). По мере протекания прямой реакции концентрации исходных веществ A и B снижаются, уменьшается и скорость прямой реакции. Скорость же обратной реакции, которая в начальный момент равна нулю (нет продуктов C и D), постепенно увеличивается. Рано или позд-

но наступит момент, когда скорости прямой и обратной реакций сравняются. После этого концентрации всех веществ (A , B , C и D) не изменяются со временем. Это значит, что реакция достигла положения равновесия, а неизменяющиеся со временем концентрации веществ называются равновесными. В отличие от механического равновесия, при котором всякое движение прекращается, при химическом равновесии обе реакции – прямая и обратная – продолжают идти, однако их скорости равны, поэтому кажется, что никаких изменений в системе не происходит (рис. 43).



Изменение во времени скорости прямой и обратной реакций до достижения состояния равновесия

Рис. 43. Константа равновесия

Равновесными бывают не только химические реакции между газами или растворами, но и процессы растворения металлов, осадков. Твердое вещество быстрее всего растворяется, если его поместить в чистый растворитель, когда система далека от равновесия, в данном случае – от насыщенного раствора. Постепенно скорость растворения снижается, одновременно увеличивается скорость обратного процесса – перехода вещества из раствора в кристаллический осадок. Когда раствор становится насыщенным, система достигает состояния равновесия, при этом скорости растворения и кристаллизации равны, а масса осадка со временем не меняется.

Важнейший параметр, характеризующий обратимую химическую реакцию, – константа равновесия K . Если записать для рассмотренной обратимой реакции $A + D \leftrightarrow C + B$ условие равенства скоростей прямой и обратной реакции в состоянии равновесия – $k_1[A]_{\text{равн}} \times [B]_{\text{равн}} = k_2[C]_{\text{равн}} \times [D]_{\text{равн}}$, откуда $[C]_{\text{равн}} \times [D]_{\text{равн}} / [A]_{\text{равн}} \times [B]_{\text{равн}} = k_1 / k_2 = K$. Величина K называется константой равновесия химической реакции. При равновесии отношение концентрации продуктов реакции к произведению концентрации реагентов постоянно, если постоянна температура (константы скорости k_1 и k_2 и константа равновесия K зависят от температуры, но не зависят от концентрации реагентов). Если в реакции участвуют несколько молекул исходных веществ и образуется несколько молекул продукта (продуктов), концентрации веществ в выражении для константы равновесия возводятся в степени, соответствующие их стехио-

метрическим коэффициентам. Для реакции $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ выражение для константы равновесия записывается в виде: $K = [\text{NH}_3]_{\text{равн}}^2 / [\text{H}_2]_{\text{равн}}^3 \times [\text{N}_2]_{\text{равн}}$.

Для газообразных соединений вместо концентраций при записи константы равновесия можно использовать давление. Численное значение константы при этом может измениться, если число газообразных молекул в правой и левой частях уравнения не одинаковы.

Значение K может служить характеристикой необратимости реакции в данных условиях. Если K очень велика – концентрации продуктов реакции намного превышают концентрации исходных веществ при равновесии (реакция прошла почти до конца). Для реакции $\text{NiO} + \text{H}_2 = \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$ при 523 К (250 °С) $K = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{равн}} / [\text{H}_2]_{\text{равн}} = 800$ (концентрации твердых веществ постоянны и в выражение для K не входят). В замкнутом объеме после достижения равновесия концентрация паров воды будет в 800 раз больше, чем водорода (здесь концентрации можно заменить пропорциональными им давлениями). Эта реакция при указанной температуре проходит почти до конца. А вот для реакции $\text{WO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{W} + 2\text{H}_2\text{O}$ при той же температуре $K = ([\text{H}_2]_{\text{равн}} / [\text{H}_2\text{O}]_{\text{равн}})^2 = 10^{-27}$, диоксид вольфрама практически не восстанавливается водородом при 500 К. Условная запись $[X]$ означает, что *равновесная концентрация* вещества X выражена в единицах моль/л. В общем случае константа равновесия K_c должна быть выражена через *активности* реагирующих веществ. Для *идеальных* растворов коэффициенты активности равны единице, активности будут равны молярным концентрациям. Введение в систему катализатора, в которой протекает обратимая реакция, приведет к снижению энергии активации как прямой, так и обратной реакции на одну и ту же величину. **Катализатор в равной мере ускоряет обе реакции.** Для обратимых реакций его роль заключается только в более быстром достижении равновесия. Он не приводит к смещению химического равновесия.

Необходимым признаком химического (термодинамического) равновесия системы является неизменность ее состояния во времени при заданных внешних условиях. Химическое равновесие носит динамический характер: какое количество исходных веществ вступает в реакцию, такое же образуется в результате обратной реакции. Достаточным доказательством существования химического равновесия является достижение его с обеих сторон, т. е. в результате протекания прямого и обратного процессов. Химические равновесия чаще всего изучаются при постоянных давлении и температуре. Система стремится к минимуму свободной энергии, который наблюдается в состоянии равновесия. Константа равновесия считается величиной *безразмерной*.

Факторы, влияющие на величину константы равновесия:

1. Основным фактором, влияющим на константу равновесия, является *природа реагирующих веществ*. Под природой реагирующих веществ понимают прочность химических связей в соединениях: в результате реакции происходит разрыв одних и образование других связей, что и определяет изменения энтальпии и энтропии данной реакции.

2. Другим фактором, определяющим значение константы равновесия, служит *температура*. Математическим выражением зависимости константы равновесия от температуры и стандартной энергии Гиббса служит уравнение

$$-RT \times \ln K_p = \Delta_r G^\circ_T.$$

Смещение равновесия. Изменение условий (температуры, давления, концентраций), при которых система находится в состоянии химического равновесия, вызывает его нарушение. Это приводит к изменению скорости прямой и обратной реакции. При этом в системе начинает устанавливаться новое химическое равновесие. Перевод равновесной химической системы из одного состояния в другое называется смещением (сдвигом) химического равновесия. Постепенный переход системы из неравновесного состояния, вызванного внешним воздействием, в состояние термодинамического равновесия называется *релаксацией*. При смещении равновесия в прямом направлении достигается увеличение выхода продуктов, а при смещении в обратном направлении – уменьшение степени превращения реагента. И то, и другое может оказаться полезным в химической технологии. Если константа равновесия много больше единицы, то равновесие смещено в сторону прямой реакции (в сторону образования продуктов реакции) – равновесие смещено вправо. Если константа равновесия много меньше единицы, то равновесие смещено в сторону исходных веществ (влево). Для любой реакции имеется определенное значение константы равновесия при данной температуре, поэтому говорить о необратимых реакциях не имеет смысла. Речь может идти лишь о *практической* необратимости. Признаками *практической* необратимости реакций являются:

- 1) выделение газообразного вещества $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$;
- 2) выпадение осадка $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{NaCl}$;
- 3) образование плохо диссоциирующего вещества $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$;
- 4) выделение большого количества энергии $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl} + Q$ (последняя реакция протекает со взрывом).

Общим принципом смещения положения равновесия в системе является принцип Ле Шателье: если на систему в состоянии истинного равновесия воздействовать извне, изменяя термодинамические параметры, то равновесие сместится в том направлении, которое ослабит эффект внешнего воздействия.

При повышении концентрации одного из веществ равновесие смещается в сторону той реакции, которая уменьшает концентрацию этого вещества.

При увеличении давления равновесие в системе сместится в сторону той реакции, в результате которой уменьшается объем системы (для реакций, протекающих с участием газообразных веществ – в сторону той реакции, которая ведет к образованию меньших количеств газообразных веществ).

Повышение температуры вызывает смещение равновесия в сторону эндотермической реакции. Катализатор *не влияет* на смещение положения равновесия, так как увеличивает скорости как прямой, так и обратной реакций. Он сокращает *время достижения равновесия*.

Список литературы

1. Глинка, Н. В. Общая химия / Н. В. Глинка. – М.: Юрайт, 2011.
2. Суворов, А. В. Общая химия / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. – М.: Химиздат, 2001.
3. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2009.
4. Ахметов, Н. С. Актуальные вопросы курса неорганической химии / Н. С. Ахметов. – М.: Просвещение, 1991.
5. Коровин, Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин. – М.: Высшая школа, 2010.
6. Угай, Я. А. Общая химия и неорганическая / Я. А. Угай. – М.: Высшая школа, 2007.
7. Гаршин, А. П. Неорганическая химия в схемах / А. П. Гаршин. – СПб: Лань, 2000.
8. Фримантл, М. Химия в действии: в 2-х ч. / М. Фримантл. – М.: Мир, 1998.
9. Карапетьянц, М. Х. Общая и неорганическая химия / М. Х. Карапетьянц. – М.: Химия, 2000.
10. Цыганов, А. Р. Лабораторный практикум по общей химии: учебное пособие / А. Р. Цыганов. – Минск: Ураджай, 1998.
11. Цыганов, А. Р. Общая химия. Биофизическая химия / А. Р. Цыганов. – Минск: Ураджай, 1998.
12. Пузаков, С. А. Химия / С. А. Пузаков. – М.: Медицина, 1995.
13. Барковский, Е. В. Общая химия: курс лекций / Е. В. Барковский, С. В. Ткачев. – Минск: БГМУ, 2009.
14. Галушков, П. А. Теоретические основы химии / П. А. Галушков. – Новополоцк: ПГУ, 2010. – Ч. 1.
15. Хаускрофт, К. Е. Современный курс общей химии: в 2 т. / К. Е. Хаускрофт, Э. Констэбл. – М.: Мир, 2009.
16. Келина, Н. Ю. Общая и неорганическая химия в таблицах и схемах / Н. Ю. Келина, Н. В. Безручко. – Ростов н/Д: Феникс, 2008.
17. Общая химия: учебно-тренировочные материалы / Г. Э. Атрахимович [и др.]. – Минск: БГМУ, 2009.
18. Галушков, П. А. Неорганическая химия / П. А. Галушков. – Новополоцк: ПГУ, 2009.
19. Ашуйко, В. А. Химия комплексных соединений / В. А. Ашуйко, Л. Н. Новикова, С. Е. Орехова. – Минск, 2010.
20. Общая и неорганическая химия. Задачи, вопросы, упражнения / И. Е. Шиманович [и др.]. – Минск: БГУ, 2010. – 231 с.
21. Бутылина, И. Б. Химия: сборник задач / И. Б. Бутылина, С. И. Полушкина. – Минск: БГАТУ, 2011.
22. Теоретические основы химии / И. М. Жарский [и др.]. – Минск: БГТУ, 2011. – 179 с.
23. Хаускрофт, К. Е. Современный курс общей химии. Задачник / К. Е. Хаускрофт, Э. Констэбл. М.: Мир, 2009. – 250 с.
24. Учебное руководство по курсу «Общая и неорганическая химия» / И. Е. Шиманович [и др.]. – Минск: РИВШ, 2009. – 130 с.
25. Общая химия / Г. П. Жмурко [и др.]. – М.: Академия, 2011. – 512 с.

Учебное издание

Пырко Анатолий Николаевич

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть I

Курс лекций

В авторской редакции

Корректор *И. В. Тургель, С. М. Курбыко*

Компьютерная верстка *И. В. Тургель*

Подписано в печать 22.11.2012. Формат 60×90 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Times. Ризография.

Усл. печ. л. 7,25. Уч.-изд. л. 6,29.

Тираж 42 экз. Заказ № 220.

Издатель и полиграфическое исполнение
учреждение образования «Международный государственный
экологический университет имени А.Д.Сахарова»

ЛИ № 02330/993 от 31.08.2011 г.
Республика Беларусь, 220070, г. Минск, ул. Долгобродская, 23

E-mail: info@iseu.by
<http://www.iseu.by>