

М.А. РАДИН, В.Я. СИГАЕВ

Х И М И Я

ЧАСТЬ 1

Учебное пособие

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

2009

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

М.А. РАДИН, В.Я. СИГАЕВ

Х И М И Я

ЧАСТЬ 1

Учебное пособие

**для студентов нехимических специальностей
всех форм обучения**

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2009**

ББК 24.1

Р 153

УДК 546

Химия: учебное пособие для студентов нехимических специальностей
/ ГОУВПО СПбГТУРП. – СПб., 2009. Часть I. – 88 с.: ил.23, табл.10.

Настоящее учебное пособие является первой частью учебного курса «Химия». Оно содержит пять глав, в которых изложены строение атома и Периодическая система элементов, а также периодический закон, теория химической связи, энергетика химических процессов, скорость химических реакций и химическое равновесие, растворы электролитов и комплексные соединения.

Предназначено для студентов высших учебных заведений всех форм обучения инженерных и технологических специальностей, изучающих химию.

Рецензенты: кафедра физической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) (доктор химических наук, профессор Слободов А.А.);

канд. хим. наук, доцент кафедры органической химии ГОУВПО СПбГТУРП Евдокимов А.Н.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров в качестве учебного пособия.

© Радин М.А., Сигаев В.Я., 2009

© ГОУВПО Санкт-Петербургский
государственный технологический
университет растительных полимеров,
2009

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

Определение химии. Современная химия является одной из естественных наук и представляет собой систему отдельных дисциплин: общей и неорганической химии, аналитической химии, органической химии, физической и коллоидной химии, геохимии, космохимии и т.п.

Химия — наука о свойствах вещества и его превращениях; она включает в себя законы и принципы, описывающие эти превращения, а также представления и теории, позволяющие дать им объяснения.

Законы и принципы были установлены в химии на основе непосредственно измеряемых величин, таких, как объемы газообразных и жидких веществ, массовые количества вещества, температура, давление и др., т.е. на макроскопическом уровне. Для объяснения этих законов нужны представления и теории, базирующиеся на более сложных, микроскопических понятиях, каковыми в химии являются атомы и молекулы. Уже одно представление, что химический элемент — это совокупность атомов одного сорта, а химическое соединение — разного сорта, совместно с концепцией неуничтожимости атомов сразу же объясняет законы постоянства состава и кратных отношений.

Закон постоянства состава. Согласно этому закону *каждое химическое соединение, независимо от способа его получения, всегда имеет один и тот же количественный состав, т.е. всегда содержит определенные элементы с одинаковым отношением масс.* Закон появился в результате длительного (1801 — 1808 гг.) спора французских химиков Ж. Пруста, считавшего, что отношения между элементами, образующими соединения, должны быть постоянными, и К. Бертолле, который считал, что состав химических соединений является переменным. Хотя закон постоянства состава сыграл важную роль в развитии химии и до сих пор сохранил свое значение, выяснилось, что не все соединения имеют постоянный состав. В 1912 - 13 гг. Н. С. Курнаков установил, что существуют соединения переменного состава, которые он предложил назвать бертоллидами. К бертоллидам относятся многие кристаллические соединения: оксиды, карбиды, нитриды, фосфиды и т.д. Например, в зависимости от способа получения состав оксида титана может изменяться от $TiO_{0,6}$ до $TiO_{1,3}$. Соединения постоянного состава по предложению Н.С. Курнакова называют дальтонидами.

Закон кратных отношений. Закон, предложенный Д. Дальтоном (1803г.), гласит: *если два элемента образуют между собой несколько различных соединений, то в этих соединениях массы рассматриваемых элементов относятся друг к другу как простые целые числа.* Например, массовые соотношения С : О в оксидах CO_2 и CO равны 12 : 32 и 12 : 16. Следовательно, массовое отношение углерода, связанное с постоянной массой кислорода в CO_2 и CO , равно 2 : 1. На базе этого закона Дальтон ввел понятие

относительной атомной массы, за единицу которой он принял массу атома водорода. Сейчас за единицу относительной молекулярной массы принята $1/12$ молярной массы углерода-12.

С законом кратных отношений тесно связан **закон объемных отношений** (Гей-Люссак, 1805 г.): *объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу и к объемам образующихся газообразных продуктов как простые целые числа.* Для объяснения этого закона Авогадро (1811г.) предположил, что в равных объемах любых газов, взятых при одной и той же температуре и одинаковом давлении, содержится одно и то же число молекул.

Закон эквивалентов. В результате работ И.Рихтера (1792 – 1800гг.) был открыт закон эквивалентов.

Из закона кратных отношений и закона объёмных отношений следует, что элементы соединяются друг с другом в строго определенных количественных соотношениях. Поэтому в химию были введены понятия эквивалента и эквивалентной массы. В настоящее время эквивалентом элемента называют такое его количество, которое соединяется с 1 молем атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях. Например, в соединениях HCl , H_2S , NH_3 , CH_4 эквиваленты хлора, серы, азота и углерода равны соответственно 1 моль, $1/2$ моль, $1/3$ моль, $1/4$ моль.

Масса 1 эквивалента элемента называется его эквивалентной массой или молярной массой эквивалента. Так, в приведенных выше примерах эквивалентные массы хлора, серы, азота, углерода соответственно равны $34,45$ г/моль, $32/2=16$ г/моль, $14/3 = 4,67$ г/моль, $12/4 = 3$ г/моль.

Для определения эквивалента (или эквивалентной массы) элемента не обязательно исходить из его соединения с водородом. Эквивалент или эквивалентную массу можно вычислить по составу соединения данного элемента с любым другим элементом, эквивалент или эквивалентная масса которого известны. Многие элементы образуют несколько соединений друг с другом. Из этого следует, что эквивалент элемента и его эквивалентная масса могут иметь различные значения, смотря по тому, по составу какого соединения они были вычислены. Но во всех таких случаях различные эквиваленты (или эквивалентные массы) одного и того же элемента относятся друг к другу, как небольшие целые числа. Например, эквивалентные массы углерода, вычисленные исходя из состава диоксида и оксида углерода, равны соответственно 3 г/моль и 6 г/моль; отношение этих величин равно $1:2$.

Наряду с понятием об эквивалентной массе, для газов иногда удобно пользоваться понятием об эквивалентном объёме, т.е. объёме, который занимает при данных условиях 1 эквивалент рассматриваемого газа. Например, при нормальных условиях эквивалентный объем водорода равен $22,4/2 = 11,2$ л/моль, эквивалентный объем кислорода равен $22,4/4 = 5,6$ л/моль.

Понятие об эквивалентах и эквивалентных массах распространяется также на сложные вещества. Эквивалентом сложного вещества называется такое его количество, которое взаимодействует с одним эквивален-

том водорода или вообще с одним эквивалентом любого другого вещества.

Для кислот эквивалент равен основности кислоты, следовательно, эквивалентная масса кислоты будет определяться по формуле $M_z = \frac{M}{z}$, где z – число атомов водорода. Например, эквивалентная масса серной кислоты будет равна $M_z = \frac{M}{2} = \frac{98 \text{ г/моль}}{2} = 49 \text{ г/моль}$. Для оснований эквивалент равен количеству гидроксогрупп в молекуле. Например, для гидроксида алюминия эквивалентная масса будет равна $M_z = \frac{M}{3} = \frac{78 \text{ г/моль}}{3} = 26 \text{ г/моль}$. Для солей эквивалент равен числу атомов металла, умноженному на его валентность. Например, эквивалентная масса сульфата хрома (III) будет равна $M_z = \frac{M}{2 \cdot 3} = \frac{392 \text{ г/моль}}{6} = 65,33 \text{ г/моль}$.

Введение в химию понятия «эквивалент» позволило сформулировать закон, называемый законом эквивалентов: вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам. При решении некоторых задач удобнее пользоваться другой формулировкой закона эквивалентов: массы (объемы) реагирующих друг с другом веществ пропорциональны их эквивалентным массам (объемам).

Раздел химии, рассматривающий количественный состав веществ и количественные соотношения (массовые, объемные) между реагирующими веществами, называется стехиометрией. В соответствии с этим, расчеты количественных соотношений между элементами в соединениях или между веществами в химических реакциях называются стехиометрическими расчетами. В их основе лежат законы сохранения массы, постоянства состава, кратных отношений, а также газовые законы - объемных отношений и Авогадро. Перечисленные законы принято считать основными законами стехиометрии.

Пример. Определите эквивалентные массы следующих веществ Fe_2O_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, H_2SO_4 , CaCO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

РЕШЕНИЕ. $M_z(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 160/(2 \cdot 3) = 26,7 \text{ г/моль}$; $M_z(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74/2 = 37 \text{ г/моль}$; $M_z(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98/2 = 49 \text{ г/моль}$; $M_z(\text{CaCO}_3) = 100/(1 \cdot 2) = 50 \text{ г/моль}$; $M_z(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 342/(2 \cdot 3) = 342/6 = 57 \text{ г/моль}$.

ГЛАВА 1. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

Фундаментальным законом природы и теоретической базой химии является периодический закон, открытый Д. И. Менделеевым в 1869 г. на основе глубоких знаний в области химии и гениальной интуиции. Позднее закон получил теоретическую интерпретацию на основе моделей строения атома.

1.1. МОДЕЛЬ СТРОЕНИЯ АТОМА

Открытие субатомных частиц и первые модели атома. В 1897 г. Дж. Томсон (Англия) открыл электрон, а в 1909 г. Р.А. Милликен определил его заряд, который равен $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Масса электрона составляет $9,11 \cdot 10^{-28}$ г. В 1904 г. Дж. Томсон предложил модель строения атома, согласно которой атом можно представить в виде положительно заряженной сферы с вкрапленными электронами.

В 1910 г. в лаборатории Э. Резерфорда (Англия) в опытах по бомбардировке металлической фольги α -частицами было установлено, что некоторые α -частицы рассеиваются фольгой. Отсюда Резерфорд заключил, что в центре атома существует положительно заряженное ядро малого размера, окруженное электронами. Наличие положительного ядра в атоме получило подтверждение в дальнейших экспериментах. Радиусы ядер лежат в пределах 10^{-14} - 10^{-15} м, т.е. в 10^4 – 10^5 раз меньше размера атома. Резерфорд предсказал существование протона с его массой, которая в 1800 раз превышает массу электрона.

В 1911 г. Резерфорд предложил ядерную планетарную модель атома, состоящего из тяжелого ядра, вокруг которого двигаются по орбитам электроны, подобно планетам солнечной системы. Однако, как показывает теория электромагнитного поля, электроны в этом случае должны двигаться по спирали, непрерывно излучая энергию, и падать на ядро.

Атомные спектры. При нагреве вещество испускает лучи (излучение). Если излучение имеет одну длину волны, то оно называется монохроматическим. В большинстве же случаев излучение характеризуется несколькими длинами волн. При разложении излучения на монохроматические компоненты получают спектр излучения, где отдельные его составляющие выражаются спектральными линиями. Спектры, получающиеся при излучении свободными или слабо связанными атомами (например, в газах или парах), называются атомными спектрами. Длины волн, соответствующие атомному спектру водорода, определяются уравнением Бальмера

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (1.1)$$

где λ —длина волны; R — постоянная Ридберга (109678 см^{-1}); n и m — целые числа ($n = 1$ для серии Лаймана, $n = 2$ — для серии Бальмера, $n = 3$ — для серии Пашена; $m = 2, 3, 4$ для серии Лаймана, $m = 3, 4, 5$ для серии Бальмера, $m = 4, 5, 6$ — для серии Пашена).

Кванты и модель Бора. В 1900 г. М. Планк высказал предположение, что вещества поглощают и испускают энергию дискретными порциями, названными им квантами. Энергия кванта E пропорциональна частоте излучения (колебания) ν :

$$E = h\nu, \quad (1.2)$$

где h - постоянная Планка ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.);

$\nu = c/\lambda$; c - скорость света, м/с; λ - длина волны, нм.

В 1913 г. датский ученый Н.Бор, используя модель Резерфорда и теорию Планка, предложил модель строения атома водорода, согласно которой электроны двигаются вокруг ядра не по любым, а лишь по разрешенным орбитам, на которых электрон обладает определенными энергиями. При переходе электрона с одной орбиты на другую атом поглощает или испускает энергию в виде квантов. Каждая орбита имеет номер n (1, 2, 3, 4, ...), который назвали главным квантовым числом. Бор вычислил радиусы орбит. Радиус первой орбиты был $5,29 \cdot 10^{-13}$ м, радиус других орбит был равен:

$$r_n = n^2 5,29 \cdot 10^{-13}. \quad (1.3)$$

Энергия электрона (эВ)* зависит от значения главного квантового числа n :

$$E_n = -13,6 (1 / n^2). \quad (1.4)$$

Отрицательный знак энергии означает устойчивость системы, которая тем более устойчива, чем ниже (чем более отрицательна) ее энергия. Атом водорода обладает минимальной энергией, когда электрон находится на первой орбите ($n = 1$). Такое состояние называется основным. При переходе электрона на более высокие орбиты атом становится возбужденным. Такое состояние атома неустойчиво.

При переходе с верхней орбиты на нижнюю атом излучает квант света, что экспериментально обнаруживается в виде серий атомного спектра. Значения n и m в уравнении (1.1) соответствуют значениям главных квантовых чисел, с которых электрон переходит (m), и на которые электрон переходит (n).

Теория Бора позволила рассчитать энергию электронов, значения квантов энергии, испускаемых при переходе электрона с одного уровня на другой.

Теория Бора получила экспериментальное подтверждение. Однако она

* 1 эВ = $1,6 \cdot 10^{19}$ Дж. Для одного моля частиц 1 эВ = 96,5 кДж/моль.

не смогла объяснить поведение электрона в магнитном поле и все атомные спектральные линии. Теория Бора оказалась непригодной для многоэлектронных атомов. Возникла необходимость в новой модели атома, основанной на открытиях в микромире.

1.2. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АТОМА ВОДОРОДА

Двойственная природа электрона. В 1905 г. А. Эйнштейн предсказал, что любое излучение представляет собой поток квантов энергии, называемых фотонами. Из теории Эйнштейна следует, что свет имеет двойственную (корпускулярно-волновую) природу.

В 1924 г. Луи де Бройль выдвинул предположение, что электрон также характеризуется корпускулярно-волновым дуализмом. Позднее это было подтверждено на опытах по дифракции на кристаллах. Де Бройль предложил уравнение, связывающее длину волны λ электрона или любой другой частицы с массой m и скоростью v

$$\lambda = h / (mv). \quad (1.5)$$

Волны частиц материи де Бройль назвал материальными волнами. Они свойственны всем частицам или телам. Однако, как следует из уравнения (1.5), для макротел длина волны настолько мала, что в настоящее время не может быть обнаружена*.

В 1927 г. В. Гейзенберг постулировал принцип неопределенности, согласно которому положение и импульс движения субатомной частицы (микрочастицы) принципиально невозможно определить в любой момент времени с абсолютной точностью. В каждый момент времени можно определить только лишь одно из этих свойств. Э. Шредингер (Австрия) в 1926 г. вывел математическое описание поведения электрона в атоме.

Работы Планка, Эйнштейна, Бора, де Бройля, Гейзенберга, а также Шредингера, предложившего волновое уравнение, заложили основу квантовой механики, изучающей движение и взаимодействие микрочастиц.

Орбиталь. В соответствии с квантово-механическими представлениями невозможно точно определить энергию и положение электрона, поэтому в квантово-механической модели атома используют вероятностный подход для характеристики положения электрона. Вероятность нахождения электрона в определенной области пространства описывается волновой функцией ψ , которая характеризует амплитуду волны, как функцию координат электрона. В наиболее простом случае это функция зависит от трех пространственных координат и называется орбиталью. В соответствии с определением ψ , *орбиталью называется область пространства, в котором наиболее вероятно нахождение электрона.* Необходимо заметить, что понятие «орби-

* Так, для тела с массой 1000 кг, двигающегося со скоростью 108 км/ч (30 м/с), $\lambda = 2,21 \cdot 10^{-38}$ м.

таль» существенно отличается от понятия «орбита», которое в теории Бора означало путь электрона вокруг ядра. Орбиталь характеризует вероятность нахождения электрона в определенном пространстве вокруг ядра атома. Орбиталь ограничена в трехмерном пространстве поверхностями той или иной формы. Величина области пространства, которую занимает орбиталь, обычно такова, чтобы вероятность нахождения электрона внутри нее составляла не менее 95%.

Так как электрон несет отрицательный заряд, то его орбиталь представляет собой определенное распределение заряда, которое получило название электронного облака.

Квантовые числа. Для характеристики поведения электрона в атоме введены квантовые числа: главное, орбитальное, магнитное и спиновое.

Главное квантовое число n определяет энергию и размеры электронных орбиталей. Главное квантовое число принимает значения 1, 2, 3, 4, 5, ... и характеризует оболочку или энергетический уровень. Чем больше n , тем выше энергия. Оболочки (уровни) имеют буквенные обозначения: K ($n = 1$), L ($n = 2$), M ($n = 3$), N ($n = 4$), Q ($n = 5$), переходы электронов с одной оболочки (уровня) на другую сопровождаются выделением квантов энергии, которые могут проявиться в виде линий спектров.

Орбитальное квантовое число l определяет форму атомной орбитали. Электронные оболочки расщеплены на подоболочки, поэтому орбитальное квантовое число также характеризует энергетические подуровни в электронной оболочке атома.

Орбитальные квантовые числа принимают целочисленные значения от 0 до $(n - 1)$. Подоболочки также обозначаются буквами:

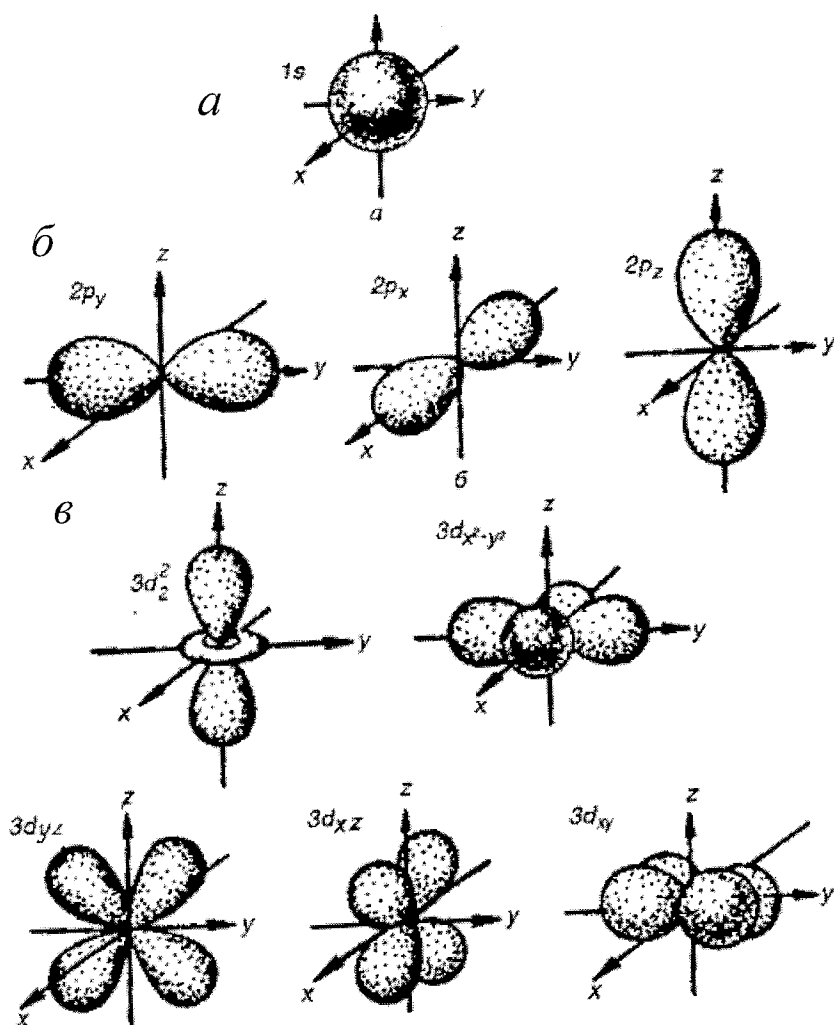
подоболочка (подуровень)...	s	p	d	f
орбитальное квантовое число, l ...	0	1	2	

Электроны с орбитальным квантовым числом 0, называются s -электронами. Орбитали и соответственно электронные облака имеют сферическую форму (рис. 1.1, *а*).

Электроны с орбитальным квантовым числом 1 называются p -электронами. Орбитали и соответственно электронные облака имеют форму, напоминающую гантель (рис. 1.1, *б*).

Электроны с орбитальным квантовым числом 2 называют d -электронами. Орбитали имеют более сложную форму, чем p -орбитали (рис. 1.1, *в*).

Электроны с орбитальным квантовым числом 3 получили название f -электронов. Форма их орбиталей еще сложнее, чем форма d -орбиталей.



В одной и той же оболочке (уровне) энергия подоболочек (подуровней) возрастает в ряду (рис. 1.2): $E_s < E_p < E_d < E_f$.

В первой оболочке может быть одна (s -), во второй — две (s -, p -), в третьей — три (s -, p -, d -), в четвертой — четыре (s -, p -, d -, f -) подоболочки.

Рис. 1.1. Формы электронных облаков различных атомных орбиталей: a — s , $б$ — p , $в$ — d

Магнитное квантовое число m_l характеризует ориентацию орбитали в пространстве (см. рис. 1.1). В отсутствие внешнего магнитного поля все орбитали одного подуровня (подоболочки) имеют одинаковое значение энергии. Под воздействием внешнего магнитного поля происходит расщепление энергии подоболочек.

Магнитное квантовое число принимает целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая ноль. Например, для $l = 3$, магнитные квантовые числа имеют значения $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$. Таким образом, в данной подоболочке (f -подоболочке) существует семь орбиталей.

Соответственно в подоболочке s ($l = 0$) имеется одна орбиталь ($m_l = 0$), в подоболочке p ($l = 1$) — три орбитали ($m_l = -1, 0, +1$), в подоболочке d ($l = 2$) пять орбиталей ($m_l = -2, -1, 0, +1, +2$) (см. рис. 1.2).

Атомная орбиталь. Каждая электронная орбиталь в атоме (атомная орбиталь, АО) может характеризоваться тремя квантовыми числами n, l и m_l . Как следует из табл. 1.1, общее число АО в оболочках равно n^2 .

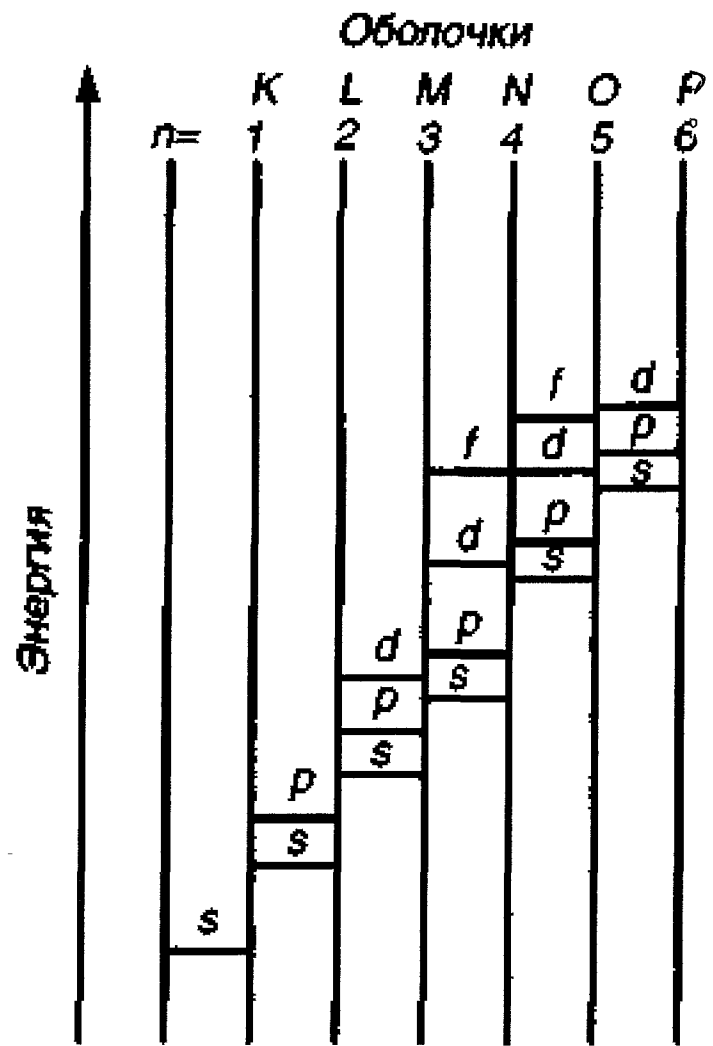


Рис 1.2. Примерная схема относительного расположения энергетических подуровней в многоэлектронных атомах

Таблица 1.1. Квантовые числа в оболочках с n от 1 до 4

Оболочка	Гл. квантовое число	Подоболочки		Орбитали m_l	Число АО	
		букв. обозначение	значение l			
<i>K</i>	1	<i>s</i>	0	0	1	1
<i>L</i>	2	<i>s</i>	0	0	1	4
		<i>p</i>	1	-1, 0, +1	3	
<i>M</i>	3	<i>s</i>	0	0	1	9
		<i>p</i>	1	-1, 0, +1	3	
		<i>d</i>	2	-2, -1, 0, +1, +2	5	
<i>N</i>	4	<i>s</i>	0	0	1	16
		<i>p</i>	1	-1, 0, +1	3	
		<i>d</i>	2	-2, -1, 0, +1, +2	5	
		<i>f</i>	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7	

Условно атомную орбиталь обозначим в виде клеточки □.

Соответственно для s -подоболочки имеется одна АО \square , для p -подоболочки — три АО $\square\square\square$, для d -подоболочки — пять АО $\square\square\square\square\square$, для f -подоболочки — семь АО $\square\square\square\square\square\square\square$.

С п и н о в о е квантовое число m_s . Изучение атомных спектров показало, что трех квантовых чисел недостаточно для описания свойств электронов. Каждый электрон также характеризуется собственным механическим моментом движения, который получил название спин. Проекция спина на ось координат будет равна:

$$M_z = m_s \frac{h}{2\pi}.$$

Спиновое квантовое число m_s имеет только два значения $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Положительные и отрицательные значения спина связаны с его направлением. Электроны с разными спинами обычно обозначаются противоположно направленными стрелками $\uparrow\downarrow$.

Таким образом, состояние электрона в атоме полностью характеризуется четырьмя квантовыми числами: n , l , m_l и m_s .

1.3. СТРОЕНИЕ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ

Электронные конфигурации элемента. Запись распределения электронов в атоме по оболочкам, подоболочкам и орбиталям получила название электронной конфигурации элемента. Обычно электронная конфигурация приводится для основного состояния атома. В случае, если один или несколько электронов находятся в возбужденном состоянии, то и электронная конфигурация будет характеризовать возбужденное состояние атома. При записи электронной конфигурации указывают цифрами главное квантовое число (n), буквами — подоболочки (s , p , d или f), а степень буквенных обозначений подоболочек обозначает число электронов в данной подоболочке. Например, электронная конфигурация водорода — $1s^1$, лития — $1s^2 2s^1$, бора — $1s^2 2s^2 2p^1$, магния — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, титана — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$.

При составлении электронных конфигураций многоэлектронных атомов учитывают: принцип минимальной энергии, принцип Паули, правила Гунда и Клечковского.

Принцип минимальной энергии. Согласно этому принципу электроны в основном состоянии заполняют орбитали в порядке повышения уровня энергии орбиталей. Первыми заполняются орбитали с минимальными уровнями энергии. В многоэлектронных атомах электроны испытывают не только притяжение ядер, но и отталкивание электронов, находящихся ближе к ядру и экранирующих ядро от более далеко расположенных электронов. Поэтому последовательность возрастания энергий орбиталей усложняется.

Правило В. Клечковского. Увеличение энергии и соответственно заполнение орбиталей происходит в порядке возрастания суммы квантовых чисел $n+l$, а при равной сумме $n+l$ в порядке возрастания числа n . Соответственно этому правилу подоболочки выстраиваются в следующий ряд (см.

рис 1.2):

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 5d \approx 4f < 6p < 7s$ и т.д.

Исключение составляют d - и f -элементы с полностью и наполовину заполненными подоболочками, у которых наблюдается так называемый провал электронов, например, Cu, Ag, Cr, Mo, Pd, Pt. Это явление будет рассмотрено ниже.

Принцип запрета Паули. В 1925 г. П. Паули постулировал принцип запрета, согласно которому в атоме не может быть двух электронов, обладающих одинаковым набором квантовых чисел n , l , m_l и m_s . Отсюда следует, что на каждой орбитали может быть не более двух электронов, причем они должны иметь противоположные (антипараллельные) спины, т.е. допускается заполнение $\uparrow\downarrow$ и не допускается заполнение $\downarrow\downarrow$ и $\uparrow\uparrow$.

Правило Гунда. В соответствии с этим правилом, заполнение орбиталей одной подоболочки в основном состоянии атома начинается одиночными электронами с одинаковыми спинами. После того как одиночные электроны займут все орбитали в данной подоболочке, заполняются орбитали вторыми электронами с противоположными спинами. Например, у атома азота орбитали в основном состоянии заполняют p -подоболочку $2p^3$ по одному электрону $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$, а у атома кислорода начинается заполнение p -орбитали $2p^4$ вторым электроном $\uparrow\downarrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow$.

1.4. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Периодическая система Д. И. Менделеева и электронная структура атомов. В 1869 г. Д. И. Менделеев сообщил об открытии периодического закона, современная формулировка которого следующая: *свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов.* Наглядным выражением закона служит периодическая система Д.И. Менделеева. К настоящему времени предложено большое число вариантов системы. Наиболее общепризнанными являются короткая и длинная системы.

Рассмотрим связь между положением элемента в периодической системе и электронным строением его атомов. У каждого последующего элемента периодической системы на один электрон больше, чем у предыдущего. Полные записи электронных конфигураций первых двух периодов приведены в табл. 1.2

Таблица 1.2. Электронные конфигурации элементов первых двух периодов

Атом- ный номер	Элемент	Электронная конфигурация	Атом- ный но- мер	Эле- мент	Электронная конфигурация
1	Водород	$1s^1$	6	Углерод	$1s^2 2s^2 2p^2$
2	Гелий	$1s^2$	7	Азот	$1s^2 2s^2 2p^3$
3	Литий	$1s^2 2s^1$	8	Кисло- род	$1s^2 2s^2 2p^4$
4	Бериллий	$1s^2 2s^2$	9	Фтор	$1s^2 2s^2 2p^5$
5	Бор	$1s^2 2s^2 2p^1$	10	Неон	$1s^2 2s^2 2p^6$

Первый период состоит из двух элементов: водорода и гелия. Атомом гелия заканчивается формирование K -оболочки атома, обозначим ее $[\text{He}]$. Электрон, который последним заполняет орбитали атома, называется *формирующим*, и элемент относится к группе, называемой по формирующему электрону. В данном случае оба элемента имеют формирующие s -электроны и соответственно называются *s-элементами*.

У элементов второго периода формируется L -оболочка, заполняются s - и p -подоболочки. Формирующими электронами у первых двух элементов являются s -электроны, поэтому Li и Be относятся к s -элементам. Остальные шесть элементов периода входят в число p -элементов, так как формирование их орбиталей заканчивается p -электроном. У элемента Ne полностью заполнена $2p$ -подоболочка, обозначим его электронную конфигурацию как $[\text{Ne}]$.

Третий период начинается с натрия, электронная конфигурация которого $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ и заканчивается аргоном с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3s^8$ $[\text{Ar}]$. Хотя в третьем уровне (оболочка M) имеется подоболочка $3d$, которая остается незаполненной, в четвертом периоде начинает формироваться следующая оболочка N ($n = 4$) и период начинается с s -элемента калия, $[\text{Ar}]4s^1$. Это обусловлено тем, что энергия подуровня $4s$ несколько ниже, чем энергия подуровня $3d$. В соответствии с правилом Клечковского $n + l$ у $4s$ (4) ниже, чем $n + l$ у $3d$ (5). После заполнения $4s$ -подоболочки заполняется $3d$ -подоболочка. Элементы, начиная со Sc $[\text{Ar}]3d^1 4s^2$ до Zn $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2$, имеющие формирующие d -электроны, относятся к d -элементам. Например, у хрома на $4s$ -подоболочке остается один электрон, а на $3d$ -подоболочке вместо четырех оказывается пять d -электронов. Такое явление получило название «провала» электрона с s -на d -подоболочку. Это обусловлено более низкой энергией конфигурации $3d^5 4s^1$ по сравнению с конфигурацией $3d^4 4s^2$. «Провал» электронов наблюдается и у других атомов, например, у атомов Cu , Nb , Mo , Pt , Pd .

Четвертый период завершается формированием подоболочки $4p$ у криптона $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^6$ или $[\text{Kr}]$. Всего в четвертом периоде 18 элементов.

Пятый период аналогичен четвертому периоду. Он начинается с s -элемента рубидия $[\text{Kr}]5s^1$ и заканчивается p -элементом ксеноном $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^6$ или $[\text{Xe}]$ и включает в себя десять $4d$ -элементов от иттрия до кадмия. Всего в пятом периоде 18 элементов.

В шестом периоде, как и в пятом, после заполнения s -подоболочки начинается формирование d -подоболочки предвнешнего уровня у лантана. Однако, у следующего элемента энергетически выгоднее формирование $4f$ -подоболочки по сравнению с $5d$ -подоболочкой. Поэтому после лантана следует 14 лантаноидов с формирующими f -электронами, т.е. f -элементов от церия Ce $[\text{Xe}]4f^25d^06s^2$ до лютеция Lu $[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$. Затем продолжается заполнение оставшихся орбиталей в $5d$ -подоболочке и $6p$ -подоболочке. Период завершает радон $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$ или $[\text{Rn}]$. Таким образом период имеет 32 элемента: два s -элемента, шесть p -элементов, десять d -элементов и четырнадцать f -элементов.

Седьмой период начинается и продолжается аналогично шестому периоду, однако формирование его не завершено. Он также имеет вставную декаду из d -элементов и четырнадцать $5f$ -элементов (актиноидов). К настоящему времени известно 109 элементов, в том числе семь $6d$ -элементов. Элементы, начиная со 110 номера, пока не имеют официального названия.

Структура периодической системы. Периодическая система элементов состоит из периодов, групп и подгрупп. Периодом называется последовательный ряд элементов, размещенных в порядке возрастания заряда ядра атомов, электронная конфигурация которых изменяется от ns^1 до ns^2np^6 (или до ns^2 у первого периода). Периоды начинаются с s -элемента и заканчиваются p -элементом (у первого периода — s -элементом). Малые периоды содержат 2 и 8 элементов, большие периоды — 18 и 32 элемента, седьмой период остается незавершенным.

В системе имеется восемь групп, что соответствует максимальному числу электронов во внешних подоболочках. Группы делятся на главные (основные) и побочные подгруппы. Подгруппы включают в себя элементы с аналогичными электронными структурами (элементы-аналоги). К главным подгруппам (подгруппам А) относятся подгруппы элементов второго периода: Li , Be , B , C , N , O , F и подгруппа благородных газов. К побочным подгруппам (подгруппам В) принадлежат d - и f -элементы. Первые шесть d -элементов (от Sc до Fe) начинают соответствующие подгруппы от подгруппы III (Sc) до подгруппы VIII (Fe). В подгруппу VIII также включаются все элементы семейства железа (Fe , Co , Ni) и их аналоги — платиновые металлы. Медь и ее аналоги, имеющие во внешней s -подоболочке по одному электрону, образуют первую побочную подгруппу, а цинк и его аналоги — вторую побочную подгруппу. Лантаноиды и актиноиды (f -элементы) находятся в III подгруппе в соответствии с особенностями их электронных конфигураций.

1.5. ПЕРИОДИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ

Так как электронное строение элементов изменяется периодически, то соответственно периодически изменяются и свойства элементов, определяемые их электронным строением, такие как энергия ионизации, размеры атомов, окислительно-восстановительные и другие свойства. В данном разделе рассмотрена лишь периодичность энергии ионизации, сродства к электрону, электроотрицательности и размеров атомов. Периодичность других свойств будет рассмотрена ниже.

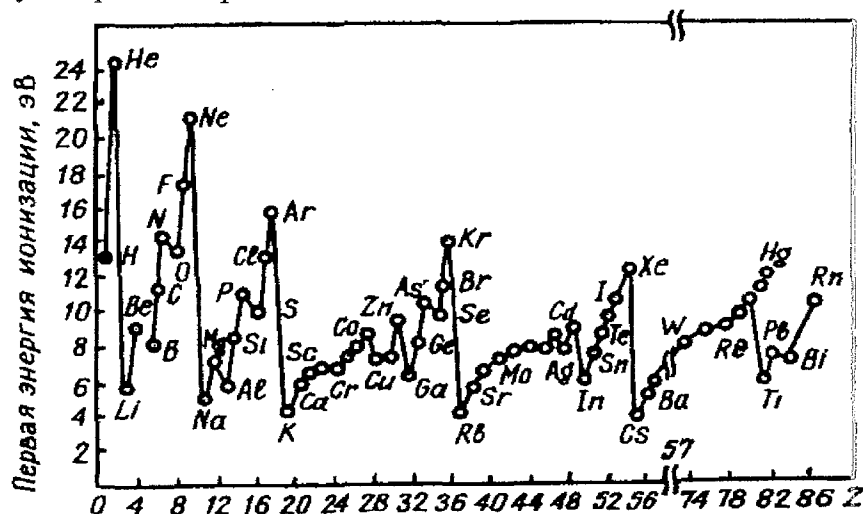


Рис 1.3. Зависимость первой энергии ионизации от порядкового номера элемента z

Энергия ионизации. Энергия, необходимая для удаления одного моля электронов от одного моля атомов какого либо элемента, называется первой энергией ионизации I_1 . В результате ионизации атомы превращаются в положительно заряженные ионы. Энергию ионизации выражают либо в килоджоулях на моль (кДж/моль), либо в электронвольтах (эВ).

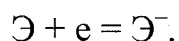
Энергия ионизации характеризует восстановительную способность элемента. Первая энергия ионизации (рис. 1.3) определяется электронным строением элементов, и ее изменение имеет периодический характер. Энергия ионизации возрастает по периоду. Наименьшие значения энергии ионизации имеют щелочные элементы, находящиеся в начале периода, наибольшими значениями энергии ионизации характеризуются благородные газы, находящиеся в конце периода. Пики на кривой зависимости энергии ионизации от порядкового номера элемента наблюдаются у элементов с законченными s -подоболочкой (Be, Mg) и d -подоболочкой (Zn, Cd, Hg), и p -подоболочкой, в АО которой находится по одному электрону (N, P, As). Минимумы на кривой наблюдаются у элементов, имеющих на внешней подоболочке по одному электрону (щелочные металлы, B, Al, Ga, In).

В одной и той же группе энергия ионизации несколько уменьшается с увеличением порядкового номера элемента, что обусловлено увеличением размеров атомов и расстояния внешних подоболочек от ядра.

Кроме первой энергии ионизации, элементы с многоэлектронными атомами могут характеризоваться второй I_2 , третьей I_3 и более высокими энергиями ионизации, которые равны соответственно энергии отрыва молей

электронов от молей ионов Э^+ , Э^{2+} и т. д. При этом энергии ионизации возрастают с увеличением их номеров, т.е. $I_1 < I_2 < I_3$. Особенно резкое увеличение ионизации наблюдается при отрыве электронов из заполненной подоболочки.

Сродство к электрону. Энергетический эффект присоединения моля электронов к молю нейтральных атомов называется сродством к электрону. Например:



Сродство к электрону $E_{\text{ср}}$ количественно выражается в кДж/моль или эВ. Сродство к электрону зависит от положения элемента в периодической системе. Наибольшие значения сродства к электрону имеют галогены, кислород, сера, наименьшие и даже отрицательные значения ее — элементы с электронной конфигурацией s^2 (He, Be, Mg, Zn), с полностью или наполовину заполненными p -подоболочками (Ne, Ar, Kr, N, P, As).

Электроотрицательность. Для характеристики способности атомов в соединениях притягивать к себе электроны введено понятие электроотрицательности (ЭО). Учитывая, что эта способность атомов зависит от типа соединений, валентного состояния элемента, эта характеристика имеет условный характер. Однако ее использование полезно для объяснения типа химических связей и свойств соединений.

Таблица 1.3. Электроотрицательность элементов по Полингу

H 2,1																
Li 1,0	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Te 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
Cs 0,7	Ba 0,9	La- Lu 1,0- 1,2	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2

Имеется несколько шкал электроотрицательности. Согласно Р. Малликену электроотрицательность равна полусумме энергии ионизации и энергии сродства к электрону. Сложность использования подхода Малликена заключается в том, что нет надежных методов количественного опреде-

ления энергии сродства к электрону. Поэтому Л. Полинг (США) предложил термохимический метод расчета ЭО на основе определения разности энергии диссоциации соединения А-В и образующих его молекул А-А и В-В. Он ввел относительную шкалу электроотрицательности, приняв ЭО фтора, равной четырем. Электроотрицательность элементов (табл. 1.3) возрастает по периоду и несколько убывает в группах с возрастанием номера периода у элементов I, II, V, VI и VII главных подгрупп, III, IV и V — побочных подгрупп, имеет сложную зависимость у элементов III главной подгруппы (минимум ЭО у Al), возрастает с увеличением номера периода у элементов IV — VIII побочных подгрупп. Наименьшие значения ЭО имеют *s*-элементы I подгруппы, наибольшие значения — *p*-элементы VII и VI групп.

Атомные радиусы. Атомы не имеют строго определенных границ из-за корпускулярно-волнового характера электронов. Поэтому абсолютное значение радиуса атома определить невозможно. Можно условно принять за радиус атома теоретически рассчитанное значение расстояния от ядра до наиболее удаленного от него максимума электронной плотности (орбитальный радиус атома) или половину расстояния между центрами двух смежных атомов в кристаллах (эффективные радиусы атомов). Наблюдается периодичность изменения атомных радиусов (рис. 1.4), особенно у *s*- и *p*-элементов. У *d*- и *f*-элементов кривая изменения радиусов атомов по периоду имеет более плавный характер. В одной и той же группе с увеличением номера периода атомные радиусы, как правило, возрастают в связи с увеличением числа электронных оболочек. Однако увеличение заряда ядра при этом оказывает противоположный эффект, поэтому увеличение атомных радиусов с увеличением номера периода относительно невелико, а в некоторых случаях, например у *p*-элементов III группы значение орбитального радиуса у Al больше, чем у Ga.

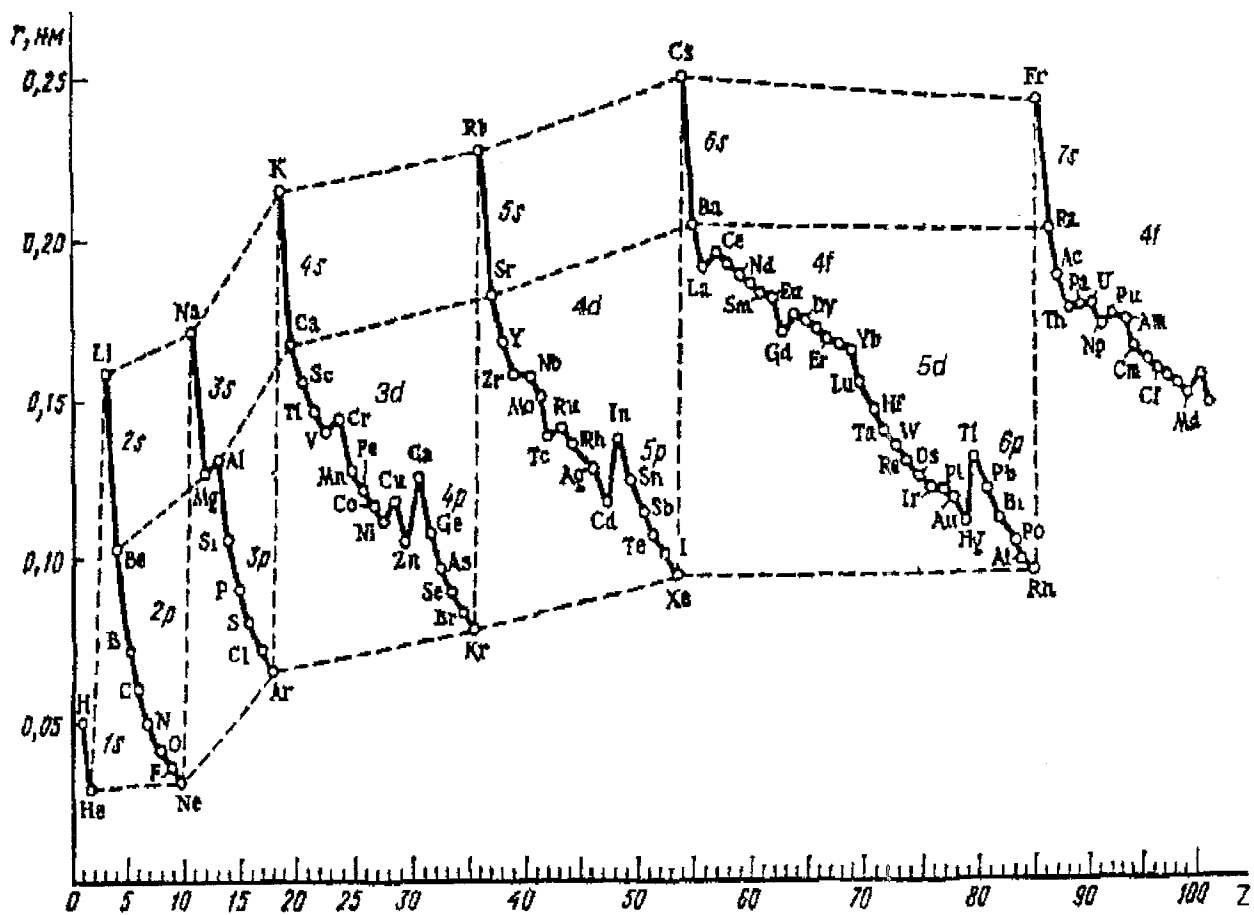


Рис. 1.4. Зависимость орбитальных радиусов атомов от порядкового номера элементов

ГЛАВА 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Фундаментальной основой химической связи явилась теория химического строения А. М. Бутлерова (1861 г.), согласно которой свойства соединений зависят от природы и числа составляющих их частиц и химического строения. Эта теория нашла подтверждение не только для органических, но и неорганических веществ, поэтому ее следует считать фундаментальной теорией химии.

2.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Под химической связью понимаются различные виды взаимодействий, обуславливающие устойчивое существование двух- и многоатомных соединений: молекул, ионов, кристаллических и иных веществ.

К основным чертам химической связи можно отнести:

- а) снижение общей энергии двух- или многоатомной системы по сравнению с суммарной энергией изолированных частиц, из которых эта система образована;
- б) перераспределение электронной плотности в области химической связи по сравнению с простым наложением электронных плотностей несвязанных атомов, сближенных на расстояние связи.

По своей природе химическая связь представляет собой взаимодействие между положительно заряженными ядрами и отрицательно заряженными электронами, а также электронов друг с другом.

Основные виды связей. К основным видам химической связи относятся ионная, ковалентная и металлическая связи. Кроме того, между молекулами возникает водородная химическая связь и происходят вандерваальсовы взаимодействия.

В 1916 г. немецким ученым В. Косселем была высказана идея о том, что атомы при взаимодействии либо отдают, либо приобретают электроны, превращаясь при этом соответственно в катионы или анионы, имеющие устойчивые электронные конфигурации. Взаимное их притяжение обуславливает химическую связь. Идеи Косселя легли в основу разработки теории ионной химической связи.

В том же году американский ученый Г. Льюис предположил, что устойчивые внешние электронные конфигурации у молекул могут возникнуть в результате обобществления электронов. Связь, образованная за счет обобществленной пары электронов, поставляемых по одному от каждого атома, получила тогда название ковалентной связи.

Правило октета. В результате образования химической связи атомы могут приобретать такую же электронную конфигурацию, как у благородных газов, которые (за исключением гелия) имеют на внешней оболочке восемь (октет) электронов. Стремление к созданию такой устойчивой электронной

конфигурации получило название правила октета. Это справедливо как для ионной, так и ковалентной связей.

Энергия и длина связи. Количество энергии, выделяющееся при образовании химической связи, называется энергией химической связи $E_{\text{св}}$. Она имеет единицу измерения кДж/моль. Для многоатомных соединений с однотипными связями за энергию связи принимается среднее ее значение, рассчитанное делением энергии образования соединения из атомов на число связей. Например, энергию связи в метане определяют путем деления энергии образования молекулы CH_4 из атомов водорода и углерода на четыре ($1640 : 4 = 410$ кДж/моль). Чем больше энергия химической связи, тем устойчивее молекулы. Например, молекула HF устойчивее молекулы HBr (табл. 2.1).

Таблица 2.1. Энергии ($E_{\text{св}}$) и длины ($l_{\text{св}}$) некоторых химических связей

Связь	$E_{\text{св}}$, кДж/мо ль	$l_{\text{св}}$, нм	Связь	$E_{\text{св}}$, кДж/мо ль	$l_{\text{св}}$, нм
H—F	536	0,092	C—C	348	0,154
H—Cl	432	0,128	>C=C<	614	0,134
H—Br	360	0,142	O=O	495	0,121
H—I	299	0,162	—C≡C—	839	0,120
H—H	436	0,074	C=O	1040	0,113
H—S	380	0,134	N≡N	940	0,110

Важной характеристикой химической связи является ее длина $l_{\text{св}}$, равная расстоянию между ядрами в соединении. Она зависит от размеров электронных оболочек и степени их перекрывания. Имеется определенная корреляция между длиной и энергией связи: с уменьшением длины связи обычно растет энергия связи и соответственно устойчивость молекул (табл. 2.1). Например, в ряду галогеноводородов от HF до HI длина связи растет, а ее энергия уменьшается.

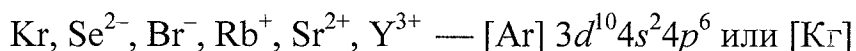
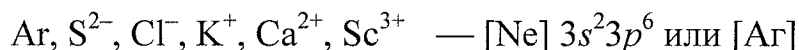
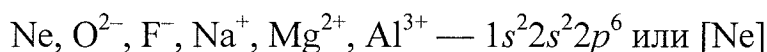
Обозначение химической связи. Электроны внешней оболочки, участвующие в образовании химической связи, могут изображаться точками (формула Льюиса), а связи — черточками. Например:

Молекула	HI	C_2H_4	N_2
Связь	H—I	$\begin{array}{ccc} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	$\text{N}\equiv\text{N}$
Формула Льюиса	$\text{H} : \text{I}$	$\begin{array}{cccc} \text{H} & : & \text{C} & : : & \text{C} & : & \text{H} \\ & & \cdot\cdot & & \cdot\cdot & & \\ & & \text{H} & & \text{H} & & \end{array}$	$: \text{N} : : : \text{N} :$
Название связи	Простая ковалентная	Двойная ковалентная	Тройная ковалентная

Как видно, для иода, углерода и азота в рассмотренных соединениях применяется правило октета.

Ионная химическая связь. Ионная химическая связь представляет собой электростатическое взаимодействие отрицательно и положительно заряженных ионов в химическом соединении. Такая связь возникает лишь в случае большой разности ЭО атомов, например, между катионами *s*-металлов первой и второй групп периодической системы и анионами неметаллов VI и VII групп (LiF, CsCl, K₂O и др.).

Как уже указывалось, при образовании катионов и анионов могут возникать устойчивые октетные электронные конфигурации. Атомы и ионы с одинаковыми электронными конфигурациями образуют изоэлектронные ряды, например, ряды неона, аргона, криптона:



Так как электрическое поле иона имеет сферический характер, то для ионной химической связи не характерна направленность. Ионной связи также не свойственна насыщенность, так как ион способен взаимодействовать со многими соседними ионами противоположного знака, число которых зависит от зарядов ионов и соотношений геометрических размеров. Так как энергия ионизации больше энергии сродства к электрону, то полного перехода электронов не происходит даже в случае пары атомов с большой разностью ЭО. Поэтому и чисто ионная связь не существует. Можно лишь говорить о доле ионности связи.

2.2. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ. МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

Общие понятия. Химическая связь, образованная путем обобществления пары электронов двумя атомами, называется ковалентной связью.

Рассмотрим для примера образование ковалентной связи в молекуле водорода. При сближении атомов водорода происходит проникновение их электронных облаков друг в друга, которое называется перекрыванием электронных облаков (рис. 2.1). Электронная плотность между ядрами возрастает.

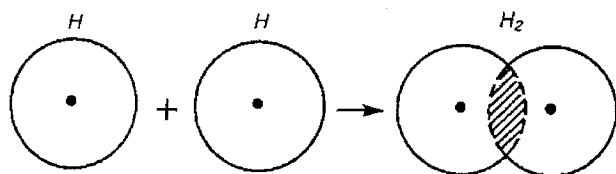


Рис. 2.1. Перекрывание электронных облаков при образовании молекулы водорода

Ядра притягиваются друг к другу. Вследствие этого снижается энергия системы (рис. 2.2). Однако, при очень сильном сближении атомов возрастает отталкивание ядер. Поэтому имеется оптимальное расстояние между ядрами (длина связи $l_{\text{св}}$), при кото-

ром система имеет минимальную энергию. При таком состоянии выделяется энергия, называемая энергией связи E .

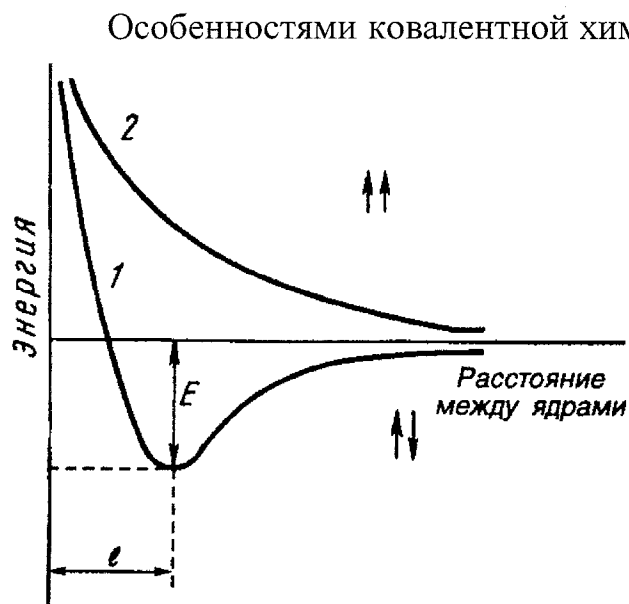


Рис. 2.2. Зависимость энергии систем из двух атомов водорода с параллельными (1) и антипараллельными (2) спинами от расстояния между ядрами (E - энергия связи)

Насыщаемость ковалентной связи вызывается ограничением числа электронов, находящихся на внешних оболочках, которые могут участвовать в образовании ковалентной связи.

Полярность ковалентной связи. Если ковалентная связь образована одинаковыми атомами, например, $\text{H}-\text{H}$, $\text{O}=\text{O}$, $\text{Cl}-\text{Cl}$, $\text{N}\equiv\text{N}$, то обобществленные электроны равномерно распределены между ними.

Такая связь называется ковалентной неполярной связью. Если же один из атомов сильнее притягивает электроны, то электронная пара смещается в сторону этого атома. В этом случае возникает полярная ковалентная связь. Критерием способности атома притягивать электрон может служить электроотрицательность. Чем выше ЭО у атома, тем более вероятно смещение электронной пары в сторону ядра данного атома. Поэтому разность электроотрицательности атомов характеризует полярность связи.

Вследствие смещения электронной пары к одному из ядер повышается плотность отрицательного заряда у данного атома, и соответственно атом получает заряд, называемый эффективным зарядом атома δ^- . У второго атома повышается плотность положительного заряда δ^+ . Вследствие этого возникает диполь, представляющий собой электрически нейтральную систему с двумя одинаковыми по величине положительным и отрицательным зарядами, находящимися на определенном расстоянии (длина дипо-

ля) l_d друг от друга. Мерой полярности связи служит электрический момент диполя $\mu_{св}$, равный произведению эффективного заряда δ на длину диполя l_d

$$\mu_{св} = \delta l_d. \quad (2.1)$$

Электрический момент диполя имеет единицу измерения кулон на метр (Кл· м). В качестве единицы измерения используют также внесистемную единицу измерения дебай D , равную $3,3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (табл. 2.2).

Как видно из табл. 2.2, электрический момент диполя растет с увеличением разности ЭО.

Таблица 2.2. Электрический момент диполя химической связи в молекулах

Связь	Разность ЭО	$\mu_{св}, D$	Связь	Разность ЭО	$\mu_{св}, D$
H—F	1,9	1,98	H—O	1,4	1,53
H—Cl	0,9	1,03	H—N	0,9	1,3
H—Br	0,74	0,78	H—S	0,4	0,7
H—I	0,4	0,38	H—C	0,4	0,3

Полярную ковалентную связь с δ , приближающемуся к 1, можно считать ионной связью. Однако, даже у ионных соединений δ ниже единицы. Поэтому любая ионная связь имеет определенную долю ковалентности.

Химическая связь в большинстве химических соединений сочетает свойства ковалентной и ионной связи. Поэтому ее можно считать ковалентной с определенной долей ионности. Степень ионности характеризуется эффективным зарядом атомов и возрастает с увеличением разности электроотрицательностей.

Точное описание распределения электронов возможно лишь для небольшого числа молекул. Обычно используют приближенные методы расчета двух- и многоатомных систем с ковалентной связью: метод валентных связей (ВС) и метод молекулярных орбиталей (МО).

Метод валентных связей. впервые был использован в 1927 г. немецкими учеными В. Гейтлером и Ф. Лондоном, которые провели квантово-механический расчет молекулы водорода. В методе ВС предполагается, что атомы в молекуле сохраняют свою индивидуальность. Электронная пара заселяет орбиталь то одного, то другого атома. Гейтлер и Лондон показали, что при сближении двух атомов водорода с антипараллельными спинами происходит уменьшение энергии системы (см. рис. 2.2, кривая 1), что обусловлено увеличением электронной плотности в пространстве между ядрами взаимодействующих атомов. Рассчитанная ими энергия связи отличалась от экспериментальной не более, чем на 10%. При сближении атомов с параллельными спинами энергия системы возрастает (см. рис. 2.2, кривая 2) и молекула в

этом случае не образуется.

Позднее метод ВС получил дальнейшее развитие и был распространен на другие молекулы. Метод ВС базируется на следующих основных положениях:

- а) химическая связь между двумя атомами возникает как результат перекрывания АО с образованием электронных пар (обобщение двух электронов);
- б) атомы, вступающие в химическую связь, обмениваются между собой электронами, которые образуют связывающие пары. Энергия обмена электронами между атомами (энергия притяжения атомов) вносит основной вклад в энергию химической связи. Дополнительный вклад в энергию связи дают кулоновские силы взаимодействия частиц;
- в) в соответствии с принципом Паули химическая связь образуется лишь при взаимодействии электронов с антипараллельными спинами;
- г) характеристики химической связи (энергия, длина, полярность и др.) определяются типом перекрывания АО.

Согласно теории ВС, ковалентная связь направлена в сторону максимального перекрывания АО реагирующих атомов.

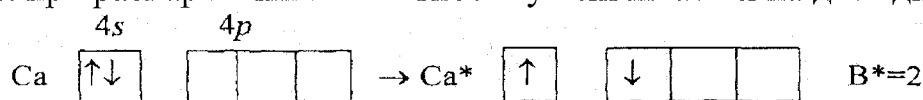
Следует отметить, что электронная структура молекулы значительно отличается от электронной структуры образующих ее атомов. Например, электронные орбитали в молекуле водорода не имеют сферической симметрии, как АО атомов водорода, так как электронная пара постоянно меняет свое положение относительно двух ядер в молекуле. Электронная пара в молекуле водорода находится на более низком энергетическом уровне, чем уровень электронов в атомах водорода.

Изменения претерпевает электронная структура внешних оболочек и подоболочек атомов, которая в основном и определяет природу и свойства атомов. Поэтому в образовавшейся молекуле атомы с исходной электронной структурой не существуют. У атомов в молекуле сохраняются лишь электронные конфигурации внутренних электронных оболочек, не перекрывающихся при образовании связей. Последнее дает удобную возможность говорить о том, что молекулы состоят из тех или иных атомов, например, молекула диоксида серы — из двух атомов кислорода и одного атома серы.

Валентность по обменному механизму метода ВС. *Способность атома присоединять или замещать определенное число других атомов с образованием химических связей называется валентностью.* Согласно обменному механизму метода ВС каждый атом отдает на образование общей электронной пары (ковалентной связи) по одному неспаренному электрону. Количественной мерой валентности в обменном механизме метода ВС считают число неспаренных электронов у атома в основном или возбужденном состоянии атома. Это неспаренные электроны внешних оболочек у *s*- и *p*-элементов, внешних и предвнешних оболочек у *d*-элементов, внешних, пред-

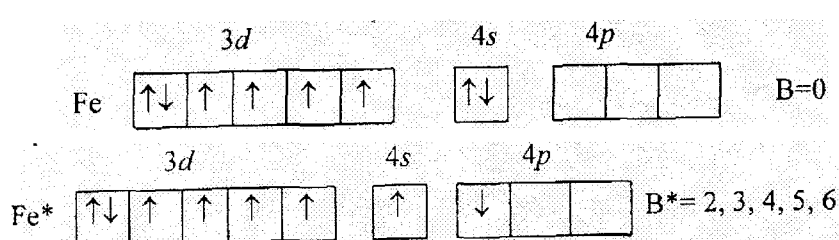
внешних и предпредвнешних оболочек у f -элементов.

При образовании химической связи атом может переходить в возбужденное состояние в результате разъединения пары (или пар) электронов и перехода одного электрона (или нескольких электронов, равных количеству разъединенных пар) в свободную орбиталь той же оболочки. Например, электронная конфигурация кальция в основном состоянии записывается как $[\text{Ar}] 4s^2$. В соответствии с обменным механизмом метода ВС валентность его равна нулю, т.е. для Ca $\uparrow\downarrow_{4s^2} V = 0$. У атома кальция в четвертой оболочке ($n = 4$) имеются вакантные p -орбитали. При возбуждении атома происходит распаривание электронов, и один из $4s$ -электронов переходит в свободную $4p$ -орбиталь. Валентность кальция в возбужденном состоянии равна двум, т.е. при распаривании валентность увеличивается на две единицы:



В отличие от кислорода и фтора (табл. 2.3), электронные пары которых не могут разъединяться, так как во второй оболочке нет вакантных орбиталей, электронные пары атомов серы и хлора могут распариваться в вакантные орбитали $3d$ -подоболочки, соответственно сера, кроме валентности основного состояния 1 и 2, имеет еще валентности 4 и 6 в возбужденном состоянии, а хлор, кроме валентности 1 в основном состоянии, имеет валентности 3, 5 и 7 в возбужденном состоянии.

Следует отметить, что у атомов большинства d - и f -элементов на внешних оболочках в основном состоянии нет неспаренных электронов, поэтому их валентность в основном состоянии равна нулю, несмотря на то, что на предвнешних d - и f -подоболочках имеются неспаренные электроны. Последние не могут образовывать электронные пары с электронами других атомов, так как закрыты электронами внешней оболочки. При возбуждении атома распаренные электроны внешней оболочки вступают в химическую связь и открывают внутренние электронные оболочки. Например, валентность железа в основном состоянии равна нулю.

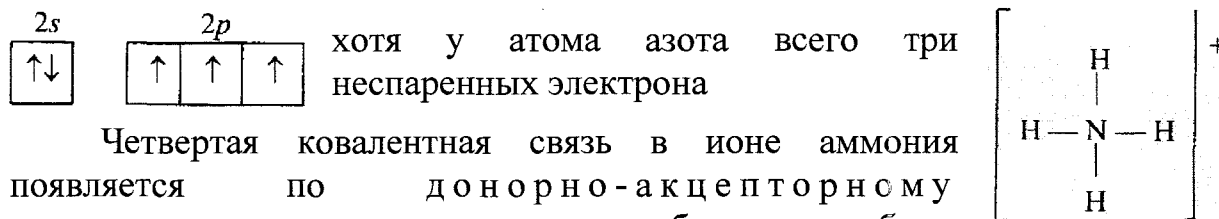


В возбужденном состоянии происходит разъединение $4s$ -пары электронов.

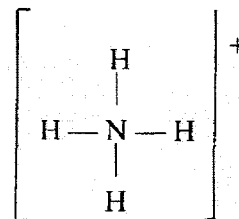
Валентность железа в возбужденном состоянии определяется не только $4s$ -, $4p$ -, но и $3d$ -неспаренными электронами. Однако пара $3d$ -электронов не может разъединиться, потому что в третьей оболочке нет вакантных орбиталей, поэтому максимальная валентность железа равна шести.

Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи

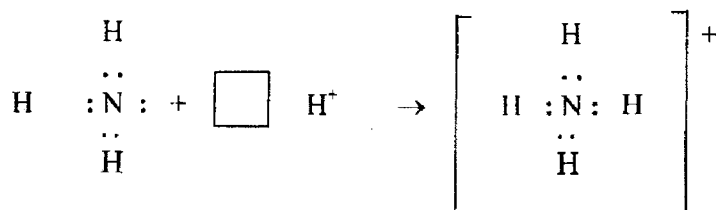
Обменный механизм метода ВС не может объяснить образования химических связей в некоторых соединениях. Например, у иона аммония NH_4^+ атом азота образует четыре ковалентные связи с водородом:



Четвертая ковалентная связь в ионе аммония появляется по донорно-акцепторному механизму, согласно которому образуется общая электронная пара за счет неподеленной пары электронов одного атома (донора) и вакантной орбитали другого атома или иона (акцептора).



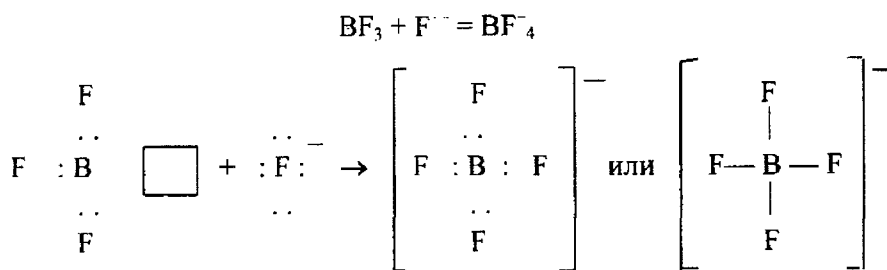
Азот молекулы аммиака, имеющий три ковалентных связи с тремя атомами водорода по обменному механизму, имеет неподеленную электронную пару, которая может взаимодействовать со свободной орбиталью иона водорода H^+ , образуя четвертую ковалентную связь:



Таким образом, в ионе аммония азот проявляет валентность, равную 4.

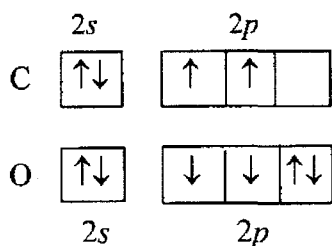
Четвертая ковалентная связь, образованная по донорно-акцепторному механизму, характеризуется теми же параметрами, что и остальные три ковалентные связи, образованные по обменному механизму, т.е. в ионе аммония все четыре связи равноценны.

Ковалентная связь по донорно-акцепторному механизму образуется при взаимодействии многих атомов, ионов и молекул. Более подробно это взаимодействие будет рассмотрено в гл. 3. Здесь покажем это на примерах взаимодействия связей трифторида бора и фторид-иона с образованием тетрафторборат-иона и в молекуле CO :



Как следует из табл. 2.1, в молекуле CO имеется прочная тройная связь, хотя углерод в невозбужденном состоянии и кислород имеют по два неспаренных электрона, перекрытием которых и образуется двойная химиче-

СКАЯ СВЯЗЬ.



Предложено несколько моделей, $C \equiv O$ объясняющих строение молекулы CO. Согласно одной из них третья связь образуется по донорно-акцепторному механизму, при котором неподделенная пара электронов кислорода взаимодействует с вакантной орбиталью углерода.

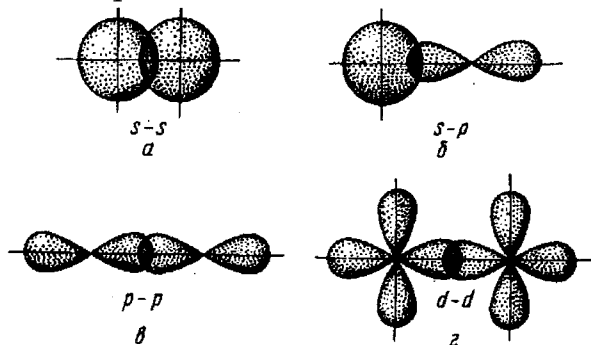
Как следует из этой модели, валентности кислорода и углерода равны трем, т.е. в молекуле CO существует тройная связь. Однако данная модель не объясняет очень малое значение электрического момента диполя связи ($\mu_{\text{св}} = 0,12D$), не соответствующее относительно большой разности ЭО кислорода и углерода ($\Delta\text{ЭО} = 1$). Предложена более сложная модель, в которой предполагается *sp*-гибридизация АО углерода и образование связей по донорно-акцепторному механизму. Валентности C и O, согласно этой модели, также равны трем. Одна из двух *sp*-орбиталей остается несвязанной и компенсирует заряд, возникающий при сдвиге электронов связей к кислороду.

Таким образом, суммарная валентность элемента равна числу неспаренных электронов (обменный механизм) плюс число связей, образованных по донорно-акцепторному механизму.

2.3. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ

Как уже указывалось, ковалентная химическая связь характеризуется направленностью, что обусловлено определенными ориентациями АО в пространстве.

Сигма-связь. Связь, образованная перекрыванием АО по линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов, называется σ -связью. Сигма-связь может возникать при перекрывании *s*-орбиталей (рис. 2.3, а), *s*- и *p*-орбиталей (рис.2.3, б), *p*-орбиталей (рис.2.3, в), *d*-орбиталей (рис. 2.3, г), а также *d*- и *s*-орбиталей, *d*- и *p*-орбиталей и *f*-орбиталей друг с другом и другими орбиталями. Сигма-связь обычно охватывает два атома и не простирается за их пределы, поэтому является локализованной двухцентровой связью.



локализованной двухцентровой связью.

Рис. 2.3. Перекрывание атомных орбиталей при образовании σ -связей

Кратные связи. Делокализация связи. Кроме простых σ -связей существуют кратные (двойные и тройные) связи, которые образуются при наложении σ -, π -, и δ -связей.

Связь, образованная перекрыванием АО по обе стороны линии, соединяющей ядра атомов (боковые перекрывания),

называется π -связью. π -связь может образовываться при перекрывании $p-p$ -орбиталей (рис. 2.4, а), $p-d$ -орбиталей (рис. 2.4, б), $d-d$ -орбиталей (рис. 2.4, в), а также $f-p$ -, $f-d$ - и $f-f$ -орбиталей.

Связь, образованная перекрыванием d -орбиталей всеми четырьмя лепестками, называется δ -связью (рис. 2.5).

Соответственно, s -элементы могут образовывать только σ -связи, p -элементы — σ - и π -связи, d -элементы — σ -, π - и δ -связи, а f -элементы — σ -, π -, δ - и еще более сложные связи. В связи с меньшим перекрыванием АО прочность у π - и δ -связей ниже, чем у σ -связей.

При наложении π -связи на σ -связь образуется двойная связь, например, в молекулах кислорода, этилена, диоксида углерода.

Кратная связь изображается двумя черточками: $O=O$, $>C=C<$, $O=C=O$.

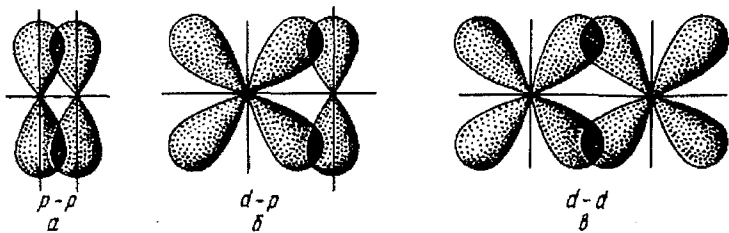


Рис. 2.4. Перекрывание атомных орбиталей при образовании π -связей

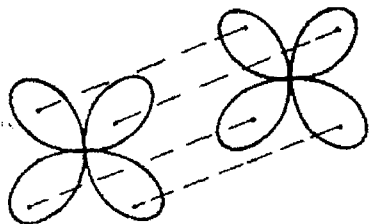


Рис. 2.5. Направления перекрывания атомных d -орбиталей при образовании δ -связей

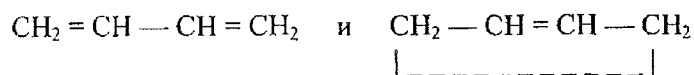
Хотя энергия π -связи меньше, чем энергия σ -связи, однако суммарная энергия двойной связи выше энергии одинарной связи, а длина двойной связи меньше длины одинарной связи (см. табл. 2.1).

При наложении двух π -связей на σ -связь возникает тройная связь, например в молекулах азота, ацетилена и оксида углерода. Тройная связь изображается тремя черточками: $N \equiv N$, $\text{—} C \equiv C \text{—}$, $C \equiv O$. Энергия тройной связи выше, а длина связи ниже, чем энергии и длины простой и двойной связей (см. табл. 2.1).

Число связей между атомами в методе ВС называется кратностью связи.

В некоторых молекулах и ионах, содержащих двойные связи, π -связи

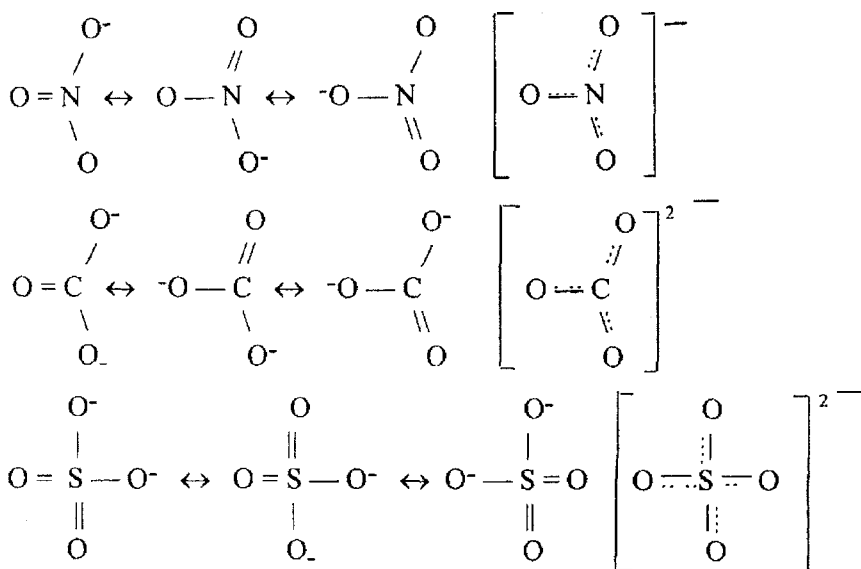
являются делокализованными, т.е. охватывающими не два атома, а часть или целые молекулы или ионы. Например, структура молекулы 1, 3-бутадиена может быть записана в двух формах



В действительности в чистом виде существует ни та и ни другая структура, а гибридная структура, в которой π -электроны не принадлежат двум конкретным атомам, а всей молекуле в целом. π -связи в молекулах или ионах, у которых возможно несколько способов локализации связей между атомами, называются делокализованными связями, обозначаемыми пунктиром:



Приведенная структура называется резонансной. Другими примерами соединений с делокализованными связями служат молекулы озона O_3 , бензола, а также ионы NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} :



Гибридизация атомных орбиталей. В молекуле метана CH_4 существуют четыре связи $\text{C}-\text{H}$, имеющие одинаковые длины и энергии. Между тем, у углерода в возбужденном состоянии имеются три p - и одна s -орбитали с неспаренными электронами, которые перекрываются s -орбиталями водорода. Исходя из этого, можно было бы ожидать, что характеристики одной из связей в молекуле метана будут отличаться от характеристик других связей. Между тем, все четыре связи в молекуле метана равноценны.

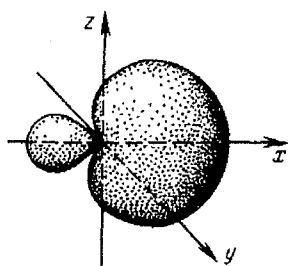


Рис. 2.6. Атомная sp -гибридная орбиталь

Американский ученый Л. Полинг выдвинул идею о гибридизации атомных орбиталей. Согласно этой идее, если у атома, вступающего в химическую связь, имеются разные АО (s -, p -, d - или f -АО), то в процессе образования химической связи происходит гибридизация (смешение) АО, т.е. из разных АО образуются одинаковые

(эквивалентные) АО. Следует подчеркнуть, что гибридные АО образуются у одного атома, имеющего разные орбитали. Причем, происходит гибридизация орбиталей, имеющих близкие значения энергии. Идея о гибридизации АО — это удобный и наглядный прием описания сложных процессов, происходящих при образовании химических соединений.

Форма гибридной АО отличается от формы исходных АО (рис. 2.6). В гибридной АО электронная плотность смещается в одну сторону от ядра, поэтому при взаимодействии ее с АО другого атома происходит максимальное перекрывание, которое приводит к повышению энергии связи. Это повышение энергии связи компенсирует энергию, требуемую на образование гибридной орбитали. В результате химические связи, образованные гибридными орбиталями, прочнее, а полученная молекула более устойчива.

Если в химическую связь вступает атом, у которого на внешней оболочке имеются s - и p -электроны, то у данного атома в процессе образования связи происходит sp -гибридизация АО (рис. 2.7.)

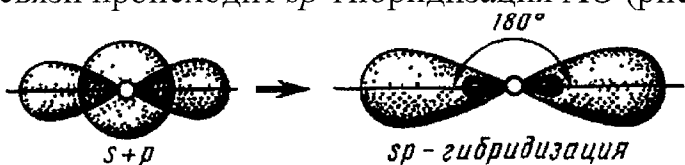


Рис. 2.7.
Схема sp -гибридизации

Если у атома, вступающего в химическую связь, на внешней оболочке имеются один s - и два p -электрона, то происходит sp^2 -гибридизация АО орбиталей этого атома (рис. 2.8).

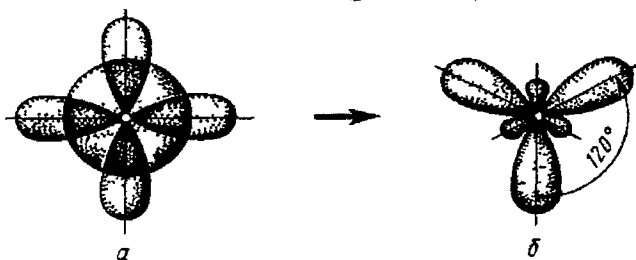


Рис. 2.8.
Схема sp^2 -гибридизации

У атома, имеющего на внешней оболочке один s - и три p -электрона, при химическом взаимодействии происходит sp^3 -гибридизация этих АО (рис. 2.9).

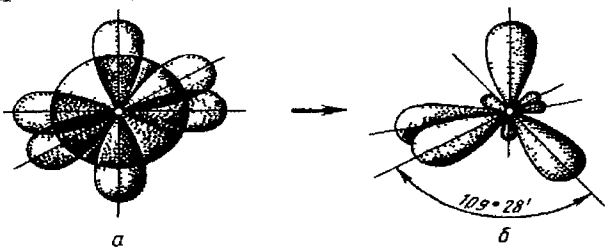


Рис. 2.9.
Схема sp^3 -гибридизации

Возможны также более сложные виды гибридизации с участием d - и f -орбиталей атомов (табл 2.3.)

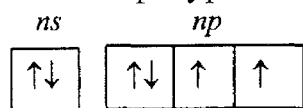
Таблица 2.3. Пространственная конфигурация некоторых соединений

Тип гибридизации центрального атома	Конфигурация молекулы	Угол между связями, град	Примеры соединений
sp	Линейная	180	$\text{SnCl}_2, \text{BeF}_2$
sp^2, dp^2, sd^2	Плоская тригональная	120	$\text{BCl}_3, \text{AlF}_3$
sp^3, sd^3	Тетраэдр	$109^\circ 28'$	$\text{CH}_4, \text{SiH}_4$
dsp^2	Плоский квадрат	90	PdBr_4^{4-}
dsp^3	Тригональная бипирамида	90 и 120	PF_5
d^2sp^3	Октаэдр	90	$\text{SF}_6, \text{SbCl}_6^-$
d^4sp^3	Додекаэдр	90	$\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$

Как видно на рис. 2.7 - 2.9, гибридные облака обладают пространственной симметрией, наличие которой снижает энергию отталкивания электронов друг от друга и соответственно энергию молекул.

Пространственная конфигурация молекул. Пространственная структура молекул определяется числом атомов в молекуле и числом электронных пар связей за счет неподеленных электронов.

Молекула, образованная двумя атомами, линейна. Если на внешней оболочке атома имеются два неспаренных p -электрона, то при перекрывании их АО орбиталями двух других атомов образуются угловые молекулы. К таким атомам относятся атомы p -элементов VI группы (O, S, Se, Te), электронная конфигурация внешних оболочек которых приведена ниже:



Два неспаренных p -электрона в атоме расположены перпендикулярно друг к другу, поэтому угол в плоских молекулах H_2S , H_2Se и H_2Te близок к 90° . Вследствие отталкивания электронов валентный угол между связями в молекуле H_2S несколько выше 90° . У молекул воды угол между связями значительно больше и равен 105° (рис. 2.10). Такую структуру молекулы можно объяснить, если принять, что происходит sp^2 -гибридизация АО кислорода при образовании воды. При этом две гибридных орбитали перекрываются орбиталями водорода. На одной орбитали остается неподеленная пара электронов, из-за отталкивания от которой других пар электронов угол между связями уменьшается со 120° до 105° .

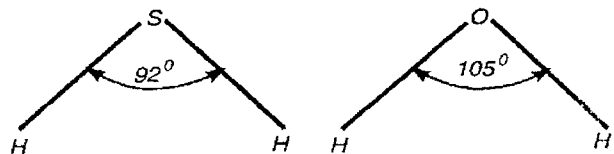
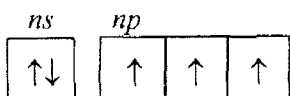


Рис. 2.10.

Валентные углы у молекул H_2S , H_2O

Соединения p -элементов V группы с водородом и галогенами (PCl_3 , AsBr_3 и др.) имеют пирамидальную конфигурацию. Атомы этих элементов имеют на внешних оболочках три неспаренных электрона, атомные орбитали которых расположены в пространстве под углом 90° .



При образовании трех химических связей при перекрывании АО азота орбиталями водорода возникает пирамидальная структура с валентными углами 108° (рис. 2.11). Такое значение валентного угла можно объяснить, если принять, что происходит sp^3 -гибридизация АО азота. Три гибридные орбитали перекрываются орбиталями водорода, одна орбиталь занята неподделенной парой электронов азота. Из-за отталкивания от этой пары электронов других пар электронов угол между связями уменьшается для sp^3 -гибридизации с $109^\circ 28'$ до 108° (см. рис. 2.11).

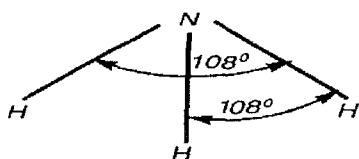


Рис 2.11.
Валентные углы у молекулы NH_3

Гибридизация АО определяет пространственную конфигурацию молекул. Так, при sp -гибридации образуются линейные молекулы (см. рис. 2.7). Например, при взаимодействии кальция, у которого при гибридизации АО на внешней оболочке оказываются две гибридные sp -орбитали, с галогенами, например, с хлором, образуется линейная структура (рис. 2.12).

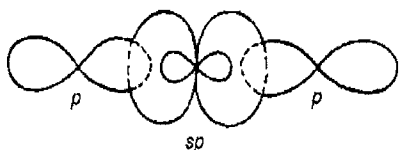


Рис 2.12.
Перекрывание двух p -орбиталей хлора с двумя sp -орбиталями кальция

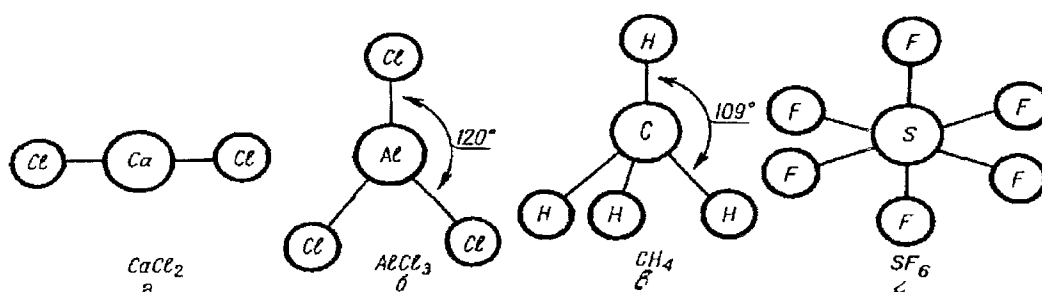
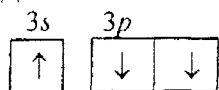


Рис. 2.13. Конфигурации молекул, обусловленных гибридизацией АО атомов.

(а) – линейная; (б) – треугольная; (в) – тетраэдрическая и (г) – октаэдрическая

При sp^2 -гибридации образуются плоские молекулы с валентными углами 120° . Например, у алюминия в возбужденном состоянии на внешней оболочке имеются $3s$ - и $3p$ -электроны:



При реакции происходит sp^2 -гибридизация и образуется плоская треугольная молекула (рис. 2.13 (б)).

При sp^3 -гибридизации образуются пространственные тетраэдрические структуры с валентными углами $109^\circ 28'$. Такую структуру, например, имеют молекулы метана CH_4 , фтороуглерода CF_4 .

Возможны более сложные виды гибридизации и соответственно пространственные конфигурации молекул (см. табл. 2.3, рис. 2.13). Например, у серы происходит sp^3d^3 -гибридизация, которая приводит к октаэдрической конфигурации молекул (рис. 2.13, г).

Полярность молекул. Молекулы могут быть полярными и неполярными. Полярность молекул характеризуется значением *электрического момента диполя* μ_m , который равен векторной сумме электрических моментов диполей связей, имеющих в молекуле. Электрический момент диполя двухатомных молекул μ_m равен электрическому моменту диполя связи $\mu_{\text{св}}$. Если связь неполярная, то и молекула неполярна. В многоатомных молекулах зависимость электрического момента диполя молекулы от электрических моментов диполей связей более сложная. Например, молекула CO_2 , $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ неполярна, хотя связи $\text{C}=\text{O}$ полярны, так как происходит компенсация диполей



и суммарный электрический момент диполя молекулы равен нулю.

Таблица 2.4. Электрические моменты диполей молекул в газовой фазе

Молекула	μ_m, D	Молекула	μ_m, D	Молекула	μ_m, D
NO_2	0,29	SO_2	1,63	H_2O	1,84
F_2O	0,30	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	1,67	H_2O_2	2,25
PH_3	0,58	H_2S	1,7	CH_3COCH_3	2,3
NH_3	1,48	CH_3OH	1,7	CH_3CN	3,51

Вследствие того, что суммарные электрические моменты диполей молекул с гибридизацией АО центрального атома, таких как CaCl_2 , (sp -гибридизация), BF_3 (sp^2 -гибридизация), CH_4 (sp^3 -гибридизация), равны нулю, то эти молекулы неполярны. Однако, если с атомом, у которого происходит гибридизация АО, реагируют различные атомы, то молекула становится полярной. Например, молекула BF_2Cl , в отличие от BF_3 , полярна. Электрические моменты диполей некоторых молекул приведены в табл. 2.4.

Рассмотренный метод ВС обладает многими достоинствами. Он относительно прост и нагляден и позволяет предсказывать свойства многих молекул, такие как пространственная конфигурация, полярность, энергия и длина связей и др. Однако свойства некоторых молекул и ионов метод ВС объяснить не в состоянии. В методе ВС постулируется участие в образовании связей пары электронов, в то же время существуют свободные радикалы, молекулярные ионы, такие как H_2^+ , He_2^+ , O_2^- , которые имеют неспаренные электроны. О наличии неспаренных электронов можно судить по магнитным свойствам веществ. Вещества, имеющие неспаренные электроны, парамагнитны, т.е. втягиваются в магнитное поле. Вещества, не имеющие неспарен-

ных электронов, диамагнитны, т.е. выталкиваются из магнитного поля. Согласно методу ВС, молекула кислорода не имеет неспаренные электроны, между тем кислород парамагнитен.

Более общим является метод молекулярных орбиталей (МО), позволяющий объяснить ряд явлений и фактов непонятных с точки зрения метода ВС.

2.4. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Основные понятия. Согласно методу МО электроны в молекулах распределены по молекулярным орбиталям, которые подобно атомным орбиталям (АО) характеризуются определенной энергией (энергетическим уровнем) и формой. В отличие от АО молекулярные орбитали охватывают не один атом, а всю молекулу, т.е. являются двух- или многоцентровыми. Если в методе ВС атомы молекул сохраняют определенную индивидуальность, то в методе МО молекула рассматривается как единая система.

Наиболее широко в методе МО используется линейная комбинация атомных орбиталей (ЛКАО). При этом соблюдается несколько правил:

- 1) число МО равно общему числу АО, из которых комбинируются МО;
- 2) энергия одних МО оказывается выше, других — ниже энергии исходных АО. Средняя энергия МО, полученных из набора АО, приблизительно совпадает со средней энергией этих АО;
- 3) электроны заполняют МО, как и АО, в порядке возрастания энергии, при этом соблюдаются принцип запрета Паули и правило Гунда;
- 4) наиболее эффективно комбинируются АО с теми АО, которые характеризуются сопоставимыми энергиями и соответствующей симметрией;
- 5) как и в методе ВС, прочность связи в методе МО пропорциональна степени перекрывания атомных орбиталей.

Связывающие и разрыхляющие орбитали. Если обозначить АО атомов А и В через ψ_A и ψ_B , а МО через ψ_{AB} , то согласно ЛКАО

$$\psi_{AB} = a \psi_A \pm b \psi_B, \quad (2.2)$$

где ψ_{AB} — волновая функция электрона в молекуле (МО); a и b — коэффициенты, учитывающие долю каждой АО в образовании МО; ψ_A и ψ_B — волновые функции электронов (АО) соответственно в атомах А и В.

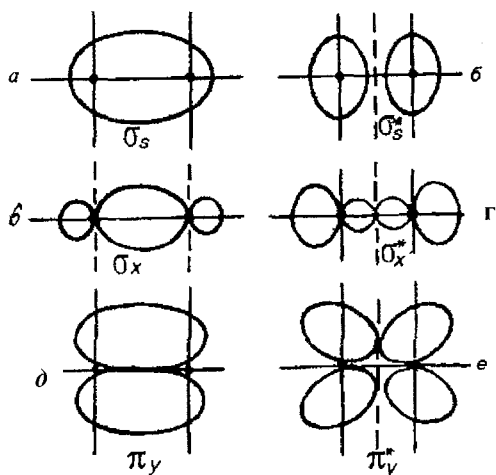


Рис. 2.14.

Контурные формы связывающих (а, в, д) и разрыхляющих (б, г, е) МО, образованных при перекрывании $s(a, б)$ -, $p_x(в, г)$ - и $p_y(д, е)$ -АО

При знаке плюс получаются связывающие МО, при знаке минус — разрыхляющие МО*. Молекулярные орбитали, получающиеся при комбинации s -АО, называются σ_s -МО, при комбинации p_x -АО — σ_x -МО (где x — линия, соединяющая ядра атомов), при комбинации p_y - и p_z -АО — π_y - и π_z^* -МО (рис. 2.14). π -Молекулярные орбитали также формируются при комбинации p - и d -АО и некоторых f -АО. Кроме того, при комбинации d -АО образуются δ -МО.

При формировании связывающих МО электронная плотность в основном сосредоточена между ядрами (рис. 2.14, а, в, д), поэтому образование связывающих МО снижает энергию молекулы и упрочняет молекулу.

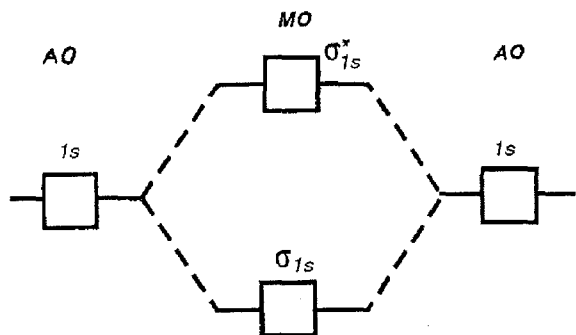


Рис 2.15.

Диаграмма энергетических уровней АО атомов и МО двухатомных молекул первого периода

Разрыхляющие МО имеют пониженную электронную плотность между ядрами (рис. 2.14, б, г, е), поэтому они не связывают атомы в молекулу и называются антисвязывающими МО.

Порядок и энергия связи. В методе МО вместо кратности связи вводится понятие порядок связи n , который равен половине разности числа электронов на связывающих $N_{св}$ и разрыхляющих N_p МО.

$$n = \frac{N_{св} - N_p}{2} \quad (2.3)$$

Если число $N_{св} = N_p$, то $n = 0$ и молекула не образуется. С увеличением n в однотипных молекулах растет энергия связи.

* Разрыхляющие орбитали обозначаются звездочкой.

В отличие от метода ВС в методе МО допускается, что химическая связь может быть образована не только парой, но и одним электроном, и соответственно порядок связи может быть не только целым, но и дробным числом: $n = 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, 3 \dots$

Энергия связывающих МО ниже энергии разрыхляющих МО (рис. 2.15).

Энергия связи возрастает при переходе от комбинаций АО первой оболочки к комбинациям АО второй и других оболочек с более высокими главными квантовыми числами. Энергия МО, образуемых из s -АО, (σ_s) ниже энергии МО, образуемых из p -АО или d -АО (рис. 2.16).

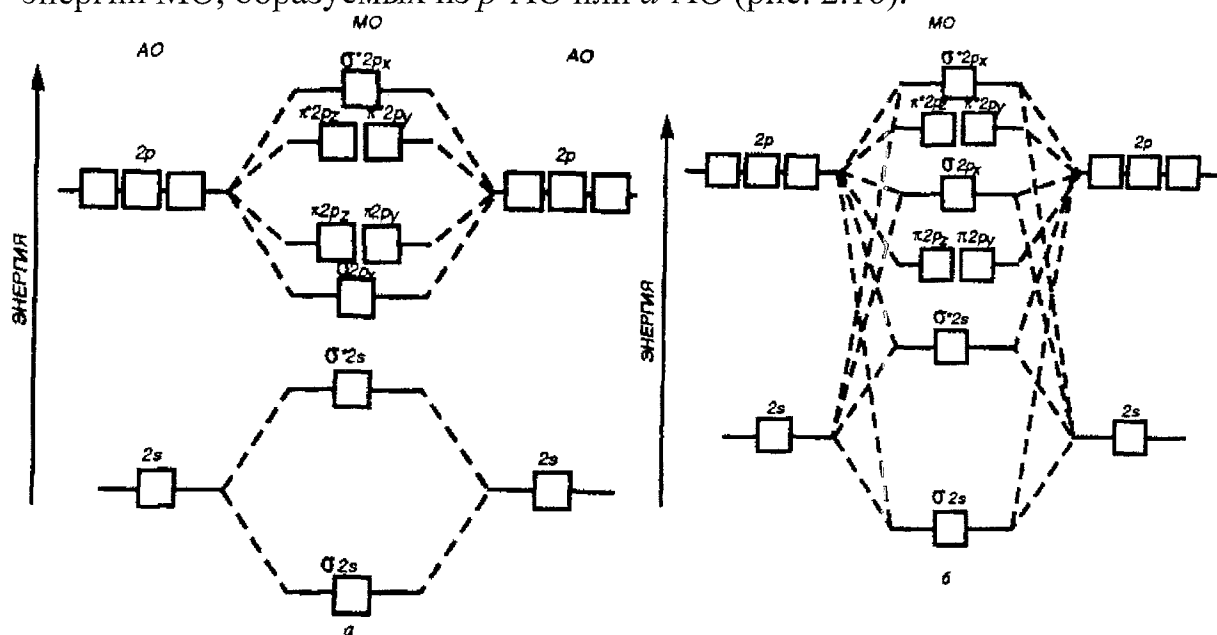


Рис. 2.16. Диаграмма энергетических уровней АО и МО двухатомных молекул элементов от начала (до N_2) (а) и до конца (от N_2 до F_2) (б) второго периода

Однако соотношение уровней энергий σ_x - и π -МО может измениться даже в одном и том же периоде из-за взаимодействия электронов МО, у которых разница энергий не очень велика (рис. 2.16). Например, по возрастанию энергии МО орбитали двухатомных молекул первого периода и начала второго периода (до N_2) можно расположить в следующий ряд:

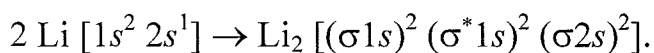
$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \pi 2p_y = \pi 2p_z < \sigma 2p_x < \pi^* 2p_y = \pi^* 2p_z < \sigma^* 2p_x.$$

Молекулярные орбитали двухатомных молекул конца второго периода по возрастанию энергии располагаются в несколько иной ряд:

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_x < \pi 2p_y = \pi 2p_z < \pi^* 2p_y = \pi^* 2p_z < \sigma^* 2p_x.$$

Электронные конфигурации молекул. Образование химической связи можно записать через электронные конфигурации атомов и молекул.

Электронные конфигурации молекул записываются через обозначения МО. Например, образование химической связи в двухатомной молекуле лития может быть представлено через электронные конфигурации атомов и молекулы лития:



Так как энергии $\sigma 1s$ и $\sigma^* 1s$ взаимно компенсируют друг друга, то они не участвуют в образовании химической связи и называются внутренними несвязывающими МО, поэтому в сокращенной записи могут либо не записываться, либо иметь условное обозначение, например К. Соответственно сокращенная электронная конфигурация молекулы Li_2 имеет формулу $\text{Li}_2 [K_1 (\sigma 2s)^2]$, молекулы Na_2 — $\text{Na}_2 [K_2 (\sigma 3s)^2]$, молекулы N_2 — $\text{N}_2 [K_1 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p_y)^2 (\pi 2p_z)^2 (\sigma 2p_x)^2]$, молекулы Br_2 — $\text{Br}_2 [K_1 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p_y)^2]$.

2.5. СИЛЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Кроме химических связей, которые достаточно специфичны, между молекулами существуют неспецифичные взаимодействия, которые также имеют электрическую природу. Их называют силами межмолекулярного взаимодействия, или силами Ван-дер-Ваальса. По способу возникновения выделяют три разновидности межмолекулярного взаимодействия - дисперсионное, ориентационное и индукционное.

Дисперсионные силы. Они существуют всегда между любыми типами частиц. Их возникновение обусловлено движением электронов в атомах. Хотя в среднем дипольный момент атома равен нулю, мгновенные диполи не равны нулю, они постоянно меняются по величине и направлению. В результате возникают силы, сближающие молекулы. Энергия дисперсионного взаимодействия рассчитывается по формуле: $E = -E_u \frac{3a^2}{4r^6}$.

Ориентационные силы. Они возникают между молекулами, имеющими постоянный дипольный момент. При этом становится возможной только одна, преимущественная пространственная ориентация молекул, при которой положительные и отрицательные концы диполей максимально сближены в пространстве. Для двух однородных взаимодействующих полярных молекул энергия взаимодействия рассчитывается по формуле: $E = -\frac{2\mu^2}{3kTr^6}$.

Индукционные силы. Они возникают между полярными и неполярными молекулами. При сближении в пространстве таких частиц постоянный диполь полярной молекулы индуцирует появление диполя в неполярной молекуле. Возникает индукционное взаимодействие. Энергия такого взаимодействия равна: $E = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6}$.

Энергия межмолекулярного взаимодействия незначительна по сравнению с энергией химической связи, однако она играет большую роль при образовании жидкого и твердого состояния вещества. Энергия межмолекуляр-

ного взаимодействия сильно зависит от расстояния между частицами, и убывает обратно пропорционально шестой степени расстояния между ними. Поэтому наибольшее значение эти силы имеют в твёрдом и жидком состоянии вещества. В газообразном состоянии вещества они почти не проявляются.

По величине энергии между межмолекулярными силами и химической связью находится водородная связь. Атом водорода, уже связанный одной ковалентной связью, не может образовать ещё одну связь. Однако, если он связан с одним из электроотрицательных атомов (F, O, N, Cl), то на нём сосредоточен некоторый положительный заряд.

Если учесть малый радиус иона H^+ , то плотность заряда окажется очень большой, гораздо больше, чем для любого другого атома. В результате этого возникает взаимодействие между атомом водорода и неподелённой парой другого элемента. Водородную связь обозначают тремя точками для отличия её от ковалентной связи. Энергия водородной связи 10-40 кДж/моль, что в 10-20 раз меньше, чем для ковалентной связи. Вещества, между молекулами которых возможно возникновение водородной связи, имеют более высокие температуры плавления и кипения, чем следовало ожидать на основании молекулярной массы. Например, температура кипения бутанола равна +118 °С, а диэтилового эфира, в котором нет водородных связей, только +33,4 °С.

Совершенно особый тип взаимодействия между атомами наблюдается в металлах. Металлы и их сплавы в своей основе имеют кристаллическую решётку, в узлах которой находятся атомы. Атомы типичных металлов на внешнем энергетическом уровне имеют от одного до четырёх электронов, которые непрочно соединены с ядром. Вследствие тепловой энергии часть электронов покидают атомы и переходят в межатомное пространство. Относительное количество электронов невелико и зависит от природы металла. Таким образом, кристаллическая решётка металла представляет собой определённое расположение атомов в пространстве. Вместо некоторых атомов в

узлах решётки находятся ионы, а между атомами и ионами хаотически движутся электроны, которые называются «электронным газом». Наличие электронного газа приводит к возникновению у металлов общих физико-химических свойств. К ним относятся электропроводность, теплопроводность, металлический блеск, ковкость и пластичность.

Тип химической связи влияет на агрегатное состояние вещества.

Вещества, молекулы которых состоят только из ковалентных связей, имеют в твёрдом состоянии молекулярную кристаллическую решётку. Они, как правило, имеют низкие температуры плавления и кипения. Они легколетучи, часто обладают запахом. Это большинство органических соединений и неорганические соединения неметаллов.

Вещества, с ионной кристаллической решёткой имеют очень высокие температуры плавления и кипения. Это, в своём большинстве, твёрдые и хрупкие соединения нелетучие и без запаха. К ним относятся соединения типичных металлов и типичных неметаллов, а также соли кислородсодержащих кислот, карбоновых кислот и сульфокислот.

Вещества, имеющие металлическую кристаллическую решётку, обладают металлическим блеском, ковкие и пластичны, хорошо проводят электрический ток, обладают высокой теплопроводностью. К ним относятся металлы, сплавы.

Некоторые неметаллы, такие как углерод, кремний, красная модификация фосфора, в твёрдом состоянии имеют атомную кристаллическую решётку. В узлах кристаллической решётки находятся атомы, которые образуют ковалентные неполярные связи с соседними атомами. Это приводит к тому, что эти вещества также имеют высокие температуры плавления и кипения.

ГЛАВА 3. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Химическая термодинамика – это раздел химии, занимающийся изучением энергетических эффектов при протекании химических реакций.

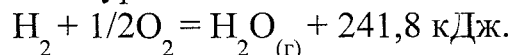
Протекание химических реакций сопровождается разрывом старых химических связей и образованием новых. При этом чаще всего энергии старых и новых связей различны. В результате при протекании реакции теплота может как выделяться, так и поглощаться.

Процесс, протекающий с выделением тепла ($\Delta H < 0$), называется экзотермическим. Процесс, протекающий с поглощением тепла, называется эндотермическим ($\Delta H > 0$).

Тепловые эффекты можно включать в уравнения реакций. *Химические уравнения, в которых указано количество выделяющейся или поглощаемой теплоты, называются термохимическими уравнениями.* Величина теплового эффекта указывается обычно в правой части уравнения со знаком плюс в случае экзотермической реакции и со знаком минус в случае эндотермической реакции.

Величина теплового эффекта реакции зависит от природы исходных веществ и продуктов реакции, их агрегатного состояния и температуры. Для удобства сравнения различных реакций по величинам их тепловых эффектов последние обычно указывают для случая, когда температура исходных веществ и продуктов реакции равна 25^0 С. При этом также подразумевается, что участвующие в реакции вещества находятся в том агрегатном состоянии, которое устойчиво при этой, так называемой стандартной температуре. Если, однако, представляет интерес теплота образования вещества, находящегося в другом агрегатном состоянии, чем то, в котором оно устойчиво при 25^0 С, то это состояние указывается в уравнении реакции. При этом кристаллическое состояние обозначается знаком (к) около формулы вещества, жидкое - (ж), газообразное - (г).

Так, теплота образования водяного пара равна 241,8 кДж/моль; соответствующее термохимическое уравнение имеет вид:



Ясно, что разность между теплотой образования жидкой воды (285,8 кДж/моль) и водяного пара (241,8 кДж/моль) представляет собой отнесенную к одному молю (18 г) теплоту испарения воды при 25^0 С.

Важнейшей характеристикой веществ, применяемых в качестве топлива, является их теплота сгорания. Эту величину также принято относить к одному молю вещества. Таким образом, выражение «теплота сгорания ацетилена равна 1300 кДж/моль» эквивалентно термохимическому уравнению $\text{C}_2\text{H}_2 + 5/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 1300 \text{ кДж.}$

Общие понятия. При протекании химических реакций изменяется энергетическое состояние системы, в которой идет реакция. Состояние сис-

темы характеризуется термодинамическими параметрами (p , T , c и др.). При изменении параметров меняется и состояние системы. В термодинамике свойства системы рассматриваются при ее равновесном состоянии. Термодинамическое состояние системы называют равновесным в том случае, когда его термодинамические параметры одинаковы во всех точках системы и не изменяются самопроизвольно во времени. Термодинамика изучает переходы системы из одного состояния в другое. Но переходы должны осуществляться при термодинамическом равновесии с окружающей средой, т.е. очень медленно, а в идеале — бесконечно медленно. При этом могут изменяться все параметры состояния системы, либо некоторые параметры остаются без изменения. Если процессы перехода системы происходят при постоянстве каких-то параметров системы, то они называются:

- а) изобарическими ($p = \text{const}$);
- б) изохорическими ($V = \text{const}$);
- в) изотермическими ($T = \text{const}$);
- г) изобарно-изотермическими ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$) и т.д.

Термодинамические свойства системы можно выразить с помощью нескольких функций состояния системы, называемых характеристическими функциями. К особенностям характеристических функций относится их независимость от способа (пути) достижения данного состояния системы, а также зависимость их величин от количества или массы вещества, поэтому принято относить их к одному молю вещества.

В нашем курсе в основном рассматриваются четыре наиболее часто используемые в химии характеристические функции:

- внутренняя энергия U ,
- энтальпия H ;
- энтропия S ;
- энергия Гиббса G .

Внутренняя энергия, теплота и работа. При проведении химической реакции изменяется внутренняя энергия системы U . Внутренняя энергия включает в себя все виды энергии системы (энергию движения и взаимодействия молекул, атомов, ядер и других частиц, внутриядерную и другие виды энергии), кроме кинетической энергии движения системы, как целого, и потенциальной энергии ее положения. **Она представляет собой способность системы к совершению работы или передаче теплоты.** Как и любую энергию, внутреннюю энергию нельзя измерить. Однако, можно определить ее изменение ΔU при переходе из одного состояния в другое:

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

где U_2 и U_1 — внутренняя энергия системы в конечном и начальном состояниях. Значение ΔU положительно ($\Delta U > 0$), если внутренняя энергия системы возрастает.

Изменение внутренней энергии можно измерить с помощью работы и

теплоты, так как система может обмениваться с окружающей средой веществом или энергией в форме теплоты Q и работы W .

Теплота Q представляет собой количественную меру хаотического движения частиц данной системы или тела. Энергия более нагретого тела в форме теплоты передается менее нагретому телу. При этом не происходит переноса вещества от одной системы к другой или от одного тела к другому.

Работа W является количественной мерой направленного движения частиц, мерой энергии, передаваемой от одной системы к другой за счет перемещения вещества от одной системы к другой под действием тех или иных сил, например гравитационных.

Теплота и работа измеряются в джоулях (Дж), килоджоулях (кДж) и мегаджоулях (МДж) и т.д. Положительными ($W > 0$) считаются работа, совершаемая системой против действия внешних сил, и теплота ($Q > 0$), подводимая к системе. В отличие от внутренней энергии, работа и теплота зависят от способа проведения процесса, т.е. они являются функциями пути.

Количественное соотношение между изменением внутренней энергии, теплотой и работой устанавливает **первый закон термодинамики**

$$Q = \Delta U + W. \quad (3.1)$$

Выражение (3.1) означает, что теплота, подведенная к системе, расходуется на приращение внутренней энергии системы и на работу системы над окружающей средой.

Энтальпия системы и ее изменение. Работу W можно разделить на два слагаемых: работу расширения $p\Delta V$ ($p = \text{const}$) и другие виды работ W' , кроме работы расширения

$$W = W' + p\Delta V,$$

где p — внешнее давление, ΔV — изменение объема ($\Delta V = V_2 - V_1$); V_2 — объем продуктов реакции; V_1 — объем исходных веществ.

Соответственно уравнение (3.1) при постоянном давлении запишется в виде:

$$Q_p = \Delta U + W' + p\Delta V.$$

Если на систему не действуют никакие другие силы, кроме постоянного давления, т.е. при протекании химического процесса единственным видом работы является работа расширения, то $W' = 0$.

В этом случае уравнение (3.1) запишется:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V. \quad (3.2)$$

Подставив $\Delta U = U_2 - U_1$, получим:

$$Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \quad (3.3)$$

Характеристическая функция

$$U + pV = H \quad (3.4)$$

называется энтальпией системы. Это одна из термодинамических функций, характеризующих систему, находящуюся при постоянном давлении. Подставив уравнение (3.4) в (3.3), получим:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (3.5)$$

Как видно из уравнения (3.5), в случае изобарического процесса ($p = \text{const}$), теплота, подведенная к системе, равна изменению энтальпии системы. Энтальпия зависит от количества вещества, поэтому ее изменение (ΔH) обычно относят к 1 моль и выражают в кДж/моль.

Тепловой эффект химических реакций. *Изменение энергии системы при протекании в ней химической реакции при условии, что система не совершает никакой другой работы, кроме работы расширения, называется тепловым эффектом химической реакции.* Как было ранее показано [см. уравнение (3.5)], при постоянном давлении (изобарических условиях) тепловой эффект реакции равен изменению энтальпии системы ΔH . Он называется также энтальпией реакции.

Если система находится в изохорических условиях ($V = \text{const}$, $\Delta V = 0$), то из уравнения (3.2) следует:

$$Q_V = \Delta U, \quad (3.6)$$

т.е. в этом случае тепловой эффект химической реакции равен изменению внутренней энергии системы.

Поскольку в большинстве случаев химические реакции протекают при постоянном давлении, то в дальнейшем, кроме особо оговоренных исключений, будут рассмотрены изобарические условия. Тепловой эффект реакции будем называть также энтальпией реакции и обозначать ΔH . Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии (табл. 3.1), то тепловой эффект реакции называется стандартной энтальпией реакции и обозначается ΔH^0 .

Таблица 3.1. Условия стандартного состояния веществ

Состояние вещества	Стандартное состояние вещества
Простое твердое вещество	Кристаллическое твердое вещество
Простое жидкое вещество	Чистая жидкость
Газообразное	Парциальное давление 100 кПа (1 бар) или относительное давление* 1
Растворенное	Концентрация* 1 моль/л

Тепловой эффект реакции зависит (относительно мало) от температу-

* Под относительным давлением p будем понимать отношение давления, выраженное в килопаскалях (кПа) к 100 кПа, т.е. $\bar{p} = p/100 = 0,01p$.

* Для идеального раствора, а для реального раствора - активность 1 моль/л.

ры; поэтому в индексе обычно указывается температура ΔH_T или ΔH_T^0 , например, ΔH_{298} или ΔH_{298}^0 .

Для большинства реакций изменение теплового эффекта в пределах температур, имеющих практическое значение, относительно невелико. Например, тепловой эффект реакции окисления графита ($C + CO_2 = 2CO$) при увеличении температуры с 500 до 1500 К изменяется на 5%, а реакции окисления азота ($\frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 = NO$ (г)) при повышении температуры с 298 до 4000 К — лишь на 2 кДж/моль (2,2%). Поэтому в дальнейшем будут использоваться значения ΔH_{298} , и в расчетах значения ΔH считаться постоянными. При проведении более точных расчетов учитывается влияние температуры на энтальпию реакции. На тепловой эффект также влияет давление. Однако, в пределах давлений, используемых в практике, эффект давления для большинства реакций относительно невелик. Например, при увеличении давления с 10^5 до $5 \cdot 10^7$ Па тепловой эффект реакции синтеза аммиака $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ (г) изменяется на 5%. Поэтому в дальнейшем в расчетах влияние давления на энтальпию реакции не будет учитываться, а будут использоваться стандартные значения энтальпий реакций (ΔH^0).

Термохимические уравнения. Раздел химии, изучающий тепловые эффекты химических реакций и фазовых превращений, получил название термохимии.

Тепловой эффект реакции записывается уравнением:



Чтобы отнести энтальпию реакции к одному молю какого-либо вещества, термохимические уравнения иногда имеют дробные коэффициенты:



В некоторых случаях тепловой эффект относят к 1 моль какого-либо вещества, например: $\Delta H_{298}^0 = -1675,8$ кДж/моль Al_2O_3 .

В термохимических уравнениях записываются также агрегатные состояния или модификации исходных веществ и продуктов реакции: г — газовое, ж — жидкое, т — твердое, к — кристаллическое, р — растворенное и др. Если агрегатные состояния веществ для условий реакции очевидны, например, O_2 , N_2 , Al_2O_3 и другие при 298 К, то их обычно не указывают. С термохимическими уравнениями можно оперировать как и с алгебраическими уравнениями.

Энтальпия (теплота) образования. Тепловой эффект образования 1 моль вещества из простых веществ, устойчивых при 298 К и давлении 100 кПа, называют энтальпией (теплотой) образования. Энтальпию образования вещества В обозначают $\Delta H_{обр,В}$ или $\Delta H_{f,В}$.

Энтальпию образования простых веществ, устойчивых при 298 К и давлении 100 кПа, принимают равной нулю. Нулевое значение энтальпии

образования имеет фаза или модификация вещества, наиболее устойчивая при 298 К и давлении 100 кПа, например, газообразный кислород, жидкий бром, белый фосфор, белое олово, ромбическая сера. Тепловые эффекты реакций образования веществ в стандартном состоянии (см. табл. 3.1) называют стандартными энтальпиями образования $\Delta H_{\text{обр},\text{B}}^0$ или $\Delta H_{f,\text{B}}^0$. Эти величины определены с той или иной степенью точности для нескольких тысяч веществ и сведены в справочники.

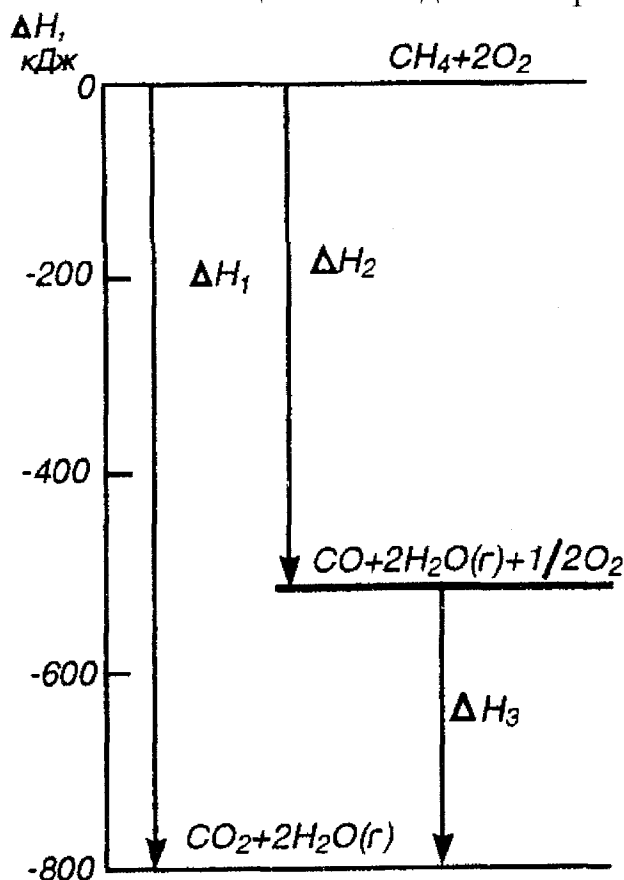
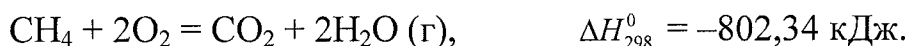


Рис. 3.1. Энтальпийная диаграмма сгорания метана

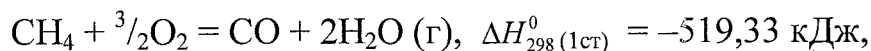
3.1. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Закон Гесса. В 1840 г. российский ученый Г.И. Гесс открыл закон, получивший его имя. *Тепловой эффект реакции зависит от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути реакции, т. е. от числа и характера промежуточных стадий.* Закон Гесса лежит в основе термохимических расчетов. Однако рамки его действия ограничены изобарно-изотермическими и изохорно-изотермическими процессами.

Проиллюстрируем закон Гесса на примере реакции сгорания метана:



Эту же реакцию можно провести через стадию образования СО:



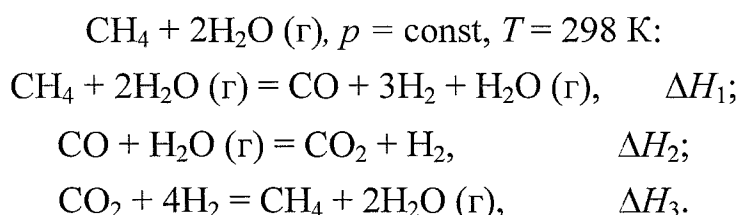
$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{298}^0(1\text{ст}) + \Delta H_{298}^0(2\text{ст}) = (-519,33) \text{ кДж} + (-283,01) \text{ кДж} = -802,34 \text{ кДж.}$$

Как видно, тепловой эффект реакции, протекающей по двум путям, одинаков. Закон Гесса хорошо иллюстрируется с помощью энтальпийных диаграмм (рис. 3.1).

Так как энтальпия зависит от состояния системы, но не зависит от пути процесса, то, если при проведении процесса система вернулась в исходное состояние, суммарное изменение энтропии системы равно нулю ($\Delta H = 0$).

Процессы, в которых система после последовательных превращений возвращается в исходное состояние, называются *к р у г о в ы м и п р о ц е с - с а м*, и или *ц и к л а м и*. Метод циклов широко используется в термодинамических расчетах.

Рассмотрим использование метода циклов на примере реакции взаимодействия метана с водяным паром. Исходная система:



В результате этих трех реакций система вернулась в исходное состояние, поэтому:

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0.$$

Если известны любые два значения ΔH данного уравнения, можно определить третье. Например, известно $\Delta H_2^\circ = -41,2$ кДж/моль, $\Delta H_3^\circ = -164,9$ кДж/моль, тогда $\Delta H_1^\circ = -\Delta H_2^\circ - \Delta H_3^\circ = +41,2 + 164,9 = +206,1$ кДж/моль.

Энтальпия химических реакций. Закон Гесса позволяет рассчитать энтальпию химических реакций. Согласно следствию из закона Гесса, *энтальпия химической реакции равна сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.*

Тепловой эффект реакции

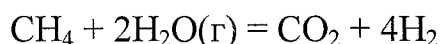
$$bV + dD = lL + mM, \quad (3.7)$$

где b, d, l, m – стехиометрические коэффициенты соответствующих исходных веществ и продуктов реакции рассчитывается по уравнению

$$\Delta H_1 = l\Delta H_{f,L} + m\Delta H_{f,M} - d\Delta H_{f,D} - b\Delta H_{f,V}, \quad (3.8)$$

где $\Delta H_{f,L}, \Delta H_{f,M}, \Delta H_{f,D}, \Delta H_{f,V}$ – энтальпии образования соответствующих веществ.

Например, стандартный тепловой эффект реакции получения водорода из природного газа



определяется по уравнению:

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{f,\text{CO}_2,298}^0 + 4\Delta H_{f,\text{H}_2,298}^0 - \Delta H_{f,\text{CH}_4,298}^0 - 2\Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}(\text{г}),298}^0.$$

Подставляя значения величин энтальпий образования (в кДж/моль), получаем

$$\Delta H_{298}^0 = -1.393,51 + 4 \cdot 0 - 1 \cdot (-74,85) - 2 \cdot (241,82) = +164,98 \text{ кДж/моль.}$$

Как видно, данная реакция является эндотермической. Можно также

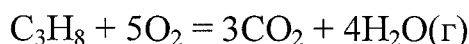
рассчитать значение энтальпии образования одного из исходных веществ или продуктов реакции, если известны энтальпии образования остальных реагентов и энтальпия химической реакции. Например, энтальпию образования вещества М в уравнении (3.7) можно определить по уравнению (3.8):

$$\Delta H_{f,M} = (\Delta H - l\Delta H_{f,L} + b\Delta H_{f,B} + d\Delta H_{f,D}) / m.$$

Расчёт изменения энтальпии (теплового эффекта) при температуре отличной от стандартной (298 К) производится по закону Кирхгофа:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta \bar{C}_P \cdot (T - 298).$$

Пример. Рассчитаем стандартную энтальпию образования пропана C_3H_8 , если стандартная энтальпия реакции его сгорания



равна $\Delta H_{298}^0 = -2043,86$ кДж/моль.

Решение. В соответствии с уравнением (3.8)

$$\Delta H_{f,C_3H_8,298}^0 = 3\Delta H_{f,CO_2,298}^0 - 5\Delta H_{f,O_2,298}^0 - \Delta H_{298}^0 + 4\Delta H_{f,H_2O(g),298}^0.$$

Подставив значение ΔH_{298}^0 и справочные данные, получим

$$\Delta H_{f,C_3H_8,298}^0 = 3 \cdot (-393,51) + 4 \cdot (-241,82) - 5 \cdot 0 - (-2043,86) = -103,85 \text{ кДж/моль.}$$

Как видно, реакция образования пропана относится к экзотермическим процессам.

3.2. ЭНТРОПИЯ И ЕЕ ИЗМЕНЕНИЕ ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Самопроизвольные процессы. Многие процессы протекают без подвода энергии от внешнего источника. Такие процессы называются самопроизвольными. Примерами самопроизвольных процессов могут служить падение камня с высоты, течение воды под уклон, переход теплоты в помещении от более нагретого тела к менее нагретому.

Многие химические реакции также протекают самопроизвольно, например, образование ржавчины на металлах, реакция натрия с водой, растворение соли в воде и др.

Чтобы понимать химические процессы и управлять ими, необходимо знать ответ на вопрос: каковы движущие силы и критерии самопроизвольных химических процессов?

Одной из движущих сил химической реакции является **уменьшение энтальпии системы**, т.е. экзотермический тепловой эффект реакции. Как показывает опыт, большинство экзотермических реакций ($\Delta H < 0$) протекают самопроизвольно. Однако условие $\Delta H < 0$ не может быть критерием самопроизвольного течения химических реакций, так как существуют самопроизвольные эндотермические химические реакции, у которых $\Delta H > 0$, например, растворение некоторых солей (KCl , NH_4NO_3) в воде.

Следовательно, кроме уменьшения энтальпии системы (энтальпийного фактора) имеется другая движущая сила самопроизвольного процесса. Такой

силой является стремление системы к переходу от более упорядоченного состояния к менее упорядоченному. Например, если два сосуда с индивидуальными жидкостями соединить друг с другом, например, через отверстие, то через некоторое время произойдет смешение жидкостей, система из более упорядоченного состояния (индивидуальная жидкость) перейдет в менее упорядоченное (смесь жидкостей).

Энтропия химической реакции. *Мерой неупорядоченности состояния системы служит термодинамическая функция, получившая название энтропии.*

Состояние системы можно характеризовать микросостояниями составляющих ее частиц, т.е. их мгновенными координатами и скоростями различных видов движения в различных направлениях. Количество микросостояний системы называется термодинамической вероятностью системы W . Так как число частиц в системе огромно (например, в 1 моль имеется $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц), то термодинамическая вероятность системы выражается огромными числами. Поэтому пользуются логарифмом термодинамической вероятности $\ln W$. Величина $R \ln W = S$ называется энтропией системы, отнесенной к одному молю вещества. Как и молярная постоянная R , энтропия имеет единицу измерения Дж/(моль·К). Энтропия вещества в стандартном состоянии называется стандартной энтропией S^0 . В справочниках обычно приводится стандартная энтропия S^0_{298} при 298,15 К.

В отличие от других термодинамических функций, можно определить не только изменение, но и абсолютное значение энтропии. Это вытекает из высказанного в 1911 г. М. Планком постулата, согласно которому "при абсолютном нуле энтропия идеального кристалла равна нулю". Этот постулат получил название третьего закона термодинамики:

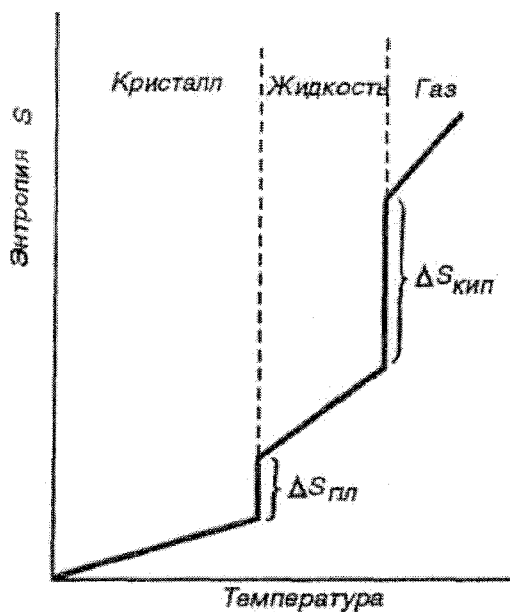
$$dS = C_v d \ln T + R d \ln V.$$

Обозначим энтропию для обратимых процессов как отношение приведённой теплоты к наблюдаемому изменению температуры:

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{обр}} \quad (3.9)$$

Уравнение (3.9) является аналитическим выражением II начала термодинамики. Поскольку изменение функции dS является полным дифференциалом, то S - функция состояния, т.е. свойство системы. Следовательно, мы можем сделать вывод, что система характеризуется не только такими параметрами, как P , T и V , но и еще одним параметром (свойством), изменение которого можно вычислить по формуле (3.9). Это свойство системы и получило название энтропии.

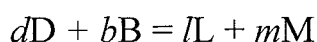
По мере повышения температуры растет скорость различных видов движений частиц, т.е. число их микросостояний и соответственно термодинамическая вероятность и энтропия вещества (рис. 3.2). При переходе вещества из твердого состояния в жидкое значительно увеличивается неупорядоченность и соответственно энтропия вещества ($\Delta S_{пл}$).



Особенно резко растет неупорядоченность и соответственно энтропия вещества при его переходе из жидкого в газообразное состояние ($\Delta S_{кип}$) (рис. 3.2). Энтропия увеличивается при превращении вещества из кристаллического в аморфное состояние. Энтропия простых веществ является периодической функцией порядкового номера элемента. Увеличение числа атомов в молекуле и усложнение молекулы приводит к увеличению энтропии. Например, $S^0_{298}(\text{O}) = 161$, $S^0_{298}(\text{O}_2) = 205$, $S^0_{298}(\text{O}_3) = 238,8$ Дж/(моль·К).

Рис. 3.2. Изменение энтропии вещества с увеличением температуры

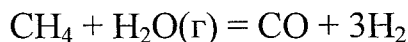
Изменение энтропии системы в результате протекания химической реакции (ΔS) (энтропия реакции) равно сумме энтропий продуктов реакции за вычетом энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов. Изменение энтропии системы (энтропия реакции) в результате протекания химической реакции



равно:

$$\Delta S = lS_L + mS_M - dS_D - bS_B. \quad (3.10)$$

Например, энтропия реакции:



при стандартных состояниях реагентов и продуктов процесса и 298 К равна:

$$\begin{aligned} \Delta S^0_{298} &= S^0_{\text{CO}, 298} + 3S^0_{\text{H}_2, 298} - S^0_{\text{CH}_4, 298} - S^0_{\text{H}_2\text{O}(\text{г}), 298} = \\ &= 197,54 + 3 \cdot 130,58 - 186,19 - 188,7 = 214,39 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \end{aligned}$$

При использовании средних теплоёмкостей, изменение энтропии при заданной температуре можно рассчитать по следующей формуле:

$$\Delta_r S^0_T = \Delta_r S^0_{298} + \Delta \overline{C}_{P, 298 \rightarrow T} \ln \frac{T}{298}. \quad (3.11)$$

Как видно, энтропия системы в результате реакции возросла (энтропия реакции положительная) $\Delta S > 0$. Так как энтропия вещества в газообразном состоянии существенно выше, чем в жидком и твердом состояниях, то эн-

тропия реакции положительна, если в результате процесса возрастает число молей газообразных веществ, как в только что рассмотренном примере. Вследствие высоких значений энтропий газов, последние называют "носителями энтропии".

Энтальпийный и энтропийный факторы изобарно - изотермических процессов. Из вышеизложенного следует, что в химических процессах проявляются две тенденции:

- 1) стремление к образованию прочных связей между частицами, к возникновению более сложных веществ, сопровождающееся понижением энергии системы;
- 2) стремление к разъединению частиц, к беспорядку, характеризуемое возрастанием энтропии.

Первая тенденция в изобарно-изотермических условиях характеризуется энтальпийным фактором процесса и количественно выражается через ΔH (кДж/моль). Вторая тенденция характеризуется энтропийным фактором и количественно выражается произведением абсолютной температуры на энтальпию процесса, т.е. $T\Delta S$ (кДж/моль).

3.3. ЭНЕРГИЯ ГИББСА И НАПРАВЛЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Энергия Гиббса — критерий самопроизвольного протекания химических реакций. Для изобарно-изотермических процессов энтальпийный и энтропийный факторы объединяет функция, называемая энергией Гиббса* процесса (ΔG), равная:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (3.12)$$

Уравнение можно записать в виде:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S. \quad (3.13)$$

Как видно, энтальпия химической реакции включает в себя две части. Первая часть (первый член этого уравнения) ΔG , равна максимальной работе, W_p^{\max} , которую может совершить система при равновесном проведении процесса в изобарно - изотермических условиях. Следовательно, энергия Гиббса — это часть энергетического эффекта химической реакции, которую можно превратить в работу:

$$-\Delta G_T = W_p^{\max}. \quad (3.14)$$

Знак минус означает, что система может совершать работу над окружающей средой при уменьшении энергии Гиббса в результате реакции.

Поскольку энергию Гиббса можно превратить в работу, то ее также называют свободной энергией.

* Эта функция названа в честь американского ученого Дж. У. Гиббса.

Второй член правой части уравнения (3.13) (энтропийный фактор) представляет собой часть энергетического эффекта, которую невозможно превратить в работу. Эта часть эффекта рассеивается в окружающую среду в виде теплоты. Поэтому энтропийный фактор $T\Delta S$ называют с в я з а н н о й э н е р г и е й .

Энергия Гиббса служит критерием самопроизвольного протекания химической реакции. Химическая реакция принципиально возможна, если энергия Гиббса уменьшается, т.е.

$$\Delta G < 0. \quad (3.15)$$

Уравнение (3.14) является условием возможности самопроизвольного течения реакции в прямом направлении.

Химическая реакция не может протекать самопроизвольно, если энергия Гиббса системы возрастает, т.е.

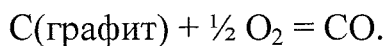
$$\Delta G > 0. \quad (3.16)$$

Уравнение (3.16) является условием невозможности самопроизвольного течения реакции в прямом направлении. Это же уравнение служит термодинамическим условием возможности самопроизвольного протекания обратной реакции. Наконец, если

$$\Delta G = 0, \quad (3.17)$$

то реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлениях, т.е. реакция обратима.

Направление химических реакций зависит от их характера. Так, условие (3.15) соблюдается при любой температуре для экзотермических реакций ($\Delta H < 0$), у которых в ходе реакции возрастает число молей газообразных веществ, и следовательно, энтропия ($\Delta S > 0$). У таких реакций обе движущие силы (ΔH) и ($T\Delta S$) направлены в сторону протекания прямой реакции и $\Delta G < 0$ при любых температурах. Такие реакции самопроизвольно могут идти только в прямом направлении. т.е. являются необратимыми. В качестве примера служит реакция

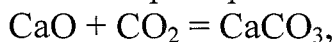


Эта реакция экзотермическая ($\Delta H = -110,5$ кДж/моль), в результате ее протекания возрастает число молей газообразных веществ [$\Delta S = 89,38$ (Дж/моль·К)], т.е. при любых температурах $\Delta G < 0$.

Наоборот, эндотермическая реакция ($\Delta H > 0$), в результате которой уменьшается число молей газообразных веществ ($\Delta S < 0$), не может протекать самопроизвольно в прямом направлении при любой температуре, так как всегда $\Delta G > 0$.

Возможности протекания многих реакций зависят от температуры, так как с изменением температуры изменяется знак энергии Гиббса этих реакций. Если в результате экзотермической реакции ($\Delta H < 0$) уменьшается чис-

ло молей газообразных веществ и соответственно энтропия системы ($\Delta S < 0$), то при невысокой температуре $|\Delta H| > |T\Delta S|$ и реакция может самопроизвольно протекать в прямом направлении ($\Delta G < 0$). При высоких температурах $|\Delta H| < |T\Delta S|$ прямая реакция самопроизвольно протекать не может ($\Delta G > 0$), а обратная реакция возможна. Примером такой реакции может быть:



$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{f, \text{CaCO}_3, 298}^0 - \Delta H_{f, \text{CaO}, 298}^0 - \Delta H_{f, \text{CO}_2, 298}^0 = -178,1 \text{ кДж/моль}.$$

Можно без расчета предсказать, что энтропия этой реакции имеет отрицательное значение, так как число молей газообразных веществ в результате реакции уменьшается. Расчет для стандартного состояния подтверждает это предположение:

$$\Delta S_{298}^0 = S_{\text{CaCO}_3, 298}^0 - S_{\text{CaO}, 298}^0 - S_{\text{CO}_2, 298}^0 = -160,6 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Соответственно,

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298\Delta S_{298}^0 = -130,24 \text{ кДж/моль}.$$

Поэтому для стандартного состояния ($p_{\text{CO}_2} = 100 \text{ кПа}$) и 298 К данная реакция возможна. Так как $\Delta S < 0$, то при высоких температурах, когда $|\Delta H| > |T\Delta S|$, энергия Гиббса реакции станет положительной, а реакция в прямом направлении невозможной.

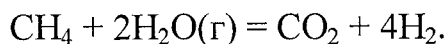
Для определения температуры, выше которой происходит смена знака энергии Гиббса реакции, можно воспользоваться условием:

$$T_p = \Delta H / \Delta S, \quad (3.18)$$

где T_p — температура, при которой устанавливается равновесие, т.е. равновероятная возможность протекания прямой и обратной реакций.

Если принять, что ΔS мало изменяется с повышением температуры, то по уравнению (3.18) можно определить T_p , выше которой изменяется знак энергии Гиббса. В данном случае для приведенной выше реакции при стандартных состояниях веществ $T_p = 178,1 \cdot 10^3 / 160,6 = 1109 \text{ К}$.

Если в результате эндотермической реакции ($\Delta H > 0$) увеличивается число молей газообразных веществ и соответственно энтропия системы ($\Delta S > 0$), то при невысоких температурах, когда $|\Delta H| > |T\Delta S|$, самопроизвольно прямая реакция идти не может ($\Delta G > 0$), а при высоких температурах ($T > T_p = \Delta H / \Delta S$), когда $|\Delta H| < |T\Delta S|$, прямая реакция может протекать самопроизвольно ($\Delta G < 0$). Примером такой реакции может быть получение водорода путем взаимодействия метана и водяного пара



Энтальпия реакции при 298 К и стандартном состоянии продуктов реакции и исходных веществ $\Delta H_{298}^0 = 164,98 \text{ кДж/моль}$. Энтропия реакции при этих же условиях равна:

$$\Delta S_{298}^0 = S_{\text{CO}_2, 298}^0 + 4S_{\text{H}_2, 298}^0 - S_{\text{CH}_4, 298}^0 - 2S_{\text{H}_2\text{O}(\text{r}), 298}^0 = 172,41 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К}).$$

Как и следовало ожидать, энтропия реакции больше нуля. Энергия Гиббса реакции при данных условиях равна:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298\Delta S_{298}^0 = +110,3 \text{ кДж}/\text{моль}.$$

Таблица 3.2. Влияние температуры на направление химических реакций

ΔH	ΔS	ΔG	Направление реакции	Примеры реакции
$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$	Прямая реакция может быть самопроизвольной при любых температурах	$\text{C}(\text{графит}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}$
$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$	Прямая реакция не может идти самопроизвольно при любых температурах	$\text{CO} = \text{C}(\text{графит}) + \frac{1}{2} \text{O}_2$
$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G < 0$ при $T < T_p$ $\Delta G > 0$ при $T > T_p$	Самопроизвольно может идти прямая реакция при низких температурах и обратная реакция при высоких температурах	$\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$
$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G > 0$ при $T < T_p$ $\Delta G < 0$ при $T > T_p$	Самопроизвольно может протекать прямая реакция при высоких температурах и обратная реакция при низких температурах	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$

Как видно, при температуре 298 К и стандартном состоянии реагентов реакция в прямом направлении самопроизвольно идти не может. Так как $\Delta S > 0$, то с увеличением температуры возрастает энтропийный фактор $T\Delta S$. При $T_p = \Delta H/\Delta S$ установится равновесие, а $\Delta G < 0$ при $T > T_p = \Delta H/\Delta S$.

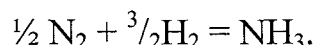
Если пренебречь изменением ΔS^0 и ΔH^0 с увеличением температуры, то можно определить T_p для стандартного состояния реагентов:

$$T_p = \Delta H/\Delta S = 962 \text{ К}.$$

Следовательно, при $T > 962 \text{ К}$ и стандартном состоянии реагентов, ре-

акция взаимодействия водяного пара и метана с образованием CO_2 и H_2 может протекать самопроизвольно. Рассмотренные четыре типа процессов сведены в табл. 3.2.

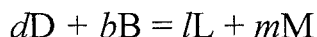
Энергия Гиббса образования вещества. Изменение энергии Гиббса системы при образовании 1 моля вещества В из простых веществ, устойчивых при 298 К, называется энергией Гиббса образования вещества В, $\Delta G_{f,B}$. Например, энергия Гиббса образования аммиака равна энергии Гиббса реакции



Энергия Гиббса образования простых веществ, в данном случае N_2 и H_2 , принимается равной нулю $\Delta G_{f,\text{N}_2} = 0$, $\Delta G_{f,\text{H}_2} = 0$. Если вещество В и исходные простые вещества находятся в стандартных состояниях (см. табл. 3.1), то энергия Гиббса образования называется стандартной энергией Гиббса вещества В ($\Delta G_{f,B}^0$). В справочниках обычно приводятся значения стандартных энергий Гиббса образования веществ при 298 К.

Энергия Гиббса химических реакций. Как и любая термодинамическая функция, энергия Гиббса является функцией состояния, т.е. ее значение не зависит от пути протекания процесса, а лишь от исходного и конечного состояний системы. Поэтому энергию Гиббса химической реакции ΔG можно рассчитать как сумму энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом энергий Гиббса образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

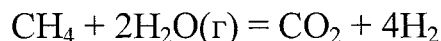
Энергия Гиббса химической реакции



рассчитывается по формуле

$$\Delta G = l\Delta G_{f,L} + m\Delta G_{f,M} - d\Delta G_{f,D} - b\Delta G_{f,B}. \quad (3.19)$$

Например, энергия Гиббса получения водорода методом взаимодействия метана и водяного пара:



рассчитывается по уравнению:

$$\Delta G = \Delta G_{f,\text{CO}_2} + 4\Delta G_{f,\text{H}_2} - \Delta G_{f,\text{CH}_4} - 2\Delta G_{f,\text{H}_2\text{O}}.$$

Полученное значение ΔG является критерием самопроизвольного течения реакции ($\Delta G < 0$). Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартных состояниях, то энергия Гиббса называется стандартной энергией Гиббса химической реакции ΔG^0 и является критерием самопроизвольного протекания реакции при стандартных состояниях исходных веществ и продуктов реакции.

3.4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Условие химического равновесия. Как было показано выше, при некоторой температуре энтальпийный и энтропийный факторы уравниваются, две противоположные тенденции уравнивают друг друга, т.е. $\Delta H = T\Delta S$. В этом случае соблюдается уравнение $\Delta G = 0$, которое является термодинамическим условием химического равновесия.

Химическое равновесие имеет динамический характер. Скорость реакции (число частиц, образующихся в единицу времени в единице объема) в прямом направлении равна скорости реакции в обратном направлении. В условиях химического равновесия концентрации (или парциальное давление в случае газов) исходных веществ и продуктов реакции не изменяются во времени и называются равновесными концентрациями (или парциальными давлениями) веществ. В дальнейшем равновесные концентрации будем обозначать символом вещества в квадратных скобках. Например, равновесные концентрации водорода и аммиака будут обозначаться $[H_2]$ и $[NH_3]$. Равновесное парциальное давление будем обозначать индексом p , например, p_{p,H_2} и p_{p,NH_3} .

Процесс изменения концентраций, вызванный нарушением равновесия, называется смещением или сдвигом равновесия. Если при этом происходит увеличение концентраций веществ, стоящих в правой части уравнения, то говорят, что равновесие смещается вправо, т.е. в направлении течения прямой реакции; при обратном изменении концентраций говорят о смещении равновесия влево - в направлении обратной реакции. Таким образом, *при увеличении концентрации какого-либо из веществ, участвующих в равновесии, равновесие смещается в сторону расхода этого вещества; при уменьшении концентрации какого-либо из веществ равновесие смещается в сторону образования этого вещества.* Равновесие можно также смещать путём выведения одного из продуктов реакции из сферы взаимодействия веществ. В этом случае равновесие сместится в сторону его образования, т.е. в сторону прямой реакции.

Константа химического равновесия. При равновесии химической реакции

$$dD + bB = lL + mM$$
$$K_c = ([L]^l \cdot [M]^m / [D]^d \cdot [B]^b), \quad (3.20)$$

где $[L]$, $[M]$, $[D]$, $[B]$ — равновесные концентрации соответствующих веществ; l , m , d и b — показатели степени, равные стехиометрическим коэффициентам.

Отношение $([L]^l \cdot [M]^m) / ([D]^d \cdot [B]^b)$ получило название константы химического равновесия.

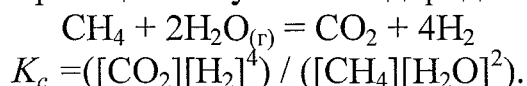
Это уравнение является вариантом математического выражения закона действующих масс. **Закон действующих масс** может быть сформулирован в следующем виде: *отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к*

произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, при $T = \text{const.}$ является величиной постоянной.

Принцип Ле Шателье. При внешнем воздействии на систему происходит смещение химического равновесия, т.е. изменяются равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции. Если в результате внешнего воздействия увеличиваются равновесные концентрации продуктов реакции, то говорят о смещении равновесия вправо. Если вследствие внешнего воздействия увеличиваются равновесные концентрации исходных веществ, то говорят о смещении равновесия влево.

Характер смещения под влиянием внешних воздействий можно прогнозировать, применяя принцип Ле Шателье, названный в честь французского ученого: *если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие, то равновесие смещается в таком направлении, которое ослабляет внешнее воздействие.*

Принцип Ле Шателье следует из закона действующих масс. Если система находится при постоянной температуре, то константа равновесия при внешних воздействиях остается постоянной. Поэтому любое изменение равновесных концентраций одного или нескольких веществ должно приводить к такому изменению равновесных концентраций других веществ, чтобы соблюдалось постоянство константы равновесия. Проиллюстрируем принцип Ле Шателье на примере реакции получения водорода конверсией метана:



1. Влияние концентраций (парциальных давлений) компонентов системы. Если, например, в систему добавить метан, т.е. увеличить его концентрацию, то равновесие системы нарушается. При этом ускорится прямая реакция, что приведет к увеличению концентрации продуктов реакции CO_2 и H_2 и уменьшению концентрации водяного пара, т.е. равновесие смещается вправо. Процесс будет протекать до тех пор, пока не установится новое равновесие. Новые равновесные концентрации всех компонентов будут такими, чтобы соотношение между ними, определяемое константой равновесия, оставалось постоянным. Если в систему ввести дополнительное количество диоксида углерода, то в соответствии с принципом Ле Шателье равновесие сместится влево.

2. Влияние общего давления в системе. Если в результате реакции изменяется число молей газообразных веществ, то изменение общего давления в системе вызывает смещение равновесия. В соответствии с принципом Ле Шателье увеличение общего давления в системе вызывает смещение равновесия в сторону уменьшения числа молей газообразных веществ, т.е. в сторону уменьшения давления. Для рассматриваемой реакции увеличение давления должно смещать равновесие влево (слева $\sum \nu_i = 3$, справа $\sum \nu_i = 5$).

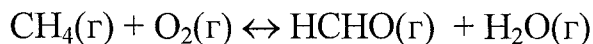
3. Влияние температуры. С увеличением температуры равновесие смещается в сторону эндотермических реакций, т.е. реакций, протекание которых обеспечивает поглощение теплоты. Как указывалось ранее, повышение

температуры вызывает увеличение константы равновесия, а соответственно возрастают отношения концентраций продуктов реакции к концентрациям исходных веществ, т.е. равновесие смещается в сторону эндотермических реакций. Например, увеличение температуры вызывает смещение равновесия рассматриваемой реакции получения водорода ($\Delta H > 0$) в правую сторону, а для экзотермической реакции: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta H < 0$) — в левую сторону.

Пример расчёта

Для химической реакции, являющейся частью технологического процесса и протекающей, в соответствии с уравнением при указанных условиях (температура, давление), рассчитать тепловой эффект реакции и оценить возможность получения продуктов в заданных условиях. Рассчитать тепловой эффект реакции при заданной температуре, если реакция протекает при $V, T = \text{const}$.

Реакция



протекает при $t=520^\circ\text{C}$ и $P=1$ атм.

Термодинамические величины, необходимые для расчета, взяты из справочника [1] и сведены в таблицу 3.3.

Таблица 3.3. Термодинамические величины для исходных веществ и продуктов реакции

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(К·моль)	C_p° , Дж/(К·моль)				$\overline{C_{p, 298+T}}$, Дж/ (К·моль)
			a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^{-6}$	$d \cdot 10^{-5}$	
CH ₄	-74,85	186,19	17,45	60,46	1,117		49,52
O ₂	0,00	205,03	31,46	3,39	-	-3,77-	31,74
НСНО	-115,9	218,80	18,82	58,38	15,61		45,84
H ₂ O	-241,84	188,74	30,00	10,71	-	0,33	36,02

1. По уравнению (3.8) рассчитываем тепловой эффект реакции при стандартных условиях:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = [(-115,9) + (-241,84)] - [(-74,85) + 0] = -282,89 \text{ кДж}$$

2. По уравнению Кирхгофа определяем тепловой эффект реакции при заданной температуре, а для этого рассчитываем коэффициенты уравнения расчёта истинной теплоёмкости:

$$\Delta a = (18,82 + 30,00) - (17,45 + 31,46) = -0,09 ;$$

$$\Delta b = 10^{-3}(58,38 + 10,71 - 60,46 - 3,39) = 5,24 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c = 10^{-6}(-15,61 + 1,117) = -14,493 \cdot 10^{-6};$$

$$\Delta c' = 10^5(0,33 + 3,77) = 4,1 \cdot 10^5.$$

Тогда, согласно уравнению $\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2})dT =$

$$\Delta_r H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta c'(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}) \text{ получим:}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{793}^0 &= -282890 + (-0,09) \cdot (793 - 298) + \frac{5,24 \cdot 10^{-3}}{2}(793^2 - 298^2) + \\ &+ (-\frac{14,493 \cdot 10^{-6}}{3})(793^3 - 298^3) - 4,1 \cdot 10^5(\frac{1}{793} - \frac{1}{298}) = -282940 \text{ Дж} \end{aligned}$$

3. По уравнению (3.10) рассчитываем изменение стандартной энтропии при стандартной температуре:

$$\Delta_r S_{298}^0 = (218,8 + 188,74) - (186,19 + 205,03) = 16,32 \text{ Дж/К.}$$

4. Изменение стандартной энтропии при заданной температуре вычисляем по уравнению (3.11):

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{793}^0 &= 16,32 + (-0,09) \ln \frac{793}{298} + 5,24 \cdot 10^{-3}(793 - 298) + \\ &+ (-\frac{14,493 \cdot 10^{-6}}{2})(793^2 - 298^2) - \frac{4,1 \cdot 10^5}{2}(\frac{1}{793^2} - \frac{1}{298^2}) = 16,9 \text{ Дж/К.} \end{aligned}$$

5. Изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала при заданной температуре по уравнению (3.12):

$$\Delta_r G_{793}^0 = -282940 - 793 \cdot 16,9 = -296340 \text{ Дж.}$$

6. Величина стандартной термодинамической константы равновесия реакции при заданной температуре, рассчитанная по следующему уравнению, составляет:

$$K_p = \exp(-\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}) = \exp(-\frac{-296340}{8,31 \cdot 793}) = 3,39 \cdot 10^{19}.$$

Расчет с использованием средних теплоемкостей по вышеуказанным уравнениям:

$$\overline{\Delta C_{p, 298-793}} = (45,84 + 36,02) - (49,52 + 31,74) = 0,6 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta_r H_{793}^0 = -282890 + 0,6(793 - 298) = -282593 \text{ кДж};$$

$$\Delta_r S_{793}^0 = 16,32 + 0,6 \ln \frac{793}{298} = 16,9 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta_r G_{793}^0 = -282593 - 793 \cdot 16,9 = -295995 \text{ Дж};$$

$$K_p = \exp\left(-\frac{-295995}{8,31 \cdot 793}\right) = 3,21 \cdot 10^{19}.$$

Как видно, результаты расчета двумя способами хорошо согласуются между собой, и можно считать, что оба метода практически в равной мере могут быть использованы для расчета стандартной константы равновесия.

Для заданной реакции выражение для стандартной константы равновесия имеет вид:

$$K_p = \frac{P_{\text{НСНО}} \cdot P_{\text{Н}_2\text{О}}}{P_{\text{СН}_4} \cdot P_{\text{О}_2}}$$

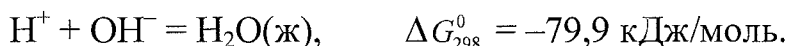
Численное значение стандартной константы равновесия позволяет сделать вывод о том, что доля исходных веществ в равновесной смеси очень мала, т.е. в заданных условиях с точки зрения термодинамики возможно получение продуктов реакции.

ГЛАВА 4. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Как было показано ранее, химическая термодинамика позволяет предсказать принципиальную возможность или невозможность самопроизвольного течения химических реакций, а также рассчитать равновесные концентрации реагирующих веществ. Однако, знания рассмотренных закономерностей еще недостаточно, чтобы предсказать реальную возможность химической реакции, определить скорость реакции и ее механизм, а также управлять процессом. Быстрота реакции зачастую не связана со значением ее энергии Гиббса. Например, термодинамическая вероятность реакции окисления водорода до воды



значительно выше, чем вероятность реакции нейтрализации с образованием воды



В то же время первая реакция в обычных условиях без катализатора практически не идет, а вторая реакция протекает практически мгновенно. Скорость и механизм химических реакций изучает химическая кинетика.

4.1. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Общие понятия. Скорость химической реакции равна изменению количества вещества в единицу времени в единице реакционного пространства. В зависимости от типа химической реакции (гомогенная или гетерогенная) меняется характер реакционного пространства. Гомогенной реакцией называется реакция, протекающая в однородной среде (в одной фазе). Гетерогенные реакции протекают на границе раздела фаз, например твердой и жидкой, твердой и газообразной.

Реакционным пространством гомогенных реакций является объем, заполненный реагентами. Так как отношение количества вещества к единице объема называется концентрацией c , то скорость гомогенной реакции равна изменению концентрации исходных веществ или продуктов реакции во времени. Различают среднюю и мгновенную скорости реакции. Средняя скорость реакции равна:

$$\bar{v} = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta c}{\Delta t}, \quad (4.1)$$

где c_2 и c_1 — концентрации исходного вещества в момент времени t_2 и t_1 .

Знак минус означает, что концентрация исходного вещества уменьшается. В ходе реакции изменяются концентрации реагирующих веществ и соответственно скорость реакции. Скорость реакции в данный момент времени, или мгновенная (истинная) скорость реакции v , равна:

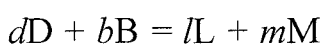
$$v = \pm dc/dt. \quad (4.2)$$

Скорость реакции принимается всегда положительной, поэтому производная исходных концентраций берется со знаком минус, а продуктов реакции — со знаком плюс.

Из определения скорости реакции и анализа уравнения (4.2) следует, что скорость реакции в СИ имеет единицу измерения [моль · м⁻³ · с⁻¹], однако также используются и другие единицы измерения [моль · л⁻¹ · с⁻¹], [моль · см⁻³ · с⁻¹], [моль · см⁻³ · мин⁻¹].

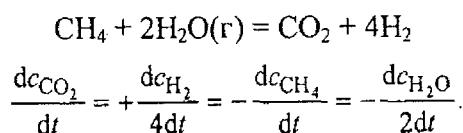
В ходе реакции изменяются концентрации всех исходных веществ и продуктов реакции. Если у всех реагентов одинаковые стехиометрические коэффициенты, то изменения их концентраций (по модулю) во времени также одинаковы.

Для реакций с различными стехиометрическими коэффициентами скорости изменения концентраций реагентов будут разными. Для реакции



$$\frac{dc_L}{dt} = \frac{dc_m}{mdt} = -\frac{dc_B}{bdt} = -\frac{dc_D}{adt}$$

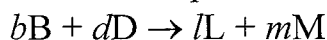
Например, для реакции



Как видно, концентрация H₂O изменяется в 2 раза, а концентрация H₂ — в 4 раза быстрее, чем концентрации CH₄ и CO₂. Это и понятно, так как в ходе реакции на 1 моль CH₄ расходуется 2 моль H₂O и образуются 1 моль CO₂ и 4 моль H₂. Поэтому в уравнении скорости реакции указывают конкретный реагент (продукт реакции или исходное вещество). Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ. Некоторые реакции, например, взрывы, протекают мгновенно, другие могут идти годами.

На скорость реакции влияют многие факторы: концентрация реагентов, температура, катализаторы, внешние воздействия, например излучения.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов. Чтобы произошла реакция, необходимо столкновение реагирующих частиц. При одной и той же температуре число столкновений растет с увеличением числа реагирующих частиц в единице объема, т.е. с возрастанием концентрации реагентов. Соответственно скорость реакции повышается с увеличением концентраций реагирующих веществ. Скорость необратимой реакции



равна

$$v = kc_B^{n_B} \cdot c_D^{n_D}, \quad (4.3)$$

где k — константа скорости реакции; n_B и n_D — коэффициенты, называемые порядками реакции по веществам B и D. Уравнение (4.3) называется кинетическим уравнением химической реакции.

Константа скорости реакции k не зависит от концентрации реагентов, но зависит от их природы и температуры. Из уравнения (4.3) следует, что при $c_B = c_D = 1$ (например, 1 моль/л) константа скорости реакции численно равна скорости реакции. По этому же уравнению видно, что размерность константы скорости реакции зависит от порядка реакции, поскольку размерность скорости реакции для всех гомогенных реакций одинакова.

Например, для реакции диссоциации молекулы



для которой

$$v = kc_A, \quad (n_A=1),$$

единицу измерения константы скорости реакции можно определить, исходя из анализа размерностей: $[\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}] = [x] [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}]$. Соответственно $[x] = [\text{с}^{-1}]$.

Порядок химической реакции. Сумма порядков реакции по реагентам называется порядком реакции n :

$$n = \sum n_i, \quad (4.4)$$

где n_i — порядок реакции по i -реагенту.

Например, для уравнения (4.3)

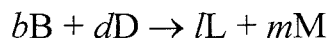
$$n = n_B + n_D.$$

Теоретически предсказать порядок реакции трудно, его определяют экспериментально. Порядок реакции зависит от ее сложности. Если реакция простая, т.е. протекает в одну стадию, то порядок реакции равен сумме стехиометрических коэффициентов:

$$n = \sum \mu_i,$$

где μ_i — коэффициент перед формулой i -го вещества в уравнении реакции (стехиометрический коэффициент).

Например, если бы реакция:



протекала в одну стадию, то $n_B = b$ и $n_D = d$ и соответственно $n=b+d$. В этом случае кинетическое уравнение для указанной реакции принимает вид

$$v = kc_B^b \cdot c_D^d \quad (4.5)$$

и называется законом действующих масс для химической кинетики.

Однако в большинстве случаев реакции многостадийны. Для многостадийных реакций порядки реакции по реагентам, как правило, не совпадают со стехиометрическими коэффициентами, а общий порядок реакции не равен сумме стехиометрических коэффициентов. Соответственно, в этом случае для расчета скорости реакции используют кинетическое уравнение (4.3), а не его частный случай — закон действующих масс для кинетики [см. уравнение (4.5)].

Наиболее часто встречаются реакции первого, второго, иногда — третьего порядков. Некоторые реакции имеют дробный порядок, например, 0,5 и 1,5. Реакции более высокого порядка, чем третий, неизвестны.

Кинетика обратимых химических реакций и химическое равновесие. Обратимые реакции протекают в прямом и обратном направлениях, поэтому при расчете скорости процесса необходимо учитывать скорости прямых и обратных реакций. Например, для реакции $A + B = AB$

$$v = \vec{v} - \bar{v} = \vec{k}c_A c_B - \bar{k}c_{AB}, \quad (4.6)$$

где \vec{v} и \bar{v} — скорости прямой и обратной реакций; \vec{k} и \bar{k} — константы скоростей прямой и обратной реакций.

По мере протекания реакции концентрации исходных веществ уменьшаются, а продуктов реакции — растут. При некоторых концентрациях исходных веществ и продуктов реакции скорости прямой и обратной реакций становятся равными:

$$\vec{v} = \bar{v}, \quad v = 0. \quad (4.7)$$

Уравнение (4.7) является кинетическим условием химического равновесия. С учетом уравнений (4.6) и (4.7) получаем:

$$\vec{k} [A] [B] = \bar{k} [AB]$$

или

$$[AB] / ([A][B]) = \vec{k} / \bar{k},$$

где $[A]$, $[B]$ и $[AB]$ — равновесные концентрации веществ А, В и АВ. Левая и правая части уравнения равны константе равновесия

$$K_c = \frac{\vec{k}}{\bar{k}} = \frac{[AB]}{[A][B]}. \quad (4.8)$$

Уравнение (4.8) является выражением закона действующих масс.

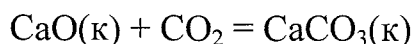
Особенности кинетики гетерогенных реакций. Гетерогенные реакции идут на поверхности раздела фаз, которая и служит реакционным пространством (поверхностью). Поэтому первой особенностью кинетики этих реакций является влияние площади реакционной поверхности на скорость реакции. Если суммарная площадь поверхности равна S , то общая скорость гетерогенной реакции первого порядка описывается уравнением

$$v = kcS, \quad (4.9)$$

где c — концентрация реагента (газообразного или жидкого).

Единицы измерения скорости и константы скорости гетерогенной реакции отличаются от единиц измерения соответствующих величин гомогенной реакции. Единица измерения скорости гетерогенной реакции — $[\text{моль} \cdot \text{с}^{-1}]$, константы скорости реакции первого порядка — $[\text{м} \cdot \text{с}^{-1}]$. Если в реакции непосредственно участвует твердое вещество, то в кинетическое уравнение не входит его концентрация, так как она постоянна. Роль твердого тела

в кинетике отражается путем введения площади его поверхности, на которой идет реакция, в кинетическое уравнение. Например, кинетика гетерогенной реакции



описывается уравнением:

$$v = kc_{\text{CO}_2} S$$

Иногда важно знать *удельную скорость реакции, отнесенную к единице площади реакционной поверхности*, которая для реакции первого порядка описывается уравнением:

$$v_s = v/S = kc \quad (4.10)$$

В единицу измерения удельной скорости реакции входит единица измерения площади, например $[\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}]$.

4.2. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ

Правило Вант-Гоффа. Повышение температуры ускоряет большинство химических реакций. Согласно правилу Вант-Гоффа при повышении температуры на 10 К скорость многих реакций увеличивается в 2-4 раза:

$$v_2 = v_1 \gamma^{(T_2 - T_1)/10} \quad (4.11)$$

где v_2 и v_1 — скорости реакции при температурах T_2 и T_1 , γ — коэффициент, значение которого для эндотермической реакции выше, чем для экзотермической реакции ($\gamma_{\text{энд}} > \gamma_{\text{экз}}$). Для многих реакций γ лежит в пределах 2-4.

Уравнение (4.11) можно использовать лишь для ориентировочных расчетов, так как их точность не очень высока.

Уравнение Аррениуса. В 1889 г. шведский ученый С. Аррениус на основании экспериментов вывел уравнение, которое носит его имя

$$k = k_0 e^{(-E_a / RT)} \quad (4.12)$$

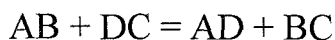
где k — константа скорости реакции; k_0 — предэкспоненциальный множитель; e — основание натурального логарифма; E_a — постоянная, называемая энергией активации, определяемая природой реакции. Значения E_a для химических реакций лежат в пределах 40-400 кДж/моль.

Расчеты показывают, что γ , равное 2-4, соответствует $E_a = 57-114$ кДж/моль для $T_1 = 300$ К и $E_a = 236-472$ кДж/моль для $T_2 = 500$ К.

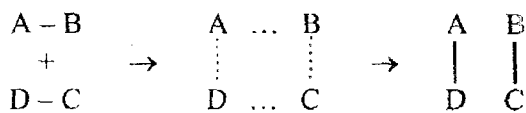
Отсюда следует, что правило Вант-Гоффа [см. уравнение (4.11)] соблюдается для ограниченного круга реакций, протекающих при температурах, близких к комнатным.

Энергия активации. Как было показано ранее, скорость химической реакции в значительной мере зависит от энергии активации. Что такое энергия активации и почему она влияет на скорость реакции? Для ответа на этот вопрос необходимо хотя бы в общем виде рассмотреть механизм реакции.

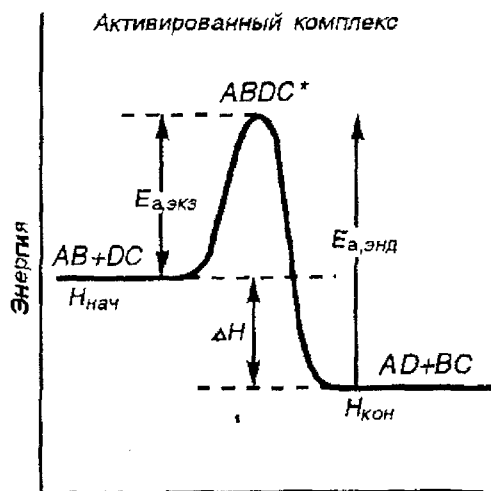
В ходе химической реакции разрушаются одни и возникают другие молекулы и соединения, происходит изменение химических связей, т.е. перераспределение электронной плотности. Если бы старые химические связи в ходе реакции сразу полностью разрушались, то на это потребовалось бы большое количество энергии и реакция протекала бы крайне медленно. Как показали исследования, в ходе реакции система проходит через переходное состояние, через образование так называемого активированного комплекса. Например, ход реакции



можно представить схемой



Исходные молекулы Активированный комплекс Продукты реакции



В активированном комплексе старые связи еще не разорваны, но уже ослаблены, новые связи наметились, но еще не образовались. Время существования его невелико (порядка 10^{-13} с). При распаде комплекса образуются либо продукты реакции, либо исходные вещества. Для образования переходного комплекса необходима энергия. Система в переходном состоянии имеет более высокую энергию, чем в исходном ($H_{нач}$) и конечном ($H_{кон}$) состояниях (рис.4.1).

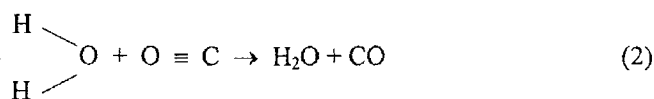
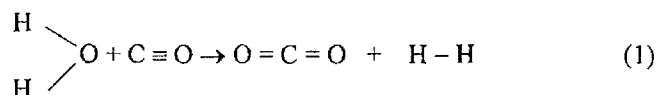
Рис. 4.1. Энергетическая диаграмма хода реакции с образованием активированного комплекса

Энергия, необходимая для перехода вещества в состояние активированного комплекса, называется энергией активации. Возможность образования активированного комплекса, а соответственно и химического взаимодействия, определяется энергией молекул. Молекула, энергия которой достаточна для образования активированного комплекса, называется активной. Доля их в системе зависит от температуры. Частицы распределяются по энергиям по сложной кривой Максвелла—Больцмана, которая изменяется с увеличением температуры. С увеличением температуры растет доля молекул, энергия которых равна или выше энергии активации E_a , соответственно растет доля молекул, способных к активным столкновениям с образованием активи-

рованного комплекса, т.е. происходит ускорение реакции. Чем выше энергия активации, тем, очевидно, меньше доля частиц, способных к активному взаимодействию. Экзотермические реакции протекают с меньшей энергией активации, чем эндотермические. Высокая энергия активации, или как иногда говорят, высокий энергетический барьер, является причиной того, что многие химические реакции при невысоких температурах не протекают, хотя и принципиально возможны ($\Delta G < 0$). Так, в обычных условиях самопроизвольно не загораются дерево, ткани, бумага, уголь, хлеб, керосин, хотя энергия Гиббса реакций окисления этих веществ ниже нуля ($\Delta G < 0$).

При высоких температурах доля активных частиц достаточно велика, и реакции идут быстро. Например, при температурах 10000 К и выше реакции завершаются за $10^{-5} \div 10^{-3}$ с. *Раздел химии, изучающий реакции в низкотемпературной плазме, получил название плазмохимии.* Плазмохимические реакции уже находят применение для очистки сточных вод, восстановления оксидов металлов, синтеза NO из воздуха, гидразина N_2H_4 , получения тугоплавких элементов, диоксида циркония, водорода, некоторых экзотических соединений, например, N_2F_4 , TiN. В то же время при очень низких температурах химические реакции протекают очень медленно. *Область химии, изучающая химические реакции при сверхнизких температурах, называют криохимией.* Криохимические реакции, например, позволяют получить вещества высокой чистоты.

Предэкспоненциальный множитель. Из уравнения Аррениуса (4.12) следует, что $k = k_0$ при $E_a = 0$. Можно было бы предположить, что при $E_a = 0$ каждое столкновение частиц приводит к химической реакции. Кинетическая теория газов позволяет рассчитать число столкновений частиц (z) в единицу времени. Как показывает опыт, для большинства молекул $k_0 < z$, т.е. не каждое столкновение даже активных частиц приводит к реакции. Имеется еще одно условие протекания реакции — определенная ориентация молекул, благоприятствующая перераспределению электронной плотности. Например, при взаимодействии CO и H_2O возможна их различная ориентация относительно друг друга:



В первом случае ориентация молекул благоприятствует, а во втором — препятствует осуществлению реакции. Поэтому предэкспоненциальный множитель k_0 включает в себя фактор ориентации молекул (вероятностный фактор) P_{OP} :

$$k_0 = z P_{\text{OP}}. \quad (4.13)$$

Вероятностный фактор уменьшается с ростом числа и сложности одновременно реагирующих частиц от доли единицы до 10^{-9} .

Необходимо отметить, что кроме температуры, концентраций исходных веществ, давления, существенно на скорость могут влиять катализаторы. **Катализатором называется вещество, которое участвует в реакции, изменяя её скорость, но не входит в стехиометрическое уравнение реакции.** Механизм действия катализатора заключается в следующем: с одним из реагентов катализатор образует нестойкое химическое соединение, которое далее либо реагирует с другими веществами, либо распадается на другие активные частицы. Это можно проиллюстрировать следующей схемой. Пусть протекает реакция $A + B \rightarrow AB$. Тогда в присутствии катализатора механизм данной реакции изменится и станет следующим: $A + K \rightarrow [AK]$ (первая стадия); $[AK] + B \rightarrow AB + K$ (вторая стадия). На второй стадии происходит регенерация катализатора. Результатом изменения механизма является уменьшение энергии активации реакции. Для каталитических реакций скорость пропорциональна концентрации катализатора.

Известны соединения, которые замедляют протекание химических реакций. Такие вещества называют ингибиторами, а сам процесс замедления реакции – ингибированием. Наиболее важны ингибиторы коррозии, которые позволяют предохранять и использовать металлические изделия в агрессивных средах.

ГЛАВА 5. ОСНОВЫ ХИМИИ РАСТВОРОВ

Раствор представляет собой гомогенную систему переменного состава. Растворы могут быть газообразными, жидкими и твердыми. По концентрации растворенного вещества растворы подразделяют на ненасыщенные, насыщенные и пересыщенные. Ненасыщенные и пересыщенные растворы всегда состоят из одной фазы.

Растворением называют процесс самопроизвольного равномерного распределения частиц одного вещества между частицами другого вещества, сопровождающийся уменьшением энергии Гиббса ($\Delta G < 0$). Мера растворимости вещества — концентрация его насыщенного раствора. Растворы, концентрация вещества в которых выше растворимости его при данной температуре, называются пересыщенными.

В ненасыщенных растворах вещество может растворяться, в насыщенных вероятность растворения и выделения (кристаллизации) вещества одинакова ($\Delta G = 0$), а в пересыщенных растворах возможно только выделение (кристаллизация) избыточного количества вещества ($\Delta G > 0$). Самопроизвольная кристаллизация растворенного вещества наступает тогда, когда пересыщение раствора превышает концентрацию, отвечающую границе метастабильной области. Кристаллизация вещества проходит через две стадии: образование в растворе центров кристаллизации и рост микрокристаллов.

Если количество растворенного вещества невелико, то раствор называют разбавленным, если же количество растворенного вещества в растворе приближается к количеству растворителя и даже превышает его, то раствор называют концентрированным.

Количественной характеристикой состава раствора является концентрация растворенного вещества: массовая доля, молярная, моляльная, эквивалентная (нормальная) концентрации и др.

При растворении вещества происходит взаимодействие частиц вещества с молекулами растворителя или сольватация (гидратация) частиц вещества.

5.1. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ

Концентрацией раствора называется количество растворенного вещества, содержащегося в определенном объеме или массе раствора или растворителя.

Наиболее употребительными являются следующие **способы выражения концентрации растворов**:

1. **Массовая доля.** Она показывает отношение массы растворенного вещества к массе раствора. Если массовая доля выражена в процентах, то на практике ее называют процентной концентрацией. Она показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в 100 г раствора и обозначается - %.

2. **Моляльная концентрация или моляльность.** Она показывает, сколько молей растворенного вещества приходится на килограмм растворителя. Чаще всего ее обозначают m , и она имеет размерность М/кг или М/1000 г.

3. **Молярная концентрация или молярность.** Она показывает, сколько молей растворенного вещества содержится в 1 л раствора. Ее обозначают M , и она имеет размерность М/л.

4. **Нормальная концентрация или нормальность.** Она показывает, сколько моль эквивалентов растворенного вещества содержится в литре раствора. Ее обозначают N , и она имеет размерность Моль Эквивалент/л (МЭ/л).

5. **Мольная доля.** Она показывает долю молекул данного сорта от общего количества молекул раствора. Ее обозначают x_i . Индекс 1 всегда относится к растворителю. Сумма всех мольных долей раствора равна 1, т.е.

$$\sum x_i = 1.$$

Однако часто вместо x_i для обозначения мольной доли используется N_i .

В случаях, когда способ выражения концентрации явно не указан, то используется молярность.

Закон эквивалентов для растворов имеет вид:

$$V_1 \cdot C_1 = V_2 \cdot C_2,$$

где V_1, V_2 - объемы 1-го и 2-го растворов, соответственно, C_1, C_2 - нормальные концентрации 1-го и 2-го раствора, соответственно.

Пример. Сколько граммов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ надо взять для приготовления 300 г 25%-го раствора?

РЕШЕНИЕ. Необходимо приготовить 25%-й раствор, т.е., по определению процентной концентрации, в 100 г раствора должно содержаться 25 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Тогда в 300 г раствора должно содержаться $(300 \cdot 25) / 100 = 75$ г $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и соответственно 225 г воды.

Пример. Сколько граммов H_2SO_4 потребуется для приготовления 5 л 0,3 М раствора?

РЕШЕНИЕ. По определению молярной концентрации, в 1 л раствора должно содержаться 0,3 моля H_2SO_4 , тогда в 5 л : $0,3 \cdot 5 = 1,5$ моля, что составляет $98 \cdot 1,5 = 147$ г H_2SO_4 , где 98 г/моль – мольная масса H_2SO_4 .

ОТВЕТ: 147 г H_2SO_4 потребуется для приготовления 5 л 0,3М раствора.

Пример. Какова мольная доля (x_2) 10% -го раствора КОН?

РЕШЕНИЕ. В 100 г. раствора содержится 90 г H_2O и 10 г. КОН. Количество молей воды (n_1) $90/18 = 5$, количество молей КОН (n_2) $10/56 = 0,1786$, где 18 и 56 - молекулярные массы H_2O и КОН, соответственно. Число молекул воды в 100 г. такого раствора $n_1 \cdot N_A$, число молекул КОН $n_2 \cdot N_A$, где N_A – число Авогадро. Тогда общее число молекул в 100 г такого раствора $(n_1 + n_2) \cdot N_A$ и, следовательно, $x_2 = \frac{n_2 \cdot N_A}{(n_1 + n_2) \cdot N_A} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{0,1786}{5 + 0,1786} = 0,0345$.

Пример. Чему равны моляльность, молярность, нормальность и мольные доли 48% -го раствора H_2SO_4 , плотность которого $\rho = 1,38$ г/см³ ?

РЕШЕНИЕ. Допустим, что имеется 1 л такого раствора. Тогда его масса $1000 \cdot 1,38 = 1380$ г. Масса H_2SO_4 (m_2) в этом растворе составляет $m_2 = 1380 \cdot 0,48 = 662,4$ г, а масса воды $m_1 = 1380 - 662,4 = 717,6$ г. Определим, какая масса H_2SO_4 приходится на 1000 г воды. Для этого решим пропорцию:

662,4 г H_2SO_4 приходится на 717,6 г воды,

X г H_2SO_4 приходится на 1000 г воды.

Откуда $X = 923,077$ г. Разделив это число на молекулярную массу H_2SO_4 , мы получим молярность раствора, т.е. $m = \frac{923,077}{98} = 9,42$ М/кг. Для

определения молярности нужно массу H_2SO_4 разделить на величину ее молекулярной массы, т.е. $M = \frac{662,4}{98} = 6,76$ М/л. Так как $M_{\text{ЭH}_2\text{SO}_4} = \frac{M}{2}$, то нормаль-

ность получим, умножив молярность на 2, т.е. $N = 6,76 \cdot 2 = 13,52$ МЭ/л. Для нахождения мольных долей определим сначала число молей воды (n_1) и

H_2SO_4 (n_2): очевидно, $n_1 = \frac{717,6}{18} = 39,86667$, а $n_2 = \frac{662,4}{98} = 6,75918$, тогда

$$x_1 = \frac{39,86667}{39,86667 + 6,75918} = \frac{39,86667}{46,62585} = 0,85503,$$

$$x_2 = \frac{6,75918}{39,86667 + 6,75918} = \frac{6,75918}{46,62585} = 0,14497.$$

5.2. ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ

Сольватация. Взаимодействие между молекулами и ионами растворяемого вещества и молекулами растворителя (сольватация) может состоять из нескольких процессов, протекающих последовательно или одновременно: молекулярной диссоциации, образования сольватов, ионизации и электролитической диссоциации. В зависимости от типа растворяющихся веществ число стадий может изменяться. Так, в случае ионных кристаллов стадии образования сольватов и электролитической диссоциации совмещены.

В случае ассоциированных веществ* первой стадией является молекулярная диссоциация растворенного вещества. Процесс молекулярной диссоциации происходит вследствие химического взаимодействия между молекулами растворяемого вещества АВ и $(n+m)$ молекулами растворителя S с образованием сольватированной молекулы $\text{AB}(n+m)\text{S}$:



Образующийся сольват диссоциирует на сольватированные ионы (стадия электролитической диссоциации):



Схематично процесс сольватации, на примере реакций (а) и (б), представлен на рис. 5.1.

* Ассоциацией называется объединение одинаковых молекул.

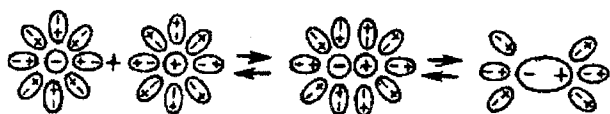
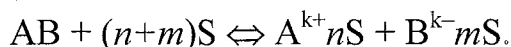


Рис.5.1. Схема взаимодействия полярной молекулы растворяемого вещества с полярными молекулами растворителя (сольватация)

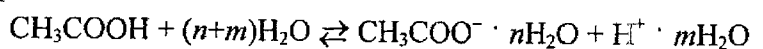
Процесс сольватации может остановиться на любой стадии.

Растворы неэлектролитов. Если процесс сольватации останавливается на стадии (а), то система представляет собой раствор неэлектролита. Она характеризуется отсутствием ионов в растворе и соответственно не обладает ионной электрической проводимостью. Разбавленные растворы неэлектролитов подчиняются законам идеальных растворов. Примерами растворов неэлектролитов могут служить растворы кислорода и сахара в воде, углеводов в углеводородах.

Растворы электролитов. Если процесс сольватации протекает до стадии (б), то система является раствором электролита, т.е имеет место электролитическая диссоциация с образованием ионов. Идея этого процесса была выдвинута С. Аррениусом. Уравнение электролитической диссоциации можно записать, опустив промежуточные стадии, указав лишь начальные и конечные продукты реакции

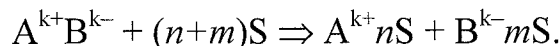


Например, процесс диссоциации уксусной кислоты в воде протекает следующим образом:

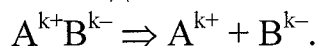


Особенностью сольватов как химических соединений является то, что коэффициенты n и m меняются с изменением концентрации, температуры и других параметров раствора. Поэтому приведенные формулы сольватов не отражают их истинного стехиометрического состава, и в уравнениях химических реакций сольватированные ионы обычно записывают или $CH_3COO^- \cdot aq$ и $H^+ \cdot aq$, или CH_3COO^- и H^+ .

При растворении ионного соединения процесс сольватации, в результате которого происходит электролитическая диссоциация, может протекать практически необратимо:



Однако часто в подобных уравнениях опускают молекулы растворителя $(n+m)S$, записывая их в таком виде



Степень диссоциации электролитов. В растворах некоторых электролитов диссоциирует лишь часть молекул. Для количественной характеристики электролитической диссоциации было введено понятие степени диссоциации. *Отношение числа молекул, диссоциированных на ионы, к общему числу молекул растворенного электролита называется степенью диссоциации α .*

По степени диссоциации в растворах все электролиты делятся на две группы. К первой относят электролиты, степень диссоциации которых в растворах равна единице и почти не зависит от концентрации раствора. Их называют сильными электролитами. К сильным электролитам в водных растворах принадлежит подавляющее большинство солей, щелочей, в также некоторые кислоты. Электролиты, степень диссоциации которых в растворах меньше единицы и уменьшается с ростом концентрации, называют слабыми электролитами. К ним относят воду, ряд кислот, основания *p*-, *d*- и *f*-элементов. Между этими двумя группами нет четкой границы, одно и то же вещество в одном растворителе проявляет свойства сильного, а в другом — слабого электролита. Например, хлорид лития и иодид натрия, имеющие ионную кристаллическую решетку, при растворении в воде ведут себя как типичные сильные электролиты, при растворении же в ацетоне или уксусной кислоте эти вещества являются слабыми электролитами со степенью диссоциации в растворах меньше единицы.

Более подробно слабые и сильные электролиты будут рассмотрены ниже.

Изменение энтальпии и энтропии системы при растворении. Растворение следует рассматривать как совокупность физических и химических явлений, выделяя при этом три основных процесса:

- 1) разрушение химических и межмолекулярных связей в растворяющихся газах, жидкостях или твердых телах (в том числе и связей в кристаллах), требующее затраты энергии. Энтальпия системы при этом растет: $\Delta H_1 > 0$;
- 2) химическое взаимодействие растворителя с растворяющимся веществом, вызванное образованием новых соединений — сольватов (или гидратов) — и сопровождающееся выделением энергии. Энтальпия системы при этом уменьшается: $\Delta H_2 < 0$;
- 3) самопроизвольное перемешивание раствора или равномерное распределение сольватов (гидратов) в растворителе, связанное с диффузией и требующее затраты энергии. Энтальпия системы при этом растет: $\Delta H_3 > 0$.

Суммарный тепловой эффект процесса растворения ($\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$) может быть положительным (эндотермическое растворение) или отрицательным (экзотермическое растворение). Если в воде растворяются газы или жидкости, то энергия ΔH_1 , затрачиваемая на разрыв межмолекулярных связей, невелика и процесс растворения сопровождается выделением теплоты ($\Delta H < 0$). Если растворяются кристаллические вещества, разрушение решетки требует значительной затраты энергии. Поэтому растворение твердых веществ в воде часто проходит с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$) и является эндотермическим процессом.

5.3. ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Вода является растворителем для многих веществ. Это обусловлено полярным характером молекул воды и способностью ее молекул образовывать химические связи с другими молекулами. Учитывая широкое распро-

странение водных растворов электролитов и их большую важность для науки и техники, рассмотрим эти растворы более подробно.

Слабые электролиты. Константа диссоциации. В растворах слабых электролитов процесс диссоциации протекает обратимо, и, следовательно, к нему может быть применен закон действующих масс. Так, для процесса диссоциации кислоты



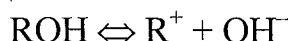
константа равновесия K_C равна

$$K_C = K_D = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (5.1)$$

Константа равновесия для процесса диссоциации называется константой диссоциации K_D . Например, константа диссоциации уксусной кислоты CH_3COOH равна

$$K_D = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

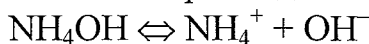
Для процесса диссоциации слабого основания



константа равновесия, называемая константой диссоциации основания, равна

$$K_D = \frac{[\text{R}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{ROH}]}$$

Например, константа диссоциации гидроксида аммония



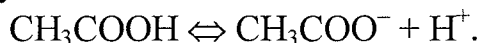
равна

$$K_D = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

Константа диссоциации зависит от природы диссоциирующего вещества и растворителя, а также от температуры и не зависит от концентрации раствора. С повышением температуры константа диссоциации обычно уменьшается, что в соответствии с принципом Ле Шателье свидетельствует об экзотермическом характере реакции.

Константа диссоциации указывает на прочность молекул в данном растворе. Чем меньше константа диссоциации в данном растворителе, тем слабее диссоциирует электролит и тем, следовательно, устойчивее его молекулы.

Степень диссоциации α изменяется с концентрацией раствора. Рассмотрим зависимость степени диссоциации от концентрации слабого электролита на примере уксусной кислоты



Принимая исходную концентрацию кислоты равной c , а степень диссоциации α , получаем, что концентрация части кислоты, которая диссоциирована, будет равна αc . Так как при диссоциации одной молекулы кислоты образуется по одному иону H^+ и CH_3COO^- , то их концентрации будут равны αc . Концентрация кислоты, оставшейся в недиссоциированном состоянии, будет

равна $c - \alpha c = c(1 - \alpha)$. Подставив значения равновесных концентраций ионов и кислоты в уравнение (5.1), получим:

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha^2 c^2}{c(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}, \quad (5.2)$$

где $V = 1/c$.

Уравнение (5.2) было получено Оствальдом и называется **законом разбавления Оствальда**. Если $\alpha \ll 1$, то уравнение (5.2) упрощается:

$$K_{\text{д}} = \alpha^2 c \quad (5.3)$$

и

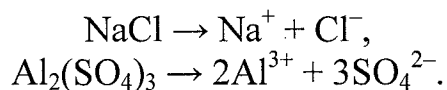
$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{c}}. \quad (5.4)$$

Из уравнения (5.2) следует, что степень диссоциации уменьшается с увеличением концентрации слабого электролита. Аналогичное уравнение можно получить для слабого основания.

Многоосновные слабые кислоты и основания диссоциируют ступенчато, причем константа диссоциации по каждой последующей ступени всегда на несколько порядков ниже, чем по предыдущей.

Сильные электролиты. Многие свойства растворов такие, как осмотическое давление, температура кипения и замерзания, давление насыщенного пара, зависят как от концентрации раствора, т.е. от числа растворенных в нем частиц, так и от взаимного влияния этих частиц друг на друга. Степень взаимодействия частиц в растворе тем выше, чем больше плотность их зарядов и чем меньше среднее расстояние между ними.

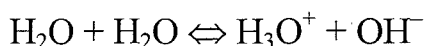
В растворах слабых электролитов взаимодействие ионов друг с другом относительно невелико вследствие их незначительной концентрации. Сильные электролиты в растворах диссоциированы практически полностью. Поэтому в уравнении диссоциации электролита стрелка указывает только на прямой процесс, например:



5.4. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ

Ионное произведение воды. Тщательно очищенная от посторонних примесей вода обладает определенной, хотя и незначительной, электрической проводимостью, заметно возрастающей с повышением температуры. Так, при 273 К удельная электрическая проводимость воды составляет $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, при 289 К - $6,2 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Наличие электрической проводимости может быть объяснено только тем, что молекулы воды частично распадаются на ионы, т. е. H_2O является слабым электролитом. Процесс диссоциации воды может быть записан



Этот процесс называется самоионизацией, или автопротолизом.

Реакцию воды часто записывают в более простом виде:



Константа диссоциации воды может быть вычислена по уравнению

$$K_{\text{д}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (5.5)$$

Учитывая, что при комнатной температуре на ионы распадается лишь одна из примерно 10^8 молекул воды, активности ионов в уравнении могут быть заменены их концентрациями, а концентрацию нераспавшихся молекул воды можно считать равной общей концентрации молекул воды. Концентрацию молекул можно рассчитать, разделив массу 1 л воды на массу ее моля: $1000/18 = 55,5$ моль/л.

Считая эту величину постоянной, можно уравнение (5.5) записать в виде:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{д}} \cdot 55,5 = K_{\text{в}}, \quad (5.6)$$

где $K_{\text{в}}$ — ионное произведение воды. Так как в соответствии с уравнением диссоциации концентрации ионов H^+ и OH^- в воде одинаковы, их можно определить, зная ионное произведение воды. При 295 К ионное произведение воды равно 10^{-14} . Отсюда

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{в}}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Диссоциация воды - процесс эндотермический, поэтому константа $K_{\text{в}}$ сильно зависит от температуры. Зависимость ионного произведения воды и концентраций ионов H^+ и OH^- от температуры приведена ниже:

$T, \text{ К}$	273	293	298	323	353	373
$K_{\text{в}} \cdot 10^{-14}$	0,11	0,68	1,11	5,55	25,1	55,0
$([\text{H}^+] = [\text{OH}^-]) \cdot 10^{-7},$ моль/л	0,34	0,78	1,05	2,44	5,02	7,4

Как всякая константа равновесия, константа $K_{\text{в}}$ не зависит от активностей ионов H^+ и OH^- в растворе. Так, если в воду добавить кислоты, активность ионов H^+ резко возрастет. Тогда за счет подавления диссоциации воды равновесие этого процесса сместится влево, и активность ионов OH^- в растворе уменьшится, но ионное произведение воды останется неизменным.

Таким образом, в водных растворах активность ионов H^+ и OH^- при постоянной температуре связаны между собой. Достаточно указать активность одного из них, чтобы определить активность другого.

Водородный показатель рН. В соответствии с теорией электролитической диссоциации, ионы H^+ являются носителями кислотных свойств, а ионы OH^- - носителями основных свойств. Поэтому раствор будет нейтральным, когда $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{в}}}$; кислым, когда $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, и щелочным, когда $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$.

Для характеристики кислотности (щелочности) среды введен специальный параметр – водородный показатель, или рН. *Водородным показателем, или рН, называется взятый с обратным знаком десятичный логарифм активности ионов водорода в растворе:*

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]. \quad (5.7)$$

Водородный показатель определяет характер реакции раствора. Например, при 295 К она нейтральна при рН 7 ($[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л). При $\text{pH} < 7$ ($[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л) реакция раствора кислая, при $\text{pH} > 7$ ($[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л) — щелочная. Значение рН 7 соответствует нейтральному раствору только при 295 К. С изменением температуры меняются K_{B} (см. ранее) и концентрация ионов H^+ в нейтральном растворе. Так, при 353 К $K_{\text{B}} = 25,1 \cdot 10^{-14}$ и в нейтральном растворе концентрация ионов водорода будет $[\text{H}^+] = 5 \cdot 10^{-7}$ моль/л и рН 6,3. В дальнейшем процессы будут рассматриваться в основном при температуре 295-298 К. При этих условиях рН нейтрального раствора равен или близок к 7,0.

По уравнению (5.7) можно по известным значениям концентрации ионов H^+ рассчитать концентрацию ионов OH^- :

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{B}}}{[\text{H}^+]}. \quad (5.8)$$

По аналогии рН введен показатель рОН

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] \quad (5.9)$$

и показатель $\text{p}K_{\text{B}}$, равный

$$\text{p}K_{\text{B}} = -\lg K_{\text{B}} = 14. \quad (5.10)$$

Из уравнений (5.7 - 5.10) следует

$$\text{p}K_{\text{B}} = \text{pH} + \text{pOH}. \quad (5.11)$$

Таким образом, зная рОН, можно легко рассчитать рН, и наоборот, по известному значению рН легко определяется рОН.

Водородный показатель имеет важное значение для понимания большинства процессов, протекающих в жидкой фазе, так как ионы H^+ и OH^- непосредственно участвуют во многих из этих процессов. Кроме того, эти ионы являются гомогенными катализаторами многих реакций. Величина рН может служить критерием силы кислоты или основания. В ряду кислот более сильной будет та, у которой при одинаковой молярной концентрации активность ионов H^+ выше (рН ниже). Так, рН 0,1 М растворов уксусной и соляной кислот будут 2,87 и 1,088 соответственно. Для оснований подобная зависимость имеет обратный характер.

Водородный показатель играет важную роль в жизнедеятельности организма, так, в норме рН сыворотки крови равен $7,40 \pm 0,05$, слез $-7,4 \pm 0,1$, слюны $-6,35 \div 6,85$, желудочного сока $-0,9 \div 1,1$... Отклонение рН от нормальных значений приводит к расстройству деятельности организма. Существенное влияние на урожайность оказывает рН почвы, на экологию водоема - рН воды.

Расчет рН слабых и сильных кислот и оснований.

Концентрацию ионов водорода в растворе слабых кислот определяют по уравнению Оствальда (5.2) или (5.3, 5.4)

$$[\text{H}^+] = \alpha c = \sqrt{K_{\text{д}} c}.$$

Аналогично определяют концентрацию ионов гидроксида:

$$[\text{OH}^-] = \alpha c = \sqrt{K_{\text{д}} c},$$

значения рН в этом случае находят по уравнению (5.11).

Пример. Определите концентрацию ионов OH^- в 0,01 М NH_4OH . Рассчитайте рН этого раствора при 295 К.

РЕШЕНИЕ. Гидроксид аммония - слабый электролит и диссоциирует обратимо: $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$. В соответствии с законом Оствальда степень диссоциации α равна

$$\alpha = \sqrt{K_{\text{д}} / c}.$$

Подставляя значение $K_{\text{д}}$ из справочных данных, получаем:

$$\alpha = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} / 0,01} = \sqrt{18 \cdot 10^{-4}} = 4,24 \cdot 10^{-2}.$$

Равновесная концентрация ионов OH^- равна

$$[\text{OH}^-] = \alpha c = 4,24 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-2} = 4,24 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Водородный показатель равен

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{в}} - \text{pOH}.$$

Можно считать, что в растворе слабого электролита активность ионов равна их концентрации. Тогда

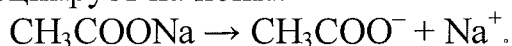
$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg (4,24 \cdot 10^{-4}) = 3,37.$$

Соответственно $\text{pH} = 14 - 3,37 = 10,63$.

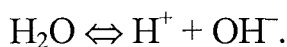
5.5. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Гидролизом солей называют реакции обмена между водой и растворенными в ней солями. В результате протекания процесса гидролиза соли в растворе появляется некоторое избыточное количество ионов H^+ или OH^- , сообщающее раствору кислотные или щелочные свойства. Таким образом, процесс гидролиза соли во многом обратен процессу нейтрализации, т.е. процессу взаимодействия кислот с основаниями. Гидролизу не подвергаются соли, образованные сильными кислотами и основаниями, например KCl .

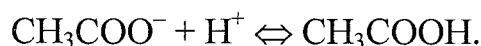
Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием, например, CH_3COONa . Соль в растворе полностью диссоциирует на ионы:



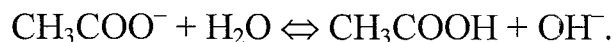
Вода, как уже указывалось, является слабым электролитом:



Ионы водорода воды взаимодействуют с ацетат-ионами с образованием слабой уксусной кислоты



Таким образом, гидролиз в ионной форме можно представить уравнением



Как видно, в результате гидролиза появилось некоторое избыточное количество гидроксид-ионов, а реакция среды стала основной. Следовательно, при гидролизе соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, происходит увеличение рН системы, т.е. среда становится основной (происходит подщелачивание раствора).

Показателем глубины протекания гидролиза является степень гидролиза β , представляющая собой отношение концентрации гидролизованых молекул $c_{\text{гидр}}$ к исходной концентрации растворенных молекул электролита:

$$\beta = c_{\text{гидр}}/c.$$

Степень гидролиза, как правило, невелика. Так, в 0,1 М CH_3COONa при 298 К она составляет примерно 10^{-4} , т.е. в этих растворах гидролизована лишь одна из 10 000 молекул. Причина столь низкой степени гидролиза кроется в том, что один из участников реакции - вода является очень слабым электролитом. Поэтому положение равновесия реакции гидролиза сильно смещено в сторону исходных веществ. Степень гидролиза возрастает с увеличением температуры, поскольку гидролиз - процесс эндотермический.

Принимая для упрощения, что в разбавленных растворах активность ионов мало отличается от их концентрации $c_{\text{иона}} = a_{\text{иона}}$, запишем константу равновесия реакции гидролиза:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

или в общем виде для реакции гидролиза аниона слабой кислоты



$$K_c = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

Так как концентрация воды при гидролизе изменяется очень мало, то принимаем ее постоянной и умножая на константу равновесия получим константу гидролиза K_{Γ} .

$$K_c[\text{H}_2\text{O}] = K_{\Gamma} = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \quad (5.12)$$

Умножая числитель и знаменатель на равновесную концентрацию ионов водорода, получаем

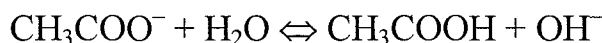
$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{A}^-][\text{H}^+]}$$

Как указывалось ранее, $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{B}}$, а отношение $\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ является константой диссоциации $K_{\text{д}}$ слабой кислоты HA. Таким образом, константа

гидролиза равна отношению ионного произведения воды и константы диссоциации слабого электролита:

$$K_{\Gamma} = K_{\text{B}}/K_{\text{Д}}. \quad (5.13)$$

Если выразить концентрацию ионов и молекул при установлении равновесия



через степень гидролиза β и исходную концентрацию иона c , то получаем, что

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] = \beta c, \text{ а } [\text{CH}_3\text{COO}^-] = (1 - \beta)c.$$

Подставив эти значения в уравнение (5.13), получим:

$$K_{\Gamma} = K_{\text{B}}/K_{\text{Д}} = \beta^2 c / (1 - \beta). \quad (5.14)$$

Если $\beta \ll 1$, то

$$K_{\Gamma} = \beta^2 c. \quad (5.15)$$

Отсюда следует, что

$$\beta = \sqrt{K_{\Gamma} / c}.$$

Как видно, степень гидролиза возрастает с уменьшением концентрации гидролизующегося иона. По уравнению (5.15) можно найти равновесную концентрацию гидроксид-иона:

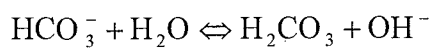
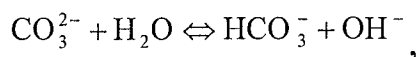
$$[\text{OH}^-] = \beta c = \sqrt{K_{\Gamma} c} \quad (5.16)$$

$$\text{и } \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg \sqrt{K_{\Gamma} c} = -\lg \sqrt{(K_{\text{B}} / K_{\text{Д}}) c}$$

Отсюда легко вычисляется pH раствора соли

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{B}} - \text{pOH} = \text{p}K_{\text{B}} - \lg \sqrt{K_{\Gamma} c}$$

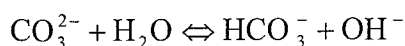
Если гидролизу подвергается многоосновной анион, то гидролиз протекает по стадиям:



Константа гидролиза по первой ступени значительно выше, чем константа гидролиза по последней ступени. Например, для гидролиза CO_3^{2-} при 298 К

$$K_{\Gamma,1} = 2 \cdot 10^{-4}; K_{\Gamma,2} = 2,2 \cdot 10^{-8}.$$

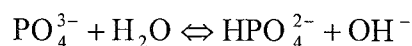
Поэтому, при расчете концентраций ионов $[\text{H}^+]$ или $[\text{OH}^-]$ второй и третьей степенями гидролиза обычно пренебрегают. Анализ уравнений гидролиза показывает, что в уравнение (5.16) для расчета константы гидролиза по первой ступени входит константа диссоциации слабого электролита по последней ступени. Например, константа гидролиза иона CO_3^{2-} по первой ступени



равна:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{В}}}{K_{\text{Д},2}} = \frac{10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-11}} = 2 \cdot 10^{-4}$$

А константа гидролиза иона PO_4^{3-} по первой ступени

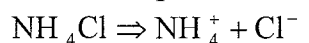


равна:

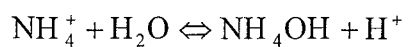
$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{В}}}{K_{\text{Д},3}} = \frac{10^{-14}}{7,3 \cdot 10^{-12}} = 7,7 \cdot 10^{-3}$$

Гидролиз соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием, например, NH_4Cl .

В растворе соль NH_4Cl диссоциирована



Гидролизу подвергается ион слабого основания, NH_4^+



Как видно, в результате гидролиза соли появляется некоторое избыточное количество ионов водорода, т. е. среда подкисляется. Таким образом, гидролиз соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием, приводит к подкислению раствора.

Степень гидролиза и константа гидролиза в данном случае описываются теми же уравнениями (5.13), (5.14) и (5.15), но лишь с тем исключением, что в уравнения (5.14) и (5.15) входит константа диссоциации слабого основания.

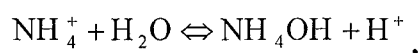
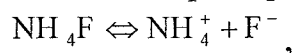
Равновесную концентрацию ионов водорода можно вычислить из уравнения, аналогичного уравнению (5.16)

$$[\text{H}^+] = \beta c = \sqrt{K_{\Gamma} c}$$

Соответственно водородный показатель среды рассчитывается по уравнению

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg \sqrt{K_{\Gamma} c} = -\lg \sqrt{(K_{\text{В}} / K_{\text{Д}}) c}$$

Гидролиз соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, например, NH_4F



Как видно, в результате гидролиза образуются как ионы водорода, так и ионы гидроксида. Константа гидролиза зависит от константы диссоциации как слабого основания $K_{\text{Д},\text{O}}$, так и слабой кислоты $K_{\text{Д},\text{К}}$:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{В}}}{K_{\text{Д},\text{К}} \cdot K_{\text{Д},\text{O}}}$$

Степень гидролиза и концентрация ионов водорода в этом случае не зависят от исходной концентрации соли:

$$\beta = \sqrt{K_r} = \sqrt{K_B / (K_{д,к} \cdot K_{д,о})},$$

$$[H^+] = \sqrt{K_B \cdot K_{д,к} / K_{д,о}},$$

$$pH = 0,5(pK_B + pK_{д,к} - pK_{д,о}).$$

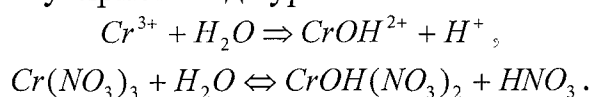
Как видно, в зависимости от соотношения $pK_{д,к}$ и $pK_{д,о}$ среда может иметь как кислую, так и основную реакцию.

Гидролиз играет важную роль в природных и технологических процессах. Например, расщепление пищи в желудочно-кишечном тракте идет по реакции гидролиза ее компонентов. Энергия в организмах в основном переносится с помощью аденозинтрифосфата (АТФ), гидролиз которого характеризуется отрицательным значением энергии Гиббса ($-30,5$ кДж/моль).

Гидролиз используется в технике при получении ценных продуктов из древесины, жиров и других веществ.

Пример. Напишите уравнения реакции гидролиза $Cr(NO_3)_3$, определите реакцию среды (по значению pH), напишите выражение для константы гидролиза и определите направление смещения равновесия при: разбавлении, добавлении в систему ионов водорода, добавлении в систему гидроксид-ионов, нагревании.

РЕШЕНИЕ. Соль образована слабым основанием ($Cr(OH)_3$ нерастворим) и сильной кислотой. Следовательно, гидролиз будет происходить по катиону и в ионном и молекулярном виде уравнения имеют вид:



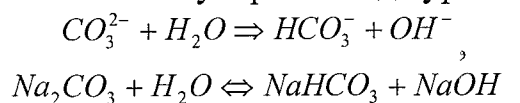
Выражение для константы гидролиза имеет вид:

$$K_r = \frac{[CrOH^+] \cdot [H^+]}{[Cr^{3+}]} = \frac{K_W}{K_{L_3Cr(OH)_3}}.$$

Поскольку при гидролизе образуется избыток ионов водорода, то реакция среды будет кислая ($pH < 7$). Равновесие сместится вправо при разбавлении, нагревании и добавлении в систему ионов гидроксид-ионов. При добавлении в систему ионов водорода равновесие сместится влево.

Пример. Определите значение pH 0,1 м раствора Na_2CO_3 .

РЕШЕНИЕ. Соль образована сильным основанием и слабой кислотой. Следовательно, гидролиз будет происходить по аниону, реакция среды будет щелочная ($pH > 7$), и в ионном и молекулярном виде уравнения имеют вид:



Определим значение константы гидролиза:

$$K_r = \frac{10^{-14}}{4,7 \cdot 10^{-11}} = 2,13 \cdot 10^{-4}.$$

Далее определим степень гидролиза, воспользовавшись выражением (5.15):

$$\beta = \sqrt{\frac{K_f}{C_{\text{соли}}}} = \sqrt{\frac{2,13 \cdot 10^{-4}}{0,1}} = \sqrt{2,13 \cdot 10^{-3}} = 4,6 \cdot 10^{-2}.$$

Тогда концентрация ионов гидроксила будет равна $h \cdot C = 4,6 \cdot 10^{-3}$, а концентрация ионов водорода будет равна $2,17 \cdot 10^{-12}$ и $pH = 11,66$.

5.6. РАСТВОРЫ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексными соединениями называются определенные химические соединения, образованные сочетанием отдельных компонентов и представляющие собой сложные ионы или молекулы, способные к существованию как в кристаллическом, так и в растворенном состоянии.

Наиболее удачно свойства и строение комплексных соединений объясняет координационная теория, предложенная в 1893 г. А. Вернером.

В молекуле комплексного соединения *комплексообразователем* или *центральной атомом* называется один из атомов, занимающий центральное место и обычно положительно заряженный. В непосредственной близости к нему *координированы лиганды* – противоположно заряженные ионы или нейтральные молекулы. Комплексообразователь и лиганды составляют *внутреннюю сферу* комплексного соединения.

За пределами внутренней сферы, если она имеет заряд, находится его *внешняя сфера*, содержащая противоположно заряженные ионы.

Внутренняя сфера комплекса в значительной степени сохраняет стабильность при растворении. В растворах ионы внешней сферы легко отщепляются подобно ионам сильных электролитов. Лиганды внутренней сферы комплекса связаны с комплексообразователем ковалентными связями. Их диссоциация в растворе происходит в незначительной степени. Поэтому с помощью качественных химических реакций обычно обнаруживаются только ионы внешней сферы. В формулах комплексных соединений внутреннюю сферу отделяют от внешней квадратными скобками. Например, координационная формула комплексной соли состава $PtCl_4 \cdot 2KCl$ такова: $K_2[PtCl_6]$. Здесь внутренняя сфера состоит из центрального атома платины в степени окисленности +4 и хлорид-ионов, а ионы калия находятся во внешней сфере.

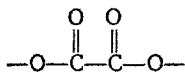
Существует несколько основных методов определения координационных формул комплексных соединений.

- Метод реакций двойного обмена. Именно таким путем была доказана структура следующих комплексных соединений платины: $PtCl_4 \cdot 6NH_3$, $PtCl_4 \cdot 4NH_3$, $PtCl_4 \cdot 2NH_3$, $PtCl_4 \cdot 2KCl$.
- Метод молярной электропроводности μ разбавленных растворов. Величина μ определяется зарядом и количеством образующихся ионов комплексного соединения.
- Рентгеноструктурный метод. Координационная формула комплексного соединения может быть непосредственно установлена путем определения взаимного положения атомов и молекул в кристалле, но для этого требуется вырастить крупный и качественный кристалл комплексного соединения.

Если подействовать на раствор первого соединения раствором AgNO_3 , то весь содержащийся в нем хлор осаждается в виде хлорида серебра. Очевидно, что все четыре хлорид-иона находятся во внешней сфере и, следовательно, внутренняя сфера состоит только из молекул аммиака. Таким образом, координационная формула соединения будет $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$. В соединении $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ нитрат серебра осаждает только половину хлора, т. е. во внешней сфере находятся только два хлорид-иона, а остальные два вместе с четырьмя молекулами аммиака входят в состав внутренней сферы, так что координационная формула имеет вид $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$. Раствор соединения $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ не дает осадка с AgNO_3 ; это соединение изображается формулой $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$. Наконец из раствора соединения $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ нитрат серебра тоже не осаждает AgCl , но путем обменных реакций можно установить, что в растворе имеются ионы калия. На этом основании строение его изображается формулой $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$.

Общее число σ -связей, образуемых комплексообразователем с лигандами, называется *координационным числом* центрального иона. По числу σ -связей между лигандом и комплексообразователем лиганды делятся на *моно-, ди-* и более *дентатные* лиганды

Примером бидентатных оксалатный ион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ или



лигандов может служить

Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов; при этом заряд комплексообразователя принимается равным его степени окисленности.

Чтобы вычислить заряды следующих комплексных ионов, образованных хромом(III) ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$), надо учесть, что заряд иона хрома (III) принимаем равным +3, заряд молекулы воды равен нулю, заряды хлорид- и оксалат ионов соответственно равны -1 и -2. Составляем алгебраические суммы зарядов для каждого из указанных соединений а) $+3 + (-1) = +2$; б) $+3 + 2(-1) = +1$, в) $+3 + 2(-2) = -1$.

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ И НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

К основным типам комплексных соединений относятся следующие.

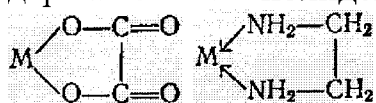
Аммиакаты – комплексы, в которых лигандами служат молекулы аммиака, например: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Если роль лиганда выполняют молекулы аминов, то такие комплексы называют аминатами: $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]\text{SO}_4$.

Аквакомплексы – в которых лигандом выступает вода: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. В кристаллическом состоянии такой кристаллогидрат, как $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет в своем составе координированную и кристаллизационную воду. Последняя не входит в состав внутренней сферы, связана менее прочно и легче отдается при нагревании.

Ацидокомплексы. В этих комплексах лигандами являются анионы. К ним относятся комплексы типа

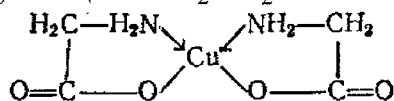
- двойных солей, например, $K_2[PtCl_4]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ (их можно представить как продукт сочетания двух солей— $PtCl_4 \cdot 2KCl$, $Fe(CN)_2 \cdot 4KCN$ и т. д.);
- комплексные кислоты — $H_2[SiF_6]$, $H_2[CoCl_4]$;
- гидроксокомплексы— $Na_2[Sn(OH)_4]$, $Na_2[Sn(OH)_6]$ и др.;
- циклические, или хелатные (клешневидные), комплексные соединения.

Они содержат би- или полидентатный лиганд, который как бы захватывает



центральный атом подобно клешням.

В этих комплексах символом М обозначен атом металла, а стрелкой — донорно-акцепторная связь. Примером служит оксалатный комплекс железа (III) $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$. Весьма характерны для аминокарбоновых кислот комплексы, в которых центральный атом входит в состав цикла, образуя ковалентные связи с лигандами разными способами: донорно-акцепторным и за счет неспаренных атомных электронов. Так, глицин NH_2CH_2COOH — образует хелаты с ионами Cu^{2+} , Pt^{2+} , например:



Названия комплексных солей образуют по общему правилу: сначала называют анион, а затем — катион в родительном падеже. Название комплексного катиона составляют следующим образом: сначала указывают числа (используя греческие числительные: *ди*, *три*, *тетра*, *пента*, *гекса* и т. д.) и названия отрицательно заряженных лигандов с окончанием «о» (Cl^- — *хлоро*, SO_4^{2-} — *сульфато*, OH^- — *гидроксо* и т. п.); затем указывают числа и названия нейтральных лигандов, причем вода называется *аква*, а аммиак — *аммин*-; последним называют комплексообразователь, указывая степень его окисленности (в скобках римскими цифрами после названия комплексообразователя):

$[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$ — хлорид хлоротриамминплатины(II),

$[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ — сульфат бромопентаамминкобальта(III).

Название комплексного аниона составляют аналогично названию катиона и заканчивают суффиксом «ат»:

$Ba[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2$ — тетрароданоdiamминхромат (III) бария,

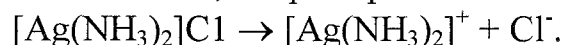
$(NH_4)_2[Pt(OH)_2Cl_4]$ — тетрахлородиgidроксоплатинат(IV) аммония.

Названия нейтральных комплексных частиц образуют так же, как и катионов, но комплексообразователь называют в именительном падеже, а степень его окисленности не указывают, так как она определяется электронейтральностью комплекса:

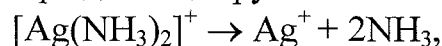
$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ — дихлородиамминплатина.

Равновесия в растворах комплексных соединений

Внешнесферная диссоциация комплексных солей происходит в водных растворах практически полностью, например:



Эта диссоциация называется *первичной*. *Вторичной* диссоциацией называют обратимый распад внутренней сферы комплексного соединения. Например, ион диамминсеребра диссоциирует по схеме:



Между комплексной частицей, центральным ионом и лигандами в результате вторичной диссоциации устанавливается равновесие. Диссоциация $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ характеризуется константой равновесия, служащей мерой устойчивости комплекса и называемой *константой нестойкости* комплексного иона

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 6,8 \cdot 10^{-8}.$$

Чем устойчивее комплексный ион, тем меньше его константа нестойкости.

Смещение равновесия диссоциации в системах, содержащих комплексные ионы, происходит в направлении возможно более полного связывания комплексообразователя или лиганда, так что концентрации этих частиц, остающихся в растворе несвязанными, принимают минимально возможные в данных условиях значения.

Для решения вопроса о направлении смещения равновесия необходимо оценить значения равновесных концентраций ионов в рассматриваемой системе.

Библиографический список

- Краткий справочник физико-химических величин/ под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – СПб.: Химия, 2002.
- Луканина Т.Л., Овчинникова Т.Т., Сигаев В.Я. Общая химия: учебное пособие, В 2 ч. – СПбГТУРП. – СПб., 2003.
- Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1988.
- Никольский А.Б., Суворов А.В. Общая химия. – СПб.: Химия, 2002.
- Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. – Л.: Химия, 1986.
- Коровин Н.В. Общая химия: учебник. – М.: Высш. шк., 1998.
- Стёпин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия: учебник. – М.: Высш. шк., 1994.
- Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. – М.: Химия., 1987.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Фундаментальные понятия и законы химии.....	3
Глава 1. Строение атома и Периодическая система элементов	
Д.И. Менделеева.....	6
1.1. Модель строения атома.....	-
1.2. Квантово-механическая модель атома водорода.....	8
1.3. Строение многоэлектронных атомов.....	12
1.4. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева.....	13
1.5. Периодические свойства элементов.....	16
Глава 2. Химическая связь.....	20
2.1. Определение и характеристики химической связи.....	-
2.2. Ковалентная связь. Метод валентных связей.....	22
2.3. Пространственная структура молекул.....	28
2.4. Метод молекулярных орбиталей.....	35
2.5. Силы межмолекулярного взаимодействия.....	38
Глава 3. Химическая термодинамика.....	41
3.1. Термохимические расчёты.....	46
3.2. Энтропия и её изменение при химической реакции.....	48
3.3. Энергия Гиббса и направленность химических реакций.....	51
3.4. Химическое равновесие.....	56
Глава 4. Основы химической кинетики.....	61
4.1. Скорость химических реакций.....	-
4.2. Влияние температуры на скорость реакций.....	65
Глава 5. Основы химии растворов.....	69
5.1. Способы выражения концентрации.....	-
5.2. Химические равновесия в растворах.....	71
5.3. Водные растворы электролитов.....	73
5.4. Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель.....	75
5.5. Гидролиз солей.....	78
5.6. Растворы комплексных соединений.....	83
Библиографический список.....	86



Учебное издание

**Михаил Александрович РАДИН
Вячеслав Яковлевич СИГАЕВ**

ХИМИЯ

ЧАСТЬ 1

**Учебное пособие
для студентов
нехимических специальностей
всех форм обучения**

Редактор и корректор Н.П. Новикова
Техн. редактор Л.Я. Титова

Темплан 2009, поз. 130

Подп. к печати 26.11.09. Формат 60x84/16. Бумага тип. №1. Печать офсетная.
Уч.-изд.л. 5,75. Усл. печ.л. 5,75. Тираж 200 экз. Изд. №130. Цена «С». Заказ 2207

Ризограф ГОУВПО Санкт-Петербургского государственного технологического
университета растительных полимеров, 198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.