Учреждение образования
«Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»

А. В. Хаданович, С. М. Пантелеева

ТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф.СКОРИ

Общая и аналитическая химия:

строение вещества, закономерности протекания химических реакций

Практическое руководство

для студентов специальности
1-75 01 01 «Лесное хозяйство»

Гомель
ГГУ им. Ф. Скорины
2019

УДК 543(076)
ББК 24.4я73
Х14

Рецензенты:

доктор технических наук А. С. Неверов,
кандидат химических наук Е. В. Воробьева

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом учреждения образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

Хаданович, А. В.

Х14 Общая и аналитическая химия: строение вещества, закономерности протекания химических реакций : практическое руководство / А. В. Хаданович, С. М. Пантелеева ; Гомельский гос. ун-т им. Ф. Скорины. – Гомель : ГГУ им. Ф. Скорины, 2019. – 47 с.

ISBN 978-985-577-496-0

Целью данного руководства является оказание методической помощи студентам в изучении двух разделов «Общей и аналитической химии: «Строение вещества» и «Закономерности протекания химических реакций». Материал представлен в виде основных теоретических положений с контрольными вопросами для самостоятельной работы.

Адресовано студентам специальности 1-75 01 01 «Лесное хозяйство». Может быть использовано учащимися профильных химико-биологических классов при углубленном изучении химии и биологии.

УДК 543(076)
ББК 24.4я73

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

ISBN 978-985-577-496-0

© Хаданович А. В., Пантелеева С. М., 2019
© Учреждение образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины», 2019

Оглавление

Предисловие…… 4
1. Строение вещества……..... 5
1.1. Введение…… 5
1.2. Строение вещества. Строение атома……... 13
1.3. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева
и электронное строение атомов……... 20
1.4. Химическая связь и строение молекул……... 24
2. Закономерности протекания химических реакций…….. 32
2.1. Энергетика химических процессов……. 32
2.2. Химическая кинетика и равновесие……..….. 36
2.3. Химическое равновесие…… 41
Литература…… 47

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Предисловие

Дисциплина «Общая и аналитическая химия» относится к числу фундаментальных наук и служит теоретическим фундаментом для успешного усвоения специальных дисциплин современной науки и техники. Изучение химии необходимо для инженеров любой специальности. Химические знания будущих инженеров имеют особенно важное значение в связи с необходимостью уменьшения энергозатрат, использования новых материалов, повышения надежности современной техники и решения экологических проблем.

Основная цель дисциплины – формирование и развитие мировоззрения и логического мышления студентов, способности применения химических законов в современном лесном хозяйстве, ознакомление со свойствами определенных материалов.

Основными задачами при изучении дисциплины являются:

– познание новейших достижений в области общей и аналитической химии, перспектив их использования в различных областях народного хозяйства, медицины, фармации;

– выработка умения использовать знания общей и аналитической химии для объяснения важнейших физиологических процессов, происходящих в органах и тканях человека, животных, растений;

– овладение методами количественного и качественного анализа основных классов природных соединений;

– ознакомление с физико-химическими методами исследований в научных исследованиях.

В настоящее издание включен материал двух разделов: «Строение вещества» и «Закономерности протекания химических реакций», позволяющий изучить теоретические основы строения и свойств основных классов химических соединений, практического применения основных стехиометрических законов и расчетов.

Изложение материала представлено в виде отдельных лекций, содержание которых рассматривается в рамках учебной программы.

Практическое руководство предназначено для студентов дневной и заочной форм обучения специальности 1-75 01 01 «Лесное хозяйство».

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф.С.

1. Строение вещества

1.1. Введение

1.1.1. Место химии в системе наук.

1.1.2. Основные законы и понятия химии.

1.1.3. Классификация неорганических соединений, типы химических реакций.

1.1.1. Место химии в системе наук

Д. И. Менделеев, начиная чтение лекций по неорганической химии, назвал свой курс общей химией, не желая тем самым противопоставлять неорганическую химию органической и подчеркивая единство и неразрывность этой науки. Общая химия оперирует теоретическими представлениями и понятиями, составляющими фундамент не только неорганической химии, но и всей системы химических знаний.

Химия является одной из фундаментальных естественных наук, так как она участвует в формировании мировоззрения человека, определяет его подход к окружающему миру.

Изучение химии начинается с рассмотрения структуры атомов, объясняющей периодичность в изменении свойств элементов, т. е. суть периодического закона химических элементов, открытого Д. И. Менделеевым (1869). Без знания строения атомов невозможно понять причины возникновения между ними химических связей, приводящих к образованию многоатомных частиц: молекул и кристаллов, составляющих вещества. В свою очередь, изучение химических связей позволяет объяснить многие свойства веществ, их поведение по отношению друг к другу. Стехиометрия — раздел химии, включающий законы количественных (массовых и объемных) соотношений между реагирующими веществами, вывод химических формул и составление уравнений химических реакций.

1.1.2. Основные законы и понятия химии

Закон сохранения материи. В химических процессах проявляется частый случай закона сохранения материи – закон сохранения массы, который был открыт М. В. Ломоносовым (1748). В современном виде этот закон формулируется следующим образом: общая масса продуктов реакции равна общей массе веществ, вступивших в реакцию, т. е.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

$$m_{\text{продуктов}} = m_{\text{исх. веществ}}. \quad (1)$$

Это объясняется тем, что в ходе химического процесса общее число атомов (как входивших в состав исходных веществ, так и входивших в состав продуктов реакции) не изменяется, т. е. соблюдается закон сохранения массы. Из этого исходят при составлении химических уравнений.

Закон газового состояния. Зависимость объема газа от его давления при постоянной температуре (т. е. в изотермических условиях) была показана еще в 1662 г. в законе Р. Бойля и Э. Мариотта:

$$pV = \text{const} \quad \text{или} \quad V = \frac{\text{const}}{p} . \quad (2)$$

Закон Ж. Шарля и Ж. Гей-Люссака (1802) вскрывает зависимость объема газа от его температуры при постоянном давлении (т. е. в изобарных условиях):

$$V = \frac{V_0 T}{T_0}, \quad (3)$$

где T — абсолютная температура газа, а V_0 — объем газа при $T_0 = 273{,}15$ К или 0 °С.

Зависимость объема газа от количества вещества можно найти из закона Авогадро (1811): ***в равных объемах разных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул.***

Из закона Авогадро вытекают по меньшей мере три вывода, используемые для количественных расчетов.

Первый вывод: один моль вещества в любом состоянии содержит одинаковое число молекул (или атомов), равное $6{,}02 \cdot 10^{23}$. Это число называется постоянной Авогадро N_A. Отсюда и в понятие «моль», как в единицу меры количества материи, вкладывают следующее содержание: моль — количество материи, содержащее столько структурных единиц (атомов, молекул, электронов, фотонов и др.), сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода -12 ($6{,}02 \cdot 10^{23}$).

Так как один моль газа содержит одинаковое число молекул, различные газы при одном и том же количестве вещества должны занимать одинаковый объем. Отсюда вытекает второй вывод: один моль любого газа при одинаковых условиях занимает определенный объем (молярный), который при нормальных условиях ($p_0 = 101\,325$ Па и $T_0 = 273{,}15$ К) составляет 22,414 л, или ~ 22,4 л.

Очевидно, что масса газа, занимающего определенный объем, со-

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

стоит из масс всех его молекул, содержащихся в этом объеме. Отсюда следует третий вывод: массы различных газов *X* и *Y*, занимающих одинаковые объемы, относятся между собой как их молярные массы:

$$m(X) : m(Y) = M(X) : M(Y) \text{ при } V_X = V_Y . \quad (4)$$

Отношение двух газов, занимающих равные объемы, при одинаковых условиях, называется относительной плотностью первого газа ко второму: $m(X): m(Y) = D$. В свою очередь, $D = M(X): M(Y)$. Таким образом, можно рассчитать молярную массу газа, зная его относительную плотность и молярную массу второго газа.

Обычно плотность газа определяют по отношению к водороду (D_{H_2}), молярная масса которого равна 2,0158 г/моль, или ~ 2 г/моль. Молярная масса газа будет равна: $M(X) = 2D_{H_2}$. Следовательно, $M(X)/2$.

Иногда плотность газа определяют по отношению к воздуху ($D_{\text{возд}}$), молярная масса которого, как усредненная величина от $M(N_2)$ и $M(O_2)$, близка к 29 г/моль. Тогда молярная масса газа выражается: $M(X) = 29D_{\text{возд}}$, а $D_{\text{возд}} = M(X)/29$.

Закон Авогадро дал объяснение правилу, сформулированному Гей-Люссаком (1808): объемы газов, участвующих в реакции, относятся между собой как их стехиометрические коэффициенты.

При нахождении отношения только объемов газов получается математическое выражение закона Гей-Люссака:

$$V_B: V_D = b : d. \quad (5)$$

На основании законов Бойля–Мариотта, Шарля – Гей-Люссака и с учетом закона Авогадро выводится объединенный закон газового состояния, выражением которого является уравнение состояния идеального газа:

$$pV/T = p_0V_0/T_0. \quad (6)$$

Уравнение Клайперона – Менделеева (1874):

$$pV = \frac{m}{M} RT, \quad (7)$$

где R – универсальная газовая постоянная $R =$ 8,314 Дж/(моль·К);

m – масса вещества, г;

T – температура газа, К;

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

P – давление газа, атм;
V – объем газа, л;
M – молярная масса, г/моль.

Молярные массы эквивалентов. Закон эквивалентов. Эквивалент – это условная частица вещества (часть молекулы, атома, иона), которая равноценна по химическому действию одному иону водорода H^+ или одному электрону.

Число, показывающее, какая часть моля элемента или вещества X эквивалентна 1 моль атомарного водорода, называется фактором эквивалентности. Это безразмерная величина, обозначаемая $f_{экв}(X)$. Для элемента X в его соединении $f_{экв}(X)$ = 1: |с. о.|. Так, для фосфора в приведенных соединениях $f_{экв}$(P) = 1: 3 и 1: 5. Отсюда эквивалентная масса элемента X — масса 1 моль эквивалента элемента — равна произведению фактора эквивалентности на молярную массу элемента:

$$Э(X) = f_{экв}(X) \cdot M(X). \qquad (8)$$

Эквивалентную массу вещества X называют молярной массой эквивалента этого вещества и обозначают $M(f_{экв}(X)X)$.

Эквивалентные массы веществ определяют для каждой конкретной реакции. Химические реакции по изменению степеней окисления элементов можно разделить на две группы:

а) реакции, в ходе которых изменяется степень окисления некоторых элементов, образующих вещества;

б) реакции, протекающие без изменения степени окисления элементов, образующих вещества.

Реакции ионного обмена происходят за счет перегруппировки ионов (сохраняющих свой заряд), приводящей к образованию новых веществ.

Баланс веществ, участвующих в окислительно-восстановительных процессах, определяется числом электронов, теряемых частицей восстановителя и присоединяемых частицей окислителя. Фактор эквивалентности вещества $\boldsymbol{X}$, участвующего в окислительно-восстановительном процессе, меньше единицы во столько раз, сколько электронов (N_e) теряет или присоединяет одна частица вещества:

$$f_{экв}(X) = 1 : N_e. \qquad (9)$$

Тогда эквивалентная масса вещества X равна

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

$$M(f_{экв}(X)X) = M(X): N_e$$

Пример 1. Сероводород, сгорая в кислороде, образует диоксид серы и пары воды. В этом процессе степень окисления серы изменяется от – 2(H_2S) до +4(SO_2). Следовательно, молекула H_2S теряет $6e^-$, т. е. $f_{экв}(H_2S) = 1: 6$, и $M(f_{экв}(H_2S)H_2S) = M(H_2S) : 6 = 5{,}66$ г/моль. У кислорода степень окисления меняется от 0 (O_2) до –2 (SO_2), и, так как в его молекуле содержатся 2 атома, $M(f_{экв}(O_2)O_2) = M(O_2) : 4 = 8$ г/моль.

Пример 2. В реакции перманганата калия с сахарозой (см. пример 1) степень окисления марганца изменяется от +7 ($KMnO_4$) до +2 ($MnSO_4$), а углерода — от 0 ($C_{12}H_{22}O_{11}$) до +4 (CO_2). Следовательно, для перманганата калия $f_{экв} = 1 : 5$, а для сахарозы $f_{экв} = 1 : 48$, так как в ее молекулу входят 12 атомов углерода. Тогда $M(f_{экв}(KMnO_4)KMnO_4) = = 158 : 5 = 31{,}6$ г, и $M(f_{экв}(C_{12}H_{22}O_{11})C_{12}H_{22}O_{11}) = 342 : (12 \cdot 4) = 7{,}1$ г.

Эквивалентная масса вещества, участвующего в реакции ионного обмена, определяется числом N_i и зарядом z_i ионов, которыми оно обменивается со своим партнером. Следовательно, в обменном процессе фактор эквивалентности:

$$f_{экв} = 1 : (N_i \cdot |z_i|). \qquad (10)$$

Эквивалентные массы кислот и оснований, участвующих в обменных реакциях, во столько раз меньше их молярных масс, сколько ионов водорода H^+ или гидроксида OH^- теряют их молекулы. Поэтому многоосновные кислоты H_nA и многокислотные основания $M(OH)_n$ имеют по N факторов эквивалентности: от 1 до $1/N$.

Пример 3. Если обменные эквиваленты хлороводородной (соляной) кислоты и гидроксида натрия всегда равны их молярным массам, так как $f_{экв} = 1$, то у серной кислоты и гидроксида кальция факторы эквивалентности равны 1 и 1/2, а у фосфорной кислоты и гидроксида алюминия –1, 1/2 и 1/3.

Для солей фактор эквивалентности может быть найден по числу замещенных катионов или анионов, так как очевидно, что произведение $N_i \cdot |z_i|$ для тех и для других должно быть одинаковым.

Пример 4. В реакции между водными растворами сульфата алюминия и хлорида бария, описываемой схемой

$$Al_2(SO_4)_3 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4\downarrow + AlCl_3,$$

фактор эквивалентности соли $Al_2(SO_4)_3$ может быть рассчитан либо по числу ионов алюминия, замещенных ионами бария, либо по числу сульфат-ионов, образующих с ионами бария осадок. И в том, и в другом случае результат одинаков:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

$f_{экв} = 1/6$ и $M(f_{экв}(Al_2(SO_4)_3)Al_2(SO_4)_3) = M(Al_2(SO_4)_3) : 6$.

1.1.3. Классификация неорганических соединений, типы химических реакций

Химическая реакция — процесс превращения одних веществ в другие.

В общем виде химическую реакцию можно представить:

$$\underbrace{aA + bB}_{\text{исходные вещества}} \rightarrow \underbrace{cC + dD}_{\text{продукты реакции}}$$

Сущность химической реакции состоит в разрушении химических связей в исходных веществах и образовании новых связей в продуктах реакции. Любое химическое превращение подчиняется закону сохранения массы веществ и закону сохранения энергии.

Признаки химических реакций:

1) образование осадка;
2) выделение газа (появление запаха);
3) изменение цвета;
4) выделение или поглощение тепла.

Классификация химических реакций

1. По числу и составу исходных веществ и продуктов реакции:

− соединения − несколько исходных веществ соединяются в один продукт:

$4P + 5O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2P_2O_5$, $\quad NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$;

− разложения − из одного исходного вещества образуется несколько продуктов:

$CaCO_3 \xrightarrow{t^\circ} CaO + CO_2$, $\quad 2KClO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2KCl + 3O_2$;

− замещения − атомы простого вещества замещают атомы в составе сложного вещества:

$Fe + CuSO_4 \rightarrow FeSO_4 + Cu$, $\quad 2KBr + Cl_2 \rightarrow 2KCl + Br_2$;

− обмена − два сложных вещества обмениваются своими составными частями:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

$BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2HCl$, $KI + AgNO_3 \rightarrow AgI + KNO_3$;

2. По тепловому эффекту:

− экзотермические − теплота выделяется в ходе реакции:

$$C + O_2 \xrightarrow{t^\circ} CO_2 + Q;$$

− эндотермические − теплота поглощается в ходе реакции:

$$CaCO_3 \xrightarrow{t^\circ} CaO + CO_2 - Q.$$

3. По изменению степени окисления:

− окислительно-восстановительные реакции (ОВР) — протекают с изменением степеней окисления атомов:

$$3Cu^0 + 8H\overset{+5}{N}O_3\,(\text{разб.}) \rightarrow 3\overset{+2}{Cu}(NO_3)_2 + 2\overset{+2}{N}O + 4H_2O;$$

− без изменения степеней окисления:

$$\overset{+2}{Ca}\overset{-2}{O} + H_2\overset{+1}{O}\overset{-2}{} \rightarrow \overset{+2}{Ca}(\overset{-2}{O}\overset{+1}{H})_2.$$

4. По участию катализатора:

− каталитические − с участием катализатора:

$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow{t^\circ,\ V_2O_5} 2SO_3;$$

− некаталитические − без участия катализатора:

$$KI + AgNO_3 \rightarrow AgI + KNO_3.$$

5. По обратимости:

− обратимые − протекают одновременно в прямом и обратном направлениях:

$$N_2 + 3H_2 \xrightleftarrows{t^\circ,\ кат} 2NH_3;$$

− необратимые − протекают только в одном направлении:

$$4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3.$$

6. По агрегатному состоянию веществ:

− гомогенные − протекают в одной фазе, одновременно во всем объеме (реакции между газами, реакции в растворах электролитов):

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф.СКОРИНЫ

$KOH_{р\text{-}р} + HCl_{р\text{-}р} \rightarrow KCl_{р\text{-}р} + H_2O$.

− гетерогенные − протекают на границе раздела фаз (реакции горения твердых веществ, растворения осадков):

$FeO_{(т)} + H_{2(г)} \rightarrow Fe_{(т)} + H_2O$.

Неорганические вещества бывают простыми и сложными. Простые вещества делятся на металлы (K, Na, Li) и неметаллы (O, Cl, P). Сложные вещества делят на оксиды, гидроксиды (основания), соли и кислоты.

Оксиды − соединения химического элемента (металла или неметалла) с кислородом (степень окисления –2), при этом кислород связан с менее электроотрицательным элементом.

Выделяют:

1) кислотные оксиды − оксиды, проявляющие кислотные свойства. Образованы неметаллами и кислородом. Примеры: SO_3, SO_2, CO_2, P_2O_5, N_2O_5;
2) амфотерные оксиды − оксиды, которые могут проявлять как основные, так и кислотные свойства (такое свойство называется амфотерность). Примеры: Al_2O_3, CrO_3, ZnO, BeO, PbO;
3) основные оксиды − оксиды металлов, при этом металлы проявляют степень окисления +1 или +2. Примеры: K_2O, MgO, CaO, BaO, Li_2O, Na_2O;
4) несолеобразующие оксиды − практически не вступают в реакции, не имеют соответствующих кислот и гидроксидов. Примеры: CO, NO.

Основания − сложные вещества, состоящие из атомов металла и одной или нескольких гидроксильных групп − OH^-. К основаниям также относят NH_4OH − гидроксид аммония.

Амфотерные гидроксиды − сложные вещества, проявляющие свойства как кислот, так и оснований. Поэтому формула любого амфотерного гидроксида может быть записана и в форме основания, и в форме кислоты.

Соли − сложные вещества, которые в водных растворах диссоциируют на катионы металлов и анионы кислотных остатков. ИЮПАК определяет соли как химические соединения, состоящие из катионов и анионов.

Классификация:

− средние: K_3PO_4; $CaCO_3$; $Al_2(SO_4)_3$;
− кислые: $NaHSO_3$; KH_2PO_4;
− основные: $Cu(OH)NO_3$; $Al(OH)_2Cl$;

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

– комплексные: $[Ag(NH_3)_2]NO_3$; $Na_3[Al(OH)_6]$.

Кислоты – сложные вещества, состоящие из атомов водорода, способных замещаться на атомы металлов, и кислотных остатков.

Кислоты делят на следующие виды:

– *одноосновные*, молекулы которых содержат один атом водорода: HCl, HNO_3, HCN и др.;

– *двухосновные*, молекулы которых содержат два атома водорода: H_2SO_4, H_2SO_3, H_2S, H_2CO_3 и др.;

– *трехосновные*, молекулы которых содержат три атома водорода: H_3PO_4, H_3AsO_4.

Вопросы для самоконтроля

1. Фосфор образует два различных по составу хлорида. Эквивалент какого элемента сохраняется в этих соединениях постоянным: а) хлора; б) фосфора?

2. Какие значения температуры и давления соответствуют нормальным условиям для газов: а) t = 25 ºС, P = 760 мм рт.ст.; б) t = 0 ºС, P = 1,013·105 Па; в) t = 0 ºС, P = 760 мм рт. ст.?

3. Смешали равные объемы H_2 и Cl_2. Как изменится объем смеси после протекания реакции: а) не изменится; б) увеличится в два раза; в) уменьшится в два раза?

4. Какие из указанных гидроксидов могут образовать основные соли: а) $Cu(OH)_2$; б) $Ca(OH)_2$; в) LiOH; г) $Al(OH)_3$; д) KOH?

5. Ангидридом какой кислоты можно считать Cl_2O_7: а) хлорной; б) хлорноватой; в) хлорноватистой?

1.2. Строение вещества. Строение атома

1.2.1. Квантовый характер излучения и поглощения энергии, уравнение Планка.

1.2.2. Корпускулярно-волновая природа электрона, уравнение Де Бройля.

1.2.3. Характеристика энергетического состояния электрона квантовыми числами.

1.2.1. Квантовый характер излучения и поглощения энергии, уравнение Планка

Представление о световых квантах. В 1900 г. Планком (Германия) для объяснения особенностей распределения энергии

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

в спектрах нагретых тел была развита теория, основанная на предположении, что энергия не излучается атомами непрерывно, а испускается отдельными мельчайшими неделимыми порциями – квантами, величина которых зависит от частоты излучаемого света, а именно:

$$E = h\nu \,. \qquad (11)$$

В соотношении, называемом уравнением Планка,

E – энергия кванта;

ν – частота колебаний;

h – постоянная Планка: $h = 6{,}62517 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек.

Выводы теории Планка оказались в превосходном соответствии с опытом. В дальнейшем было получено много других экспериментальных подтверждений представления о световых квантах. Уравнение Планка выражает один из важнейших законов природы. Излучая квант света, атом переходит из одного энергетического состояния в другое. Отсюда становится ясным физический смысл спектральных термов – термы характеризуют уровни энергии электронов в атомах. Таким образом – электроны в атомах могут обладать только строго определенными значениями энергий, характеризуемыми рядом целых чисел.

История развития представлений о строении атома. Резерфорд, установивший в 1911 г. наличие у атомов ядра, предложил планетарную модель атома – электроны вращаются вокруг ядра так же, как планеты вращаются вокруг Солнца. Однако из электродинамики известно, что вращающийся вокруг некоторого центра заряд является источником электромагнитных колебаний, поэтому электрон, излучая, должен был бы непрерывно терять энергию и в итоге упасть на ядро. В 1913 г. Бор (Дания) предположил, что в атоме существуют стационарные орбиты, по которым электрон может двигаться без излучения энергии.

Волновые свойства материальных частиц. В основе современной теории лежит представление о двойственной природе микрообъектов – они могут проявлять себя как частицы и как волны – микрообъекты обладают одновременно корпускулярными и волновыми свойствами. Впервые такая двойственная природа была установлена для света. В первой половине прошлого века в результате изучения интерференции и дифракции света было экспериментально обосновано, что свет представляет собой поперечные электромагнитные коле-

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

бания. Возникновение в определенных условиях явлений интерференции и дифракции является неотъемлемой особенностью любого волнового процесса.

1.2.2. Корпускулярно-волновая природа электрона, уравнение Де Бройля

Атомы. Атом химического элемента состоит из положительного ядра, содержащего протоны и нейтроны, и движущихся вокруг ядра электронов. Многие из этих атомов устойчивы, они могут существовать сколь угодно долго. Известно также большое число радиоактивн ых атомов, которые спустя некоторое время превращаются в другие атомы в результате изменений, происходящих в ядре.

Число электронов в нейтральных атомах элементов равно положительному заряду ядра (выраженному в единицах элементарного заряда); заряд ядра равен по величине и противоположен по знаку сумме зарядов электронов. При удалении одного или нескольких электронов от атома образуется положительный ион, при присоединении электрона – отрицательный ион.

Число электронов в атоме, а следовательно, положительный заряд ядра определяет поведение атомов в химических реакциях. Химический элемент – это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра. Заряд ядра определяет положение элемента в периодической системе Д. И. Менделеева: порядковый номер элемента в периодической системе равен заряду ядра атома элемента (выраженному в единицах элементарного электрического заряда).

Составные части атома – электроны и ядро. Атомы химических элементов состоят из ядра и движущихся вокруг него электронов.

Масса электрона весьма мала по сравнению с массой легчайшего атома. Таким образом, почти вся масса атома сосредоточена в его ядре. Ядро очень мало; если атом имеет размер порядка 10^{-18} см, то радиусы атомных ядер находятся в пределах 10^{-13}–10^{-12} см. Будучи заряженными частицами, ядро и электроны создают вокруг себя электрические поля, которые «заполняют» пространство «внутри» атома и простираются за его «пределы». Поле – это такое же материальное образование, как электроны, ядра и другие частицы.

Наличие в атоме ядра было экспериментально установлено в 1909−1911 гг. Резерфордом с сотрудниками (Англия). В состав ядра входят протоны и нейтроны.

Протон – ядро атома легкого изотопа водорода $_1H^1$ – имеет по-

ложительный заряд, равный по абсолютной величине заряду электрона; нейтрон – незаряженная частица. Заряд ядра определяется числом находящихся в нем протонов; сумма числа протонов Z и нейтронов N дает массовое число A:

$$A = Z + N. \quad (12)$$

Разновидности элементов, атомы которых имеют одинаковый заряд ядра, но различные массы, называются ***изотопами.*** Изотопы данного элемента отличаются друг от друга количеством нейтронов в ядрах их атомов.

Закон взаимосвязи массы и энергии. В 1903 г. Эйнштейном при помощи разработанной им теории относительности было доказано, что масса движущегося тела превышает его массу в состоянии покоя.

Эйнштейном было показано, что масса тела связана с его энергией соотношением

$$E = mc^2. \quad (13)$$

Это уравнение, выражающее закон взаимосвязи массы и энергии, показывает соотношение между величинами массы и энергии, которые до появления теории относительности считались не зависимыми друг от друга. Масса и энергия – лишь свойства материи; первая является мерой ее инертности, вторая – мерой движения, поэтому они не сводятся друг к другу и не превращаются друг в друга.

Уравнения Планка и Эйнштейна позволяют получить соотношение между длиной волны света и массой фотона.

С другой стороны, согласно уравнению Планка

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad . \quad (14)$$

Сочетая это соотношение с (13), получаем

$$\mathrm{mc^2} = \mathrm{h}\frac{\mathrm{c}}{\lambda}, \quad (15)$$

откуда

$$\lambda = \frac{\mathrm{h}}{\mathrm{mc}} \quad . \quad (16)$$

Данное соотношение выражает взаимосвязь количества движения фотона *mc* с длиной волны света; его можно записать в виде

$$\lambda = \frac{h}{p}, \qquad (17)$$

где p – количество движения (импульс) фотона.

1.2.3. Характеристика энергетического состояния электрона квантовыми числами

Квантовые числа

Для энергетической характеристики электрона в атоме необходимо указать значения четырех квантовых чисел: главного, побочного, магнитного и спинового квантовых чисел. Разберем их в отдельности.

1) ***Главное*** квантовое число *«n»* характеризует энергию электрона в атоме, размеры электронного облака и его удаленность от ядра. Оно принимает значения целых чисел, т. е. n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ...

Состояние электрона в атоме, которое характеризуется определенным значением главного квантового числа *«n»*, называется *энергетическим уровнем* электрона в атоме. Если n = 1, то электрон находится на первом энергетическом уровне; если n = 2, то на втором уровне и т. д. При этом чем больше значение *«n»* (т. е. больше номер энергетического уровня), тем больше энергия электрона в атоме, тем больше размер электронного облака, а значит больше облако удалено от ядра.

2) Номер главного квантового числа *«n»* совпадает с номером периода, в котором находится данный элемент в таблице Д. И. Менделеева.

Побочное (или орбитальное) квантовое число характеризует энергию и форму орбитали, а также число подуровней на энергетическом уровне l = 1, 2, 3, n –1.

Орбитали с одинаковым значением n, но разными значениями ℓ образуют *подуровни данного энергетического уровня.*

Если n = 1, то l = 0, т. е. первый энергетический уровень содержит один подуровень: *s*-подуровень. На *s*-подуровне находится *s*-орбиталь, имеющая форму сферы (рисунок 1):

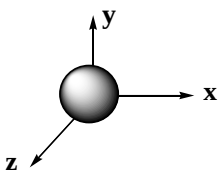


Рисунок 1 – *s*-орбиталь

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Если $n = 2$, то $l = 0, 1$, т. е. второй энергетический уровень содержит два подуровня: *s*-подуровень, *p*-подуровень. На *p*-подуровне находятся *p*-орбитали, имеющие форму объемной восьмерки (рисунок 2):

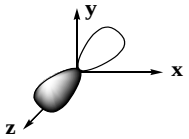


Рисунок 2 – *p*-орбиталь

Если $n = 3$, то $l = 0, 1, 2$, т. е. третий энергетический уровень содержит три подуровня: *s*-подуровень, *p*-подуровень, *d*-подуровень. На *d*-подуровне находятся *d*-орбитали (рисунок 3):

Рисунок 3 – *d*-орбитали

Если $n = 4$, то $l = 0, 1, 2, 3$, т. е. четвертый энергетический уровень содержит четыре подуровня: *s*-подуровень, *p*-подуровень, *d*-подуровень, *f*-подуровень. На *f*-подуровне находятся *f*-орбитали, имеющие сложную форму.

3) ***Магнитное*** квантовое число m_l (или просто m) характеризует расположение орбиталей (электронных облаков) в пространстве. Оно принимает значения всех целых чисел от – 1 до +1, включая ноль. Магнитное квантовое число m_l характеризует число орбиталей в данном подуровне. Так, если *s*-подуровень ($l = 0$), то $m_l = 0$, т. е. принимает одно значение. Это значит, что на *s*-подуровне находится одна *s*-орбиталь (□). Если $l = 1$ (т. е. *p*-подуровень), то $m_l = –1, 0, +1$, т. е. принимает 3 значения. Это значит, что на *p*–подуровне находится 3 орбитали (□□□): одна орбиталь расположена по оси x, другая – по оси y и третья орбиталь – по оси z.

Если $l = 2$ (т. е. *d*-подуровень), то $m_l = –2, –1, 0, +1, +2$, т. е. на *d*-подуровне 5 орбиталей (□□□□□). Аналогично на *f*-подуровне ($l = 3$) будет 7 орбиталей (□□□□□□□).

Состояние электрона в атоме, характеризующееся определенными значениями квантовых чисел n, l, m_l называется атомной орбиталью. Например, 2 p_x – орбиталь – это состояние электрона в атоме, для которого $n = 2$, $l = 1$ и $m_l = +1$.

4) ***Спиновое*** квантовое число m_s (или просто S) характеризует вращение электрона вокруг собственной оси (электрон может вра-

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф.СКОРИНЫ

щаться вокруг своей оси или по часовой стрелке или против часовой стрелки). Поэтому m_s принимает только два значения: +1/2 или –1/2. Графически спин электрона обозначается стрелкой. Обозначение ↓↑ показывает, что это два электрона с антипараллельными спинами, т. е. у одного электрона $m_s = +1/2$, а у другого электрона $m_s = –1/2$.

Электроны с параллельными спинами обозначаются ↑↑. У этих электронов m_s или +1/2 или у обоих электронов $m_s = –1/2$.

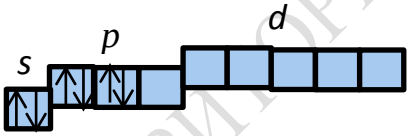
Вопросы для самоконтроля

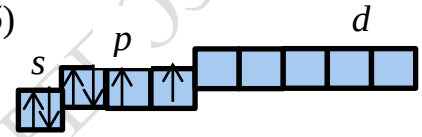
1. Каков физический смысл атомных орбиталей:

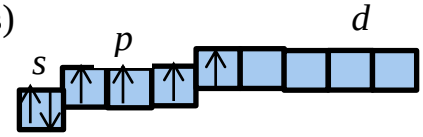
а) поверхность, равная электронной плотности, внутри которой заключена произвольная часть электронного облака; б) траектория движения электрона; в) поверхность, внутри которой заключено электронное облако; г) поверхность, равная электронной плотности, внутри которой заключена определенная часть электронного облака?

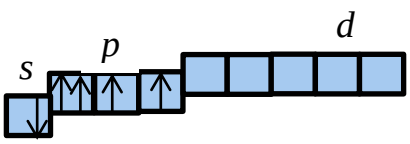
2. Как зависит энергия электрона в многоэлектронном атоме от орбитального квантового числа при постоянном значении главного квантового числа: а) увеличивается с ростом *l*; б) уменьшается с ростом *l*; в) остается неизменной? Ответ: 1) размеры электронного облака определяются только значением главного квантового числа (*n*); 2) при одном и том же *n* электроны с большим значением *l* сильнее экранируются внутренними электронами; 3) с увеличением *l* степень вырождения подуровня растет.

3. Какая из приведенных электронных конфигураций нормального состояния атома является правильной:

а) 

б) 

в) 

г) 

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Ответ: 1) в случаях… нарушено правило Хунда; 2) в случаях… нарушен принцип Паули; 3) в случаях… энергия атома не минимальна.

4. Изотоп ^{40}K превращается в изотоп ^{40}Ca. Какой тип радиоактивного распада при этом реализуется: а) α-распад; б) β--распад; в) β+-распад; г) захват электрона; д) спонтанное деление?

5. Может ли в природе находиться изотоп ^{222}Rn с T½ = 3,2 дня: а) да; б) нет? Ответ: 1) период полураспада этого изотопа много меньше времени существования Земли; 2) этот изотоп является членом радиоактивного семейства; 3) у радона есть более долгоживущие изотопы.

1.3. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева и электронное строение атомов

1.3.1. Периодический закон Д. И. Менделеева как основа развития неорганической химии.

1.3.2. Структура периодической системы: периоды, группы и подгруппы. *s-*, *p-*, *d-* и *f*-элементы.

1.3.3. Определение свойств элементов по их положению в периодической системе.

1.3.1. Периодический закон Д. И. Менделеева как основа развития неорганической химии

Периодический закон – один из важнейших законов химии, был открыт в 1869 г. русским ученым-химиком Д. И. Менделеевым. В настоящее время периодический закон формулируется следующим образом: «*Свойства атомов химических элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от зарядов ядер атомов*».

Периодически изменяются следующие свойства атомов и соединений:

1) физико-химические характеристики атомов:

− *радиус атома(R, нм)* – расстояние от ядра до максимума электронной плотности самой удаленной орбитали атома; (1нм = 10^{-9} м);

− *энергия ионизации (I, кДж/моль (эВ))* – количество энергии, необходимое для отрыва валентного электрона от атома, т. е. $A^0 + I = A^+ + \bar{e}$,

где A^0 – нейтральный атом;

A^+ – катион;

I – энергия ионизации.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Чем меньше *I*, тем сильнее металлические свойства атома;

− *сродство к электрону (F, кДж/моль (эВ))* – энергия, которая выделяется при присоединении электрона к нейтральному атому, т. е. $A^0 + \bar{e} = A^- + F$,

где A^0 – нейтральный атом;

A^- – анион;

F – сродство к электрону.

Чем больше ***F,*** тем сильнее неметаллические свойства атома.

− *электроотрицательность* (ЭО) – способность атома в соединении притягивать к себе электроны; **ЭО ≈ ½·(*I* + *F*)**.

Чем больше ЭО, тем сильнее неметаллические свойства атома; чем меньше ЭО, тем сильнее металлические свойства атома.

Например: ЭО(Li) = 1, ЭО(F) = 4,1 – самый ЭО элемент.

2) металлические и неметаллические свойства атомов:

– *металличность* – способность атомов легко отдавать электроны;

– *неметалличность* – способность атомов легко принимать электроны.

3) *высшая степень окисления элементов*;

Для большинства элементов она равна номеру группы.

4) *кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов химических элементов*.

Причиной периодического изменения свойств химических элементов и их соединений при увеличении заряда ядра (порядкового номера элемента в периодической системе) *является периодическая повторяемость электронного строения их атомов*. В этом заключается физический смысл периодического закона.

Например: Na повторяет свойства Li и K, так как повторяется электронное строение атомов, т. е.

$_{11}$Na: $3s^1$

$_{3}$Li: $2s^1$

$_{19}$K: $4s^1$

Химические элементы с одинаковым электронным строением атомов называются ***электронными аналогами***. Электронные аналоги имеют схожие химические свойства.

1.3.2. Структура периодической системы: периоды, группы и подгруппы. *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы

Периодическая система химических элементов (ПС) — есте-

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

ственная классификация химических элементов, являющаяся табличным выражением периодического закона.

Главный принцип построения ПС — выделение в ней периодов и групп.

Период — горизонтальный ряд химических элементов, расположенных в порядке возрастания зарядов их ядер и атомных масс, начинающийся щелочным металлом и заканчивающийся инертным газом.

Исключение: I период, который начинается водородом; VII период, который является незавершенным.

Периоды делят на малые (I–III) и большие (IV–VI). В VI периоде после лантана находятся 14 элементов (Z = 58–71), которые по свойствам похожи на лантан и называются *лантаноидами*. В незавершенном VII периоде после актиния находятся 14 элементов, которые по свойствам похожи на актиний и называются *актиноидами*. Лантаноиды и актиноиды располагаются в нижней части ПС.

Число элементов в каждом периоде ПС представлено в таблице 1.

Таблица 1 – Число элементов в периодах

Номер периода	1	2	3	4	45	6	7
Число элементов	2	8	8	18	18	32	Не завершен

Номер периода равен числу энергетических уровней в атомах элементов.

1.3.3. Определение свойств элементов по их положению в периодической системе

В периодах слева направо увеличивается заряд ядер атомов, число энергетических уровней не изменяется, поэтому радиусы атомов уменьшаются, а энергия ионизации, сродство к электрону, ЭО увеличиваются; металлические свойства элементов ослабляются, а неметаллические — усиливаются; основность оксидов и гидроксидов уменьшается, а кислотность увеличивается.

Чем активнее металл, тем больше основность его оксида и гидроксида.

Чем активнее неметалл, тем выше кислотность его оксида и гидроксида.

Группа — вертикальный ряд химических элементов, расположенных в порядке возрастания зарядов их ядер и атомных масс, имеющих одинаковую конфигурацию внешнего (или внешнего и предвнешнего) энергетического уровня.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Группы делят на подгруппы:

− А — главные; состоят из *s*- и *p*-элементов;

− В — побочные; состоят из *d*-элементов.

Номер группы показывает число валентных электронов, т. е. число электронов, которые могут участвовать в образовании химических связей.

В А-группах сверху вниз изменяются характеристики атомов:

1) увеличивается число энергетических уровней, при этом число электронов на внешнем энергетическом уровне одинаково, поэтому радиусы атомов увеличиваются, а энергия ионизации, сродство к электрону, ЭО уменьшаются. Атомы элементов одной группы являются полными электронными аналогами, для них и их соединений характерны близкие свойства; неполные электронные аналоги — элементы II периода, из-за отсутствия *d*-подуровня на втором энергетическом уровне;

2) металлические свойства элементов усиливаются, неметаллические свойства ослабевают; все элементы побочных подгрупп являются металлами;

3) сила оснований увеличивается, а сила кислородсодержащих кислот уменьшается.

Если химический элемент образует несколько кислородсодержащих кислот, то их сила возрастает с увеличением степени окисления атома.

Например:

$HN^{+3}O_2$ и $HN^{+5}O_3$;

$H_2S^{+4}O_3$ и $H_2S^{+6}O_4$;

$HCl^{+1}O$, $HCl^{+3}O_2$, $HCl^{+5}O_3$ и $HCl^{+7}O_4$ **→**

увеличение силы кислот

4) сила бескислородных кислот увеличивается.

Например: для элементов VIIA группы:

F	HF	**увеличение силы кислот**
Cl	HCl	
Br	HBr	
I	HI	↓

Вопросы для самоконтроля

1. По какому принципу элементы объединяются в группы и подгруппы?

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

2. В чем проявляется диагональное сходство элементов? Какие причины его вызывают? Сравнить свойства бериллия, магния и алюминия.

3. Какие из перечисленных ионов и молекул не могут существовать: а) H_2^{2+}; б) H_2^{+}; в) H_2; г) H_2^{-}; д) H_2^{2-}? Потому что: 1) кратность связи равна нулю; 2) нарушается принцип Паули; 3) кратность связи меньше единицы.

4. С какими из перечисленных веществ взаимодействует HBr: а) $Ca(OH)_2$; б) PCl_3; в) H_2SO_4 (конц.); г) KI; д) Mg; е) $KClO_3$?
При этом HBr проявляет свойства: 1) кислоты; 2) основания; 3) окислителя; 4) восстановителя.

5. Каким типом гибридизации АО углерода можно описать строение молекулы CO_2: а) *sp*; б) sp^2; в) sp^3; г) гибридизации не происходит?

1.4. Химическая связь и строение молекул

1.4.1. Основные виды и характеристики химической связи.

1.4.2. Ковалентная связь, основные положения метода валентных связей.

1.4.3. Основные положения метода молекулярных орбиталей.

1.4.1. Основные виды и характеристики химической связи

Химическая связь – это взаимодействие, которое связывает отдельные атомные частицы в более сложные системы (молекулы, радикалы, кристаллы и т. д.).

Причиной образования химической связи является стремление атомов достигнуть более устойчивого состояния путем взаимодействия с другими атомами, т. е. состояния с минимально возможным запасом энергии. Следовательно, ***основным условием образования химической связи*** является понижение полной энергии E многоатомной системы по сравнению с суммарной энергией изолированных атомов, т. е. $E_{A\text{-}B} < (E_A + E_B)$ в случае образования молекулы *AB* из атомов *A* и *B*.

Таким образом, образование любой химической связи всегда сопровождается выделением энергии.

Природа химической связи – электростатическая, т. е. представляет собой электростатическое взаимодействие между положительно заряженными ядрами и отрицательно заряженными электронами.

Главную роль при образовании химической связи между атомами играют их валентные электроны, т. е. те электроны, которые обычно находятся на внешних энергетических уровнях и наименее прочно связаны с ядрами атомов. В атоме на внешнем энергетическом уровне может содержаться от одного до восьми электронов. Завершенными, а поэтому и самыми устойчивыми, являются внешние электронные оболочки атомов благородных газов. В атоме гелия они содержат по два электрона ($1s^2$) и у остальных – по восемь электронов (ns^2np^6, где n – номер периода). У остальных элементов внешние энергетические уровни являются незавершенными, и поэтому в процессе химического взаимодействия каждый такой атом стремится завершить свой внешний уровень, т. е. приобрести электронное строение атома ближайшего благородного газа. Достигнуть такого электронного состояния атомы могут только за счет образования химической связи.

В зависимости от способа образования устойчивых электронных структур различают три основных типа химической связи: ***ковалентную, ионную и металлическую.*** Основными параметрами химической связи являются ее длина и прочность.

Мерой прочности связи является энергия, которую необходимо затратить на разрыв этой связи. Эту характеристику называют энергией связи. В случае веществ, образованных двухатомными молекулами, ее величину рассчитывают на один моль вещества. Чем меньше энергия связи, тем менее прочной является ковалентная связь, тем больше реакционная способность вещества.

Еще одной характеристикой связи является длина связи – расстояние между ядрами химически связанных атомов. С увеличением радиусов атомов длина связи между ними увеличивается, а прочность – уменьшается. Ковалентная связь H–H более прочная, чем связь F–F, так как ее длина равна 0,074 нм, а связи F–F – 0,142 нм.

Увеличение кратности связи приводит к уменьшению межъядерного расстояния и упрочнению связи между атомами.

1.4.2. Ковалентная связь, основные положения метода валентных связей

Ковалентная связь **–** химическая связь между атомами, осуществляемая за счет образования общих электронных пар. Ковалентная связь – наиболее универсальный тип химической связи. Один из наиболее простых примеров ее возникновения – образование молеку-

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

лы водорода H_2 из отдельных атомов. Изолированные атомы, имеющие электроны с противоположно направленными спинами, при сближении притягиваются друг к другу, в результате чего их электронные облака (атомные орбитали – АО) перекрываются с образованием общего молекулярного облака (молекулярной орбитали – МО), максимальная электронная плотность которого расположена в межъядерном пространстве. Ядра атомов стягиваются к этой области повышенной электронной плотности до тех пор, пока не наступит равновесие между силами притяжения и отталкивания. При этом понижается потенциальная энергии системы. Минимальное значение этой энергии соответствует энергии связи в молекуле H_2 и минимально возможному расстоянию между ядрами, когда силы отталкивания уравновешены силами притяжения, т. е. длине связи. Если спины электронов обоих атомов параллельны, потенциальная энергия системы при их сближении непрерывно возрастает и, следовательно, химическая связь не образуется.

Точный квантово-механический расчет многоэлектронных систем практически невозможен. Поэтому на практике используются приближенные расчетные методы. Наиболее широко известны два метода – метод валентных связей (МВС) и метод молекулярных орбиталей (ММО).

Основу МВС составляют следующие положения:

1) ковалентная связь образуется двумя атомами за счет двух электронов с антипараллельными спинами, т. е. химическая связь локализована между двумя атомами;

2) связь образуется в том направлении, в котором возможность перекрывания электронных облаков наибольшая;

3) ковалентная связь тем прочнее, чем более полно перекрываются электронные облака.

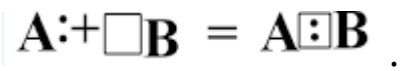
Различают ***два основных механизма*** образования ковалентной связи – ***обменный и донорно-акцепторный.***

В первом случае ковалентная связь между двумя атомами образуется посредством двух электронов (по одному от каждого атома) с антипараллельным спином. Так как нахождение двух электронов в поле действия двух ядер энергетически выгоднее, чем пребывание каждого электрона в поле своего ядра, то в образовании ковалентной связи принимают участие все одноэлектронные орбитали внешнего энергетического уровня.

Число неспаренных электронов возможно и при взаимодействии атомов, один из которых имеет орбиталь с неподеленной парой электронов (А:), а в другой – свободную орбиталь (В). В этом случае атом А предоставляет в общее пользование свою пару электронов и она

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф.СКОРИНЫ

становится общей связывающей парой, образуя между этими атомами ковалентную связь:



Атом, предоставляющий электронную пару для образования связи, называется донором, а «принимающий» пару за счет свободной орбитали – акцептором. Поэтому такой механизм образования ковалентной связи получил название донорно-акцепторного.

Таким образом, атомы способны образовывать ковалентные связи разными способами. В методе МВС мерой такой способности является валентность.

Валентность – число ковалентных связей (в том числе и образованных по донорно-акцепторному механизму), которыми данный атом соединен с другими атомами.

Электронные облака имеют различную форму и ориентацию в пространстве, поэтому их взаимное перекрывание реализуется различными способами.

При перекрывании электронных облаков на линии, соединяющей атомы (ее часто называют линией или осью связи), формируется σ-связь.

π-связь образуется при перекрывании электронных облаков в двух областях пространства по обе стороны от линии связи.

Возникновение π-связи происходит между двумя атомами только тогда, когда они уже связаны σ-связью. В подобных случаях говорят о кратности связи, понимая под этим термином число общих электронных пар, образующих ковалентную связь.

К основным свойствам ковалентной связи относятся ее насыщаемость, направленность, полярность и поляризуемость.

Насыщаемость ковалентной связи заключается в том, что образование общей электронной пары, связывающей два атома, исключает ее участие в образовании других химических связей. Благодаря этому ковалентные соединения имеют строго определенный количественный состав.

Ковалентная связь между двумя атомами располагается так, чтобы обеспечить максимальное перекрывание электронных облаков, т. е. можно говорить о ***направленности,*** как о свойстве этой химической связи.

Полярность связи – степень смещенности общих электронных пар к атомам с большей электроотрицательностью. Чем сильнее смещены пары, тем выше полярность связей, и наоборот.

Ковалентную связь подразделяют на неполярную (между атомами с одинаковой электроотрицательностью – N_2, H_2) и полярную (между атомами с разной электроотрицательностью – H_2O, HCl).

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Количественной характеристикой полярности связи является величина ***электрического момента диполя (ЭМД)***:

ЭМД связи является векторной величиной. В многоатомных молекулах суммарный дипольный момент равен векторной сумме ЭМД отдельных связей.

Полярность связей и всей молекулы в целом может изменяться под действием внешнего электрического поля или под действием другой молекулы или иона. Способность к такому изменению обычно характеризуется ***поляризуемостью.***

Для характеристики смещения общих электронных пар от одного атома к другому используется условная величина, называемая степенью окисления.

Степень окисления – это условный заряд атомной частицы в химическом соединении, рассчитанный исходя из предположения, что оно состоит из ионов (т. е. что общие электронные пары полностью сместились к атомам с большей электроотрицательностью).

Количественно степень окисления определяется числом валентных электронов, сместившихся от одной атомной частицы (положительная степень окисления) или к ней (отрицательная степень окисления).

Степень окисления не следует отождествлять с валентностью элемента, хотя их численные значения часто совпадают, например:

H–Cl (степень окисления хлора равна -1, валентность – I),

O=C=O (степень окисления углерода равна +4, валентность – IV).

В то время в пероксиде водорода H–O–O–H степень окисления кислорода равна –1, а его валентность – II, в молекуле азота N≡N степень окисления его атомов равна 0, а валентность – III.

Зная электронное строение атома элемента, можно охарактеризовать его валентные возможности. Как правило, они определяются числом электронных орбиталей, которые этот атом использует для образования химических связей. Так, атом водорода всегда проявляет валентность, равную единице (у его всего 1 орбиталь). В то время большинство элементов второго периода могут проявлять переменную валентность. В любом случае, у этих элементов максимальная валентность не может быть больше четырех, так как на внешних электронных слоях их атомов имеется всего по 4 орбитали.

У атомов элементов третьего периода в связи с появлением *d*-подуровня валентные возможности увеличиваются, так как в результате распаривания 3*p*- и 3*s*-электронных пар число неспаренных электронов может изменяться от четырех до семи.

Раздел химии, изучающий пространственное строение молекул, называется ***стереохимией***.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

В общем случае геометрическая форма молекулярной частицы определяется валентными углами. Поскольку π-связи располагаются в тех же областях межъядерного пространства, что и σ-связи, и влияют только на длину и прочность связи между атомами, геометрическая форма молекул определяется, в основном, пространственной направленностью σ-связей.

Устойчивому состоянию молекулы соответствует ее геометрическая форма с минимально возможным значением потенциальной энергии. С одной стороны, чем более полно перекрываются электронные облака атомов, тем больше энергии выделяется при образовании связей между ними. С другой стороны, чем больше удалены друг от друга внешние электронные облака атомов, тем слабее их взаимное отталкивание и тем меньше потенциальная энергия молекулы. Поэтому пространственная форма молекулы, отвечающая минимуму ее потенциальной энергии, является результатом совместного влияния тенденции к образованию возможно более прочных связей и тенденции к максимальной удаленности друг от друга электронных пар внешнего электронного слоя атома. В соответствии с этим, для объяснения пространственной структуры молекул в рамках метода валентных связей используют два подхода.

Первый основан на предположении, что геометрия молекулы определяется условием максимального притяжения атомных ядер к области повышенной электронной плотности, поэтому направленность химической связи должна соответствовать максимальному перекрыванию взаимодействующих электронных облаков. Построенная на основе этих представлений концепция называется методом гибридизации атомных орбиталей.

Другой подход основан на предположении, что устойчивому состоянию молекулы отвечает такое пространственное расположение электронных облаков валентного слоя каждого атома, при котором их взаимное отталкивание минимально. Этот подход получил название метода отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО).

Согласно концепции гибридизации атомных орбиталей, в образовании ковалентных связей участвуют не «чистые», а так называемые гибридные, усредненные по форме и размерам (а, следовательно, и по энергии) орбитали. Число таких орбиталей равно числу исходных «негибридных» орбиталей. Гибридные орбитали более вытянуты в пространстве, что обеспечивает их более полное перекрывание с орбиталями соседних атомов.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Пространственная организация гибридных орбиталей центрального атома определяет геометрическую форму молекулы. Так, при комбинации одной *s*- и одной *p*-орбиталей возникают две *sp*-гибридные орбитали, расположенные симметрично под углом 180º. Соответственно, связи, образуемые этими орбиталями, также располагаются под углом 180º. Например, *sp*-гибридизация орбиталей атома бериллия проявляется в молекуле $BeCl_2$, которая вследствие этого имеет линейную форму:

Cl–Be–Cl.

Комбинация трех орбиталей (одной *s*- и двух *p*-типа) приводит к образованию трех sp^2-гибридных орбиталей, расположенных в одной плоскости под углом 120º (например, в молекуле BF_3).

Комбинация четырех орбиталей (одной *s*- и трех *p*-типа) приводит к sp^3-гибридизации, при которой четыре гибридные орбитали симметрично ориентированы в пространстве к четырем вершинам тетраэдра, т. е. под углом 109º 28□ (атом углерода в молекуле CH_4).

Комбинация шести орбиталей (одной *s*-, трех *p*- и двух *d*-орбиталей) приводит к образованию шести sp^3d^2-гибридных орбиталей, ориентированных в пространстве под углом 90º друг к другу (атом серы в молекуле SF_6).

Основные характеристики указанных типов гибридизации приведены в таблице 2.

Строение многих молекул нельзя изобразить только одной валентной схемой с точной локализацией кратной связи, поскольку истинное их строение оказывается промежуточным между несколькими его вариантами, каждый из которых отражается отдельной схемой. Примеры частиц с многоцентровыми (делокализованными) π-связями: HNO_3, C_6H_6, CO_3^{2-}.

Таблица 2 – Характеристики типов гибридизации

Исходные орбитали	Число гибридных орбиталей	Тип гибридизации	Валентный угол	Пространственная конфигурация
s+p	2	*sp*	180º	линейная
s+2p	3	sp^2	120º	треугольная
s+3p	4	sp^3	109º 28’	тетраэдрическая
s+3p+2d	6	sp^3d^2	90º	октаэдрическая

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

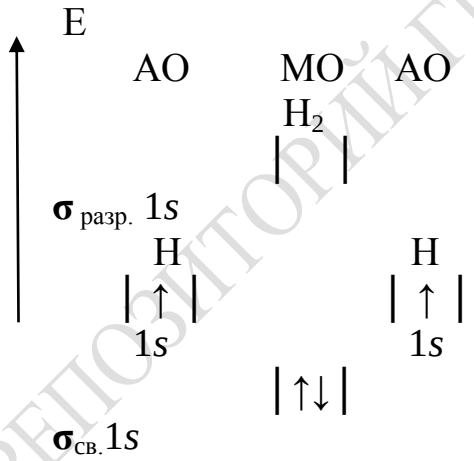
1.4.3. Основные положения метода молекулярных орбиталей

Согласно современному методу молекулярные орбитали (МО) образуются (согласно методу молекулярных орбиталей) из атомных орбиталей путем сложения и вычитания атомных орбиталей. При сложении атомных орбиталей (АО) образуется *связывающая МО*, у которой энергия меньше, чем у исходных АО, т. е. связывающая МО образуется из АО с выделением энергии, а это энергетически выгодно.

При вычитании атомных орбиталей образуется разрыхляющая МО, у которой энергия больше, чем у исходных АО, т. е. она образуется с поглощением энергии, поэтому электроны, находящиеся на этой орбитали, ослабляют (разрушают или разрыхляют) связь между атомами.

Из *n*-го количества атомных орбиталей образуется *n*-е количество МО, причем половина из них (т. е. *n*/2) будут связывающие МО, а половина (*n*/2) будут разрыхляющие МО. Образование МО из атомных орбиталей (АО) изображают в виде *энергетической диаграммы,* на которой по вертикали схематически откладывают значение энергии Е системы.

Например, энергетическая диаграмма образования молекулы H_2 из двух атомов H.



Здесь **σ** $_{св.}$1*s* – это молекулярная связывающая орбиталь **σ** – типа, образованная при сложении 1*s* атомных орбиталей двух атомов H (ее энергия меньше, чем у исходных атомных 1*s* – орбиталей, поэтому она ниже).

σ $_{разр.}$ 1*s* – это разрыхляющая МО **σ** – типа, образованная при вычитании 1s-атомных орбиталей двух атомов H (ее энергия больше, чем 1s-атомных орбиталей, поэтому она выше).

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Таким образом, из двух АО двух атомов Н образовались две МО. Оба электрона в молекуле H_2 заполняют связывающую МО ($\left|\uparrow\downarrow\right| \sigma_{св.}1s$). Порядок связи, т.е. число связей (или кратность связи) по методу молекулярных орбиталей, равен числу связывающих электронов (которые находятся на связывающих МО) минус число разрыхляющих электронов (они находятся на разрыхляющих МО), деленное на два. Поэтому кратность связи в молекуле водорода Кр (H_2) = (2-0)/2 = 1, т. е. равна 1.

Вопросы для самоконтроля

1. Может ли произойти реакция между HF и SiF_4: а) может; б) не может? Ответ: 1) молекула HF полярна, а молекула SiF_4 неполярна; 2) обе молекулы не имеют неспаренных электронов; 3) число валентных орбиталей кремния больше четырех, и часть их не заселена валентными электронами; 4) число валентных электронов кремния равно четырем; 5) молекула HF может выступать в качестве донора электронной пары.

2. Какие из перечисленных частиц не могут существовать в устойчивом состоянии с позиций теории МО: а) H_2^+; б) H_2; в) H_2^-; г) He_2; д) He^{2+}?

3. Какой из перечисленных ионов обладает бóльшим поляризующим действием: а) Na+; б) Ca^{2+}; в) $Mg^{2+;}$ г) Al^{3+}?

4. У какого из соединений – SrF_2 или PbF_2 – температура плавления выше: а) у SrF_2; б) у PbF_2; в) примерно одинаковы?
Ответ: 1) радиусы ионов Sr^{2+} и Pb^{2+} имеют близкие значения; 2) степень ионности связи Sr-F выше, чем связи Pb-F.

5. Указать тип гибридизации АО углерода в молекуле диоксида углерода: а) *sp*; б) sp^2; в) sp^3; г) нет гибридизации.
Ответ: 1) все валентные электроны атома углерода принимают участие в образовании связей; 2) атом углерода имеет два неспаренных углерода на 2*p*-орбиталях; 3) молекула CO_2 имеет линейное строение.

2. Закономерности протекания химических реакций

2.1 Энергетика химических процессов

2.1.1. Элементы химической термодинамики.
2.1.2. Закон Гесса и следствия из него.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

2.1.1. Элементы химической термодинамики

Химические реакции сопровождаются разнообразными энергетическими явлениями. Есть реакции, которые проводят специально для получения энергии: сжигание угля, газа, нефтяных продуктов, дров. Выделяющаяся при горении энергия используется как в виде теплоты (нагревание воды, отопление домов), так и в виде работы – движение автомобилей, самолетов, вращение электрогенераторов. Электроэнергия элементов и батареек, работающих в часах, фонариках и т.д., возникает при протекании химической реакции внутри элемента. Энергия, необходимая для осуществления сложных процессов в живых организмах, также получается при химических реакциях в клетках, где органические вещества окисляются кислородом.

Реакция называется самопроизвольной, если для ее протекания не требуется воздействия на систему, связанного с передачей ей энергии в форме работы.

Каждое уравнение химической реакции представляет собой не одну, а сразу две реакции: прямую и обратную. Реакция, идущая в соответствии с написанным уравнением слева направо, называется прямой, а справа налево, – обратной.

Основу энергетики химических реакций составляют энергетические состояния атомов и молекул. Все изменения в потенциальной энергии систем при химических реакциях сводятся к превращениям веществ, имеющих менее прочные связи, в вещества с более прочными связями, и наоборот. Системы, в которых идут эти процессы, представлены на рисунке 4.

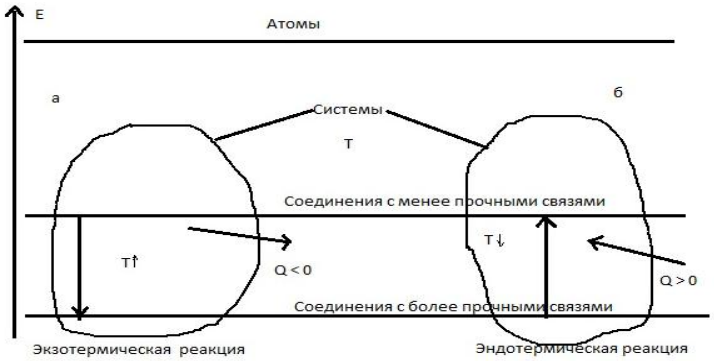


Рисунок 4 – Выделение и поглощение теплоты при химических реакциях

В системе *а* уменьшается потенциальная энергия, и одновременно возрастает кинетическая энергия частиц, температу-

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

ру которой считаем постоянной. Следовательно, повышается температура. Теплота переходит в окружающую среду,

Реакция, идущая с выделением теплоты, называется ***экзотермической.*** Выделяемая теплота считается отрицательной.

В системе *б* возрастает потенциальная энергия частиц и уменьшается их кинетическая энергия. Температура понижается, и теплота переходит из более теплой окружающей среды в систему.

Реакция, идущая с поглощением теплоты, называется ***эндотермической.*** Поглощаемая теплота считается положительной.

Всякая система обладает некоторым запасом энергии, находясь в состоянии, определяемом имеющимися в ней веществами, количеством вещества, температурой и давлением. Это внутренняя энергия. Более обычны процессы, идущие при постоянном давлении. При этом может изменяться объем системы, и тогда совершается работа расширения (сжатия). В этом случае теплота процесса равна не изменению внутренней энергии, а изменению особой функции энтальпии H:

$$Q = -\Delta H\,, \qquad (18)$$

которая представляет собой сумму внутренней энергии и произведения давления на объем системы:

$$H = U + pV\,. \qquad (19)$$

Теплота, равная изменению энтальпии, является максимальной теплотой процесса, так как было принято условие, что не совершается никакой работы, кроме неизбежной при постоянном давлении работы расширения (сжатия).

Теплота, выделившаяся или поглотившаяся при проведении реакции, зависит от количества прореагировавших веществ. Поэтому постоянной величиной, характеризующей энергетическую производительность реакции, является стандартная теплота, ΔH.

Стандартная теплота – это теплота одного оборота реакции при определенных условиях.

Обычно ΔH^0 относится к T = 298 K (25° C) и *p* = 101,3 кПа. Эти условия называются стандартными, но стандартная теплота может относиться и к другим условиям, что должно быть указано.

Установлена особая форма записи реакции с указанием состояния веществ и стандартной теплоты, называемая термохимическим уравнением:

$$N_{2(г)} + 3H_{2(г)} = 2NH_{3(г)}, \quad \Delta H^0 = -92 \text{ кДж}.$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

2.1.2. Закон Гесса и следствия из него

Исследованием теплот химических реакций занимается особая отрасль химии – термохимия. Теплоты реакций определяют из измерений температуры при проведении реакций в специальных приборах – калориметрах. Экспериментально определенные стандартные теплоты реакций используются для расчетов теплот других реакций, которые по различным причинам не поддаются определению опытным путем. Расчеты основаны на законе Гесса: ***теплота химической реакции равна сумме теплот составляющих ее стадий независимо от пути протекания реакции.***

Смысл этого закона сводится к тому, что теплота реакции определяется только начальным и конечным состоянием системы, и невозможно достичь какого-либо выигрыша в энергии, изменяя путь процесса.

Закон Гесса особенно широко применяется в расчетах теплот химических реакций по стандартным теплотам образования и сгорания веществ. В термохимии реакциями образования называют лишь такие реакции, в которых реагентами являются простые вещества, а продукт – одно сложное вещество. При сгорания реагентами являются сжигаемое вещество и кислород, а продуктами – оксиды элементов в высших валентностях (кроме азота и хлора, превращающихся в простые вещества). Реакции сгорания простых веществ одновременно являются реакциями образования оксидов. Пример такой реакции − образование воды при сгорании водорода.

Стандартная теплота образования ΔH_f°, кДж/моль, численно равна изменению энтальпии при образовании 1 моль сложного вещества из простых веществ. Теплоты образования простых веществ в устойчивом состоянии при 101,3 кПа и 25 ° С принимаются равными нулю.

$$\Delta H_f^\circ = \frac{\Delta H}{n} = \frac{\Delta H^\circ}{v}, \qquad (20)$$

где ΔH − изменение энтальпии, соответствующее образованию *n* моль данного вещества;

ΔH° – стандартная теплота реакции образования;

v − количество образовавшегося сложного веществ в одном обороте реакции.

Стандартная теплота сгорания ΔH_c°, кДж/моль, численно равна изменению энтальпии при сгорании 1 моль вещества в кислороде.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Вопросы для самоконтроля

1. Указать, какие из нижеследующих утверждений правильны для реакций, протекающих в стандартных условиях:
а) эндотермические реакции не могут протекать самопроизвольно;
б) эндотермические реакции могут протекать при достаточно низких температурах; в) эндотермические реакции могут протекать при достаточно высоких температурах, если изменение энтропии реакции положительно.

2. Не производя вычислений, указать, для каких из перечисленных процессов изменение энтропии положительно:

а) $MgO(к.)+H_2(г.)=Mg(к.)+H_2O(ж.)$;

б) $C(графит)+CO_2(г.)=2CO(г.)$;

в) $CH_3COOH(водн.)=CH_3COO\text{-}(водн.)+H+(водн.)$;

г) $4HCl(г.)+O_2(г.)=2Cl_2(г.)+2H_2O(г.)$;

д) $NH_4NO_3(к.)=N_2O(г.)+2H_2O(г.)$.

3. В каком из следующих случаев реакция возможна при любых температурах: а) $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$; б) $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$; в) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$?

4. Каков знак ΔG процесса таяния льда при 263 K: а) $\Delta G > 0$; б) $\Delta G = 0$; в) $\Delta G < 0$?

5. Учитывая, что $NO_2(г.)$ окрашен, а N_2O_4 бесцветен, и исходя из знака изменения энтропии в реакции $2NO_2(г.) = N_2O_4(г.)$, предсказать, как изменится окраска в системе $NO_2 – N_2O_4$ с ростом температуры: а) усилится; б) ослабеет.

2.2. Химическая кинетика и равновесие

2.2.1. Скорость реакции в гомогенных и гетерогенных системах.
2.2.2. Факторы, влияющие на скорость реакции.
2.2.3. Закон действующих масс.

2.2.1. Скорость реакции в гомогенных и гетерогенных системах

Реакции бывают гомогенные и гетерогенные.

Гомогенная реакция – это реакция, протекающая в пределах одной фазы. Примером гомогенной реакции является любая реакция, протекающая в растворе (например, реакция нейтрализации между кислотой и щелочью), и когда все компоненты находятся в газообразном состоянии.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф.СКОРИНЫ

Например, $2H_2 + O_2 \xrightarrow{t^o} 2H_2O_{(г)}$.

Гомогенная реакция протекает во всем объеме системы и ее скорость зависит от объема системы.

Гетерогенная реакция – это реакция, протекающая на поверхности раздела фаз, то есть когда реагирующие вещества находятся в разных агрегатных состояниях или же любая реакция, протекающая на поверхности твердого катализатора. Например,

$C_{(тв)} + O_{2(г)} \rightarrow CO_{2(г)}$ $\qquad\qquad$ $C_2H_{4(г)} + H_{2(г)} \xrightarrow{Ni_{(тв)}} C_2H_{6(г)}$

Скорость гетерогенной реакции зависит от площади поверхности раздела фаз.

Скоростью химической реакции называется число актов химического взаимодействия, происходящих в единицу времени в единице объема системы (это для гомогенных реакций) или на единице поверхности раздела фаз (это для гетерогенных реакций):

$$\upsilon_{\text{гомолог.}} = \pm\frac{\Delta n}{V\cdot\Delta t} \text{ и } \upsilon_{\text{гетер.}} = \pm\frac{\Delta n}{S\cdot\Delta t} \qquad (21)$$

где Δn – изменение числа молей исходного вещества или продукта реакции за время Δt;

V – объем гомогенной системы;

S – площадь поверхности раздела фаз для гетерогенной системы.

В случае гомогенной реакции $\frac{\Delta n}{\Delta V} = Dc$, поэтому $\upsilon_{\text{гомог.}} = \pm\frac{\Delta c}{\mathrm{D}t}$, то есть скорость гомогенной реакции равна изменению концентрации (Δc) исходного вещества или продукта реакции в единицу времени (Δt).

Есть средняя и мгновенная скорости реакции.

Средняя скорость реакции – это скорость реакции за данный промежуток времени $\Delta t = t_2 - t_1$, и ее значение зависит от промежутка времени Δt. Чем меньше значение Δt, тем точнее определена средняя скорость.

Мгновенная или истинная скорость реакции – это скорость реакции в данный момент времени, когда Δt стремится к нулю, то есть:

$$\upsilon_{\text{мгновенная}} = \pm\lim_{\Delta t\to 0}\frac{\Delta c}{\Delta t} \text{ или } \upsilon_{\text{мгновенная}} = \pm\frac{dc}{dt}\ . \qquad (22)$$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Химические реакции по сложности делятся на простые и сложные.

Простые реакции – это реакции, протекающие в одну стадию. Они еще называются одностадийными, элементарными или изолированными реакциями. Уравнение этой стадии совпадает с уравнением реакции в целом.

Примеры простых реакций:

$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

$NOCl \rightarrow NO + Cl$

Но простых реакций очень мало. Большинство химических реакций являются сложными.

Сложные реакции – это реакции, протекающие в две и более стадий, то есть они состоят из двух и большего числа простых реакций, которые связаны между собой. Таких реакций большинство. К сложным реакциям относятся параллельные, последовательные, сопряженные и другие реакции.

2.2.2. Факторы, влияющие на скорость реакции

Скорость химических реакций зависит от многих факторов.

Скорость реакции зависит:

1) *от природы реагирующих веществ.* Например, металлический калий с водой реагирует с большей скоростью, чем металлический натрий:

$$2K + 2HOH \rightarrow 2KOH + H_2\uparrow;$$

2) *от концентрации реагирующих веществ.* С повышением концентрации веществ скорость реакции увеличивается (см. ниже);

3) *от давления* (для реакций с участием газообразных веществ). С повышением давления в системе путем сжатия газов концентрация газообразных веществ увеличивается, а значит, скорость реакции тоже увеличивается;

4) *от температуры.* Для большинства реакций при увеличении температуры скорость реакции увеличивается (см. ниже);

5) *от присутствия катализатора.* Положительные катализаторы увеличивают скорость реакции;

6) *от степени измельчения (степени дисперсности) твердых веществ.* С увеличением степени измельчения твердого вещества скорость реакции увеличивается. Например, порошок мела ($CaCO_3$) реагирует с соляной кислотой с более высокой скоростью, чем кусочек мела по реакции:

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O \ ;$$

7) *от природы растворителя*, в котором проводится данная реакция (если реакция протекает в растворе);

8) *от интенсивности света* (для фотохимических реакций, идущих под действием света);

9) *от формы и размера сосуда*, в котором проводится реакция (для цепных реакций).

Скорость реакции возрастает с увеличением числа столкновений реагирующих веществ в единицу времени и в единице объема системы, в которой проводится реакция. Поэтому, чем больше концентрация реагирующих веществ, тем больше число таких столкновений, а следовательно, больше будет скорость реакции. Таким образом, с повышением концентрации реагирующих веществ (c, моль/л) скорость реакции (V) будет увеличиваться.

2.2.3. Закон действующих масс

Закон, выражающий зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих (то есть исходных) веществ, называется ***законом действующих масс*** (установлен в 1867 г.), который формулируется так: ***при постоянной температуре скорость гомогенной реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ (причем концентрации берутся в степенях, равных коэффициентам перед формулами веществ в уравнении реакции).***

Например, для гомогенной реакции:

$$nA + mB \rightarrow D$$

закон действующих масс (то есть выражение скорости реакции) имеет вид:

$$v = k \cdot c_A^n \cdot c_B^m \text{ или } \upsilon = K \cdot [A]^n \cdot [B]^m, \qquad (23)$$

где v – скорость гомогенной реакции;

c_A и c_B – концентрации веществ A и B (моль/л);

k – коэффициент пропорциональности, он называется константой скорости реакции, которая характеризует реакционную способность реагирующих веществ.

Из уравнения (23) следует, что если $C_A = C_B = 1$ моль/л, то $k = v$, то есть *константа скорости реакции (k)* численно равна скорости реакции (v), когда концентрации реагирующих веществ равны 1 моль/л.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф.СКОРИНЫ

Величина константы скорости k зависит:

− от природы реагирующих веществ;

− от температуры (с повышением температуры значение *k* увеличивается);

− от присутствия катализатора.

Величина константы скорости *k не зависит от концентрации реагирующих веществ.*

Для гетерогенной реакции, например:

$$C_{(тв)} + O_{2(г)} \rightarrow CO_{2(г)}$$

концентрация твердого углерода будет практически постоянной величиной, поэтому на скорость реакции влиять не будет и в выражение скорости реакции не входит.

Вопросы для самоконтроля

1. Чем объясняется повышение скорости реакции при введении в систему катализатора: а) уменьшением энергии активации; б) увеличением средней кинетической энергии молекул; в) возрастанием числа столкновений; г) ростом числа активных молекул?

2. Какие из перечисленных воздействий приведут к изменению константы скорости реакции: а) изменение давления; б) изменение температуры; в) изменение объема реакционного сосуда; г) введение в систему катализатора; д) изменение концентрации реагирующих веществ?

3. Какое влияние оказывает перемешивание на скорость протекания гетерогенной химической реакции: а) во всех случаях увеличивает скорость реакции; б) в некоторых случаях увеличивает скорость реакции; в) не влияет на скорость реакции?

4. При 20 ° С константа скорости некоторой реакции равна 10^{-4} мин$^{-1}$, а при 50 ºС – $8 \cdot 10^{-4}$ мин$^{-1}$. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции: а) 2; б) 3; в) 4?

5. Если константа скорости одной реакции (k') больше константы скорости второй реакции (k''), то какое соотношение между энергиями активации этих реакций правильно: а) E'a > E''a; б) E'a < E''a; в) нельзя определить?

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф.СКОРИНЫ

2.3. Химическое равновесие

2.3.1. Обратимые и необратимые процессы.
2.3.2. Константа равновесия.
2.3.3. Принцип Ле–Шателье и его значение в химии.

2.3.1. Обратимые и необратимые процессы

Все химические реакции делятся на *необратимые и обратимые*.

Необратимые химические реакции – это реакции, которые протекают в одном направлении (→) и протекают до конца, то есть до полного израсходования одного из исходных реагирующих веществ.

Пример: $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$

Эта реакция протекает или до полного израсходования цинка (Zn), или до полного израсходования соляной кислоты (HCl).

Обратимые химические реакции – это реакции, которые одновременно протекают и в прямом, и в обратном направлениях (↔). Обратимые реакции протекают не до конца, и ни одно из реагирующих веществ не расходуется полностью. Обратимая реакция заканчивается установлением химического равновесия.

Примеры обратимых реакций:

а) $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ (синтез аммиака);

б) $CH_3COOH \leftrightarrow H^+ + CH_3COO^-$ (ионизация кислоты);

в) $KCN + HOH \leftrightarrow KOH + HCN$ (гидролиз соли).

Признаки необратимости химической реакции:

1) образование нерастворимого осадка:

$$AgNO_3 + KCl \rightarrow AgCl\downarrow + KNO_3;$$

2) выделение газа:

$$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O;$$

3) образование слабого электролита (H_2O и др.):

$$KOH + HCl \rightarrow KCl + H_2O;$$

4) образование прочных комплексов:

$$AgNO_3 + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]NO_3;$$

5) выделение большого количества тепла:

$$2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO + Q$$

(где Q – очень большое количество тепла).

Рассмотрим гомогенную обратимую реакцию $H_{2(г)} + I_{2(г)} \leftrightarrow 2HI_{(г)}$.

На рисунке 5 показано изменение скорости прямой реакции и обратной реакции с течением времени обратимой реакции.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

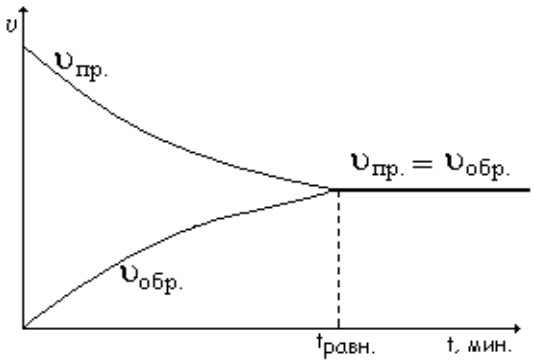


Рисунок 5 – Изменение скорости прямой и обратной реакции

В начальный момент времени при смешении в сосуде исходных веществ (H_2 и I_2) скорость прямой реакции определяется начальными концентрациями этих веществ и будет большой, а скорость обратной реакции ($\boldsymbol{v_{обр.}}$) равна нулю, так как концентрация продукта реакции HI в начальный момент времени равна нулю. По мере протекания прямой реакции исходные вещества H_2 и I_2 расходуются, и поэтому их концентрации уменьшаются, в результате этого уменьшается и скорость прямой реакции ($\boldsymbol{\upsilon_{пр.}}$). По мере протекания прямой реакции в сосуде образуется продукт реакции HI, концентрация которого с течением времени увеличивается, поэтому и скорость обратной реакции ($\upsilon_{обр.}$) тоже увеличивается. Когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными (в момент времени $t_{равн.}$), наступает (устанавливается) химическое равновесие между водородом H_2, йодом I_2 и йодоводородом HI, то есть число образуемых и распавшихся молекул HI в единицу времени становятся одинаковыми, поэтому концентрации H_2, I_2 и HI с течением времени не изменяются, то есть постоянны во времени.

По закону действующих масс, скорости прямой и обратной реакций выражаются следующим образом:

$$\upsilon_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} \cdot c_{H_2} \cdot c_{I_2} \ , \qquad (24)$$

$$\upsilon_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} \cdot c_{\text{HI}}^2 \ . \qquad (25)$$

При наступлении химического равновесия $\upsilon_{\text{пр.}} = \upsilon_{\text{обр.}}$, откуда получаем

$$k_{\text{пр}} \cdot c_{H_2} \cdot c_{I_2} = k_{\text{обр}} \cdot c_{HI}^2 \quad \text{или} \quad \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{c_{HI}^2}{c_{H_2} \cdot c_{I_2}} . \qquad (26)$$

Так как константы скорости $k_{пр}$ и $k_{обр}$ при данной температуре постоянны, то и их отношение $k_{пр}/k_{обр}$ тоже будет постоянной величи-

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

ной и называется константой химического равновесия данной реакции (обозначается большой буквой *K*).

Таким образом,

$$K = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{c^2_{\text{HI}}}{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}}. \quad (27)$$

Для гомогенной обратимой реакции в общем виде:

$$aA + Bв \leftrightarrow dD + Ee$$

константа равновесия будет равна:

$$K = \frac{c_D^d \cdot c_E^e}{c_A^a \cdot c_B^b} \text{ или } K = \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b}. \quad (28)$$

Уравнение (28) – закон химического равновесия или закон действующих масс для обратимой реакции.

Таким образом, константа химического равновесия обратимой реакции равна отношению произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ (при этом концентрации веществ берутся в степенях, равных коэффициентам в уравнении обратимой реакции).

2.3.2. Константа равновесия

Константа равновесия (К) характеризует степень протекания прямой и обратной реакций, а также выход продуктов реакции, и показывает, куда смещено химическое равновесие (влево или вправо). Если К намного больше единицы (например, 10^3), то равновесие смещено вправо (→) и выход продуктов реакции (веществ D и E) будет большим. И, наоборот, если константа равновесия намного меньше единицы (например, 10^{-3}), то равновесие смещено влево в сторону исходных веществ (←), поэтому выход продуктов реакции будет мал.

Константа равновесия (***К***) ***зависит***:

− от природы реагирующих веществ;

− от температуры.

Константа равновесия ***(К) не зависит***:

− от концентрации веществ;

− от присутствия катализатора.

Константы равновесия можно выражать через концентрации (обозначается K_c), через давления (обозначается K_p) и через активности (обозначается K_a).

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф.СКОРИНЫ

Если обратимая реакция протекает в растворе, то константу равновесия этой реакции выражаем через равновесные концентрации веществ, то есть

$$K_c = \frac{c_D^d \cdot c_E^e}{c_A^a \cdot c_B^b} \ . \qquad (29)$$

Если протекает обратимая реакция:

$$aA_{(г)} + bB_{(г)} \leftrightarrow dD_{(г)} + eE_{(г)},$$

причем все вещества (*A, B, D и E*) находятся в газообразном состоянии, то константу равновесия можно выразить через парциальные давления газов:

$$K_p = \frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b}, \qquad (30)$$

где p_D, p_E, p_A и p_B – равновесные парциальные давления газообразных веществ D, E, A и B соответственно.

Для неидеальных газов (когда парциальные давления газов велики) и растворов высоких концентраций (когда концентрации «с» веществ большие) константу равновесия обратимых реакций выражают через активные концентрации веществ:

$$K_a = \frac{a_D^d \cdot a_E^e}{a_A^a \cdot a_B^b}, \qquad (31)$$

где *a* – активность или активная концентрация вещества, которая равна:

$$a = f \cdot c \ , \qquad (32)$$

где *c* – истинная концентрация вещества;

f – коэффициент активности.

Если рассмотрим гетерогенную обратимую реакцию, например:

$$CO_{2(г)} + C_{(тв)} \leftrightarrow 2CO_{(г)},$$

то константа равновесия будет в этом случае равна:

$$K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}. \qquad (33)$$

Концентрация твердого углерода $C_{(тв)}$ будет практически постоянной величиной и поэтому не входит в выражение константы равновесия.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Примеры:

$3H_{2(г)} + N_{2(г)} \leftrightarrow 2NH_{3(г)}$ $K_c = \frac{[NH_3]^2}{N_2 \cdot [H_2]^3}$; $K_p = \frac{p^2_{NH_3}}{p_{N_2} \cdot p^3_{H_2}}$.

$2SO_{2(г)} + O_{2(г)} \leftrightarrow 2SO_{3(г)}$ $K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO2]^2 \cdot [O_2]}$; $K_p = \frac{p^2_{SO_3}}{p^2_{SO_2} \cdot p_{O_2}}$.

$Fe_2O_{3(тв)} + 3CO_{(г)} \leftrightarrow 3CO_{2(г)} + 2Fe_{(тв)}$ $K_c = \frac{[CO_2]^3}{[CO]^3}$; $K_p = \frac{p^3_{CO_2}}{p^3_{CO}}$.

По численному значению константы равновесия реакции можно сказать, куда сдвинуто равновесие обратимой реакции, то есть указать преобладающее (преимущественное) направление реакции (в прямом или обратном направлениях). О направлении реакции можно сказать и по изменению энергии Гиббса ΔG°. Поэтому ΔG° и константа равновесия связаны между собой соотношением:

$$\Delta G^\circ = -RTlnK_p \quad , \qquad (34)$$

где ΔG° – стандартное изменение энергии Гиббса реакции;

T – абсолютная температура в градусах Кельвина;

R – газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К).

Из уравнения (34) следует, что если $\Delta G < 0$ (то есть имеет отрицательное значение), то $Kp > 1$ и это означает, что реакция протекает преимущественно в прямом направлении (→). Если же $\Delta G > 0$, то $Kp < 1$ и в этом случае реакция преимущественно протекает в обратном направлении (←).

2.3.3. Принцип Ле-Шателье и его значение в химии

Состояние химического равновесия при данных неизменных внешних условиях сохраняется длительное время. При изменении внешних условий (изменение температуры, давления или концентрации реагирующих веществ) состояние химического равновесия нарушается и происходит смещение химического равновесия или вправо (→), то есть в сторону прямой реакции; или влево (←), то есть в сторону исходных веществ.

Смещение химического равновесия при изменении внешних условий подчиняется принципу Ле-Шателье, который гласит: ***если изменить внешние условия (изменить температуру, давление или концентрации веществ, то химическое равновесие обратимой реакции смещается в том направлении, чтобы уменьшить внешнее воздействие:***

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

1) при повышении температуры (нагревании) равновесие обратимой реакции смещается в сторону эндотермической реакции; при понижении температуры (охлаждении) равновесие обратимой реакции смещается в сторону экзотермической реакции. Например, при нагревании равновесие обратимой реакции $3H_2 + N_2 \leftrightarrow 2NH_3 + Q$ смещается влево (←), а при охлаждении – вправо (→);

2) при повышении давления равновесие обратимой реакции смещается в сторону уменьшения числа молей газообразных веществ, а при уменьшении давления – в сторону увеличения числа молей газообразных веществ. Например, при повышении давления равновесие обратимой реакции $3H_{2(г)} + N_{2(г)} \leftrightarrow 2NH_{3(г)}$ смещается вправо (→), а при понижении давления – влево (←);

3) при увеличении концентрации какого-либо вещества (путем его добавления) равновесие обратимой реакции смещается в сторону реакции, по которой это вещество реагирует, то есть расходуется. При уменьшении концентрации какого-либо вещества равновесие обратимой реакции смещается в сторону реакции, по которой это вещество образуется. Например, для обратимой реакции $3H_2 + N_2 \leftrightarrow 2NH_3$ увеличение концентрации исходных веществ (H_2 или N_2) будет смещать равновесие вправо (→), а при уменьшении концентрации этих веществ – влево (←). При увеличении концентрации продукта реакции (NH_3) равновесие смещается влево (←), а при уменьшении концентрации NH_3– вправо (→).

Вопросы для самоконтроля

1. Если объем закрытого реакционного сосуда, в котором установилось равновесие $2SO_{2(г.)} + O_{2(г.)} \leftrightarrow 2SO_{3(г.)}$, уменьшить в 2 раза, то: а) скорость прямой и обратной реакций останутся одинаковыми; б) скорость прямой реакции станет в 2 раза больше скорости обратной реакции; в) равновесие не сместится; г) равновесие сместится вправо; д) равновесие сместится влево?

2. В каком направлении сместится равновесие в системе $4Fe_{(к.)} + 3O_{2(г.)} \leftrightarrow 2Fe_2O_{3(к.)}$ при увеличении давления: а) в сторону прямой реакции; б) в сторону обратной реакции; в) не сместится?

3. Какими воздействиями на систему $A_{(г.)} + B_{(г.)} \leftrightarrow AB_{(г.)}$ можно увеличить равновесную концентрацию продукта реакции АВ, если ΔH° реакции отрицательно: а) введением в систему катализатора; б) повышением температуры; в) понижением температуры; г) введением в реакционный сосуд дополнительного количества вещества В?

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Литература

1. Третьяков, Ю. Д. Неорганическая химия : учебник : в 2 т. Т. 2. Химия элементов / Ю. Д. Третьяков. – М. : МГУ и ИКЦ «Академкнига», 2007. – 537 с.

2. Тамм, М. Е. Неорганическая химия: в 3 т. Т. 1. Физико-химические основы неорганической химии / М. Е. Тамм, Ю. Д. Третьяков. – М. : Изд. центр «Академия», 2004. – 240 с.

3. Неорганическая химия : в 3 т. Т. 2. Химия непереходных элементов / А. А. Дроздов [и др.]; под ред. Ю. Д. Третьякова. – М. : Изд. центр «Академия», 2004. – 368 с.

4. Неорганическая химия : в 3 т. Т. 3. Химия переходных элементов / А. А. Дроздов [и др.]; под ред. Ю. Д. Третьякова. – М. : Изд. центр «Академия», 2004. – 352 с.

5. Ардашникова, Е. И. Сборник задач по неорганической химии / Е. И. Ардашникова, Г. Н. Мазо, М. Е. Тамм; под ред. Ю. Д. Третьякова. – М. : Мир, 2004. – 208 с.

6. Задачи и вопросы по общей и неорганической химии с ответами и решениями / Ю. М. Коренев [и др.]. – М. : Мир, 2004. – 368 с.

7. Ардашникова, Е. И. Вопросы и задачи к курсу неорганической химии / Е. И. Ардашникова, Г. Н. Мазо, М. Е. Тамм. – М. : МГУ, 2000. – 208 с.

8. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия : учебное пособие / Н. С. Ахметов. – 4-е изд., испр. – М. : Высшая школа, Изд. центр «Академия», 2001. – 743 с.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Производственно-практическое издание

Хаданович Альбина Викторовна
Пантелеева Светлана Михайловна

Общая и аналитическая химия:

строение вещества, закономерности протекания химических реакций

Практическое руководство

Редактор *В. И. Шкредова*
Корректор *В. В. Калугина*

Подписано в печать 30.01.2019. Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Ризография. Усл. печ. л. 2,8
Уч.-изд. л. 3,1. Тираж 25 экз. Заказ 47.

Издатель и полиграфическое исполнение:
учреждение образования
«Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 3/1452 от 17.04.2017.
Специальное разрешение (лицензия) № 02330 / 450 от 18.12.2013.
Ул. Советская, 104, 246019, Гомель.

ЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф.СКОРИНЫ