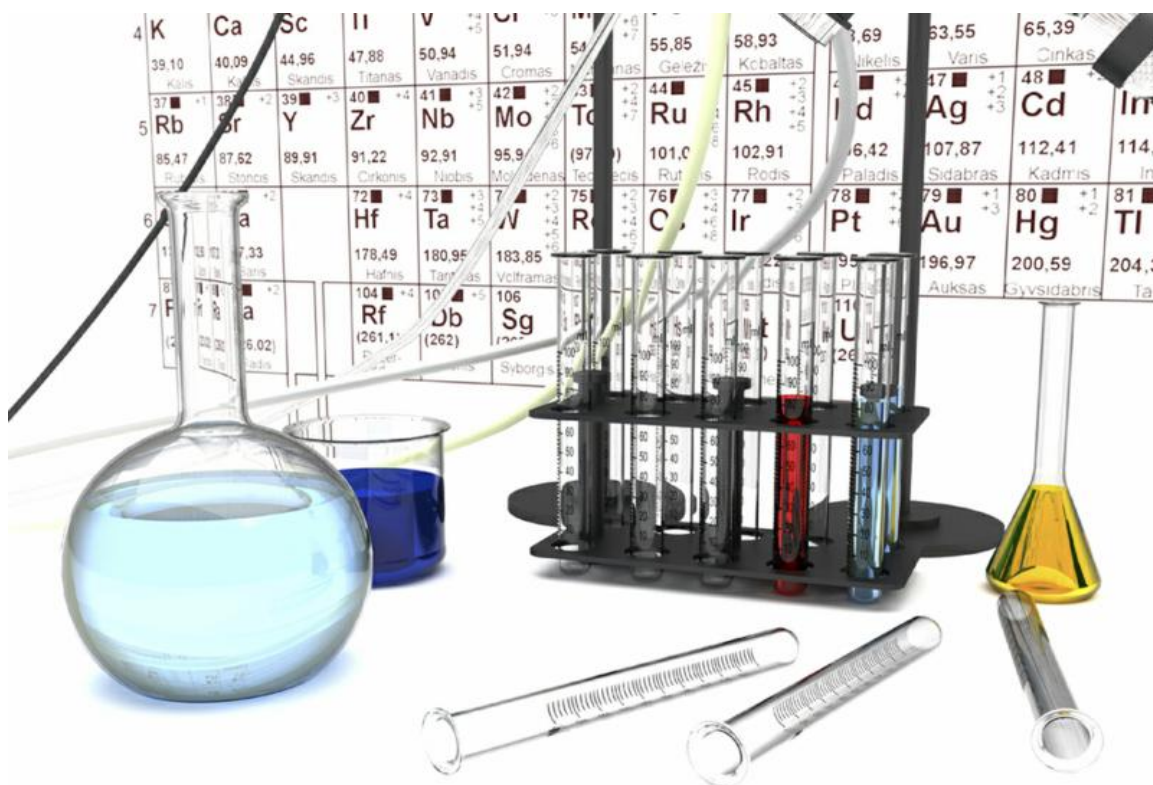


М.И.ЛЕБЕДЕВА, И.А. АНКУДИМОВА,  
М.А. СВИРЯЕВА

## ОБЩАЯ ХИМИЯ (ЧАСТЬ 1)



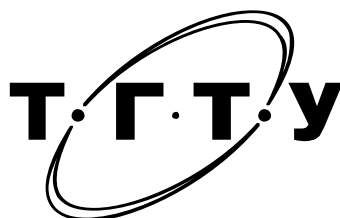
ИЗДАТЕЛЬСТВО ФГБОУ ВПО «ТГТУ»

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
Учреждение высшего профессионального образования  
«Тамбовский государственный технический университет»

**М.И.ЛЕБЕДЕВА, И.А. АНКУДИМОВА, М.А. СВИРЯЕВА**

**ОБЩАЯ ХИМИЯ (ЧАСТЬ 1)**

Рекомендовано Учёным советом университета  
в качестве учебного пособия  
для студентов нехимических специальностей  
дневной и заочной форм обучения



---

Тамбов  
Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ»  
2014

УДК 54(076.1)  
ББК Г1я73-1  
Л33

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент,  
кафедрой природопользования и защиты окружающей среды ФГБОУ ВПО «ТГТУ»  
*И.В. Якунина*

Кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической и  
неорганической химии ФГБОУ ВПО «ТГУ им. Г.Р. Державина»  
*Н.В. Вerveкина*

Лебедева М.И.

Общая химия (ч. 1) : учебное пособие / М.И. Лебедева, И.А. Анкудинова, М.А.,  
Свириева. - Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2014. - 131 с.

Учебное пособие составлено в соответствии с Федеральным Государственным образовательным стандартом. Рассматриваются разделы: химия и периодическая система элементов (электронное строение атома; периодическая система элементов Д.И. Менделеева и ее значение); реакционная способность веществ (химическая связь; комплементарность; колебательные реакции); химическая термодинамика и кинетика (энергетика химических процессов; скорость реакции и методы ее регулирования; колебательные реакции; химическое и фазовое равновесие).

Предназначен для студентов первого курса нехимических специальностей всех форм обучения.

УДК 54(076.1)  
ББК Г1я73-1

ISBN

© Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВПО «ТГТУ»), 2014

«Химия, как и всякая наука, есть в  
одно время и средство и цель»  
Д.И. Менделеев

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В состав учебного пособия входят наиболее важные темы химии: основные законы и понятия химии, электронное строение атома; периодическая система элементов Д.И. Менделеева и её значение; химическая связь; комплементарность; энергетика химических процессов; скорость реакции и методы ее регулирования; колебательные реакции; химическое и фазовое равновесие.

Материал учебного пособия соответствует стандартам образовательной программы и предназначен для студентов высших учебных заведений, обучающихся по нехимическим специальностям. Прикладные аспекты химии отдельно не выделены и рассматриваются в соответствующих разделах данного пособия.

По мере стремительного развития и усложнения химии изменились и совершенствовались методы её преподавания. Современное учебное пособие по химии – это сочетание научной глубины и педагогичности с интересным изложением материала. Оно должно учитывать активное включение в учебный процесс телевидения, компьютеров и других передовых технологий.

Предлагаемое учебное пособие по курсу «Общая химия» представляет собой попытку современного и систематического изложения основ химии, которые необходимо знать будущему инженеру нехимических специальностей. Оно состоит из трех разделов: химия и периодическая система элементов; реакционная способность веществ; химическая термодинамика и кинетика.

Химия – экспериментальная наука. «... Науки, которые не родились из эксперимента... бесполезны и полны заблуждений». Подтверждением этих слов Леонардо да Винчи (1452-1519) являются, представленные в модельных образах и иллюстрациях некоторые, нелёгкие для понимания, представления и понятия из различных разделов.

Дальнейшее развитие, совершенствование и удешевление телевидения и компьютерной сети сделает образование доступным каждому жителю Земли, где бы он не находился. Чтобы увлекательное путешествие в эту очень древнюю и всегда молодую науку – химию было интересным, мы попытались познакомить не только собственно с химией, но и показать как «широко распространяет химия руки свои в дела человеческие».

Насколько нам это удалось – вам судить? Будем надеяться, что предлагаемый современное учебное пособие по курсу «Общая химия» окажется полезным для дальнейшего совершенствования учебного процесса.

Учебное пособие «Общая химия» (учебной дисциплины «Химия»), для студентов первого курса всех специальностей и форм обучения формирует общекультурную (ОК-10) или профессиональную (ПК-2) компетенции. Формирование данных компетенций является важным фактором подготовки выпускника бакалавриата. Общая характеристика этих компетенций, формируемых при использовании данного учебного пособия:

1. Определение, содержание и основные сущностные характеристики компетенции

*Под «компетенцией» понимается:*

ОК-10 — способность использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применять методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования.

ПК-2 — способность выявить естественнонаучную сущность проблем, возникающих в ходе профессиональной деятельности, привлечь для их решения соответствующий физико-математический аппарат.

2. Место и значимость данной компетенции в совокупном ожидаемом результате образования выпускника вуза по завершении освоения компетентностно-ориентированной ООП ВПО по направлению подготовки

Формирование компетенции ОК-10 является важным фактором подготовки выпускника бакалавриата к выполнению следующих видов деятельности и способствует успешности решения следующих профессиональных задач:

*производственно-технологическая деятельность:*

- организация входного контроля сырья и материалов с позиций энерго- и ресурсосбережения при их переработке;
- контроль качества выпускаемой продукции и ресурсо-, энергопотребления технологических процессов с использованием стандартных методов;
- участие в работе центральных заводских лабораторий и лабораторий санитарно-эпидемиологического контроля, в отделах охраны окружающей среды предприятий химической, нефтехимической, биотехнологической и смежных отраслей промышленности;

*организационно-управленческая деятельность:*

- участие в реализации новых технологических процессов;

*научно-исследовательская деятельность:*

- планирование и проведение экспериментальных исследований по энерго- и ресурсосбережению, обеспечению экологической безопасности при реализации технологического процесса и анализ их результатов.

Формирование компетенции ОК-10 предполагает параллельное формирование средствами дисциплины «Химия» компетенций: способностью логически верно, аргументировано и ясно строить устную и письменную речь (ОК-4); способностью собирать, обобщать, обрабатывать и интерпретировать информацию, необходимую для формирования суждений по соответствующим социальным, научным и этическим проблемам (ОК-16).

Компетенция ПК-2 позволяет выявить естественнонаучную сущность проблем, возникающих в ходе профессиональной деятельности, привлечь для их решения соответствующий физико-математический аппарат. Формирование компетенции ПК-2 обеспечит решение профессиональной задачи: разработка и организация производства инновационного продукта, а также создаст основу для формирования компетенции ПК-5 (способностью владеть основными приемами обработки и представления экспериментальных данных).

*Принятая структура компетенции ОК-10:* способствует использованию основных законов естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности на основе сформированных:

*знаний:*

- основных положений и законов общей химии;
- основных положение строения атома и молекул;
- методов описания строения молекул;
- химических свойств основных классов неорганических веществ;

*умений:*

- использования физических и химических законов химии при анализе и решении проблем энерго- и ресурсосбережения;
- выполнять основные химические операции;
- использовать основные химические законы, термодинамические справочные данные и количественные соотношения химии для решения профессиональных задач;

*навыков:*

- теоретическими методами описания свойств неорганических веществ;
- экспериментальными методами определения физико-химических свойств неорганических веществ.

*Принятая структура компетенции ПК-2:* определяет его готовность реализовать себя в инновационной сфере через способность обосновывать принятие технического решения при разработке проекта, выбирать технические средства и технологии, в том числе с учетом экологических последствий их применения на основе сформированных:

*знаний:*

- основ естественнонаучных дисциплин;
  - характеристик неорганических веществ;
  - законов естественнонаучных дисциплин и закономерностей развития техники;
  - основных неорганических веществ, определяющих инновационный характер развития техники;
  - основных технических средств современного наукоёмкого производства;
  - прогрессивных энергоэффективных технологий;
  - взаимосвязи производственно-технологической деятельности и экологической ситуации;
- умений:*
- анализировать неорганические вещества;
  - принимать обоснованные технические решения по созданию новых видов техники и разработке эффективных технологий;
  - привлечь для решения соответствующий физико-математический аппарат;
  - оценивать экологические последствия принимаемых решений;
- опыта:*
- принятия технических решений при выборе нововведения для инновации;
  - выбора наиболее оптимальных для субъекта физико-математического аппарата для деятельности технических средств и технологий, необходимых для реализации принятого технического решения;
- навыков:*
- принятия технических решений на основе анализа логистической кривой, других законов и закономерностей развития техники;
  - решения изобретательских задач для принятия технического решения по созданию современных технических и производственно-технологических систем;
  - профессионально значимых личностных качеств, прежде всего, интеллекта, рассудительности;
  - нравственных характеристик и лидерских качеств личности;
  - способности органично сочетать индивидуальные цели и цели общества в процессе профессиональной деятельности.

## ВВЕДЕНИЕ

«Химия более чем какая-либо другая отрасль знания,  
лежит в основе современной материальной культуры»  
С. Аррениус

*1. Химия как наука.* С древнейших времён люди пытаются познать окружающий мир и своё место в нём. Естественные науки, изучающие законы развития природы (математика, физика, химия, биология) всегда занимали в этих поисках видное место.

*Химия* – наука о веществах, их строении, свойствах и превращениях. Современная химия взаимодействует со всеми другими естественными науками. «Чистой» химии не существует, так как различные формы движения материи взаимосвязаны. Некоторые химические реакции идут с выделением тепла и светового излучения. Здесь налицо взаимосвязь химии и физики. Михаил Васильевич Ломоносов (1711-1765) говорил: «Химик без знания физики подобен человеку, который все должен испытать ощупью. И сие, две науки... одна без другой в совершенстве быть не могут». Подобная взаимосвязь химии наблюдается с математикой, биологией и другими науками. Свидетельством этому служит процветание физической химии, химической физики, биохимии, биоорганической химии и т.д.



**Михаил Васильевич Ломоносов  
(1711-1765)**

Химия является очень древней и вечно молодой наукой. Когда человек впервые добыл огонь и разжёг первый костер, он тем самым, даже не подозревая об этом, осуществил химическую реакцию.

С древнейших времён люди стали воздействовать на окружающий их мир при помощи химических процессов, чтобы получить необходимые для существования человека материалы и продукты. Так зародились ремёсла, которые в наши дни превратились в мощные отрасли промышленности: выплавка металлов, изготовление красителей для тканей, получение стеклянных и керамических изделий, выделка кож для одежды и обуви, выпечка хлеба, получение молочных продуктов, лекарственных препаратов. Люди уже давно могли сказать, что получится, когда одно вещество взаимодействует с другим, но не знали, почему это происходит.

«Детство» химии продолжалось до XVIII века, когда накопилось достаточно много сведений, чтобы можно было обобщать и систематизировать их, когда из множества правил и рецептов «всплыли» законы, которые управляют химической реакцией. Только с тех пор она стала настоящей наукой.

Человек познает вещество и учится управлять им в соответствии с законами химии. Они открыты, проверены, объяснены в учебниках и используются в лабораториях и заводах. Перед современной химией стоят три главные задачи. Во-первых, основополагающим направлением развития химии является исследование строения вещества, развитие теории строения и свойств молекул и материалов. Важно установление связи между строением и разнообразными свойствами веществ и на этой основе построение теорий реакционной способности вещества, кинетики и механизма химических реакций и каталитических явлений. Вторая задача – осуществление направленного синтеза новых веществ с заданными свойствами. Химия - средство, благодаря которому человек научился создавать новые вещества, которых нет в природе. Третья задача – анализ. Эта традиционная задача химии приобрела особое значение. Она связана с увеличением числа химических объектов и изучаемых свойств, так и с необходимостью определения и уменьшения последствий воздействия человека на природу.

«Только при посредстве теории знание, слагаясь в связное целое, становится научным знанием; стройное соединение фактического знания с теориями составляет науку» - писал Александр Михайлович Бутлеров (1828-1886). В этих словах А.М. Бутлерова дано определение химии – как науки. Еще более 250 лет назад великий русский учёный М.В. Ломоносов впервые дал определение химии как науки: «Химическая наука рассматривает свойства и изменение тел ..., состав тел ..., объясняет причину того, что с веществами при химических превращениях происходит». Удивительно, насколько понимание задач химии М.В. Ломоносовым близко к современному!



**Александр Михайлович Бутлеров**  
(1828-1886)

2. *Химия как учебная дисциплина.* Химия является общетеоретической дисциплиной. Она призвана дать студентам современное научное представление о веществе как одном из видов движущейся материи, о путях, механизмах и способах превращения одних веществ в другие. Она знакомит будущего специалиста с конкретными проявлениями вещества, дает возможность с помощью лабораторного эксперимента «почувствовать» вещество, узнать его новые виды и свойства. Особенностью химии как дисциплины для студентов нехимических специальностей является то, что в небольшом по объёму курсе необходимо иметь сведения практически из всех отраслей химии. Кроме того, разнообразие интересов представителей разных специальностей часто приводит к созданию специализированных курсов химии. При всех положительных сторонах такой ориентации существует и серьёзный её недостаток – сужается мировоззрение специалиста, уменьшается свобода его ориентации в свойствах вещества и методах его получения и применения. Поэтому курс химии для будущих специалистов нехимического профиля широк и, в необходимой мере, основателен, чтобы дать целостное представление о возможностях химии как науки, как отрасли промышленности, как основы для научно-технического прогресса. Теоретические основы для понимания многообразной и сложной картины химических явлений закладывает *общая химия*. *Химия элементов* вводит в конкретный мир веществ, образуемых химическими элементами. Современному специалисту, не имеющему специальной химической подготовки, необходимо разбираться в свойствах различных видов материалов, составов и соединений.

«Цель преподавания химии для студентов,- говорил итальянский химик Станислао Канниццаро (1826-1910) - заключается не только в сообщении их памяти известного числа положительных сведений, но и в содействии их здравому умственному воспитанию. Действительно, химия есть одна из тех наук, которые лучше всего соответствуют этой цели, как при словесном, так и при практическом преподавании, она представляет наиболее удобные возможности для упражнения всех способностей человеческого ума и для регулирования их гармонического развития».

Чтобы хорошо ориентироваться в постоянно растущих потоках химической информации, овладеть основами химии очень полезно, «окончив чтение, приняться за него ещё раз сначала – советовал А.М. Бутлеров – при повторном чтении многое представляется вам более отчётливо и ясно».

3. *Химия как отрасль промышленности.* Химия связана со всеми отраслями материальной деятельности человека. «Широко простирает химия руки свои в дела человеческие... Куда ни посмотрим, куда ни оглянемся, везде обращаются перед очами нашими успехи её прилежания», - такие слова произнёс М. В. Ломоносов в своём «Слове о пользе химии» ещё более двух столетий назад. Сегодня количество таких примеров неизмеримо больше, а влияние химии на нашу жизнь огромно. Более того, современный уровень жизни человечества просто невозможен без продуктов и методов химии. Они в решающей мере определяют современное лицо окружающего нас мира.



Химическая отрасль – одна из важнейших отраслей промышленности и в России. Производимые ею химические соединения, различные композиции и материалы применяются повсюду: в машиностроении, металлургии, сельском хозяйстве, строительстве, электротехнической и электронной промышленности, связи, транспорте, космической технике, медицине, быту и др. Только для изготовления пищевых продуктов применяется около тысячи различных химических соединений, а всего для практических нужд промышленностью выпускается более миллиона веществ. От химии во многом зависит экономическое благосостояние и обороноспособность страны. Поэтому, чтобы не сдерживать развитие других отраслей промышленности, своевременно предоставлять им новые соединения и материалы с требуемым набором свойств, химическая наука и химическая промышленность должны развиваться опережающими темпами, расширяя ассортимент продуктов, их качество и увеличивая объёмы выпуска. В нашей стране существуют неорганические производства основной химии, выпускающие кислоты, щёлочи, соли и другие соединения, удобрения.

В качестве примера рассмотрим производство аммиака синтезом из азота и водорода. Синтез аммиака основан на реакции азота и водорода под давлением в присутствии катализатора применяется до сих пор и фактически является единственным крупнотоннажным процессом синтеза аммиака ( $\text{NH}_3$ ). Сырьё – вода (из неё получают водород) и воздух (получают азот) – имеется в изобилии. Разработки Фрица Габера (1868-1934) положили начало получению азотной кислоты и взрывчатых веществ на основе нитратов, чем в определенной степени способствовали перевооружению Германии при подготовке к войнам 1914-1918 и 1939-1945 г.г. Производя примерно 100 млн. т  $\text{NH}_3$  в год, человечество и в XXI в. вошло со способом Ф. Габера. Однако в лабораториях ведутся разработки новых способов синтеза аммиака. основополагающая идея принадлежит академику Владимиру Михайловичу Грязнову (1922-2004), создателю особого (мембранного) направления в гетерогенном катализе.

В 1918 г. врач Уильям Праут (1785-1850) получил из кристаллов мочевой кислоты темно-красные кристаллы *мурексиды* (*нурпурат аммония*). Мурексид-индикатор родоначальник анилиновых красителей. Первое промышленное производство его было организовано во Франции в 1855 г. С 1859 г. началось промышленное производство анилиновых красителей, которые, по началу, назывались *смоляными*. В этом же году немецкий химик-органик Эмиль Эрленмейер (1825-1909) совершил переворот в области изготовления химической посуды, «открыв» свою колбу. Круглодонные колбы легче выдувать стеклoduвам, но они неустойчивы, их нельзя было ставить на стол.

Главными направлениями развития современной химической промышленности являются: производство новых соединений и материалов и повышение эффективности существующих производств. Для этого важно найти новые реакции и катализаторы, выяснить механизмы протекающих процессов. Это определяет химический подход при решении инженерных задач повышения эффективности производства. Типичной чертой химической промышленности является сравнительно небольшое количество работающих и высокие требования к их квалификации, причём относительное количество специалистов-химиков невелико, а больше представителей других специальностей (механиков, теплоэнергетиков, специалистов по автоматизации производства и др.). Характерны крупные размеры энерго- и водопотребления, высокие экологические требования к производству в химических отраслях, многие технологические операции связаны с подготовкой и очисткой сырья и материалов, окраской, склеиванием, и другими химическими процессами.

4. *Химия как основа научно-технологического прогресса.* Соединения, составы и материалы, создаваемые химией, играют важнейшую роль для повышения производительности труда, снижения энергетических затрат на производство необходимой продукции, основания новых технологий и техники. Примеров успешного влияния химии на методы машиностроительной технологии, приёмы эксплуатации машин и аппаратов, развитие электронной промышленности, космической техники и реактивной авиации и многих

других направлений научно-технологического процесса множество. Рассмотрим некоторые из них.

Химия - ключевая наука и связующее звено с другими отраслями знаний в таком междисциплинарном направлении, как нанотехнология (приставка нано означает миллиардная доля). Синтез наночастиц ведут двумя способами, один из них метод золь-гель, то есть перевод раствора в коллоидное состояние и последующее отверждение. Большую роль могут играть процессы самосборки структур по типу хорошо исследуемых в коллоидной химии мицелл, где молекулы выстроены "голова к голове". Использование углеродных нанотрубок в ближайшем будущем позволит изготавливать телевизоры, которые будут висеть на стенах. Известно, что алмаз является самой популярной в художественной литературе формой углерода. Афанасий Афанасьевич Фет (1820-1892) писал:

Уголь приближается к алмазу  
Не одну, а много сотен лет...  
Химия, конечно, это знает,  
Как его природа испекла.  
Чтоб его резная грань сквозная,  
Резала простую грань стекла.

После получения синтетических алмазов их производство превысило добычу природных алмазов.

Мысль о том, что техническая мощь человечества по своим масштабам сопоставима с геологическими процессами и меняет весь лик Земли, её природу, была высказана русским учёным Владимиром Ивановичем Вернадским (1863-1945). Человечество росло численно, увеличивало добычу и переработку ископаемого сырья, постепенно превращалось в основного нарушителя природного равновесия. До определённого времени природе удавалось «залечивать» свои раны «переваривать» и «обезвреживать» промышленные отходы. Однако настало время, когда скорость образования отходов превысила скорость их естественного уничтожения, а темпы потребления значительной части ресурсов превысили возможности их восполнения. Пришло запоздалое понимание грозящей перспективы, которую хорошо выразил поэт Василий Дмитриевич Фёдоров (1918-1984):

Земли не вечна благодать,  
Когда далекого потомка  
Ты пустишь по миру с котомкой,  
Ей будет нечего подать.

В 1960-1970 г.г. учёные мира стали выступать против расточительных тенденций развития технического прогресса. Экология, как научная дисциплина стала подразделяться на различные направления. Среди них появилась химическая экология. Велика ли роль химической экологии в общей системе экологических знаний и в охране окружающей среды? Оказывается очень велика: во-первых, среди источников нарушения экологического равновесия химические вещества различного происхождения играют первостепенное значение. Во-вторых, изменения химического состава часто бывают более заметны и легче подвергаются анализу, чем, например, изменения биологического или геологического характера. В-третьих, химическим методам и химическим технологиям принадлежит ведущая роль в охране окружающей среды, когда идет речь о загрязнениях от промышленности и транспорта.

Современная химия, со всеми её замечательными открытиями, является результатом общих усилий многих поколений исследователей. Но то, что известно сегодня, - это не предел человеческого знания. О выдающемся значении химии сегодняшнего дня убедительно говорил лётчик-космонавт, первый человек, совершивший полет в космос, Юрий Алексеевич Гагарин (1934-1968). «Мы космонавты, по характеру нашей профессии, может быть, раньше, чем кто-либо, сталкиваемся с химией во всех её чудодейственных проявлениях, - говорил он. – Возьмите, к примеру, топливо, которое двигает наши ракеты,

сплавы и металлы, из которых они сделаны, возьмите скафандры, всю особую космическую продукцию – тысячи и тысячи больших и малых вещей, окружающих человека в его пути в космос. Всюду вы встретитесь с химией...».

В настоящее время перед химией совместно с другими науками, техникой и промышленностью стоит много актуальных и сложных задач. Синтез и практическое применение подходящих высокотемпературных и, далее, горячих сверхпроводников позволит существенно изменить способы хранения и передачи энергии. Необходимо новые материалы, среди которых выделяются материалы на основе металлов, полимеры, керамика и композиты. Так проблема создания экологически чистого двигателя, в основе которого лежит реакция сгорания водорода в кислороде, заключается в создании материалов или процессов, препятствующих проникновению водорода через стенки резервуаров-аккумуляторов водорода. Создание новых химических технологий - также важное направление научно-технического прогресса. Так, стоит задача обеспечения новыми видами жидкого и газообразного топлива, получаемого при переработке угля, сланцев, торфа, древесины. Это возможно на основе новых каталитических процессов.

5. *Химия как искусство.* Внутреннюю общность химии и искусства, которая заключается в их творческой природе, заметил еще Марселен Бертло (1827-1907). Химия, как и искусство, сама создает для себя и для других наук объекты, которые вновь изучаются и исследуются, например, для того, чтобы достичь более совершенного результата. Фактически химия доказывает, что новые формы и образы отражения и проявления реальности могут быть не только на уровне макрообъектов, но и на макромолекулярном и молекулярном уровнях.

Художники стали работать с синтетическими красками с самого начала их появления. Химия запахов - особая область, пересекается и с биологией, и с искусством и с промышленным производством. Химиков, прежде всего, интересуют формулы летучих веществ. В 1997г. в США вышла книга профессора Джозефа Ламберта « Следы прошлого: разгадывание секретов археологии с помощью химии». Шерлок Холмс был прекрасным химиком. Он постоянно пополнял знания по химии, которые могли бы ему пригодиться в будущей профессии. А знаете ли Вы, что самым знаменитым химиком-композитором был Александр Порфирьевич Бородин (1833-1887)?

«...гипотезы должны служить только  
для объяснения свойств вещей,  
а не для предсказания этих свойств,  
за исключением тех случаев, когда  
они могут оказаться полезными при эксперименте»  
Исаак Ньютон (1643-1727)

## **I. Химия и периодическая система элементов**

### **1. Основные понятия и законы химии**

#### **1.1. Атомно-молекулярное учение**

*Все вещества состоят из атомов.* Представление о том, что вещество состоит из отдельных, очень малых частиц,- атомная гипотеза - возникло еще в древней Греции.

Философ Левкипп (500-440 до н. э.) считал что, даже самую малую часть материи можно разделить на более мелкие частицы, для которых дальнейшее деление станет невозможным. Ученик Левкиппа Демокрит (460-370 до н. э.) назвал эти частицы “*атомами*” (атомос - неделимый) и создал атомную теорию строения вещества. В дальнейшем ирландский химик Роберт Бойль (1627- 1691) и французский физик Эдм Мариот (1630-1684) провели эксперименты, подтверждающие атомную природу вещества. Таким образом, создание научно обоснованного атомно-молекулярного учения стало возможным лишь в XVIII - XIX в. в. Атомно-молекулярное учение развил и впервые применил в хи-

мии великий русский учёный М.В. Ломоносов. Сущность учения Ломоносова можно свести к следующим положениям:

1. Все вещества состоят из «корпускул» (молекулы);
2. Молекулы состоят из «элементов» (атомы);
3. Частицы — молекулы и атомы — находятся в непрерывном движении. Тепловое состояние тел есть результат движения их частиц;
4. Молекулы простых веществ состоят из одинаковых атомов, молекулы сложных веществ — из различных атомов.

Атомистическое учение в химии применил английский учёный Джон Дальтон. В своей основе учение Дальтона повторяет учение Ломоносова. Вместе с тем оно развивает его дальше, поскольку Дальтон впервые пытался установить атомные массы известных тогда элементов. Однако Дальтон отрицал существование молекул у простых веществ, что по сравнению с учением Ломоносова является шагом назад. По Дальтону, простые вещества состоят только из атомов, и лишь сложные вещества — из «сложных атомов» (в современном понимании — молекул). Отрицание Дальтоном существования молекул простых веществ мешало дальнейшему развитию химии. Атомно-молекулярное учение в химии окончательно утвердилось лишь в середине XIX в. Одна из основных особенностей современной химии — управление химическими процессами на атомно-молекулярном уровне. Основные положения современного атомно-молекулярного учения:

- Существуют вещества с молекулярным и немолекулярным строением.
- Между молекулами имеются промежутки, размеры которых зависят от агрегатного состояния вещества и температуры. Наибольшие расстояния имеются между молекулами газов. Этим объясняется их легкая сжимаемость. Труднее сжимаются жидкости, где промежутки между молекулами значительно меньше. В твёрдых веществах промежутки между молекулами еще меньше, поэтому они почти не сжимаются.
- Молекулы находятся в непрерывном движении. Скорость движения молекул зависит от температуры. С повышением температуры скорость движения молекул возрастает.
- Между молекулами существуют силы взаимного притяжения и отталкивания. В наибольшей степени эти силы выражены в твердых веществах, в наименьшей — в газах.
- Молекулы состоят из атомов, которые, как и молекулы, находятся в непрерывном движении.
- Атомы одного вида отличаются от атомов другого вида массой и свойствами.
- При физических явлениях молекулы сохраняются, при химических, как правило, разрушаются.
- У веществ с молекулярным строением в твёрдом состоянии в узлах кристаллических решёток находятся молекулы. Связи между молекулами, расположенными в узлах кристаллической решётки, слабые и при нагревании разрываются. Поэтому вещества с молекулярным строением, как правило, имеют низкие температуры плавления.
- У веществ с немолекулярным строением в узлах кристаллических решёток находятся атомы или другие частицы. Между этими частицами существуют сильные химические связи, для разрушения которых требуется много энергии. Поэтому вещества с немолекулярным строением имеют высокие температуры плавления.

Сущность химических реакций заключается в разрушении химических связей между атомами одних веществ и в перегруппировке атомов с образованием других веществ

Атомы бывают различные. Атомы каждого вида одинаковы между собой, но они отличаются от атомов любого другого вида. Так, атомы углерода, азота и кислорода имеют различные размеры, отличаются по физическим и химическим свойствам. Атомы состоят из элементарных частиц; для последних приняты условные обозначения (табл. 1).

## 1 Характеристики отдельных элементарных частиц

Частица	Обозначение	Заряд, Кл	Масса покоя, кг
Электрон	$e^-, e, \beta^-$	$-1,60219 \cdot 10^{-19}$	$9,10953 \cdot 10^{-31}$
Протон	$p, {}^1_1p, {}^1_1H$	$+1,60219 \cdot 10^{-19}$	$1,67265 \cdot 10^{-27}$
Нейтрон	$n, {}^1_0n$	0	$1,67495 \cdot 10^{-27}$

*Атом - система взаимодействующих элементарных частиц, состоящая из ядра и электронов. Тип атома определяется составом его ядра. Ядро состоит из протонов и нейтронов, вместе называемых нуклонами. Элемент - совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра, то есть числом протонов. Атомы элемента могут иметь различные числа нейтронов в составе ядра, а, следовательно, и массу. Такие атомы, относящиеся к одному элементу, называются изотопами. Каждый известный элемент имеет свое обозначение. Так водород обозначается как H, углерод - C, кислород - O, кремний - Si, железо - Fe. Атом - наименьшая частица элемента, обладающая его химическими свойствами.*

### 1.2. Химическая символика и названия элементов

Современные символы химических элементов были введены в 1813 г. Йенс Якобом Берцелиусом (1779-1848).



**Йенс Якоб Берцелиус (1779-1848)**

Элементы обозначаются начальными буквами их латинских названий. Например, кислород (Oxygenium) обозначается буквой O, сера (Sulfur) - буквой S, водород (Hydrogenium) – буквой H. В тех случаях, когда названия нескольких элементов начинаются с одной и той же буквы, к первой букве добавляется еще одна из последующих. Так, углерод (Carboneum), имеет символ C, кальций (Calcium) – Ca, медь (Cuprum) – Cu и т.д. Символы и русские названия всех известных к настоящему времени элементов приведены в таблице периодической системы элементов.

Корни латинских названий некоторых элементов существенно отличаются от корней русских названий. Однако для составления названий соединений используются именно латинские корни. Поэтому для ряда элементов их следует запомнить (табл. 2).

### 2 Порядковый номер, символ, русское название, латинский корень некоторых элементов

Порядковый номер в таблице периодической системы	Символ	Русское название	Латинский корень
1	H	водород	гидр
6	C	углерод	карб
7	N	азот	нитр
8	O	кислород	окс
14	Si	кремний	силици

16	S	сера	сульф, тио
25	Mn	марганец	манган
26	Fe	железо	ферр
28	Ni	никель	никкол
29	Cu	медь	купр
33	As	мышьяк	арс
47	Ag	серебро	аргент
50	Sn	олово	станн
51	Sb	сурьма	стиб
79	Au	золото	аур
80	Hg	ртуть	меркур
82	Pb	свинец	плюмб

В химической литературе широко используются и групповые названия элементов, представленные в табл. 3.

### 3 Групповые названия некоторых элементов

Название группы элементов	Элементы группы
Благородные газы	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn
Галогены	F, Cl, Br, I
Халькогены	O, S, Se, Te, Po
Щелочные элементы	Li, Na, K, Rb, Cs, Fr
Щелочноземельные элементы	Ca, Sr, Ba, Ra
Лантаноиды	элементы с порядковыми номерами 57-71 (от La до Lu включительно)
Актиноиды	элементы с порядковыми номерами 89-103 (от Ac до Lr включительно)

Химические символы – не только сокращенные названия элементов: они выражают и определенные их количества (или массы), то есть каждый символ обозначает или один атом, или один моль его атомов, или массу элемента, равную (или пропорциональную) молярной массе этого элемента. Например, С означает или один атом углерода, или один моль атомов углерода, или 12 единиц массы (обычно 12 г) углерода.

Названия химических элементов образованы в соответствии с принципами:

- 1) по характерным свойствам (азот - нежизненный, барий - тяжёлый, водород - рождающий воду, бром – зловонный и т.д.);
- 2) по природному источнику (бериллий - по минералу «берилл», алюминий – от латинского названия квасцов);
- 3) по имени древних богов и героев мифов древней Греции или по названиям небесных объектов (ванадий, селен, титан, кобальт);
- 4) по названию страны, города, местности, реки (амерций, полоний, рутений, франций, рений).

### 1.3. Простые и сложные вещества. Формулы веществ

При химическом взаимодействии атомов образуются молекулы. Молекулы бывают одноатомные (например, молекулы гелия He), двухатомные (азота N<sub>2</sub>, оксида углерода CO), многоатомные (воды H<sub>2</sub>O, бензола C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) и полимерные (содержащие до сотен тысяч и более атомов — молекулы металлов в компактном состоянии, белков, кварца). При этом атомы могут соединяться друг с другом не только в различных соотношениях, но и различным образом. Поэтому при сравнительно небольшом числе химических элементов число различных веществ очень велико. *Состав и строение*

молекул определяют состояние вещества при выбранных условиях и его свойства. Например, диоксид углерода  $\text{CO}_2$  при обычных условиях — газ, взаимодействующий с водой, а диоксид кремния  $\text{SiO}_2$  — твёрдое полимерное вещество, в воде не растворяющееся. При химических явлениях молекулы разрушаются, но атомы сохраняются. Во многих химических процессах атомы и молекулы могут переходить в заряженное состояние с образованием ионов — частиц, несущих избыточный положительный или отрицательный заряды.

Формулы веществ также указывают не только состав вещества, но и его количество и массу. Каждая формула изображает или одну молекулу вещества, или один моль вещества, или массу вещества, равную (или пропорциональную) его молярной массе. Например,  $\text{H}_2\text{O}$  обозначает или одну молекулу воды, или один моль воды, или 18 единиц массы (обычно 18 г) воды.

Простые вещества также обозначаются формулами, показывающими, из скольких атомов состоит его молекула. Например, формула водорода  $\text{H}_2$ . Если атомный состав молекулы простого вещества точно не известен или вещество состоит из молекул, содержащих различное число атомов, а также, если оно имеет не молекулярное, а атомное или металлическое строение, простое вещество обозначают символом элемента. Например, простое вещество фосфор обозначают формулой  $\text{P}$ , поскольку в зависимости от условий фосфор может состоять из молекул с различным числом атомов или иметь полимерное строение.

Формулу вещества устанавливают на основании результатов его анализа. Например, согласно данным анализа, глюкоза содержит 40,00 % (масс.) углерода, 6,72 % (масс.) водорода и 53,28 % (масс.) кислорода. Следовательно, массы углерода, водорода и кислорода относятся друг к другу как 40,00 : 6,72 : 53,28. Обозначим искомую формулу глюкозы  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ , где  $x$ ,  $y$  и  $z$  — числа атомов углерода, водорода и кислорода в молекуле. Массы атомов этих элементов соответственно равны 12,01, 1,01 и 16,00 а. е. м. Поэтому в составе молекулы глюкозы находится  $12,01x$  а. е. м. углерода,  $1,01y$  а. е. м. водорода и  $16,00z$  а. е. м. кислорода. Отношение этих масс равно  $12,01x : 1,01y : 16,00z$ . Но это отношение мы уже нашли, исходя из данных анализа глюкозы. Следовательно,

$$12,01x : 1,01y : 16,00z = 40,00 : 6,72 : 53,28.$$

Согласно свойствам пропорции

$$x : y : z = (40,00/12,01) : (6,72/1,01) : (53,28/16,00)$$

или  $x : y : z = 3,33 : 6,65 : 3,33 = 1:2:1$ . Следовательно, в молекуле глюкозы на один атом углерода приходится два атома водорода и один атом кислорода. Этому условию удовлетворяют формулы  $\text{CH}_2\text{O}$ ;  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ;  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  и т. д. Первая из этих формул —  $\text{CH}_2\text{O}$  — называется простейшей или эмпирической формулой; ей отвечает молекулярная масса 30,02 а.е.м. Для того чтобы узнать истинную или молекулярную формулу, необходимо знать молекулярную массу данного вещества. Глюкоза при нагревании разрушается, не переходя в газ. Но её молекулярную массу можно определить методами, описанными в главе 7, она равна 180 а.е.м. Из сопоставления этой молекулярной массы с молекулярной массой, отвечающей простейшей формуле, ясно, что глюкозе отвечает формула  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ .

Многие элементы образуют несколько простых веществ, отличающихся составом или строением. Это явление называется *аллотропией*, а соответствующие простые вещества — *аллотропными* модификациями. Примеры: элемент кислород существует в виде двух *аллотропных модификаций*.  $\text{O}_2$  — кислород,  $\text{O}_3$  — озон (аллотропия состава), а элемент углерод образует четыре простых вещества — алмаз, графит, карбин и фуллерены  $\text{C}_{60}$ .

#### 1.4. Важнейшие классы и номенклатура неорганических соединений

Все вещества делятся на: *простые* (элементарные) и *сложные*. Простые вещества состоят из одного элемента, в состав сложных входит два или более элементов. Простые веще-

ства, в свою очередь, разделяются на металлы и неметаллы. *Металлы* отличаются характерным «металлическим» блеском, ковкостью, тягучестью, могут прокатываться в листы или вытягиваться в проволоку, обладают хорошей теплопроводностью и электрической проводимостью. При комнатной температуре все металлы (кроме ртути) находятся в твёрдом состоянии. *Неметаллы* не обладают характерным для металлов блеском, хрупки, очень плохо проводят теплоту и электричество. Некоторые из них при обычных условиях газообразны.

Сложные вещества делят на: *органические, неорганические и элементоорганические*. Неорганическая химия охватывает химию всех элементов периодической системы. Свойства органических соединений существенно отличаются от свойств неорганических, а элементоорганические соединения, с учётом их специфики, занимают промежуточное положение. С классификацией органических и элементоорганических соединений удобнее познакомиться при изучении соответствующих разделов химии, посвященных этим соединениям.

Неорганические вещества разделяются на классы: либо по составу (двухэлементные, или бинарные, соединения и многоэлементные соединения; кислородсодержащие, азотсодержащие и т. п.), либо по химическим свойствам, то есть по функциям (кислотно-основным, окислительно-восстановительным и т. д.), которые эти вещества осуществляют в химических реакциях, — по их функциональным признакам.

К важнейшим бинарным соединениям относятся любые соединения только двух различных элементов. Например, бинарными соединениями азота и кислорода являются:  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $N_2O_3$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_5$ ; бинарные соединения меди и серы:  $Cu_2S$ ,  $CuS$ ,  $CuS_2$ . В формулах бинарных соединений металлы всегда предшествуют неметаллам:  $SnCl_2$ ,  $Al_3N$ . Если бинарное соединение образовано двумя неметаллами, то на первом месте ставится символ того элемента, который располагается левее в следующей последовательности:  $B, Si, C, As, P, H, Te, Se, S, I, Br, Cl, N, O, F$ .

Например,  $CBr_4$ ,  $H_2O$ ,  $SF_6$ . Если бинарное соединение состоит из двух металлов, то первым указывается металл, располагающийся в большом периоде раньше (от начала периода). Если оба металла находятся в одной группе, то первым указывается металл, располагающийся в ней выше.

Один из способов получения кислотных оксидов — отнятие воды от соответствующих кислот. Поэтому кислотные оксиды иногда называют *ангидридами кислот*.

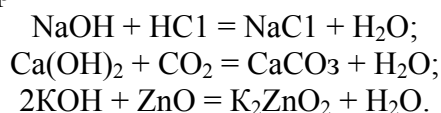
*Амфотерными называются* оксиды, образующие соли при взаимодействии как с кислотами, так и с основаниями. К таким оксидам относятся, например,  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $PbO_2$ ,  $Cr_2O_3$ .

*Несолеобразующие* оксиды, как видно из их названия, не способны взаимодействовать с кислотами или основаниями с образованием солей. К ним относятся  $N_2O$ ,  $NO$  и некоторые другие оксиды.

Существуют вещества — соединения элементов с кислородом, которые, относясь по составу к классу оксидов, по строению и свойствам относятся к классу солей. К таким веществам принадлежат, в частности, пероксиды металлов, например, пероксид бария  $BaO_2$ . По своей природе пероксиды представляют собой соли очень слабой кислоты — пероксида (перекиси) водорода  $H_2O_2$ . К солеобразным соединениям относятся и такие вещества, как  $Pb_2O_3$  и  $Pb_3O_4$ .

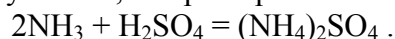
К важнейшим классам неорганических соединений, выделяемым по функциональным признакам, относятся основания (гидроксиды), кислоты и соли.

*Основаниями (гидроксидами)* с позиций теории электролитической диссоциации являются вещества, диссоциирующие в растворах с образованием гидроксид-ионов. Наиболее характерное химическое свойство оснований — их способность взаимодействовать с кислотами (а также с кислотными и амфотерными оксидами) с образованием солей, например





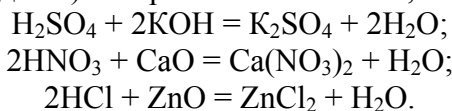
С позиций протонной теории кислот и оснований к основаниям относятся вещества, способные присоединять ионы водорода, то есть быть акцепторами протонов. С этой точки зрения к основаниям относится, например, аммиак, который, присоединяя протон, образует аммоний-ион  $\text{NH}_4^+$ . Подобно основным гидроксидам аммиак взаимодействует с кислотами, образуя соли, например



В зависимости от числа протонов, которые может присоединить основание, различают однокислотные основания ( $\text{LiOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_3$  и т. п.), дикислотные [ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ] и т. д. По силе основания делятся на сильные и слабые; к сильным основаниям относятся все щёлочи.

Некоторые из них (основные гидроксиды) проявляют свойства оснований —  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и т. п.; другие (кислотные гидроксиды) проявляют свойства кислот —  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и другие; существуют и амфотерные гидроксиды, способные в зависимости от условий проявлять как основные, так и кислотные свойства —  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и т. п. Кислотные гидроксиды называются по правилам, установленным для кислот. Названия основных гидроксидов составляются из слова «гидроксид» и русского названия элемента в родительном падеже с указанием, если необходимо, степени окисления элемента (римскими цифрами в скобках). Например,  $\text{LiOH}$  — гидроксид лития,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  — гидроксид железа(II). Растворимые основные гидроксиды называются щелочами; важнейшие щелочи — гидроксид натрия ( $\text{NaOH}$ ), гидроксид калия ( $\text{KOH}$ ), гидроксид кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

*Кислотами* с позиций теории электролитической диссоциации называются вещества, диссоциирующие в растворах с образованием ионов водорода. С точки зрения протонной теории кислот и оснований к кислотам относятся вещества, способные отдавать ион водорода, то есть быть донорами протонов. Наиболее характерное химическое свойство кислот — их способность реагировать с основаниями (а также с основными и амфотерными оксидами) с образованием солей, например



Кислоты классифицируют по их силе, по основности и по наличию или отсутствию кислорода в составе кислоты. По силе кислоты делятся на сильные и слабые. Кислородсодержащую кислоту можно представить как  $\text{ЭO}_n(\text{OH})_m$ . Если  $n = 1$ , то кислота слабая, а  $n \geq 2$  — сильная. Важнейшие сильные кислоты — азотная  $\text{HNO}_3$  ( $\text{NO}_2(\text{OH})$ ), серная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ ) и соляная  $\text{HCl}$ . По наличию кислорода различают кислородсодержащие кислоты ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и т. п.) и бескислородные кислоты ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$  и т. п.).

По основности, то есть по числу атомов водорода в молекуле кислоты, способных замещаться атомами металла с образованием соли, кислоты подразделяют на одноосновные (например,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ), двухосновные ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), трехосновные ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) и т. д. Названия бескислородных кислот составляют, добавляя к корню русского названия кислотообразующего элемента (или к названию группы атомов, например  $\text{CN}$  — циан) суффикс «о» и окончание «водород»:  $\text{HCl}$  — хлороводород,  $\text{H}_2\text{Se}$  — селеноводород,  $\text{HCN}$  — циановодород.

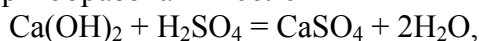
Названия кислородсодержащих кислот также образуются от русского названия соответствующего элемента с добавлением слова «кислота». При этом название кислоты, в которой элемент находится в высшей степени окисления, оканчивается на «ная» или «овая», например,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — серная кислота,  $\text{HClO}_4$  — хлорная кислота,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  — мышьяковая кислота. С понижением степени окисления кислотообразующего элемента окончания изменяются в следующей последовательности: «оватая» ( $\text{HClO}_3$  — хлорноватая кислота), «истая» ( $\text{HClO}_2$  — хлористая кислота), «оватистая» ( $\text{HOCl}$  — хлорноватистая кислота). Если элемент образует кислоты, находясь только в двух степенях окис-

ления, то название кислоты, отвечающее низшей степени окисления элемента, получает окончание «истая» ( $\text{HNO}_3$  — азотная кислота,  $\text{HNO}_2$  — азотистая кислота).

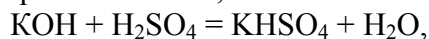
Одному и тому же кислотному оксиду (например,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) могут соответствовать несколько кислот, содержащих по одному атому данного элемента в молекуле (например,  $\text{HPO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). В подобных случаях к названию кислоты, содержащей наименьшее число атомов кислорода, добавляется приставка «мета», а к названию кислоты, содержащей наибольшее число атомов кислорода — приставка «орто» ( $\text{HPO}_3$  — мета-фосфорная кислота,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  — ортофосфорная кислота). Если же молекула кислоты содержит несколько атомов кислотообразующего элемента, то название кислоты снабжается соответствующей греческой числительной приставкой, например,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  — дифосфорная кислота,  $\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_7$  — тетраборная кислота.

Некоторые кислоты содержат в своем составе группировку атомов — O — O —. Такие кислоты рассматриваются как производные пероксида водорода и называются пероксокислотами (старое название — надкислоты). Названия подобных кислот снабжаются приставкой «пероксо» и, если необходимо, греческой числительной приставкой, указывающей число атомов кислотообразующего элемента в молекуле кислоты; например,  $\text{H}_2\text{SO}_5$  — пероксосерная кислота,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  — пероксодисерная кислота.

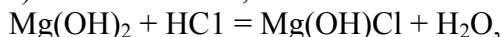
К *солям* относятся вещества, диссоциирующие в растворах с образованием положительно заряженных ионов, отличных от ионов водорода, и отрицательно заряженных ионов, отличных от гидроксид-ионов. Соли можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода в кислоте атомами металлов (или группами атомов, например, группой атомов  $\text{NH}_4$ ) или как продукты замещения гидроксогрупп в основном гидроксиде кислотными остатками. При полном замещении получают *средние* (или *нормальные*) соли. При неполном замещении водорода кислоты получают *кислые* соли, при неполном замещении гидроксогрупп основания — *основные* соли. Ясно, что кислые соли могут быть образованы только кислотами, основность которых равна двум или больше, а основные соли — гидроксидами, содержащими не менее двух гидроксогрупп. Примеры образования солей



$\text{CaSO}_4$  (сульфат кальция) — нормальная соль;



$\text{KHSO}_4$  (гидросульфат калия) — кислая соль;



$\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$  (хлорид гидроксимагния) — основная соль.

Соли, образованные двумя металлами и одной кислотой, называются двойными солями; соли, образованные одним металлом и двумя кислотами, — смешанными солями. Примером двойной соли может служить сульфат калия - алюминия (алюмокалиевые квасцы)  $\text{KA}1(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . К смешанным солям относится, например, хлорид-гипохлорит кальция  $\text{CaCl}(\text{OCl})$  (или  $\text{CaOCl}_2$ ) — кальциевая соль соляной ( $\text{HCl}$ ) и хлорноватистой ( $\text{HOCl}$ ) кислот.

Согласно современным номенклатурным правилам, названия солей образуются из названия аниона в именительном падеже и названия катиона в родительном падеже. Название аниона состоит из корня латинского наименования кислотообразующего элемента, окончания и, если необходимо, приставки (см. ниже). Для названия катиона используется русское наименование соответствующего металла или группы атомов; при этом, если необходимо, указывают (в скобках римскими цифрами) степень окисления металла.

Анионы бескислородных кислот называются по общему для бинарных соединений правилу, то есть получают окончание «ид». Так,  $\text{NH}_4\text{F}$  — фторид аммония,  $\text{SnS}$  — сульфид олова (II),  $\text{NaCN}$  — цианид натрия. Окончания названий кислородсодержащих кислот зависят от степени окисления кислотообразующего элемента. Для высшей его степени окисления («...ная» или «...овая» кислота) применяется окончание «ат»; например,

соли азотной кислоты  $\text{HNO}_3$  называются нитратами, серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — сульфатами, хромовой кислоты  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  — хроматами. Для более низкой степени окисления («... истая» кислота) применяется окончание «ит», так, соли азотистой кислоты  $\text{HNO}_2$  называются нитритами, сернистой кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$  — сульфитами. Если элемент образует кислоту, находясь в еще более низкой степени окисления («... оватистая» кислота), то название аниона этой кислоты получает приставку «гипо» и окончание «ит»; например, соли хлорноватистой кислоты  $\text{HOCl}$  называются гипохлоритами.

К названиям анионов кислот, содержащих несколько атомов кислотообразующего элемента, добавляются греческие числительные приставки, указывающие число этих атомов. Так, соли дисерной кислоты  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  называются дисульфатами, тетраборной кислоты  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$  — тетраборатами. Названия анионов пероксокислот образуют с помощью приставки «пероксо»; соли пероксосерной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_5$  — пероксо-сульфаты, соли пероксодисерной кислоты  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  — пероксодисульфаты и т. д.

Названия кислых и основных солей образуются по тем же общим правилам, что и названия средних солей. При этом название аниона кислотной соли снабжают приставкой «гидро», указывающей на наличие незамещенных атомов водорода; если таких атомов два или больше, то их число указывают греческими числительными приставками. Так,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  — гидроортофосфат натрия,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  — дигидроортофосфат натрия. Аналогично катион основной соли получает приставку «гидроксо», указывающую на наличие незамещенных гидроксогрупп. Например,  $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$  — хлорид гидроксоалюминия,  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$  — хлорид дигидро-ксоалюминия.

По исторически сложившейся традиции для солей хлорной ( $\text{HClO}_4$ ), йодной ( $\text{HIO}_4$ ) и марганцовой ( $\text{HMnO}_4$ ) кислот применяют названия, отличающиеся от систематических: их называют соответственно перхлоратами, перйодатами и перманганатами. Поэтому отличаются от систематических и общеупотребительные названия солей хлорноватой ( $\text{HClO}_3$ ), йодноватой ( $\text{HIO}_3$ ) и марганцовистой ( $\text{H}_2\text{MnO}_4$ ) кислот (соответственно — хлораты, йодаты и манганаты). В табл. 4 приведены названия солей важнейших кислот.

#### 4 Важнейшие кислоты и их соли

Кислота		Названия, соответствующих нормальных солей
Название	Формула	
Азотная	$\text{HNO}_3$	Нитраты
Азотистая	$\text{HNO}_2$	Нитриты
Борная (ортоборная)	$\text{H}_3\text{BO}_3$	Бораты (ортобораты)
Бромоводород	$\text{HBr}$	Бромиды
Йодоводород	$\text{HI}$	Йодиды
Кремниевая	$\text{H}_2\text{SiO}_3$	Силикаты
Марганцовая	$\text{HMnO}_4$	Перманганаты
Метафосфорная	$\text{HPO}_3$	Метафосфаты
Мышьяковая	$\text{H}_3\text{AsO}_4$	Арсенаты
Мышьяковистая	$\text{H}_3\text{AsO}_3$	Арсениты
Ортофосфорная	$\text{H}_3\text{PO}_4$	Ортофосфаты (фосфаты)
Дифосфорная (пирофосфорная)	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Дифосфаты (пирофосфаты)
Дихромовая	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Дихроматы
Серная	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Сульфаты
Сернистая	$\text{H}_2\text{SO}_3$	Сульфиты
Угольная	$\text{H}_2\text{CO}_3$	Карбонаты

Фосфористая	$H_3PO_3$	Фосфиты
Фтороводород (плавиковая кислота)	HF	Фториды
Хлороводород (соляная кислота)	HCl	Хлориды
Хлорная	$HClO_4$	Перхлораты
Хлорноватая	$HClO_3$	Хлораты
Хлорноватистая	HClO	Гипохлориты
Хромовая	$H_2CrO_4$	Хроматы
Циановодород (синильная кислота)	HCN	Цианиды

К настоящему времени определены атомные массы всех открытых элементов, дана классификация различных веществ. Развитие атомно-молекулярного учения привело к возникновению и широкому использованию в химии других важных понятий. К ним относятся валентность, степень окисления, координационное число, электроотрицательность и др. Современное понимание их в значительной мере основывается на результатах развития теории строения атомов и молекул. Поэтому эти и другие понятия атомно-молекулярного учения будут даны после изложения соответствующих тем.

### 1.5. Моль. Молярная масса

В международной системе единиц (СИ) за единицу количества вещества принят моль.

**Моль** - это количество вещества, содержащее столько структурных единиц (молекул, атомов, ионов, электронов и др.), сколько атомов содержится в 0,012 кг изотопа углерода  $^{12}C$ .

Зная массу одного атома углерода ( $1,933 \cdot 10^{-26}$  кг), можно вычислить число атомов  $N_A$  в 0,012 кг углерода

$$N_A = 0,012 / 1,933 \cdot 10^{-26} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

$6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$  называется *постоянной Авогадро* (обозначение  $N_A$ , размерность 1/моль или  $\text{моль}^{-1}$ ). Она показывает число структурных единиц в моле любого вещества.

**Молярная масса** – величина, равная отношению массы вещества к количеству вещества. Она имеет размерность кг/моль или г/моль. Обычно её обозначают  $M$ . Молярную массу вещества легко вычислить, зная массу молекулы. Так, если масса молекулы воды равна  $2,99 \cdot 10^{-26}$  кг, то молярная масса воды равна

$$M(H_2O) = 2,99 \cdot 10^{-26} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 0,018 \text{ кг/моль, или } 18 \text{ г/моль.}$$

В общем случае молярная масса вещества, выраженная в г/моль, численно равна относительной атомной или относительной молекулярной массе этого вещества. Например, относительные атомные и молекулярные массы C, Fe,  $O_2$ ,  $H_2O$  соответственно равны 12, 56, 32, 18 а.е.м., а их молярные массы составляют соответственно 12 г/моль, 56 г/моль, 32 г/моль, 18 г/моль.

Следует отметить, что масса и количество вещества – понятия разные. Масса выражается в килограммах (граммах), а количество вещества – в молях. Между массой вещества ( $m$ , г), количеством вещества ( $\nu$ , моль) и молярной массой ( $M$ , г/моль) существуют простые соотношения

$$m = \nu M; \quad \nu = m/M; \quad M = m/\nu.$$

По этим формулам легко вычислить массу определённого количества вещества, либо определить число молей вещества в известной массе его, либо найти молярную массу вещества.

### 1.6. Относительная атомная и молекулярная массы

В химии традиционно применяют не абсолютные значения масс, а относительные. За единицу относительных атомных масс с 1961 г. принята атомная единица массы (сокращенно а.е.м.), представляющая собой 1/12 массы атома углерода-12, то есть изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ .

*Относительной молекулярной массой* ( $M_r$ ) вещества называется величина, равная отношению средней массы молекулы естественного изотопического состава вещества к 1/12 массы атома углерода  $^{12}\text{C}$ .

Относительная молекулярная масса численно равна сумме относительных атомных масс всех атомов, входящих в состав молекулы, и легко подсчитывается по формуле вещества. Например,  $M_r(\text{H}_2\text{O})$  складывается из

$$\begin{array}{r} 2A_r(\text{H}) = 2 \cdot 1,00797 = 2,01594 \\ A_r(\text{O}) = 1 \cdot 15,9994 = 15,9994 \\ \hline 18,01534 \end{array}$$

Значит, относительная молекулярная масса воды равна 18,01534, или, округленно, 18.

### 1.7. Закон Авогадро. Мольный объём газа

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



Амедео Авогадро (1776-1856)

Согласно *закону Амедео Авогадро (1776-1856), в равных объёмах любых газов, взятых при одной и той же температуре и одинаковом давлении, содержится одинаковое число молекул*. Иными словами, одно и то же число молекул любого газа занимает при одинаковых условиях один и тот же объём. Вместе с тем, 1 моль любого газа содержит одинаковое число молекул. Следовательно, при одинаковых условиях 1 моль любого газа занимает один и тот же объём. Этот объём называется *мольным объёмом газа* ( $V_0$ ) и при нормальных условиях ( $0\text{ }^\circ\text{C} = 273\text{ K}$ , давлении  $101,325\text{ кПа} = 760\text{ мм. рт. ст.} = 1$

атм) равен  $22,4 \text{ дм}^3$ . Объём, занимаемый газом при этих условиях, принято обозначать через  $V_0$ , а давление – через  $P_0$ .

Согласно закону Роберта Бойля (1627-1691) - Эдма Мариотта (1620-1684), при постоянной температуре давление, производимое данной массой газа, обратно пропорционально объёму газа

$$P_0/P_1 = V_1/V_0 \text{ или } PV = \text{const.}$$



**Роберт Бойль (1627-1691)**



**Эдм Мариотт (1620-1684)**

Это означает, что по мере возрастания давления объём газа уменьшается. Впервые этот закон был сформулирован в 1662 г. Робертом Бойлем. Поскольку к его созданию причастен также французский учёный Э. Мариотт, в других странах, кроме Англии, этот закон называют двойным именем (закон Бойля-Мариотта). Он представляет собой частный случай *закона идеального газа* (описывающего гипотетический газ, идеально подчиняющийся всем законам поведения газов).

По закону Жозефа Луи Гей-Люссака (1778-1850) при постоянном давлении объём газа изменяется прямо пропорционально абсолютной температуре ( $T$ )

$$V_1/T_1 = V_0/T_0 \text{ или } V/T = \text{const.}$$

Зависимость между объёмом газа, давлением и температурой можно выразить общим уравнением, объединяющим законы Бойля-Мариотта и Гей-Люссака

$$PV/T = P_0V_0/T_0,$$

где  $P$  и  $V$  - давление и объём газа при данной температуре  $T$ ;  $P_0$  и  $V_0$  - давление и объём газа при нормальных условиях (н.у.).

Приведенное уравнение позволяет находить любую из указанных величин, если известны остальные.



**Жозеф Луи Гей-Люссак (1778 – 1850)**

### **1.8. Определение молекулярных масс веществ в газообразном состоянии**

Чтобы определить молекулярную массу вещества (а.е.м.), обычно находят численно равную ей молярную массу вещества (г/моль).

### А. Определение молекулярной массы по плотности газа

**Пример.** Плотность газа по воздуху равна 1,17. Определите молекулярную массу газа.

**Решение.** Из закона Авогадро следует, что при одном и том же давлении и одинаковых температурах массы ( $m$ ) равных объёмов газов относятся как их молярные массы ( $M$ )

$$m_1/m_2 = M_1/M_2 = D,$$

где  $D$  - относительная плотность первого газа по второму.

Следовательно, по условию задачи

$$D = M_1/M_2 = 1,17.$$

Средняя молярная масса воздуха  $M_2$  равна 29,0 г/моль. Тогда

$$M_1 = 1,17 \cdot 29,0 = 33,9 \text{ г/моль},$$

что соответствует молекулярной массе, равной 33,9 а.е.м.

**Пример.** Найдите плотность по азоту воздуха, имеющего следующий объёмный состав: 20,0 %  $O_2$ ; 79,0 %  $N_2$ ; 1,0 %  $Ar$ .

**Решение.** Поскольку объёмы газов пропорциональны их количествам (закон Авогадро), то среднюю молярную массу смеси можно выразить не только через моли, но и через объёмы

$$M_{\text{ср}} = (M_1V_1 + M_2V_2 + M_3V_3)/(V_1 + V_2 + V_3).$$

Возьмем 100 дм<sup>3</sup> смеси, тогда  $V(O_2) = 20 \text{ дм}^3$ ,  $V(N_2) = 79 \text{ дм}^3$ ,  $V(Ar) = 1 \text{ дм}^3$ . Подставляя эти значения в формулу для определения  $M_{\text{ср}}$  получим

$$M_{\text{ср}} = (32 \cdot 20 + 28 \cdot 79 + 40 \cdot 1)/(20 + 79 + 1),$$

$M_{\text{ср}} = 28,9 \text{ г/моль}$ .

Плотность по азоту получается делением средней молярной массы смеси на молярную массу азота

$$D(N_2) = 28,9/28 = 1,03.$$

### Б. Определение молекулярной массы газа по молярному объёму

**Пример.** Определите молекулярную массу газа, если при нормальных условиях газ массой 0,824 г занимает объём 0,260 дм<sup>3</sup>.

**Решение.** При нормальных условиях 1 моль любого газа занимает объём 22,4 дм<sup>3</sup>, тогда  $v_{\text{газа}} = 0,26/22,4 = 0,0116 \text{ моль}$ , а молярная масса равна  $0,824/0,0116 = 71 \text{ г/моль}$ .

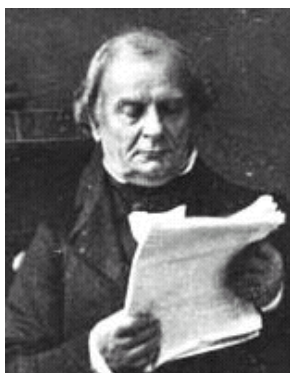
Следовательно, молярная масса газа равна 71,0 г/моль, а его молекулярная масса 71,0 а.е.м.

### В. Определение молекулярной массы по уравнению Менделеева-Клапейрона

Уравнение Дмитрия Ивановича Менделеева (1834-1907) - Бенуа Клапейрона (1799-1864) (уравнение состояния идеального газа) устанавливает соотношение массы ( $m$ , кг), температуры ( $T$ , К), давления ( $P$ , Па) и объёма ( $V$ , м<sup>3</sup>) газа с его молярной массой ( $M$ , кг/моль)

$$PV = mRT/M,$$

где  $R$  - универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль•К). Пользуясь этим уравнением, можно вычислить любую из входящих в него величин, если известны остальные.



**Бенуа Поль Эмиль Клапейрон  
(1799-1864)**

**Пример.** Вычислите молекулярную массу бензола, зная, что масса  $600 \text{ см}^3$  его паров при  $87^\circ\text{C}$  и давлении  $83,2 \text{ кПа}$  равна  $1,30 \text{ г}$ .

**Решение.** Выразив данные задачи в основных единицах СИ ( $P = 8,32 \cdot 10^4 \text{ Па}$ ;  $V = 6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ ;  $m = 1,30 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ ;  $T = 360 \text{ К}$ ) и, подставив их в уравнение Менделеева-Клапейрона, найдем

$$M = 1,30 \cdot 10^{-3} \cdot 8,31 \cdot 360 / 8,32 \cdot 10^4 \cdot 6 \cdot 10^{-4} = 78,0 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль} = 78,0 \text{ г/моль}.$$

Молекулярная масса бензола равна  $78,0 \text{ а.е.м.}$

## 1.9. Парциальное давление газа

При определении молекулярных масс газов очень часто приходится измерять объём газа, собранного над водой и потому насыщенного водяным паром. Определяя в этом случае давление газа, необходимо вводить поправку на парциальное давление водяного пара. При обычных условиях различные газы смешиваются друг с другом в любых соотношениях. При этом каждый газ, входящий в состав смеси, характеризуется своим *парциальным давлением*. Оно представляет собой, то давление ( $p_i$ ), которое производило бы имеющееся в смеси количество данного газа, если бы оно одно занимало при той же температуре весь объём, занимаемый смесью.

Установленный Джоном Дальтоном (1766-1844) **закон парциальных давлений гласит: давление смеси газов, химически не взаимодействующих друг с другом, равно сумме парциальных давлений газов, составляющих смесь.**

Пусть над водой собрано  $570 \text{ см}^3$  газа при температуре  $20^\circ\text{C}$  и давлении  $104,1 \text{ кПа}$ . Это давление складывается из двух величин — парциального давления самого газа и



Джон Дальтон(1766-1844)

давления насыщенного водяного пара. Последнее при каждой температуре имеет вполне определенную величину, в частности при  $20^\circ\text{C}$  оно равно  $2,34 \text{ кПа}$ . Следовательно, парциальное давление газа в данном случае равно  $104,1 - 2,34 = 101,76 \text{ кПа}$ . Приводя измеренный объём газа к нормальным условиям, следует подставить в уравнение не общее давление газовой смеси ( $104,1 \text{ кПа}$ ), а парциальное давление газа ( $101,76 \text{ кПа}$ )

$$V_0 = p_i V T_0 / p_0 T = 101,76 \cdot 570 \cdot 273 / 101,325 \cdot (273 + 20) = 533 \text{ см}^3.$$

Если не учитывать поправку на давление паров воды, то вместо найденного объёма получим

$$V_0 = 104,1 \cdot 570 \cdot 273 / 101,325 \cdot (273 + 20) = 546 \text{ см}^3.$$

Ошибка составляет  $13 \text{ см}^3$ , то есть около  $2,5 \%$ , что можно допустить только при ориентировочных расчетах.

Все рассмотренные *газовые законы*, — закон Дальтона, закон простых объёмных отношений Гей-Люссака и закон Авогадро — *приближенные законы*.



## 1.10. Вывод химических формул и расчёты по уравнениям реакций

Формулы веществ показывают, какие элементы и в каком количестве входят в состав вещества. Различают формулы простейшие и молекулярные. Простейшая формула выражает наиболее простой возможный атомный состав молекул вещества, соответствующий отношениям масс между элементами, образующими данное вещество. Молекулярная формула показывает действительное число атомов каждого элемента в молекуле (для веществ молекулярного строения).

Для вывода простейшей формулы вещества достаточно знать его состав и атомные массы образующих данное вещество элементов.

**Пример.** Определите формулу оксида хрома, содержащего 68,4 % хрома.

**Решение.** Обозначим числа атомов хрома и кислорода в простейшей формуле оксида хрома соответственно через  $x$  и  $y$ . Формула оксида  $Cr_xO_y$ . Содержание кислорода в оксиде хрома 31,6 %. Тогда

$$x : y = 68,4/52 : 31,6/16 = 1,32 : 1,98.$$

Чтобы выразить полученное отношение целыми числами, разделим полученные числа на меньшее из чисел

$$x : y = 1,32/1,32 : 1,98/1,32 = 1 : 1,5,$$

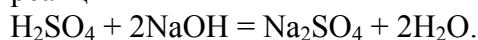
а затем умножим обе величины последнего отношения на два

$$x : y = 2 : 3.$$

Таким образом, простейшая формула оксида хрома  $Cr_2O_3$ .

**Пример.** Найдите массу серной кислоты, необходимую для полной нейтрализации гидроксида натрия массой 20 г.

**Решение.** Уравнение реакции



$$M(H_2SO_4) = 98 \text{ г/моль}; M(NaOH) = 40 \text{ г/моль}$$

По условию  $\nu(NaOH) = 20/40 = 0,5$  моль. Согласно уравнению реакции 1 моль  $H_2SO_4$  реагирует с 2 молями  $NaOH$ , с 0,5 моль  $NaOH$  реагирует 0,25 моль  $H_2SO_4$  или  $0,25 \cdot 98 = 24,5$  г.

Выражение химического процесса посредством химических формул и коэффициентов называется *стехиометрическим уравнением химической реакции*.

М.В. Ломоносов в 1748 г. открыл, а позднее обосновал экспериментально *закон сохранения массы веществ*. Позже в 1789 г. независимо от М.В. Ломоносова этот закон был открыт французским ученым Антуаном Лавуазье (1743-1794). **Современная формулировка закона сохранения массы веществ: масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.**

Антуан Лоран Лавуазье (1743-1794)



На атомно-молекулярном уровне закон сохранения массы объясняется тем, что в ходе химической реакции происходит только перегруппировка атомов реагентов в молекулы продуктов. Число же атомов каждого элемента остается неизменным до и после ре-

акции. Поэтому при составлении уравнения химической реакции число атомов этого элемента в левой части уравнения должно быть равно числу атомов этого элемента в правой части.

Основными признаками химической реакции являются следующие внешние изменения реакционной смеси: 1) выделение газа; 2) образование осадка; 3) изменение окраски; 4) выделение или поглощение теплоты. Основные типы химических реакций приведены в табл. 5.

### 5 Типы химических реакций

Тип реакции	Общая схема	Примеры реакций, протекающих без изменения степени окисления элементов	Примеры окислительно-восстановительных реакций
Соединение	$A + B = AB$	$CaO + CO_2 = CaCO_3$	$4NH_3 + 5O_2 = 4NO\uparrow + 6H_2O$
Разложение	$AB = A + B$	$CaCO_3 = CaO + CO_2\uparrow$	$Hg(NO_3)_2 = Hg + 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow$
Замещение	$AB + C = AC + B$	-	$Zn + CuSO_4 =$ голубой $Cu + ZnSO_4$ бесцветный
Обмен (обменное) разложение	$AB + CD = AD + CB$	$BaCl_2 + H_2SO_4 =$ $\downarrow BaSO_4 + 2HCl$	-

### 1.11. Закон эквивалентов

Количество элемента или вещества, которое взаимодействует с 1 молем атомов водорода (1 г) или замещает это количество водорода в химических реакциях, называется *эквивалентом данного элемента или вещества (Э)*.

*Эквивалентной массой ( $M_3$ )* называется масса одного эквивалента вещества.

Эквивалентную массу можно вычислить по составу соединения, если известны молярные массы ( $M$ )

$$1) M_3(\text{элемента}): M_3 = A/B,$$

где  $A$  - атомная масса элемента,  $B$  - валентность элемента;

$$2) M_3(\text{оксида}) = M/2n(O_2) = M_3(\text{элемент}) + M_3(O_2) = M_3(\text{элемент}) + 8,$$

где  $n(O_2)$  - число атомов кислорода;  $M_3(O_2) = 8$  г/моль - эквивалентная масса кислорода;

$$3) M_3(\text{гидроксида}) = M/n_{(OH^-)} = M_3(\text{элемент}) + M_3(OH^-) = M_3(\text{элемент}) + 17,$$

где  $n_{(OH^-)}$  - число групп  $OH^-$ ;  $M_3(OH^-) = 17$  г/моль;

$$4) M_3(\text{кислоты}) = M/n_{(H^+)} = M_3(H^+) + M_3(\text{кисл. ост.}) = 1 + M_3(\text{кисл. ост.}),$$

где  $n_{(H^+)}$  - число ионов  $H^+$ ;  $M_3(H^+) = 1$  г/моль;  $M_3(\text{кисл. ост.})$  - эквивалентная масса кислотного остатка;

$$5) M_3(\text{соли}) = M/n_{\text{Me}}V_{\text{Me}} = M_3(\text{элемент}) + M_3(\text{кисл. ост.}),$$

где  $n_{\text{Me}}$  - число атомов металла;  $V_{\text{Me}}$  - валентность металла.

При решении некоторых задач, содержащих сведения об объемах газообразных веществ, целесообразно пользоваться значением эквивалентного объема ( $V_3$ ).

*Эквивалентным объемом* называется объем, занимаемый при данных условиях 1 эквивалентом газообразного вещества. Так для водорода при н.у. эквивалентный объем равен  $22,4 \cdot 1/2 = 11,2$  дм<sup>3</sup>, для кислорода -  $5,6$  дм<sup>3</sup>.

Согласно *закону эквивалентов: массы (объемы) реагирующих друг с другом веществ  $m_1$  и  $m_2$  пропорциональны их эквивалентным массам (объемам)*

$$m_1/M_{3_1} = m_2/M_{3_2}.$$

Если одно из веществ находится в газообразном состоянии, тогда  
 $m/M_3 = V_0/V_3$ ;  
и если оба вещества находятся в газообразном состоянии  $V_{o1}/V_{o2} = V_{31}/V_{32}$ .

«Будут появляться, и умирать новые теории, Блестящие обобщения ... Величайшие открытия и эксперименты ... – все это будет приходить и уходить, но Периодический закон Менделеева будет всегда жить, и руководить исканиями»  
Александр Евгеньевич Ферсман (1883-1945)

## 2. Электронное строение атома.

### Периодическая система элементов Д. И. Менделеева и ее значение

#### 2.1. Периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева



**Дмитрий Иванович Менделеев  
(1834-1907)**

Проблема научного открытия занимает важное место в современной науке – и не только в непосредственной научной деятельности, но и в истории любой отрасли науки, в теории и логике познания, в психологии научного творчества, в области организации научного творчества и научной работы. Ведь вся наука складывается из практически бесконечного ряда больших и малых научных открытий, каждое из которых является результатом длинной цепи предшествовавших ему открытий различного масштаба и в свою очередь становятся исходным пунктом для последующего ряда новых открытий, вытекающих из него и представляющих его дальнейшее углубление и развитие.

По мере развития самой науки чрезвычайно усложняется и весь процесс совершенства научного открытия. Соответственно усложняются пути и способы констатации того, действительно ли совершено новое открытие; действительно ли экспериментально обнаруженный факт или появление новой идеи можно и нужно считать новым открытием, а не частным, отдельным наблюдением, которое составляет лишь одну из основ будущего открытия.

В далеком прошлом такие вопросы или не возникали вовсе, или уж если возникали, то решались сравнительно легко и просто. Сама наука развивалась тогда иначе, чем в наше время. Её поступательное движение как бы состояло из отдельных ясно выраженных импульсов.

В истории каждого научного открытия различают два этапа: 1-этап – появление смутных предчувствий и установление частных закономерностей и 2-этап – сам факт открытия и его признание.

«Наука есть достояние общее,— писал Менделеев,— а потому справедливость требует не тому отдать наибольшую научную славу, кто первый высказал известную истину, а тому, кто умел убедить в ней других, показал её достоверность и сделал её применимую в науке. Научные открытия редко делаются сразу, обыкновенно первые провозвестники не успевают убедить в истине найденного, время вызывает действительного творца, обладающего всеми средствами для проведения истины во всеобщее сознание; однако не должно забывать, что он может являться благодаря труду многих и накопившейся сумме данных».

К середине XIX в. было открыто уже более 60 элементов, у большинства которых были изучены физические и химические свойства. Таким образом, был накоплен большой фактический материал, что привело к необходимости его систематизации. Первыми попытками систематизации элементов следует, по-видимому, считать установление их общих групповых свойств. Так, наиболее резко выраженный основной характер был обнаружен у соединений элементов, названных щелочными металлами, а способность к проявлению кислотных свойств — у соединений галогенов. Кроме того, для многих элементов были получены количественные характеристики, определяющие их свойства.

Мы рассмотрим три наиболее значительные работы, авторы которых оспаривали приоритет открытия периодического закона Д. И. Менделеева. Француз Александр де Шанкуртуа (1820-1886) в 1862 г. впервые расположил элементы в порядке возрастания атомных весов и разместил их по *спирали вокруг цилиндра*. Каждый виток спирали содержал по 16 элементов; сходные элементы, как правило, попадали в вертикальные столбцы, хотя имели место значительные расхождения. Хотя работа А. де Шанкуртуа осталась незамеченной, выдвинутая им теория расположения элементов в порядке возрастания атомных весов оказалась плодотворной.

Двумя годами позже английский химик Джон Ньюлендс (1838-1896), руководствуясь этой идеей, разместил элементы в виде таблицы и заметил, что свойства элементов периодически повторяются через каждые семь номеров. Например, хлор похож по свойствам на фтор, калий — на натрий, селен — на серу и т. д. Данную закономерность Д. Ньюлендс назвал «*законом октав*», фактически предвосхитив понятие периода. К сожалению, Д. Ньюлендс настаивал на том, что длина периода (равная семи) является неизменной, поэтому его таблица содержит, наряду с правильными последовательностями, множество случайных пар (кобальт — хлор, железо — сера, и даже углерод — ртуть).

Немецкий учёный Лотар Мейер (1830-1895) в 1870 г. построил график зависимости атомного объёма элемента от их атомного веса и обнаружил отчётливую периодическую зависимость, причем длина периода, вопреки закону октав, была переменной величиной.

Во всех этих работах много общего. А. де Шанкуртуа, Д. Ньюлендс и Л. Мейер открыли проявления периодичности изменения свойств элементов в зависимости от их атомного веса. Однако они не смогли создать единую периодическую систему всех элементов, поскольку в открытых ими закономерностях многие элементы не находили своего места. Никаких серьёзных выводов из своих наблюдений этим учёным также сделать не удалось, хотя они чувствовали, что многочисленные соотношения между весами элементов являются проявлениями какого-то общего закона.

Между тем ни одна из попыток классифицировать химические элементы не выявила основной закономерности в их взаимном расположении и, следовательно, не могла привести к созданию системы, охватывающей все химические элементы и отражающие природу их сродства и различия. Этот общий закон был открыт великим русским химиком Д. И. Менделеевым.

Решающую роль для выявления периодичности сыграл первый Международный химический конгресс (1860 г.), после которого стало ясно, что основной характеристикой химического элемента является его атомный вес.

Д.И. Менделеев исходил из убеждения, что в основу классификации должна быть положена функциональная количественная характеристика элементов — атомный вес, от

которого «должны находиться в зависимости все остальные свойства». Но найти эту зависимость в то время было крайне трудно по двум причинам: 1) далеко не все химические элементы были известны к началу работы Д. И. Менделеева; 2) атомный вес ряда элементов был установлен неточно, и их формальное сопоставление приводило к недоразумениям. В отличие от предшественников Д. И. Менделеев для классификации элементов использовал не один, а два признака – значение относительных атомных весов и химические свойства элементов. Ниже приведены 14 элементов этой последовательности (табл. 6): Li – Be – B – C – N – O – F – Na – Mg – Al – Si – P – S – Cl – ...

### 6 Периодическое изменение свойств химических элементов и их соединений

Название химического элемента	Химический знак	Порядковый номер	Относительная атомная масса	Формула высшего оксида и его свойства	Валентность в высшем оксиде	Формула летучего водородного соединения	Валентность в водородном соединении
Водород	H	1	1	H <sub>2</sub> O	I	-	-
Гелий	He	2	4	-	-	-	-
Литий	Li	3	7	Li <sub>2</sub> O(осн.)	I	-	-
Бериллий	Be	4	9	BeO(амф.)	II	-	-
Бор	B	5	11	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кисл.)	III	-	-
Углерод	C	6	12	CO <sub>2</sub> (кисл.)	IV	CH <sub>4</sub>	IV
Азот	N	7	14	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (кисл.)	V	NH <sub>3</sub>	III
Кислород	O	8	16	-	-	H <sub>2</sub> O	II
Фтор	F	9	19	-	-	HF	I
Неон	Ne	10	20	-	-	-	-
Натрий	Na	11	23	Na <sub>2</sub> O(осн.)	I	-	-
Магний	Mg	12	24	MgO(осн.)	II	-	-
Алюминий	Al	13	27	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (амф.)	III	-	-
Кремний	Si	14	28	SiO <sub>2</sub> (кисл.)	IV	SiH <sub>4</sub>	IV
Фосфор	P	15	31	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (кисл.)	V	PH <sub>3</sub>	III
Сера	S	16	32	SO <sub>3</sub> (кисл.)	VI	H <sub>2</sub> S	II
Хлор	Cl	17	35,5	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (кисл.)	VII	HCl	I
Аргон	Ar	18	40	-	-	-	-

При переходе от лития (Li) к фтору (F) происходит закономерное ослабление металлических свойств и усиление неметаллических. Переход фтора (F) к следующему по значению атомного веса элементу натрию (Na) сопровождается скачкообразным изменением свойств и валентности: причем натрий во многом повторяет свойства лития, будучи типичным одновалентным металлом, хотя и более активным. Следующий за натрием магний (Mg) во многом сходен с бериллием (Be). Алюминий (Al) следующий за магнием, напоминает бор (B). Похожи, друг на друга кремний (Si) и углерод (C), фосфор (P) и азот (N), сера (S) и кислород (O), хлор (Cl) и фтор (F).

При переходе к следующему за хлором в последовательности увеличения атомного веса элементу калию (K) опять происходит скачок в изменении валентности и химических свойств. Калий, подобно литию и натрию, открывает ряд элементов (третий по счёту), представители которого показывают глубокую аналогию с элементами первых двух рядов.

Итак, в естественном ряду элементов в порядке возрастания атомного веса химические свойства изменяются не монотонно, а периодически. Закономерное изменение свойств элементов в пределах одного отрезка естественного ряда (Li-F) повторяется и у других отрезков (Na-Cl, K-Br). Иначе говоря, сходные в химическом отношении элементы встречаются в естественном ряду через правильные интервалы, то есть повторяются *периодически*. Эта замечательная закономерность, обнаруженная Д. И. Менделеевым и названная им *законом периодичности*, была сформулирована следующим образом: *свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов*. Периодичность (в

переводе с греческого «периодический» – «появляющийся через определённый интервал»).

Открытый закон периодичности Д. И. Менделеев использовал для создания *периодической системы элементов*. 18 марта 1869 г. был составлен первый вариант таблицы (табл. 7).

### 7 Первый вариант периодической системы элементов (фрагмент страницы из статьи Д.И. Менделеева)

			Ti=50	Zr=90	?=180
			V=51	Nb=94	Ta=182
			Cr=52	Mo=96	W=186
			Mn=55	Rh=104,4	Pt=197,4
			Fe=56	Ru=104,4	Ir=198
			Ni=Co=59	Pt=106,6	Os=199
H=1			Cu=63,4	Ag=108	Hg=200
	Be=9,4	Mg=24	Zn=65,2	Cd=112	
	B=11	Al=27,4	?=68	Ur=116	Au=197?
	C=12	Si=28	?=70	Sn=118	
	N=14	P=31	As=75	Sb=122	Bi=210
	O=16	S=32	Se=79,4	Te=128?	
	F=19	Cl=35,5	Br=80	I=127	
Li=7	Na=23	K=39	Rb=85,4	Cs=138	Tl=204
		Ca=40	Sr=87,6	Ba=137	Pb=207
		?=45	Ce=92		
		?Er=56	La=94		
		?Yt=60	Di=95		
		?In=75,4	Th=118?		

В нем 63 известных Д. И. Менделееву элемента были расположены в порядке возрастания атомных весов, и отражалась периодичность изменения свойств элементов. В таблице были оставлены пустые места для еще не открытых элементов, в том числе для элементов с атомными весами 45, 68 и 70. Д. И. Менделеев не только предсказал их существование, назвав экабором, экаалюминием и экасилицием, но и описал физические и химические свойства этих элементов, основываясь на их положении в периодической системе. В течение следующих 15 лет все три элемента были открыты. В 1875 г. был открыт галлий (экаалюминий), в 1879 г. – скандий (экабор) и в 1886 г. – германий (экасилиций). После этого периодический закон получил всемирное признание, а периодическая система стала неотъемлемой частью любого учебника по химии.

В самой первой таблице Д. И. Менделеева все элементы до кальция включительно – такие же, как в современных таблицах (за исключением благородных газов). Если далее исходить только из принципа увеличения атомных весов, то следующими элементами после кальция должны были быть ванадий ( $A = 51$ ), хром ( $A = 52$ ) и титан ( $A = 52$ ).

Д. И. Менделеев, однако, поставил после кальция знак вопроса, а следом поставил титан, изменив его атомный вес с 52 до 50. Неизвестному элементу, обозначенному знаком вопроса, был приписан атомный вес  $A = 45$ , являющийся средним арифметическим между атомными весами кальция и титана. Далее, между цинком и мышьяком Д.И. Менделеев оставил место сразу для двух ещё не открытых элементов. Кроме того, он поместил теллур перед йодом, хотя последний имеет меньший атомный вес. При таком расположении элементов все горизонтальные ряды в таблице содержали только сходные элементы, и отчетливо проявлялась периодичность изменения свойств элементов.

В последующие два года Д.И. Менделеев значительно усовершенствовал систему элементов. В 1871 г. вышло первое издание учебника Д.И. Менделеева «Основы химии», в котором приведена периодическая система в почти современном виде, с группами и периодами. Там же появилась более знакомая нам формулировка *периодического закона*:

***физические и химические свойства элементов, проявляющиеся в свойствах простых и сложных тел, стоят в периодической зависимости от их атомного веса.***

Существует несколько вариантов графического построения периодической системы. Наиболее распространены короткопериодный и длиннопериодный. Рассмотрим короткопериодный вариант таблицы (приложение 1). Он состоит из 10 горизонтальных рядов и 8 вертикальных столбцов, называемых *группами*. В первом горизонтальном ряду только два элемента – водород (H) и гелий (He). Второй и третий ряды образуют периоды по 8 элементов, причем каждый из периодов начинается щелочным металлом и заканчивается инертным элементом. Четвертый ряд также начинается щелочным металлом (калий), но в отличие от предыдущих рядов он не заканчивается инертным элементом. В пятом ряду продолжается последовательное изменение свойств, начавшееся в четвертом ряду, так что эти два ряда образуют один так называемый *большой период* из 18 элементов (от калия (K) до криптона (Kr)). Один большой период из 18 элементов составляют и последующие два ряда – шестой и седьмой (от рубидия (Rb) до ксенона (Xe)). В восьмом ряду после лантана идут 14 элементов, чрезвычайно сходных с ним по свойствам, называемые *лантаноидами* и выделяемые в самостоятельный ряд. Восьмой и девятый ряды образуют большой период из 32 элементов (от цезия (Cs) до радона (Rn)). Наконец, десятый ряд элементов составляет незавершенный 7 период. Он содержит лишь 23 элемента, из которых 14, очень сходные, по свойствам с актинием (Ac), выделены в самостоятельный ряд *актиноидов*.

В вертикальных столбцах таблицы – группах – располагаются элементы, обладающие одинаковой валентностью в высших оксидах (она указана римскими цифрами). Каждая группа разделена на две *подгруппы*, одна из которых (*главная*) включает элементы малых периодов и чётных рядов больших периодов, а другая (*побочная*) образована элементами нечётных рядов больших периодов.

Различия между главными и побочными подгруппами ярко проявляются в крайних группах таблицы. Так, главная подгруппа I группы, включает очень активные щелочные металлы, энергично разлагающие воду, тогда как у элементов побочной подгруппы – меди (Cu), серебра (Ag), золота (Au) – проявляется малая активность в химических процессах. VIII группа элементов, занимающая особое положение, состоит из основной подгруппы благородных газов и побочной подгруппы, включающей девять элементов, разделенных на три триады очень сходных друг с другом элементов. У элементов главных подгрупп с увеличением атомного веса наблюдается усиление металлических свойств и ослабление неметаллических.

Согласно формулировке периодического закона периодичность изменения свойств касается не только химических элементов, но и образуемых ими простых и сложных веществ. Физическое обоснование периодического закона и структуры периодической системы с точки зрения электронного строения атома рассмотрим в следующей главе.

«Атом характеризуется в основном поведением  
и распределением электронов вокруг ядра,  
это же справедливо и для молекул»  
Чарльз Коулсон (1910-1974)

## 2.2. Строение атома

Периодический закон и периодическая система элементов послужили мощным толчком к исследованиям строения атома, которые изменили представление о законах мироздания и привели к практическому воплощению идеи использования ядерной энергии.

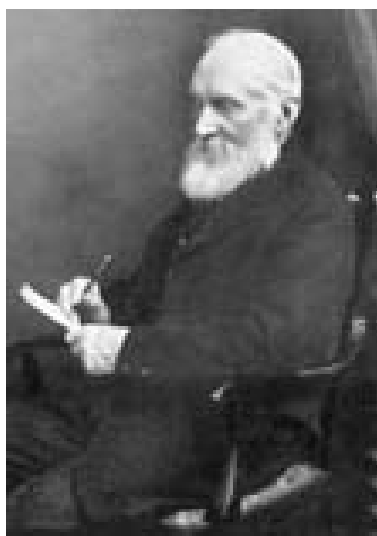
К моменту открытия периодического закона только лишь стали утверждаться представления о молекулах и атомах. Причем атом считался не только наименьшей, но и эле-

ментарной (то есть неделимой) частицей. Прямым доказательством сложности строения атома было открытие самопроизвольного распада атомов некоторых элементов, названное *радиоактивностью*. В 1896 г. французский физик Анри Беккерель (1852-1908) обнаружил, что материалы, содержащие уран, засвечивают в темноте фотопластинку, ионизируют газ, вызывают свечение флюоресцирующих веществ. В дальнейшем выяснилось, что этой способностью обладает не только уран. Пьер Кюри (1859-1906) и Мария Склодовская-Кюри (1867-1934) открыли два новых радиоактивных элемента: полоний и радий.

Катодные лучи, открытые Вильямом Круксом (1832-1919) Джорджем Стоней (1826-1911) в 1891 г. предложил назвать *электронами* – как элементарные частицы электричества. Джозеф Джон Томсон (1856-1940) в 1897 г., исследуя поток электронов, пропуская его через электрическое и магнитное поля, установил значение величины  $e/m$  – отношение заряда электрона к его массе, что привело ученого Роберта Милликена (1868-1953) в 1909 г. к установлению величины заряда электрона  $q = 4,8 \cdot 10^{-10}$  электростатических единиц, или  $1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл (Кулон), а соответственно и к массе электрона –  $9,11 \cdot 10^{-31}$  кг. Условно рассматривают заряд электрона как единицу отрицательного электрического заряда и присваивают ему значение (-1). Александром Григорьевичем Столетовым (1839-1896) было доказано, что электроны входят в состав всех атомов, имеющих в природе. Атомы электронейтральны, то есть в целом не обладают электрическим зарядом. А это значит, что в состав атомов, кроме электронов должны входить положительные частицы.

### 2.3. Модели Томсона и Резерфорда

Одна из гипотез о строении атома была выдвинута в 1903 г. Дж.Дж. Томсоном. Он полагал, что атом состоит из положительного заряда, равномерно распределённого по всему объёму атома, и электронов, колеблющихся внутри этого заряда, подобно семечкам в «арбузе» или «пудинга с изюмом». Для проверки гипотезы Томсона и более точного определения внутреннего строения атома в 1909-1911 г.г. Эрнест Резерфорд (1871-1937) совместно с Хансом Гейгером (1882-1945) (впоследствии изобретателем известного счётчика Гейгера) и студентами поставили оригинальные эксперименты.



Джозеф Джон Томсон (1856-1940)



Эрнест Резерфорд (1871 – 1937)

Сфокусировав пучок  $\alpha$ -частиц на поверхность тонкого металлического листка, они наблюдали за тем, что происходит, когда этими летящими с большой скоростью  $\alpha$ -частицами простирается металлическая фольга. На основании результатов эксперимента



была предложена *ядерная модель атома*, согласно которой большая часть массы атома сосредоточена в центре (ядре), а внешние части атома, то есть подавляющая часть пространства атома, заняты электронами. Ядерная модель атома Э. Резерфорда называется еще *планетарной моделью*, так как напоминает нашу солнечную систему, где планеты вращаются вокруг Солнца. Атом состоит из положительно заряженного ядра и вращающихся вокруг него электронов (рис. 1).

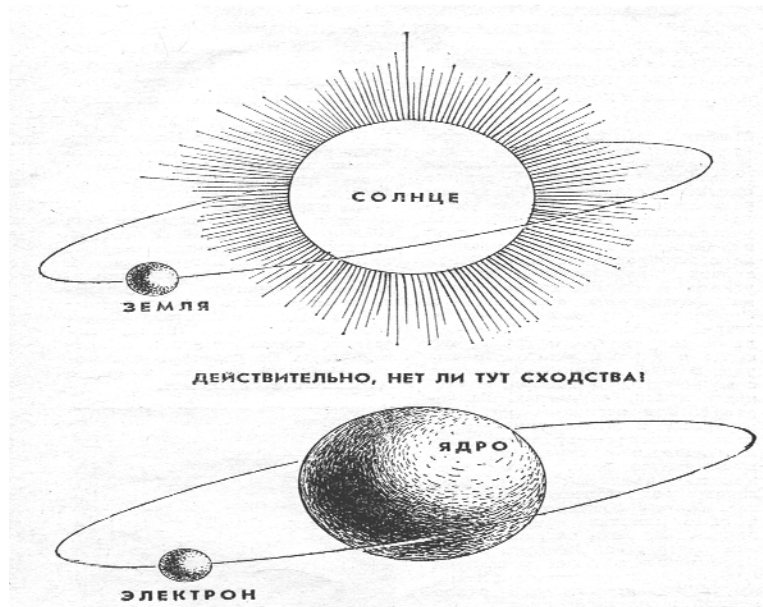


Рис. 1. Планетарная модель строения атома

Суть планетарной модели строения атома можно свести к следующим утверждениям:

1. В центре атома находится положительно заряженное ядро, занимающее ничтожную часть пространства внутри атома;
2. Весь положительный заряд и почти вся масса атома сосредоточены в его ядре (масса электрона равна  $1/1823$  а.е.м.);
3. Вокруг ядра вращаются электроны. Их число равно положительному заряду ядра.

Эта модель оказалась очень наглядной и полезной для объяснения многих экспериментальных данных, но она сразу обнаружила и свои недостатки. В частности, электрон, двигаясь вокруг ядра с ускорением (на него действует центростремительная сила), должен был бы, согласно электромагнитной теории, непрерывно излучать энергию. Это привело бы к тому, что электрон должен был бы двигаться вокруг ядра по спирали и, в конце концов, упасть на него. Никаких доказательств того, что атомы непрерывно исчезают, не было, отсюда следует, что модель Э. Резерфорда в чём-то ошибочна.

## 2.4. Закон Мозли

Рентгеновские лучи были открыты в 1895 г. и интенсивно изучались в последующие годы, началось их использование для экспериментальных целей: они незаменимы для определения внутренней структуры кристаллов, порядковых номеров химических элементов. Генри Мозли (1887-1915) удалось измерить заряд атомного ядра с помощью рентгеновских лучей. Именно в заряде ядра заключается основное различие между атомными ядрами разных элементов. Г. Мозли назвал заряд ядра *порядковым номером элемента*. Единичные положительные заряды позднее назвали *протонами* ( ${}^1_1\text{p}$ ).



Генри Мозли (1887-1915)

Рентгеновское излучение зависит от строения атома и выражается **законом Мозли: корни квадратные из обратных значений длин волн находятся в линейной зависимости от порядковых номеров элементов.** Математическое выражение закона Мозли:  $\sqrt{1/\lambda} = a(Z - b)$ , где  $\lambda$  - длина волны максимального пика в спектре рентгеновских лучей; а и  $b$  – константы, одинаковые для аналогичных линий данной серии рентгеновского излучения.

**Порядковый номер (Z)** – это число протонов в ядре. Но только к 1920 г. было установлено название «*протон*» и изучены его свойства. Заряд протона равен по величине и противоположен по знаку заряду электрона, то есть  $1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл, а условно (+1), масса протона равна  $1,67 \cdot 10^{-27}$  кг, что приблизительно в 1836 раз больше, чем масса электрона. Таким образом, масса атома водорода, состоящего из одного электрона и одного протона, практически совпадает с массой протона, обозначают  ${}^1_1\text{p}$ .

Для всех элементов масса атома больше суммы масс электронов и протонов, входящих в их состав. Разница указанных величин возникает из-за наличия в атомах еще одного типа частиц, названных **нейтронами** ( ${}^1_0\text{n}$ ), которые были открыты только в 1932 г. английским ученым Джемсом Чедвиком (1891-1974). Нейтроны почти равны по массе протонам, но лишены электрического заряда. Сумма числа протонов и нейтронов, содержащихся в ядре атома, называется **массовым числом атома**. Число протонов равно порядковому номеру элемента, число нейтронов равняется разности между массовым числом (атомной массой) и порядковым номером элемента. Ядра всех атомов данного элемента имеют одинаковый заряд, то есть содержат одинаковое число протонов, а число нейтронов может быть различно. Атомы, имеющие одинаковый заряд ядра, а значит и тождественные свойства, но разное число нейтронов, а, следовательно, разные массовые числа называются **изотопами** («изос» - равный, «топос» - место). Каждый изотоп характеризуется двумя величинами: массовым числом (проставляется вверху слева от химического знака элемента) и порядковым номером (проставляется внизу слева от химического знака элемента). Например, изотоп углерода с массовым числом 12 записывается так:  ${}^{12}_6\text{C}$  или  ${}^{12}\text{C}$ , или словами: «углерод-12». Изотопы известны для всех химических элементов. Так, кислород имеет изотопы с массовыми числами 16, 17, 18:  ${}^{16}_8\text{O}$ ,  ${}^{17}_8\text{O}$ ,  ${}^{18}_8\text{O}$ . Изотопы калия:  ${}^{39}_{19}\text{K}$ ,  ${}^{40}_{19}\text{K}$ ,  ${}^{41}_{19}\text{K}$ . Именно наличием изотопов объясняют те перестановки, которые в свое время сделал Д.И. Менделеев. Заметьте, что он сделал это только на основании свойств веществ, так как строение атомов ещё не было известно. Современная наука подтвердила правоту великого русского учёного. Так, природный калий образован в основном атомами его лёгких изотопов, а аргон – тяжёлых. Поэтому относительная атомная масса калия меньше, чем аргона, хотя порядковый номер (заряд ядра атома) калия больше.

Атомная масса элемента равна среднему значению из всех его природных изотопов с учётом их распространенности. Так, например, природный хлор состоит из 75,4 % изотопа с массовым числом 35 и 24,6 % изотопа с массовым числом 37; средняя атомная масса хлора 35,453. Атомные массы элементов, приводимые в периодической системе

Д.И. Менделеева, есть средние массовые числа природных смесей изотопов. Эта одна из причин, почему они отличаются от целочисленных значений.

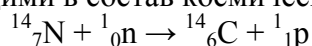
*Стабильные и неустойчивые изотопы.* Все изотопы подразделяются на: *стабильные и радиоактивные*. Стабильные изотопы не подвергаются радиоактивному распаду, поэтому они и сохраняются в природных условиях. Примерами стабильных изотопов являются  $^{16}\text{O}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ . Большинство природных элементов состоят из смеси двух или большего числа стабильных изотопов. Из всех элементов наибольшее число стабильных изотопов имеет олово (10 изотопов). В редких случаях, например, у алюминия или фтора, в природе встречается только один стабильный изотоп, а остальные изотопы неустойчивы.

Радиоактивные изотопы подразделяются, в свою очередь, на естественные и искусственные и те и другие самопроизвольно распадаются, испуская при этом  $\alpha$ - или  $\beta$ -частицы до тех пор, пока не образуется стабильный изотоп. Химические свойства всех изотопов в основном одинаковы.

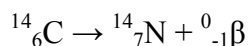
Изотопы широко используют в медицине и научных исследованиях. Ионизирующее излучение способно разрушать живые ткани. Ткани злокачественных опухолей более чувствительны к облучению, чем здоровые ткани. Это позволяет лечить раковые заболевания при помощи  $\gamma$ -излучения (*радиационная терапия*), которое получают обычно с помощью радиоактивного изотопа кобальта-60. Излучение направляют на пораженный опухолью участок тела больного, сеанс лечения длится обычно несколько минут и повторяется в течение нескольких недель. Во время сеанса все остальные части тела больного должны быть тщательно закрыты непроницаемым для излучения материалом, чтобы предотвратить разрушение здоровых тканей.

В методе *меченых атомов* радиоактивные изотопы используют для того, чтобы проследить «маршрут» некоторого элемента в организме. Так, пациенту с большой щитовидной железой вводят препарат радиоактивного йода-131, что позволяет врачу проследить за прохождением йода по организму больного. Поскольку период полураспада йода-131 всего 8 дней, то его радиоактивность быстро уменьшается.

Особенно интересно применение радиоактивного углерода-14 для определения возраста предметов органического происхождения на основе радиоуглеродного метода (геохронология) разработанный американским физико-химиком Уиллардом Либби (1908-1980). Этот метод удостоен Нобелевской премии в 1960 г. При разработке своего метода У. Либби использовал известный факт образования радиоактивного изотопа углерода-14 (в форме оксида углерода(IV)) в верхних слоях земной атмосферы при бомбардировке атомов азота нейтронами, входящими в состав космических лучей



Радиоактивный углерод-14 в свою очередь распадается, испуская  $\beta$ -частицы и превращаясь снова в азот



Атомы разных элементов, имеющие одинаковые массовые числа (атомные массы) называются **изобарами**. В периодической системе существует 59 пар и 6 троек изобар. Например,  $^{40}_{18}\text{Ar}$   $^{40}_{19}\text{K}$   $^{40}_{20}\text{Ca}$ .

Атомы разных элементов, имеющие одинаковое число нейтронов, называются **изотонами**. Например,  $^{136}\text{Ba}$  и  $^{138}\text{Xe}$  – у них по 82 нейтрона в ядре атома.

## 2.5. Электронная оболочка атомов по Нильсу Бору

Удачное объяснение строения атома предложил Нильс Бор (1885-1962). Он свёл воедино несколько установленных, но разрозненных фактов и теорий (линейчатую структуру атомных спектров, классическую механику, электростатику и новую идею Макса Планка (1857-1947) о квантовой энергии). Основываясь на положениях квантовой теории, Н. Бор сделал вывод, что энергия электронов в атоме не может изменяться непрерывно, а

изменяется дискретно. В атоме возможны не любые энергетические состояния, а только определенные, разрешенные. Энергетические состояния электрона в атоме квантованы.

### Нильс Бор (1885–1962)



Основные положения теории Н. Бора сформулированы в виде постулатов (утверждение без доказательства):

1) электрон в атоме может вращаться вокруг ядра не по любым, а только по определенным круговым, так называемым стационарным орбитам, на которых орбитальный момент количества движения (момент импульса электрона)  $mvr = nh/2\pi$ , где  $m$  и  $v$  - масса и скорость электрона,  $r$  - радиус орбиты,  $n$  - целое число натурального ряда,  $h$  - постоянная Планка ( $6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж·с). Каждой стационарной орбите соответствует определённая энергия, поэтому говорят об энергетическом уровне электрона в атоме;

2) если электрон движется по стационарной орбите, то он не выделяет и не поглощает электромагнитной энергии. Он находится под действием двух сил: центростремительной, то есть кулоновской  $e^2/r^2$  и центробежной  $mv^2/r$ . Эти силы равны  $e^2/r^2 = mv^2/r$ . Энергия электрона в атоме водорода зависит только от радиуса орбиты: чем меньше орбита, тем меньше его полная энергия. Орбиту электрона называют *энергетическим уровнем*.

Для атома водорода, если электрон находится на первой орбите, говорят о «нормальном состоянии атома». Под действием световых квантов ( $h\nu$ ) электрон может перескочить на более высокие уровни. Электрон и атом при таких условиях называют «возбуждённым». В возбуждённом состоянии атом пребывает ничтожно малое время, он возвращается в свое исходное, устойчивое состояние, при этом происходит испускание кванта энергии. Величина этой энергии тем больше, чем больше разница между энергетическими уровнями;

3) излучение происходит при перескоке электрона с одной стационарной орбиты на другую. При этом испускается или поглощается квант электромагнитного излучения, энергия которого равна разности энергии атома в конечном и исходном состояниях

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu.$$

Постулаты Н. Бора объяснили происхождение атомных спектров и стабильность атомов. Однако теория Н. Бора имела и ряд недостатков:

- 1) не пригодна для объяснения строения сложных атомов начиная с гелия;
- 2) для атома водорода не могла объяснить тонкую структуру линейчатого спектра;
- 3) не могла предсказать поведение атома водорода в магнитном поле.



### Луи де Бройль (1892-1987)

Позднее модель Н. Бора была заменена моделью строения атома, основанной на законах, описывающих движение микрообъекта.

## 2.6. Представления квантовой механики

В 1924 г. французский физик Луи де Бройль (1892-1987) выдвигает предположение, что все виды материи обладают волновыми свойствами. В общем случае де Бройль предложил заменить в уравнении  $mc = h/\lambda$  скорость света ( $c$ ) на скорость материальной частицы ( $v$ ):  $mv = h/\lambda$  - импульс частицы  $mv$  обратно пропорционален её длине волны. Согласно **постулату де Бройля: любая движущаяся частица или предмет обладают волновыми свойствами с определенной длиной волны и частотой, связанной с их движением.**

Одним из основных положений квантовой механики, объясняющим кажущуюся двойственную природу микрочастиц, является установленный в 1927 г. Вернер Карл Гейзенбергом (1901-1976) **принцип неопределённости или соотношение неопределённостей, согласно которому: невозможно одновременно определить и скорость (или импульс  $\Delta p = mv$ ), и положение микрочастицы (ее координаты  $\Delta x$ ).**



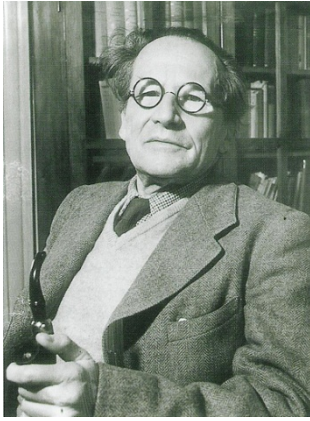
Вернер Карл Гейзенберг (1901-1976)

Вероятностное нахождение электрона в определённом положении в любой момент времени соответствует принципу неопределённости Гейзенберга, согласно которому положение и момент электрона не поддаются одновременному определению с абсолютной точностью. Поэтому, согласно современным представлениям, электроны, двигаясь в атоме, образуют так называемое электронное облако, а «орбиты движения электронов» (понятие, введённое Н. Бором) суть не что иное, как те места в пространстве, в которых чаще всего находятся электроны. Таким образом, каждый электрон находится не только на боровской орбите, а и в некотором объёме пространства. По современной терминологии обычно вместо термина «орбита», введённого Н. Бором в своей теории, чтобы отличить, какой теорией пользуются, применяют термин «орбиталь».

Сформулированные выше положения составляют суть новой теории, описывающей движение микрочастиц, - квантовой механики (механику, применяемую к движению обычных тел и описываемую законами И. Ньютона, стали называть классической механикой). Наибольший вклад в развитие квантовой теории внесли француз де Бройль, немец В. Гейзенберг, австриец Эрвин Шрёдингер (1887-1961), англичанин Поль Дирак (1902). Впоследствии каждый из этих ученых был удостоен Нобелевской премии.

## 2.7. Уравнение Шрёдингера и волновая функция

Законы движения электронов в квантовой механике выражают *уравнением Шрёдингера* (Эрвин Шрёдингер (1887-1961)), которое играет в квантовой механике ту же роль, что и законы И. Ньютона в классической механике. Как и законы И. Ньютона, это уравнение невозможно вывести из каких-либо более общих положений. Оно было получено, исходя из определённых аналогий между уравнениями оптики и классической механики.



**Эрвин Шрёдингер (Schrodinger)**  
(1887 - 1961)

Квантовая теория родилась в 1900 г., когда Макс Планк (1858-1947) предложил теоретический вывод о соотношении между температурой тела и испускаемым этим телом излучением – вывод, который долгое время ускользал от других учёных. Как и его предшественники, М. Планк предположил, что излучение испускают атомные осцилляторы, но при этом считал, что энергия осцилляторов (и, следовательно, испускаемого ими излучения) существует в виде небольших дискретных порций, которые Альберт Эйнштейн (1879-1955) назвал квантами. Энергия каждого кванта пропорциональна частоте излучения. Хотя выведенная М. Планком формула вызвала всеобщее восхищение, принятые им допущения остались непонятными, так как противоречили классической физике.

В 1905 г. А. Эйнштейн воспользовался квантовой теорией для объяснения некоторых аспектов фотоэлектрического эффекта – испускания электронов поверхностью металла, на которую падает ультрафиолетовое излучение. Попутно А. Эйнштейн отметил кажущийся парадокс: свет, о котором на протяжении двух столетий было известно, что он распространяется как непрерывные волны, при определённых обстоятельствах может вести себя и как поток частиц.

Новая существенная особенность квантовой теории проявилась в 1924 г., когда де Бройль выдвинул радикальную гипотезу о волновом характере материи. Под впечатлением от комментариев А. Эйнштейна по поводу идей де Бройля Э. Шрёдингер предпринял попытку применить волновое описание электронов к построению последовательной квантовой теории, не связанной с неадекватной моделью атома Н. Бора. В известном смысле он намеревался сблизить квантовую теорию с классической физикой, которая накопила немало примеров математического описания волн. Первая попытка, предпринятая Э. Шрёдингером в 1925 г., закончилась неудачей.

Скорость электронов в теории Э. Шрёдингера были близки к скорости света, что требовало включения в неё специальной теории относительности А. Эйнштейна и учёта предсказываемого ею значительного увеличения массы электрона при очень больших скоростях. Одной из причин постигшей Э. Шрёдингера неудачи было то, что он не учёл наличия специфического свойства электрона, известного ныне под названием спина (вращение электрона вокруг собственной оси наподобие волчка), о котором в то время было мало известно.

Следующую попытку Э. Шрёдингер предпринял в 1926 г. Скорости электронов на этот раз были выбраны им настолько малыми, что необходимость в привлечении теории относительности отпала сама собой. Вторая попытка увенчалась выводом волнового уравнения Шрёдингера, дающего математическое описание материи в терминах волновой функции. Э. Шрёдингер назвал свою теорию волновой механикой. Решения волнового уравнения находились в согласии с экспериментальными наблюдениями и оказали глубокое влияние на последующее развитие квантовой теории.

В 1927 г. идея де Бройля позволила австрийскому физiku Э. Шрёдингеру приспособить общее уравнение, описывающее волновое движение к условиям, которые существуют для электрона в атоме водорода. Чтобы электрон в атоме обнаруживал волновые

свойства, он должен подчиняться определенным ограничениям, которые не налагаются на волну, распространяющуюся в пространстве.

Уравнение Шрёдингера является дифференциальным уравнением в частных производных. Для стационарного состояния одной частицы оно имеет вид

$$-\hbar^2/8\pi m(\partial^2\Psi/\partial x^2 + \partial^2\Psi/\partial y^2 + \partial^2\Psi/\partial z^2) + U\Psi = E\Psi,$$

где  $m$  – масса частицы;  $U$  – потенциальная энергия;  $E$  – полная энергия;  $x, y, z$  – координаты частицы;  $\Psi$  – переменная величина, называемая волновой функцией. В разных точках пространства эта функция принимает разные значения, что математически записывается равенством  $\Psi = \Psi(x, y, z)$ .

Квадрат волновой функции ( $\Psi^2$ ) имеет определённый физический смысл: он характеризует вероятность нахождения электрона в данной точке атомного пространства. Величина  $\Psi^2 dV$  представляет собой вероятность обнаружения электрона в элементе объёма  $dV$ . Чем больше значение  $\Psi^2$  в данной области пространства, тем выше вероятность того, что электрон проявит здесь свое действие. Сама величина  $\Psi^2$  выражает *плотность вероятности*, или *электронную плотность*.

Из уравнения Шрёдингера находят полную энергию системы  $E$  и зависимость функции  $\Psi$  и  $\Psi^2$  от координат, то есть распределение электронной плотности.

«Быть может, эти электроны –  
Миры, где пять материков,  
Искусства, званья, войны, троны  
И память сорока веков!  
Ещё, быть может, каждый атом –  
Вселенная, где сто планет:  
Там всё, что здесь, в объёме сжатом,  
А также то, чего здесь нет»  
Валерий Яковлевич Брюсов (1873-1924)

## 2.8. Современная модель состояния электрона в атоме

При химических реакциях ядро атома не претерпевает изменений. Изменению подвергаются электронные оболочки атомов, строением которых объясняются многие свойства химических элементов. Поэтому состоянию электронов в атоме и структуре электронных оболочек уделяется большое внимание при изучении химии.

Состояние электрона в атоме описывается квантовой механикой, которая изучает движение и взаимодействие микрочастиц, то есть элементарных частиц, атомов, молекул и атомных ядер. По представлениям квантовой механики микрочастицы имеют *волновую природу*, то есть выступают как носители и корпускулярных, и волновых свойств. Применительно к электрону можно сказать, что он ведёт себя и как частица, и как волна, то есть обладает, как и другие микрочастицы, *корпускулярно-волновым дуализмом* (двойственностью).

Электроны в атоме не имеют траекторий движения. Квантовая механика рассматривает вероятность нахождения электрона в пространстве вокруг ядра. Быстро движущийся электрон может находиться в любой части околоядерного пространства, и различные положения его рассматриваются как *электронное облако* с определённой плотностью отрицательного заряда. Более наглядно это можно представить так. Если бы удалось через весьма малые промежутки времени фотографировать положение электрона в атоме (он отразится на фотографии в виде точки), то при наложении множества таких фотографий получилась бы картина электронного облака. И там, где число точек наибольшее, облако наиболее плотное. Максимальная плотность отвечает наибольшей вероятности нахождения электрона в данной части атомного пространства (рис. 2).

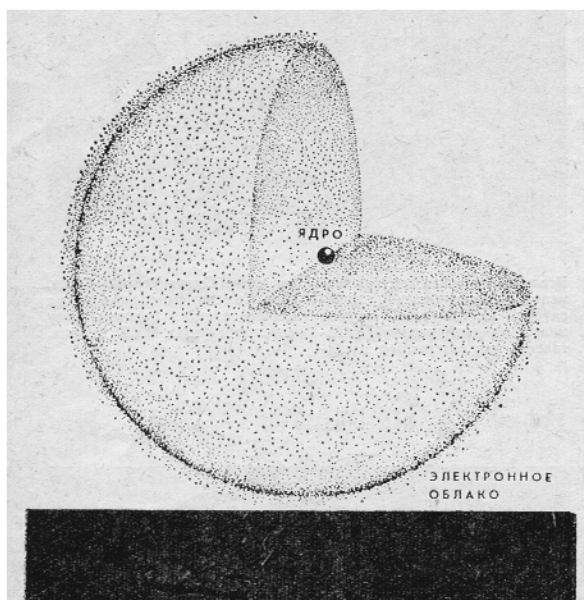


Рис. 2. Электронное облако атома водорода

Чем прочнее связан электрон с ядром, тем более плотным по распределению заряда и меньшим по размерам должно быть электронное облако.

Пространство вокруг ядра, в котором наиболее вероятно нахождение электрона, называется *орбиталью*. В нём заключается 90 % электронного облака. Это означает, что около 90 % времени электрон находится в этой части пространства.

Очевидно, что электроны, движущиеся в орбиталях меньшего размера, сильнее притягиваются ядром, чем электроны, движущиеся в орбиталях большего размера. Электроны, которые движутся в орбиталях близкого размера, образуют *энергетические уровни* (электронные слои). Энергетические уровни нумеруются, начиная с 1, 2, 3, 4 ... Иногда их обозначают буквами К, L, M, N ... Целое число  $n$ , обозначающее номер уровня, называется *главным квантовым числом*. Оно характеризует размер электронного облака, энергию электронов, занимающих данный энергетический уровень. Наименьшей энергией обладают электроны первого энергетического уровня, наиболее близкого к ядру. По сравнению с электронами первого уровня электроны последующих уровней обладают большим запасом энергии. Очевидно, менее прочно связаны с ядром электроны внешнего уровня.

Число заполняемых электронами энергетических уровней в атоме равно номеру периода, в котором находится элемент: у атомов элементов I периода – один энергетический уровень, II периода – два, III – периода – три и т.д. Наибольшее число электронов на энергетическом уровне равно удвоенному квадрату номера уровня

$$N = 2n^2,$$

где  $N$  – число электронов;  $n$  – номер уровня (считая от ядра), или главное квантовое число.

В соответствии с данным уравнением на первом, ближайшем к ядру, энергетическом уровне может находиться не более 2, на втором – 8, на третьем – 18, на четвертом – 32 электронов.

Кроме главного квантового числа существует еще три энергетических параметра, определяющих состояние электрона в атоме. Это *побочное (орбитальное, азимутальное) квантовое число*  $l$ , определяющее форму атомной орбитали. Оно может принимать целочисленные значения от 0 ... до  $(n - 1)$  ( $l = 0, 1, \dots, n-1$ ). Каждому значению  $l$  соответствует орбиталь особой формы. При  $l = 0$  орбиталь независимо от значения главного квантового числа имеет сферическую форму (s-орбиталь). Значению  $l = 1$  соответствует орбиталь, имеющая форму гантели (p-орбиталь). Еще более сложную форму имеют орбитали, отвечающие высоким значениям  $l$ , равным 2, 3 и 4 (d-, f-, g-орбитали) (рис. 3).



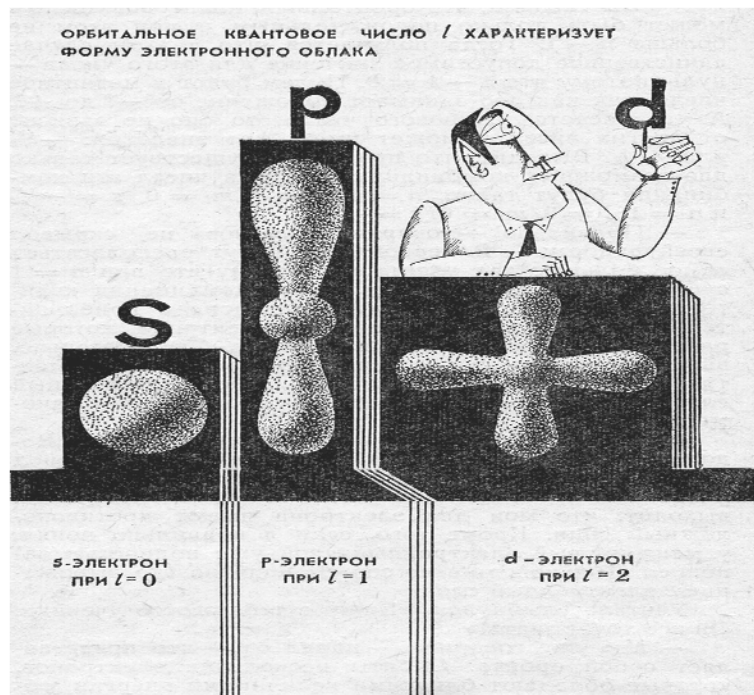


Рис. 3. Характеристика орбитального квантового числа

Магнитное квантовое число ( $m_l$ ) определяет положение атомной орбитали в пространстве относительно внешнего магнитного или электромагнитного поля. Магнитное квантовое число связано с орбитальным квантовым числом, изменяясь  $-l$ , до  $+l$ , включая 0. Следовательно, каждому значению  $l$  соответствует  $(2l + 1)$  значений магнитного квантового числа (рис. 4).

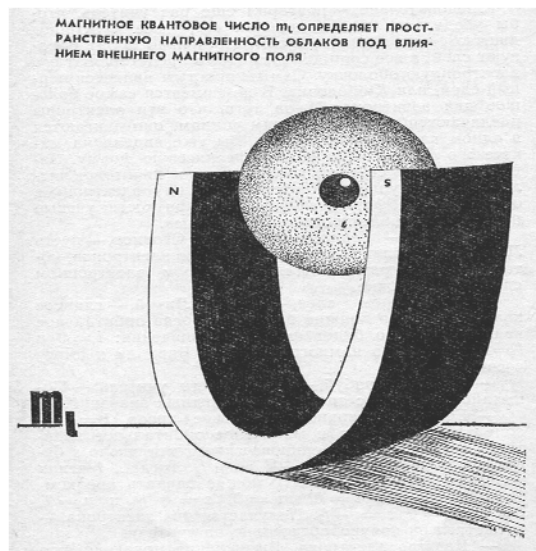


Рис. 4. Характеристика магнитного квантового числа

Спиновое квантовое число ( $s$ ) может принимать лишь два возможных значения  $+1/2$  и  $-1/2$ . Они соответствуют двум возможным и противоположным друг другу направлениям собственного магнитного момента электрона (рис. 5).

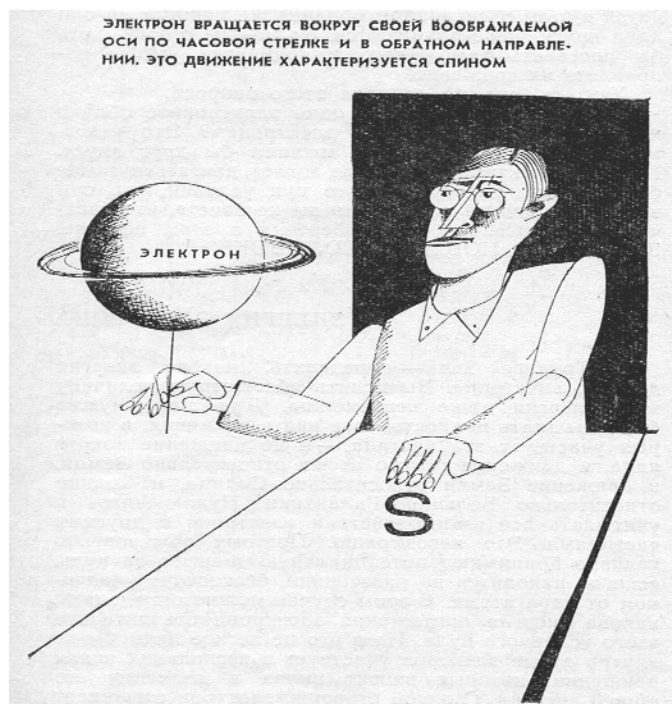


Рис. 5. Характеристика спинового квантового числа

## 2.9. Строение электронных оболочек атомов

Рассмотрим строение отдельно взятого электронного уровня (слоя). Начиная со значения главного квантового числа  $n = 2$ , электронные уровни (L, M, N, O, P, Q - слои) подразделяются на подуровни (подслои), отличающиеся друг от друга энергией связи электрона с ядром (рис. 6).

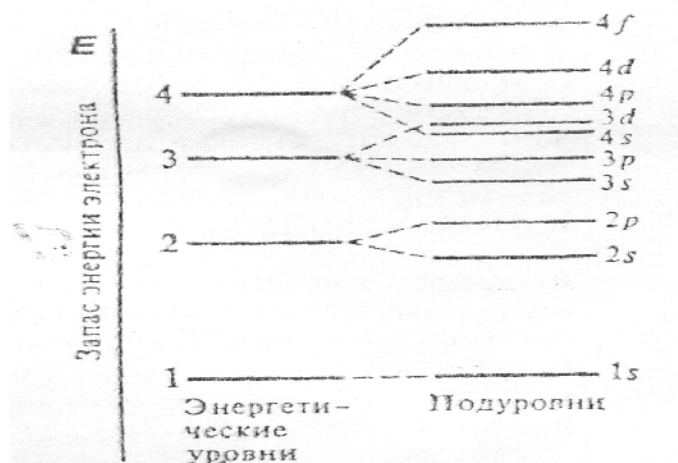


Рис. 6. Подразделение энергетических уровней на подуровни

Число подуровней равно значению главного квантового числа, но не превышает четырех. Таким образом, 1 уровень имеет один подуровень, 2 – два, третий – 3, четвертый – 4 подуровня. Подуровни, в свою очередь, составлены из орбиталей. Принято подуровни обозначать латинскими буквами: s- первый, ближайший к ядру подуровень каждого энергетического уровня: он состоит из одной s-орбитали; p- второй подуровень, он состоит из трех p-орбиталей, d- третий подуровень, он состоит из пяти d-орбиталей; f- четвертый подуровень, содержит семь f-орбиталей. Таким образом, для каждого значения  $n$  имеется  $(2l + 1)$  орбиталей.

Выше показано, что состояние электронов можно описать набором четырёх квантовых чисел, но для полного объяснения строения электронных оболочек атомов нужно знать еще три основных положения:

- 1) принцип Вольфганга Паули (1900-1958);
- 2) правило Фридриха Хунда (Гунда) (1896-1989);
- 3) принцип наименьшей энергии (правило Всеволода Маврикиевича Клечковского (1900- 1972)).

## 2.10. Принцип Паули

В 1925 г. швейцарский физик Вольфганг Паули (1900-1958) (в 1945 г. ему была присуждена Нобелевская премия по физике) установил правило, названное **принципом Паули (или запретом Паули): в атоме не может быть двух электронов, обладающих одинаковыми свойствами.**



Вольфганг Эрнст Паули (1900–1958)

Поскольку свойства электронов характеризуются квантовыми числами, принцип Паули часто формулируют так: **в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковы.**

Хотя бы одно из квантовых чисел  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  и  $m_s$  должно обязательно различаться. Поэтому в атоме могут быть лишь два электрона с одинаковыми  $n$ ,  $l$  и  $m_l$ : один с  $m_s = +1/2$ , другой с  $m_s = -1/2$ . Напротив, если проекции спина двух электронов одинаковы, должно отличаться одно из квантовых чисел  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ .

Зная принцип Паули, посмотрим, сколько же электронов в атоме может находиться на определённой «орбите» с главным квантовым числом  $n$ . Первой «орбите» соответствует  $n = 1$ . Тогда  $l = 0$ ,  $m_l = 0$  и  $m_s$  может иметь любое из двух значений:  $+1/2$  или  $-1/2$ . Мы видим, что если  $n = 1$ , таких электронов может быть только два.

В общем случае, при любом заданном значении  $n$  электроны, прежде всего, отличаются побочным квантовым числом  $l$ , принимающим значения от 0 до  $(n - 1)$ . При заданных  $n$  и  $l$  может быть  $(2l + 1)$  электронов с разными значениями магнитного квантового числа  $m_l$ . Это число должно быть удвоено, так как заданным значениям  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  соответствует два разных значения проекции спина  $m_s$ .

Если на орбитале находится один электрон, то он называется *неспаренным*, если два, то это *спаренные* электроны. Принцип Паули поясняется формулой  $N = 2n^2$ . А именно: если например, на третьем уровне ( $n = 3$ ) содержится  $3^2 = 9$  орбиталей, а на каждой орбитали по 2 электрона, то максимальное число электронов составит  $2 \cdot 3^2 = 18$  (рис. 7).



Рис. 7. Иллюстрация принципа Паули

В табл. 8 для первых четырех уровней показана связь главного квантового числа  $n$  с числом подуровней, типом и числом орбиталей и максимальным числом электронов на подуровне и уровне.

**8 Главное квантовое число, типы и число орбиталей, а также максимальное число электронов на подуровнях и уровнях**

Энергетический уровень, $n$	Число подуровней, равное $n$	Орбитали	Число орбиталей		Максимальное число электронов	
			в подуровне	в уровне, равном $n^2$	на подуровне	на уровне
K ( $n = 1$ )	1	1s	1	1	2	2
L ( $n = 2$ )	2	2s 2p	1 3	4	2 6	8
M ( $n = 3$ )	3	3s 3p 3d	1 3 5	9	2 6 10	18
N ( $n = 4$ )	4	4s 4p 4d 4f	1 3 5 7	16	2 6 10 14	32

p-Орбиталь имеет форму гантели, или объемной восьмерки (рис. 8).

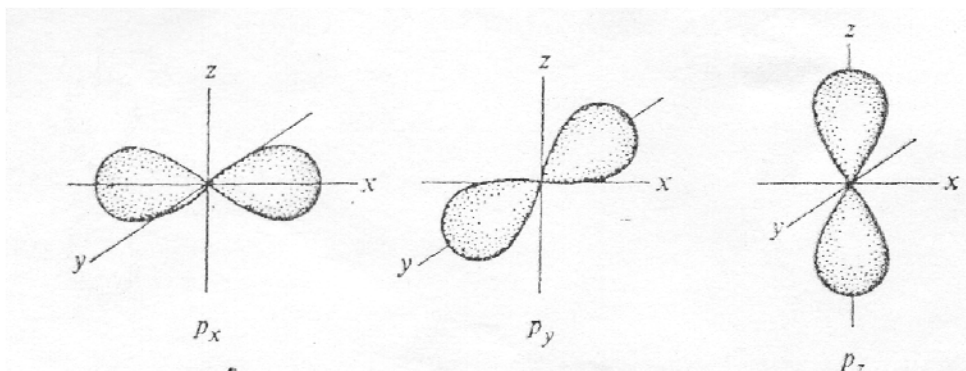


Рис. 8. Форма и ориентация электронных р-орбиталей

Все три р-орбитали расположены в атоме взаимно перпендикулярно. Они направлены вдоль осей пространственных координат, поэтому их часто обозначают  $p_x$ ,  $p_y$  и  $p_z$ -орбитали.

Следует отметить, что каждый энергетический уровень (слой), начиная с  $n = 2$ , имеет три р-орбитали. С увеличением  $n$  электроны начинают занимать р-орбитали, расположенные на больших расстояниях от ядра, но направление по осям  $x$ ,  $y$  и  $z$  всегда сохраняется. Еще более сложные формы, чем р-орбитали, имеют d-орбитали (их пять) и f-орбитали (их семь).

### 2.11. Правило Клечковского

Последовательность заполнения атомных орбиталей в зависимости от значения главного и орбитального квантовых чисел изучена отечественным учёным Всеволодом Маврикиевичем Клечковским (1900-1972). Он установил, что энергия электрона возрастает по мере увеличения суммы квантовых чисел ( $n + l$ ).

*Первое правило В.М. Клечковского (1952):* последовательность заполнения определяется возрастанием суммы  $n + l$ : сначала заполняется тот подуровень, где сумма ( $n + l$ ) меньше.

*Второе правило В.М. Клечковского:* при равенстве сумм ( $n + l$ ) заполнение орбиталей происходит последовательно в направлении возрастания главного квантового числа, то есть сначала заполняется тот подуровень, для которого  $n$  меньше, а  $l$  больше, а потом уже подуровень с большим  $n$ .



**Всеволод Маврикиевич Клечковский  
(1900-1974)**

### 2.12. Способы записи электронных конфигураций атомов и ионов

В зависимости от преследуемой цели практикуются различные способы записи электронных конфигураций атомов и ионов.

*Электронные оболочки.* Наиболее простой способ – запись по электронным оболочкам. При этом указываются заряд ядра и количество электронов на каждый электронной оболочке по мере увеличения её номера. Например, для атома азота и его иона  $N^+$  электронная конфигурация по оболочкам выглядит так



Как было показано ранее, максимальное число электронов по  $n$  электронной оболочке равно  $2n^2$ . Тогда на первой оболочке может разместиться максимум два электрона, а на второй не более 8. Однако, у атома азота всего семь электронов (общее число электронов в атоме равно заряду ядра), поэтому на второй оболочке разместятся остальные  $7 - 2 = 5$  электронов. В положительно заряженном ионе азота заряд ядра превышает суммарный заряд электронов на +1, поэтому число электронов в данном ионе на один меньше, чем в атоме. При этом удаляют электрон с внешней электронной оболочки.

*Электронные оболочки и подоболочки.* Этот метод записи электронных конфигураций используют наиболее часто. Номер электронной оболочки (главное квантовое число) указывают цифрой, а тип подоболочки (орбитальное квантовое число) – буквой s-, p-, d- или f-. Количество электронов указывается цифрой справа вверху у символа подоболочки. Для атома и иона азота данная запись имеет следующий вид



В соответствии с максимальной возможной заселённостью s-подоболочек, равной 2, первые четыре электрона полностью заполняют первую и вторую подоболочки. Оставшиеся электроны размещаются на p-подоболочке.

*Электронные оболочки, подоболочки и заселённость орбиталей.* При обсуждении валентности атомов и ионов, изучении природы химической связи, исследовании магнитных и других свойств атомов, молекул или их ионов применяют способ записи по электронным оболочкам, подоболочкам с указанием заселённости орбиталей электронами. Опираясь на запись электронных конфигураций по оболочкам и подоболочкам, в данном способе учитывают максимальное количество атомных орбиталей (АО) электронной подоболочки и производят размещение электронов среди них в соответствии с **правилом Фридриха Хунда (Гунда) (1896-1989): электроны в атоме размещаются таким образом, чтобы занять возможно большее число атомных орбиталей, чтобы абсолютное значение суммарного спина было максимальным.**

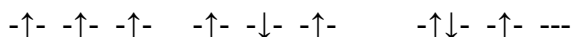


**Фридрих Хунд (Гунд) (1891-1974)**

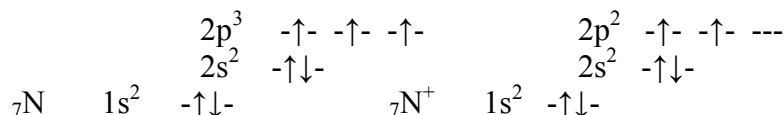
Три электрона на p-подуровне можно разместить по разному



или

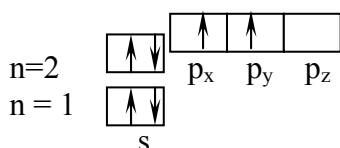


Однако верным будет первый способ размещения, отвечающий правилу Хунда. Для атома и иона азота такая запись осуществляется следующим образом. Записывается электронная конфигурация по оболочкам и подоболочкам, но не в строку, как прежде, а в столбец. Причем электронные подоболочки записываются снизу вверх по мере увеличения энергии. Затем справа от записанной электронной конфигурации горизонтальными линиями указывают формальное расположение энергетических уровней АО. Уровней указывается столько, сколько АО имеется на данной электронной подоболочке. Наконец, стрелками указываются размещаемые по АО электроны (на основе положений настоящего раздела). Для нашего примера это будет выглядеть так



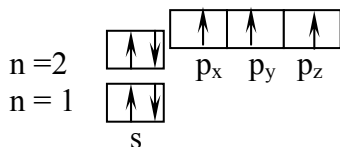
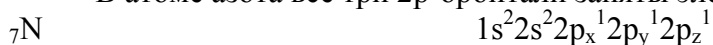
Существует другая форма записи графических электронных формул в виде ячеек. Каждая такая ячейка обозначается: клетка – орбиталь, стрелка – электрон, направление стрелки – направление спина, свободная клетка – свободная орбиталь, которую может занимать электрон при возбуждении.

Согласно принципу Паули, в ячейке может быть один или два электрона (если два электрона, то они спарены). В таком случае, например, схема распределения электронов по квантовым ячейкам в атоме углерода следующая



Орбитали р-подуровня заполняются так: сначала по одному электрону с одинаковыми спинами, а затем по второму электрону с противоположными спинами. Поскольку на 2р-подуровне три орбитали с одинаковой энергией, то каждый из двух 2р-электронов занимает по одной орбитали (например,  $p_x$  и  $p_y$ ). Одна орбиталь остается свободной ( $p_z$ ). Таким образом, у атома углерода два неспаренных электрона. Справа от схемы в электронной формуле дана более подробная запись с указанием расположения электронов на  $p_x$  и  $p_y$ -орбиталях.

В атоме азота все три 2р-орбитали заняты электронами



Согласно принципу наименьшей энергии во многих случаях электрону энергетически выгоднее занять подуровень «вышележащего» уровня, хотя подуровень «нижележащего» уровня не заполнен

	1s	2s	2p			3s	3p			3d			4s
${}_9\text{K}$	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓				
${}_{20}\text{Ca}$	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓				↓
${}_{21}\text{Sc}$	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓				↓

${}^2\text{Ti}$	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓					↓
${}^3\text{V}$	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓					↓

Именно поэтому у элементов четвертого периода периодической системы элементов Д.И. Менделеева, сначала заполняется подуровень 4s- и лишь после этого подуровень 3d-. Элементы, у которых идет заполнение d- и f-подуровней, обычно называют переходными (рис. 9).

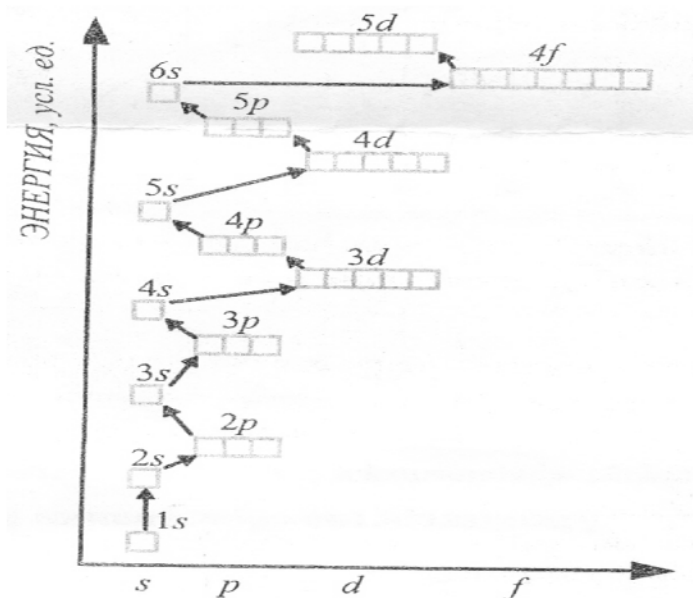


Рис. 9. Схема заполнения электронами энергетических уровней и подуровней

«Познание этих элементов, их соединений друг с другом, сил, на которых это основывается и законов, по которым эти силы действуют, мы называем химией»  
Иенс Якоб Берцелиус (1779-1848)

### 2.13. Периодический закон и периодическая система элементов Д.И. Менделеева в свете учения о строении атомов

Порядок заполнения электронами энергетических уровней (электронных слоев) и подуровней (подслоев) теоретически обосновывает периодическую систему элементов Д.И. Менделеева. Уже из рассмотрения электронных формул элементов первого и второго периодов (см. выше) легко сделать вывод, что период начинается элементом, в атоме которого на внешнем уровне находится один s-электрон: в первом периоде это водород, в остальных – щелочные металлы. Завершается период благородным газом: первый – гелием ( $1s^2$ ), остальные периоды – элементами, атомы которых на внешнем уровне имеют электронную конфигурацию  $ns^2np^6$ .

В зависимости от того, какой подуровень заполняется электронами последним, все элементы делятся на четыре типа (семейства):

1) **s-элементы**. Заполняется электронами s-подуровень внешнего уровня. К ним относятся первые два элемента каждого периода;

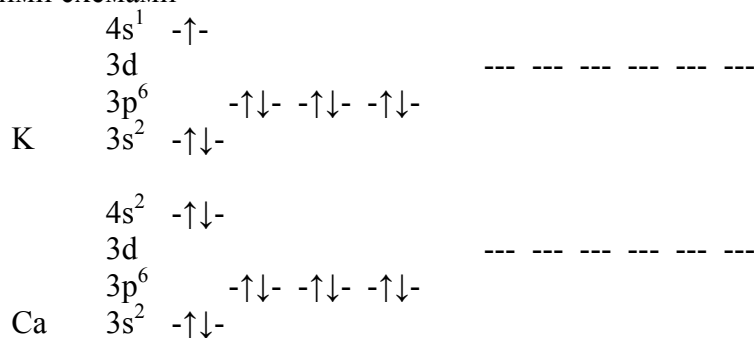
2) **p-элементы**. Заполняются электронами p-подуровень внешнего уровня. Это последние шесть элементов каждого периода (кроме первого и седьмого);



3) **d-элементы.** Заполняются электронами d-подуровень второго снаружи уровня, а на внешнем уровне остается один или два электрона (у свинца - нуль). К ним относятся элементы больших периодов, расположенные между s- и p-элементами (их также называют переходными элементами);

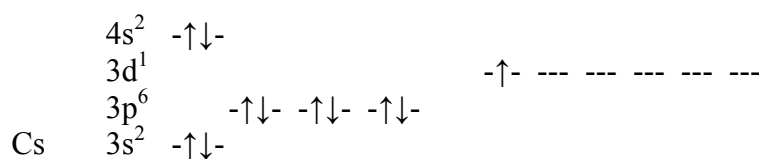
4) **f-элементы.** Заполняются электронами f-подуровень третьего снаружи уровня, а на внешнем уровне остаются два электрона, на предвнешнем – 8 электронов. Это лантаноиды и актиноиды.

Кратко рассмотрим электронные конфигурации атомов элементов больших периодов периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Электронное строение атома калия выражается формулой  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ , атома кальция -  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$  и следующими схемами



Причина такой последовательности заполнения электронных энергетических подуровней заключается в следующем. Как уже указывалось, энергия электрона в многоэлектронном атоме определяется значениями не только главного, но и орбитального квантового числа. Так же была указана последовательность расположения энергетических подуровней, отвечающая возрастанию энергии электрона. Подуровень 4s характеризуется более низкой энергией, чем подуровень 3d-, что связано с более сильным экранированием d-электронов в сравнении с s-электронами. В соответствии с этим размещение внешних электронов в атомах калия и кальция на 4s-подуровне соответствует наиболее устойчивому состоянию этих атомов. Электронное строение атомов калия и кальция соответствует правилу Клечковского. Действительно, для 3d-орбиталей ( $n = 3, l = 2$ ) сумма ( $n + l$ ) равна 5, а для 4s-орбитали ( $n = 4, l = 0$ ) - равна 4. Следовательно, 4s-подуровень должен заполняться раньше, чем подуровень 3d-, что в действительности и происходит.

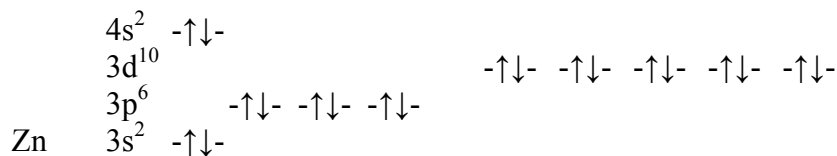
Итак, у атома кальция завершается построение 4s-подуровня. Однако, при переходе к следующему элементу - скандию ( $Z = 21$ ) – возникает вопрос: какой из подуровней с одинаковой суммой ( $n + l$ ) – 3d ( $n = 3, l = 2$ ), 4p ( $n = 4, l = 1$ ) или 5s ( $n = 5, l = 0$ ) – должен заполняться? В подобных случаях порядок заполнения электронами энергетических подуровней определяется вторым правилом Клечковского, согласно которому при одинаковых значениях суммы ( $n + l$ ) заполнение орбиталей происходит последовательно в направлении возрастания значения главного квантового числа  $n$ . В соответствии с этим правилом в случае ( $n + l$ ) = 5 сначала должен заполняться подуровень 3d- ( $n = 3$ ), затем подуровень 4p- ( $n = 4$ ) и, наконец, подуровень 5s- ( $n = 5$ ). У атома скандия, следовательно, должно начинаться заполнение 3d-орбиталей, так что его электронное строение соответствует формуле  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$  и схеме



В формулах электронных конфигураций принято сначала последовательно записывать все состояния с данным значением  $n$ , а затем уже переходить к состояниям с более

высоким значением  $n$ . Поэтому порядок записи не всегда совпадает с порядком заполнения энергетических подуровней. Так, в записи электронной формулы атома скандия подуровень  $d$ - помещен раньше подуровня  $4s$ -, хотя заполняются эти подуровни в обратной последовательности.

Заполнение  $3d$ -подуровня продолжается и у следующих за скандием элементов – титана, ванадия и т.д. – и полностью заканчивается у цинка ( $Z = 30$ ), строение атома которого выражается схемой



что соответствует формуле  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ .

Десять  $d$ -элементов, начиная со скандия и кончая цинком, принадлежат к *переходным элементам*. Особенность построения электронных оболочек этих элементов по сравнению с предшествующими ( $s$ - и  $p$ -элементами) заключается в том, что при переходе к каждому последующему  $d$ -элементу новый электрон появляется не на внешней ( $n = 4$ ), а на второй снаружи ( $n = 3$ ) электронной оболочке. У атомов всех переходных элементов внешняя электронная оболочка образована двумя  $s$ -электронами. Существуют  $d$ -элементы (например, хром, молибден, элементы подгруппы меди), у атомов которых во внешнем электронном слое имеется только один  $s$ -электрон. Дело в том, что полузаполненные или заполненные  $d$ -подуровне обладают большей устойчивостью, чем частично заполненные. В атоме хрома на каждой из пяти  $3d$ -подуровней, образующих  $3d$ -подуровень имеется по одному электрону, то есть полузаполненный подуровень. В атомах меди и серебра на каждой из пяти  $3d$ -орбиталей находится по два электрона.

В связи с этим важно отметить, что химические свойства элементов в первую очередь определяются внешней электронной оболочки их атомов и лишь в меньшей степени зависят от строения предшествующих (внутренних) электронных оболочек. Поэтому химические свойства  $d$ -элементов с увеличением атомного номера изменяются не так резко, как свойства  $s$ - и  $p$ -элементов. Все  $d$ -элементы принадлежат к металлам, тогда как заполнение внешнего  $p$ -подуровня приводит к переходу от металла к типичному неметаллу и, наконец, к благородному газу.

После заполнения  $3d$ -подуровня ( $n = 3, l = 2$ ) электроны, в соответствии со вторым правилом Клечковского, занимают подуровень  $4p$  ( $n = 4, l = 1$ ), возобновляя тем самым построение  $N$ -слоя. Этот процесс начинается у атома галлия ( $Z = 31$ ) и заканчивается у атома криптона ( $Z = 36$ ), электронное строение которого выражается формулой  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ . Как и атомы предшествующих благородных газов – неона и аргона, атом криптона характеризуется структурой внешней электронной оболочки  $ns^2 np^6$ , где  $n$  – главное квантовое число (неон -  $2s^2 2p^6$ , аргон -  $3s^2 3p^6$ , криптон -  $4s^2 4p^6$ ).

Итак, периодическая система Д.И. Менделеева является естественной классификацией химических элементов по электронной структуре их атомов. Об электронной структуре атомов, а значит, и о свойствах элемента судят по положению элемента в соответствующем периоде и подгруппе периодической системы. Закономерностями заполнения электронных уровней объясняется различное число элементов в периодах.

Учение о строении атомов вскрыло глубокий физический смысл периодического закона. Главной характеристикой атома в современной трактовке становится не атомный вес, а заряд ядра. Это более общая характеристика атома, а значит, и элемента. В связи с этим претерпела изменение и формулировка закона. **Современная формулировка периодического закона Д.И. Менделеева такова: свойства химических элементов, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядер их атомов.**

Такая формулировка закона нисколько не противоречит формулировке, данной Д.И. Менделеевым. Она только базируется на новых данных, которые придают закону и системе научную обоснованность и подтверждают их правильность. Периодическая система Д.И. Менделеева отражает периодический закон, а вместе с тем объясняет строение атомов элементов.

Теория строения атомов объясняет периодическое изменение свойств элементов. Возрастание зарядов атомных ядер от 1 до 107 обуславливает периодическое повторение строения внешнего энергетического уровня. А поскольку свойства элементов в основном зависят от числа электронов на внешнем уровне, то и они периодически повторяются. В этом – физический смысл периодического закона.

В малых периодах с ростом заряда ядер возрастает число электронов на внешнем уровне (от 1 до 2 – в первом периоде, от 1 до 8 – во втором и третьем периодах), что объясняет изменение свойств элементов: в начале периода (кроме первого) находится щелочной металл, затем металлические свойства постепенно ослабевают и усиливаются свойства неметаллические.

В больших периодах с ростом заряда ядер заполнение уровней электронами происходит сложнее, что объясняет и более сложное изменение свойств элементов по сравнению с элементами малых периодов. Так, в чётных рядах больших периодов с ростом заряда число электронов на внешнем уровне остается постоянным и равно 2 или 1.

Лишь в нечётных рядах, когда с ростом заряда ядра увеличивается число электронов на внешнем уровне (от 1 до 8), свойства элементов начинают изменяться так же, как у типических.

В свете учения о строении атомов становится обоснованным разделение Д.И. Менделеева всех элементов на 7 периодов. Номер периода соответствует числу энергетических уровней атома, заполняемых электронами. Поэтому s-элементы имеются во всех периодах, а p-элементы – во втором и последующих, d-элементы – в 4 и последующих и f-элементы – в 6 и 7 периодах.

Номер группы, как правило, указывает число электронов, которые могут участвовать в образовании химических связей. В этом физический смысл номера группы (табл. 9).

**9 Связь между строением атомов химических элементов главных подгрупп I – VIII групп и формами их соединений**

Характеристика химических элементов главных подгрупп	Группы							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Число электронов на внешнем электронном слое	1	2	3	4	5	6	7	8
Строение внешнего электронного слоя атома	·R	:R	·R:	·R:	·R:	:R:	·R:	·R:
Валентность в высшем оксиде	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Общая формула высшего оксида	R <sub>2</sub> O	RO	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	RO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	RO <sub>4</sub>
Валентность в летучем водородном соединении	-	-	-	IV	III	II	I	-
Общая формула летучего водородного соединения	-	-	-	RH <sub>4</sub>	RH <sub>3</sub>	RH <sub>2</sub>	RH	-

Итак, строение атомов обуславливает две закономерности:

- 1) изменение свойств элементов по горизонтали – в периоде слева направо – ослабляются металлические и усиливаются неметаллические свойства;
- 2) изменение свойств элементов по вертикали – в подгруппе с ростом порядкового номера – усиливаются металлические свойства.

По словам профессора Московского института химического машиностроения Василия Ивановича Семишина: «Периодическая система Д.И. Менделеева – это диспетчерская карта в руках химиков...». Это работа гения. Однако, Д.И. Менделеев не любил, когда его называли гениальным учёным. «Какой там гений! – говорил он – трудился всю жизнь, вот и стал гением».

Под названием «Менделеев – не воспетый герой?» была опубликована статья в лондонском журнале «Education in Chemistry» (vol. 36, N 2, 1999 г.) учителя-пенсионера Гордона Вуда, исследовавшего причины по которым выдающийся русский учёный Д.И. Менделеев не был удостоен Нобелевской премии. Память о Д.И. Менделееве бережно хранится в России. Ему посвящено несколько почтовых марок (1934, 1951, 1957, 1969 г.г.), рублевая монета (1969 г.), химический элемент № 101 назван менделевий. Химическое общество называется Менделеевским, крупнейшие собрания учёных-химиков – это Менделеевские съезды; один из известных центров химического образования – Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, расположен в центре Москвы близ станции метро «Менделеевская». Все это хранит и продолжает славу Д.И. Менделеева.

## 2.14. Свойства атомов. Их периодичность

Такие свойства атомов, как их размер, энергии ионизации и сродства к электрону, электроотрицательность, степень окисления связаны с электронной конфигурацией атома. В их изменении с увеличением порядкового номера элемента наблюдается периодичность.

**Радиус атома** – важная его характеристика. Чем больше атомный радиус, тем слабее удерживаются внешние электроны. И, наоборот, с уменьшением атомного радиуса электроны притягиваются к ядру сильнее. В периоде атомный радиус, в общем, уменьшается слева направо. Это объясняется увеличением силы притяжения электронов с ростом заряда ядра. В подгруппах сверху вниз атомный радиус возрастает, так как в результате прибавления дополнительного электронного слоя увеличиваются объём атома, а значит, и его радиус.

**Энергия ионизации (I)** – это энергия, необходимая для отрыва наиболее слабосвязанного электрона от атома. Она обычно выражается в электроно-вольтах (эВ). При отрыве электрона от атома образуется соответствующий катион.

Энергия ионизации для элементов одного периода возрастает слева направо с ростом заряда ядра. В подгруппе она уменьшается сверху вниз вследствие увеличения расстояния электрона от ядра.

Энергия ионизации связана с химическими свойствами элементов. Так, щелочные металлы, имеющие небольшую энергию ионизации, обладают ярко выраженными металлическими свойствами. Химическая инертность благородных газов обусловлена их высокими значениями энергии ионизации.

Атомы могут не только отдавать, но и присоединять электроны. При этом образуются соответствующий анион.

**Энергия сродства к электрону (E)** – энергия, которая выделяется при присоединении к атому одного электрона. Энергия сродства к электрону, как и энергия ионизации, выражается в электроно-вольтах. Наиболее велика она у галогенов, имеющих на внешнем уровне по 7 электронов. Это свидетельствует об усилении неметаллических свойств элементов по мере приближения к концу периода.

Определение *электроотрицательности (ЭО)* дал американский учёный Линус Полинг (1901-1990): *электроотрицательность есть способность атома в молекуле притягивать к себе электроны.*

Здесь имеются ввиду валентные электроны, то есть электроны, которые участвуют в образовании химической связи. Очевидно, у благородных газов электроотрицательность отсутствует, так как внешний уровень в их атомах завершён и устойчив.

Для количественной характеристики предложено считать мерой электроотрицательности энергию, равную арифметической сумме энергий ионизации и сродства к электрону, то есть

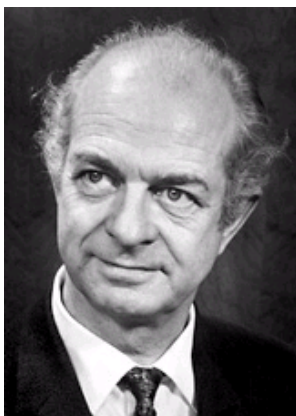
$$\text{ЭО} = I + E.$$

Фтор имеет наибольшее значение электроотрицательности. Наименьшее значение электроотрицательности имеют атомы щелочных металлов. Обычно электроотрицательность лития принимают за 1 и сравнивают с ней электроотрицательность других элементов, получая удобные для сравнения значения *относительной электроотрицательности* ( $\chi$ ) (приложение 4).

Относительная электроотрицательность подчиняется периодическому закону: в периоде она растёт с увеличением порядкового номера элемента, в группе уменьшается. Её значения служат мерой неметаллическости элементов. Очевидно, чем больше относительная электроотрицательность, тем сильнее неметаллические свойства элементов. При химическом взаимодействии элементов электроны смещаются от атома с меньшей относительной электроотрицательностью к атому с большей относительной электроотрицательностью.

Выводы о взаимосвязи строения атомов и свойств химических элементов, а также причины периодического изменения их свойств, сходства и различия между ними:

- 1) свойства химических элементов, расположенных в порядке возрастания заряда ядра, изменяются периодически потому, что периодически повторяется сходное строение внешнего электронного слоя атомов элементов;
- 2) плавное изменение свойств элементов в пределах одного периода можно объяснить постепенным увеличением числа электронов на внешнем слое атомов;
- 3) завершение внешнего электронного слоя атома приводит к резкому скачку в свойствах, при переходе от галогена к инертному элементу; появление нового внешнего электронного слоя – причина резкого скачка в свойствах при переходе от инертного элемента к щелочному металлу;
- 4) свойства химических элементов, принадлежащих к одному семейству, сходны потому, что на внешнем электронном слое их атомов одинаковое число электронов.



«Зная типы связей в молекулах любого вещества можно объяснить его структуру и важнейшие свойства»  
Лайнус Полинг (1901-1994)

**Лайнус Карл Полинг (1901 – 1994)**

## **II. Реакционная способность веществ**

### **1. Химическая связь и строение молекул**

Учение о химической связи – центральный вопрос современной химии. Без него нельзя понять причины многообразия химических соединений, механизм их образования,

строение и реакционную способность. Неисчерпаемый запас знаний и открытий кроется в строении любой молекулы.

## 1.1. Молекулы

С физической точки зрения *молекула* — это некоторая совокупность атомов, которая обладает рядом характерных отличительных свойств. Однако, свойства вещества связаны как со свойствами отдельных молекул, так и их объединений — целых ансамблей. В газообразном и жидком состоянии определяющим часто является молекулярное строение вещества, в твёрдой фазе и для химии полимеров уже необходимо знать характер взаимодействия отдельных молекул между собой.

Характерные свойства молекулы — такие свойства, которые позволяют её идентифицировать. К ним относятся качественный и количественный состав, пространственное расположение атомов, энергия взаимодействия атомов, реакционная способность и др. Например, молекулы, имеющие различный качественный состав

$H_2$	$N_2$	$O_2$	$S_n$	$C$	$P_4$
водород	азот	кислород	сера	алмаз	фосфор

молекулы, имеющие одинаковый качественный, но различный количественный состав

$HClO$	$HClO_2$	$HClO_3$	$HClO_4$
хлорноватистая кислота	хлористая кислота	хлорноватая кислота	хлорная кислота

молекулы, имеющие одинаковый качественный и количественный состав

$HNO_3$	$C_2H_5OH$	$AlCl_3$	$Mg(OH)_2$	$MnO_2$
азотная кислота	этиловый спирт	хлорид алюминия	гидроксид магния	диоксид марганца пирролюзит

Обобщением этих и других свойств молекулы является понятие её структуры. *Структура молекулы* складывается из молекулярной и электронной структур. *Молекулярная структура* включает типы и порядок расположения атомов молекулы в пространстве, длины связей и углы между ними, короче говоря, координаты всех атомов молекулы. Свойства молекулы и её способность вступать в химическое взаимодействие с другими молекулами (*реакционная способность*) зависят не только от прочности химических связей в молекуле, но в значительной мере и от её пространственного строения. Раздел химии, изучающий геометрическую структуру молекул, их пространственное строение, называется *стереохимией*.

*Электронная структура* — это сведения о состоянии и характере движения электронов в молекуле: состав и вид волновых функций, описывающих движение электронов, энергия электронов, распределение электронной плотности в пределах молекулы, энергии взаимодействия отдельных атомов и целых групп атомов, различные виды энергии молекулы в целом и др.

Молекулярная и электронная структура — две взаимосвязанные характеристики молекулы. Но основная информация о молекулярной структуре, то есть геометрическом строении молекул в настоящее время получается из экспериментальных данных, а понимание электронной структуры возможно лишь с привлечением той или иной теории электронного строения.

*Число атомов в молекуле не ограничено.* Молекулы газов могут содержать один атом (например, в веществе — аргоне, Ar), два ( $O_2$ ); может быть небольшое число атомов, из-

меряемое десятками ( $S_8$ ). Молекулы гемоглобина, белка ответственного за перенос кислорода из лёгких к тканям тела, имеют эмпирическую формулу  $(C_{738}H_{1165}O_{208}N_{203}S_2Fe)_n$  и содержат тысячи атомов. Очень большое количество атомов часто содержат молекулы твёрдых веществ. Так, алмаз, практически представляет молекулу-кристалл, с числом атомов углерода, соизмеримым со значением постоянной Авогадро. Принято молекулы с числом атомов приблизительно до 100 и содержащих повторяющиеся группировки атомов условно называть *олигомерами*, а более крупные относят к полимерным молекулам или, просто, *полимерам*.

Образование молекул из атомов приводит к выигрышу энергии, так как в обычных условиях молекулярное состояние устойчивее, чем атомное. Учение о строении атомов объясняет механизм образования молекул, а также природу химической связи. У атома на внешнем энергетическом уровне может содержаться от одного до восьми электронов. Если число электронов на внешнем уровне атома максимальное, которое он может вместить, то такой уровень называется *завершённым*. Завершённые уровни характеризуются большой прочностью. Таковы внешние уровни атомов благородных газов: у гелия на внешнем уровне два электрона ( $s^2$ ), у остальных – по восемь электронов ( $ns^2np^6$ ). Внешние уровни атомов других элементов *незавершённые* и в процессе химического взаимодействия они завершаются. Чтобы добиться этого состояния соответствующим атомам приходится заменять свои электроны. И, как часто случается в жизни, «те, которые имеют меньше, отдают тем, кто имеет больше».

## 1.2. Теория химического строения

Основные понятия о строении молекул были заложены в теории химического строения А. М. Бутлерова (1861 г.) (более подробные сведения см. в учебнике). Главные положения этой теории следующие:

1. Атомы в молекулах соединены друг с другом в определённой последовательности. Изменение этой последовательности приводит к образованию нового вещества с новыми свойствами;

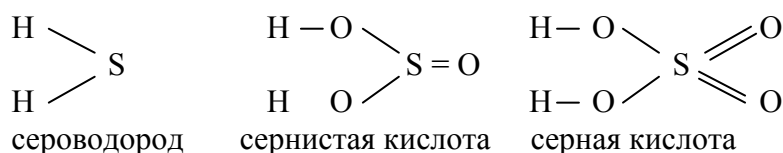
2. Соединение атомов происходит в соответствии с их валентностью;

3. Свойства веществ зависят не только от их состава, но и от их «химического строения», то есть порядка соединения атомов в молекулах и характера их взаимного влияния. Наиболее сильно влияют друг на друга атомы, непосредственно связанные между собой.

Таким образом, свойства веществ определяются не только их качественным и количественным составом, но и внутренней структурой молекул, определённым порядком соединения между собой атомов, образующих молекулу. Эту внутреннюю структуру А.М. Бутлеров называл «химическим строением».

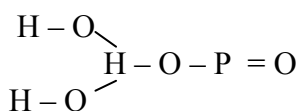
Особенно важной была идея о том, что атомы, соединяясь в определённом порядке в соответствии с их валентностью, взаимно влияют друг на друга таким образом, что частично изменяется их собственная природа. Так, свойства атома водорода существенно меняются в зависимости от того, соединён ли он с атомом кислорода ( $H_2O$ ), фосфора ( $PH_3$ ) или натрия ( $NaH$ ) Особенно многообразно проявляется взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений.

Из теории химического строения вытекает возможность изображать строение молекул в виде *структурно-графических формул*, в которых указана последовательность соединения атомов друг с другом, а каждая чёрточка, соединяющая атомы, обозначает единицу валентности. Так, строение молекул  $H_2S$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_2SO_3$  выражаются следующими структурно-графическими формулами

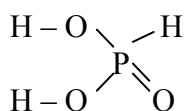


Эти формулы показывают, что в молекуле  $H_2S$  атомы водорода непосредственно связаны с атомами серы, тогда как в молекуле  $H_2SO_3$  и  $H_2SO_4$  атомы серы связаны непосредственно с кислородом. Кроме того атомы кислорода в молекуле  $H_2SO_3$  и  $H_2SO_4$  неравноценны.

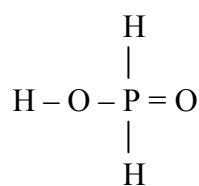
Структурные формулы позволяют, например, понять причину различий в некоторых свойствах ортофосфорной ( $H_3PO_4$ ), фосфористой ( $H_3PO_3$ ) и фосфорноватистой ( $H_3PO_2$ ) кислот. Молекулы каждой из этих кислот содержат по три атома водорода. Приведём их структурные формулы



ортофосфорная  
кислота



фосфористая  
кислота



фосфорноватистая  
кислота

Как видно, в молекуле ортофосфорной кислоты каждый атом водорода соединён с атомом кислорода. Все эти атомы водорода способны замещаться атомами металлов: поэтому  $H_3PO_4$  трехосновна. В молекуле фосфористой кислоты только два атома водорода непосредственно связаны с атомами кислорода и способны замещаться атомами металлов: это кислота двухосновная. В молекуле же фосфорноватистой кислоты с атомом кислорода связан лишь один атом водорода, что и обуславливает ее одноосновность.

Разрабатывая теорию химического строения, А.М. Бутлеров не ставил перед собой задачу выяснения природы химической связи, справедливо считая, что химия в то время еще не была готова к решению этой задачи. Лишь после того как стали известны основные черты электронной структуры атомов, появилась возможность разработки такой теории.

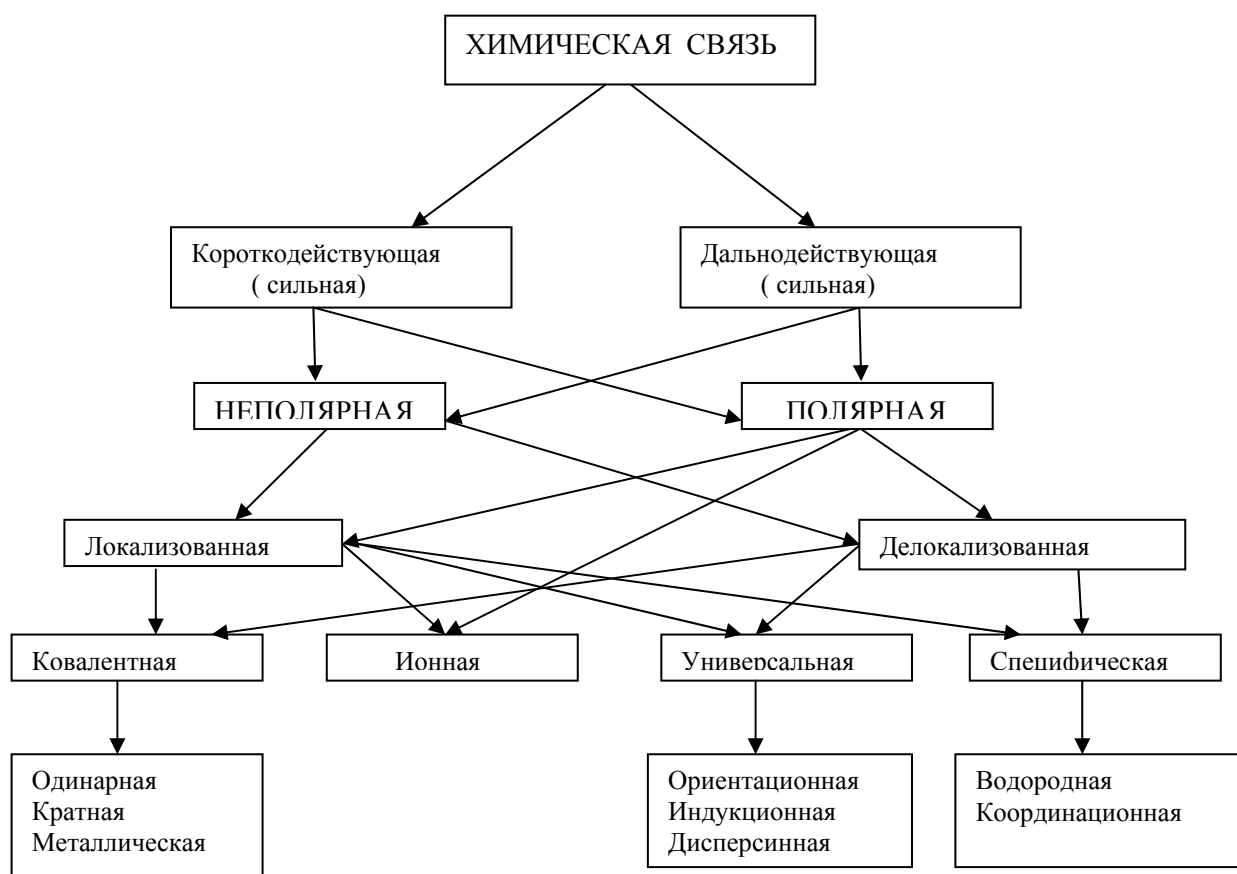
### 1.3. Образование химической связи. Понятие о квантовой химии

Сведения об электронном строении молекулы можно получить, решив для неё уравнение Шрёдингера. Возникающая при этом трудность заключается в том, что точное решение этого уравнения возможно лишь для системы из двух тел. В молекулах практически важных веществ содержится до 100 и более электронов и большое число ядер атомов. Поэтому суть возможных теоретических методов исследования строения молекул заключается в нахождении приближённого способа решения уравнения Шрёдингера.

Приближённые способы решения уравнения Шрёдингера для систем, состоящих из многих ядер и электронов, интерпретация полученных решений в удобных и общепринятых терминах и понятиях, изучение и прогнозирование свойств молекулярных систем, новых веществ и материалов является объектом изучения специального раздела химии — *квантовой химии*.

В зависимости от типов взаимодействующих атомов, образующих химическую связь различают условно следующие типы химической связи





Итак, самые устойчивые объединения атомов в молекулы осуществляются за счёт короткодействующей химической связи. Характерными признаками такой связи обладают четыре её вида: ковалентная, ионная, делокализованная ковалентная и металлическая. Последний тип связи также является делокализованной ковалентной связью, но имеет ряд характерных отличительных признаков.

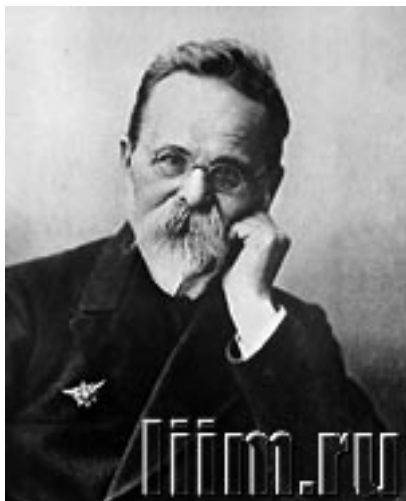
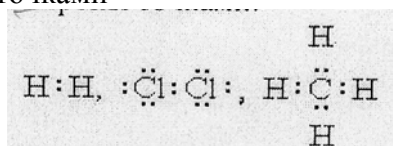
*Главное отличие ионной связи от ковалентной заключается в том, что ковалентная связь образуется в чистом виде между совершенно эквивалентными атомами, а ионная — между атомами, резко отличающимися по своим основным характеристикам, таким как энергия ионизации, сродство к электрону, размерам и др. В настоящее время считаю, что все виды химической связи едины по своей природе.*

В зависимости от степени обобществления электронной плотности химической связи между несколькими атомами различают локализованную и делокализованную химическую связь. *Локализованной* связью называется такая химическая связь, электронная плотность которой сконцентрирована (локализована) в пределах двух наиболее близко расположенных друг к другу ядер атомов. Если электронная плотность химической связи распределена между тремя и более ядрами, то такая связь называется *трехцентровой*, *многоцентровой*, а в общем случае — *делокализованной*. Характер делокализации электронов химической связи может, в свою очередь, различаться по размерности пространства. Существуют связи, делокализованные в одном измерении, делокализованные в плоскости и делокализованные в трехмерном пространстве. Хорошо известная *металлическая* связь с позиций изложенной классификации является короткодействующей и дальнодействующей, неполярной, в высшей степени делокализованной (в трех измерениях) связью.

#### 1.4. Ковалентная связь

В 1907 г. Николай Александрович Морозов (1854-1946) и позднее в 1916-1918 г.г. американцы Джильберт Льюис (1875-1946) и Ирвинг Ленгмюр (1881-1957) ввели пред-

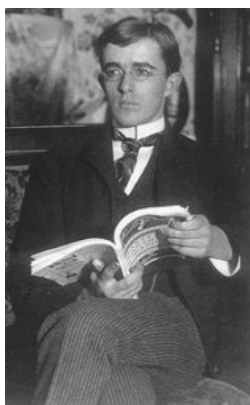
ставление об образовании *химической связи общей электронной парой* и предложили обозначать валентные электроны точками



**Николай Александрович Морозов  
(1854-1946)**



**Джильберт Льюис (1875-1946)**



**Ирвинг Ленгмюр (1881-1957)**

Связь, образованная электронами, принадлежащими двум взаимодействующим атомам, называется *ковалентной*. По представлениям Морозова-Льюиса-Ленгмюра:

1) при взаимодействии атомов между ними формируются поделённые – общие – электронные пары, принадлежащие обоим атомам;

2) за счёт общих электронных пар каждый атом в молекуле приобретает на внешнем энергетическом уровне восемь электронов,  $s^2p^6$ ;

3) конфигурация  $s^2p^6$  – это устойчивая конфигурация инертного газа и в процессе химического взаимодействия каждый атом стремится её достигнуть;

4) количество общих электронных пар определяет ковалентность элемента в молекуле и равно оно числу электронов у атома, недостающих до восьми;

5) валентность свободного атома определяется числом неспаренных электронов.

Рассмотрим изменение энергии при взаимодействии двух атомов водорода (рис. 10).

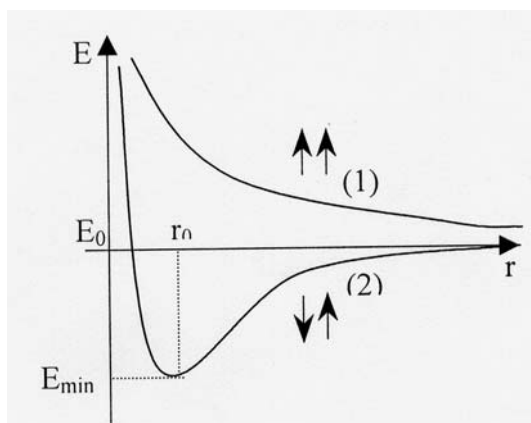


Рис. 10. Энергия системы, состоящей из двух атомов водорода

При одинаковом направлении спинов (кривая 1) при сближении атомов энергия системы быстро растёт, электроны отталкиваются друг от друга. Этот процесс энергетически невыгоден, химическая связь не образуется.

При противоположно направленных спинах (кривая 2), сближение атомов до определенного расстояния  $r_0$  сопровождается уменьшением энергии системы. При  $r = r_0$  система имеет минимальную энергию, что отвечает моменту образования молекулы водорода, связь ковалентная. Дальнейшее сближение атомов приводит к возрастанию энергии. Притяжение уменьшает потенциальную энергию электронов, а следовательно, и потенциальную энергию системы – возникает химическая связь. Расстояние между ядрами в молекуле водорода  $0,74 \text{ \AA}$ , это расчётная величина хорошо согласуется с данными эксперимента. Радиус боровской орбиты  $r_H = 0,53 \text{ \AA}$ , тогда размеры молекулы должны быть  $0,53 \text{ \AA} + 0,53 \text{ \AA} = 1,06 \text{ \AA}$ , а они составляют  $0,74 \text{ \AA}$ . Это происходит потому, что электронные облака взаимодействующих атомов проникают друг в друга – перекрываются, в результате чего плотность отрицательного электрического заряда в межъядерном пространстве возрастает (рис. 11).

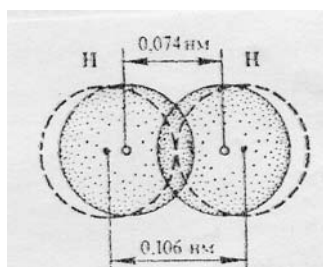
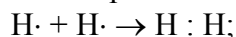


Рис. 11. Схема перекрывания электронных облаков при образовании молекулы водорода

Обычно наибольшее перекрывание электронных облаков осуществляется вдоль линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов. Химическая связь тем прочнее, чем больше перекрывание электронных облаков. В результате возникновения химической связи между двумя атомами водорода каждый из них достигает электронной конфигурации атома благородного газа гелия.

Изобразить химические связи принято по-разному:

1) с помощью электронов в виде точек, поставленных у химического символа элемента. Тогда образование молекулы водорода можно показать схемой



2) с помощью квантовых ячеек (орбиталей) как размещение двух электронов с противоположными спинами в одной молекулярной квантовой ячейке

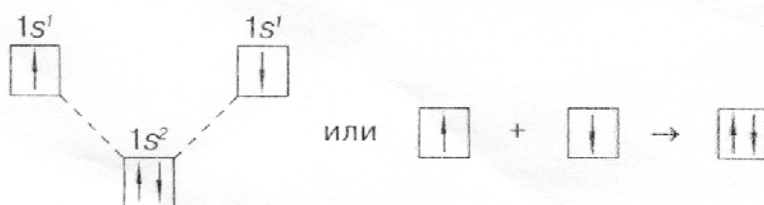
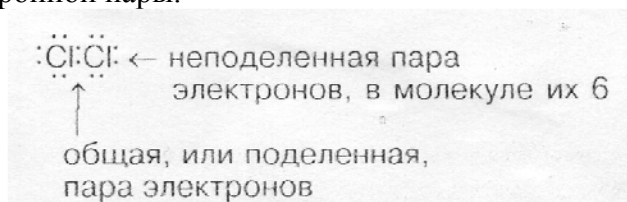


Схема расположения, показывающая, что молекулярный энергетический уровень ниже исходных атомных уровней, а значит, молекулярное состояние вещества более устойчиво, чем атомное;

3) часто, особенно в органической химии, ковалентную связь изображают черточкой (например, H-H), которая символизирует пару электронов.

Ковалентная связь в молекуле хлора также осуществляется с помощью двух общих электронов, или электронной пары.



Как видно, каждый атом хлора имеет три неподелённые пары и один неспаренный электрон. Образование химической связи происходит за счёт неспаренных электронов каждого атома. Неспаренные электроны связываются в общую пару электронов, называемую также *поделённой парой*.

В 1916 г. Вальтер Коссель (1888-1956) предложил, что при взаимодействии двух атомов один из них отдаёт, а другой принимает электрон; при этом первый атом превращается в положительно заряженный, а второй – в отрицательно заряженный ион; взаимное электростатическое притяжение образовавшихся ионов и приводит к образованию устойчивого соединения. Дальнейшее развитие идеи В. Косселя привело к созданию современных представлений о *ионной связи*.

Известно два подхода к расчёту молекулярных систем – метод валентных связей (МВС) и метод молекулярных орбиталей (ММО).

### 1.5. Метод валентных связей

Представления о механизме образования химической связи на примере молекулы водорода распространяются и на другие молекулы. Теория химической связи, созданная на этой основе, получила название *метода валентных связей (МВС)*. Основные положения:

1) ковалентная связь образуется в результате перекрывания двух электронных облаков с противоположно направленными спинами, причём образованное общее электронное облако принадлежит двум атомам. Это предположение получило название концепции «двухцентровых локализованных связей», то есть электронная плотность сосредоточена в межатомном пространстве;

2) ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются взаимодействующие электронные облака. Степень перекрывания электронных облаков зависит от их размеров и плотности;

3) образование молекулы сопровождается сжатием электронных облаков и уменьшением размеров молекулы по сравнению с размерами атомов;

4) в образовании связи принимают участие s- и p-электроны внешнего энергетического уровня и d-электроны предвнешнего энергетического уровня.

## 1.6. Сигма ( $\sigma$ ) и пи ( $\pi$ )-связи

В молекуле хлора каждый его атом имеет завершенный внешний уровень из восьми электронов  $s^2 p^6$ , причем два из них (электронная пара) в одинаковой степени принадлежит обоим атомам. Перекрытие электронных облаков при образовании молекулы показано на рис. 12

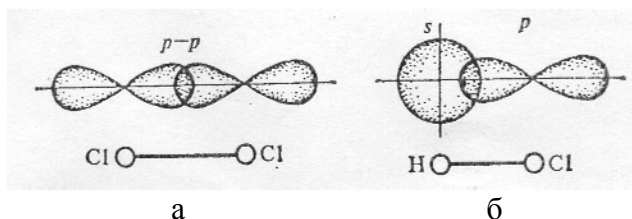
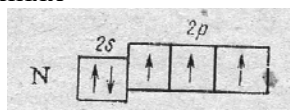


Рис. 12. Схема образования химической связи в молекулах хлора  $\text{Cl}_2$  (а) и хлороводорода  $\text{HCl}$  (б)

Химическая связь, для которой линия, соединяющая атомные ядра, является осью симметрии связывающего электронного облака, называется **сигма ( $\sigma$ )-связью**. Она возникает при «лобовом» перекрытии атомных орбиталей. Связи при перекрытии s-s-орбиталей в молекуле  $\text{H}_2$ ; p-p-орбиталей в молекуле  $\text{Cl}_2$  и s-p-орбиталей в молекуле  $\text{HCl}$  являются сигма связями. Возможно «боковое» перекрытие атомных орбиталей. При перекрытии p-электронных облаков, ориентированных перпендикулярно оси связи, то есть по оси y- и z-осям, образуются две области перекрытия, расположенные по обе стороны от этой оси. Такая ковалентная связь называется **пи ( $\pi$ )-связью**. Перекрытие электронных облаков при образовании  $\pi$ -связи меньше. Кроме того, области перекрытия лежат дальше от ядер, чем при образовании  $\sigma$ -связи. Вследствие этих причин  $\pi$ -связь обладает меньшей прочностью по сравнению с  $\sigma$ -связью. Поэтому энергия двойной связи меньше удвоенной энергии одинарной связи, которая всегда является  $\sigma$ -связью. Кроме того,  $\sigma$ -связь имеет осевую, цилиндрическую симметрию и представляет собой тело вращения вокруг линии, соединяющей атомные ядра.  $\pi$ -Связь, наоборот, не обладает цилиндрической симметрией.

Рассмотрим образование молекулы азота  $\text{N}_2$ . Каждый атом азота обладает тремя неспаренными 2p-электронами, электронные облака, которые ориентированы в трех взаимно перпендикулярных направлениях



Строение молекулы азота  $\text{N}_2$  представлено на рис. 13.

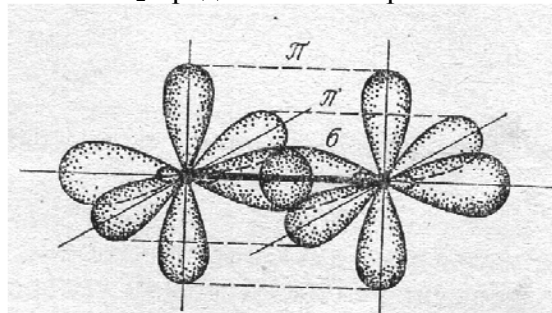
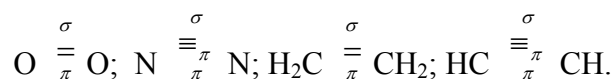


Рис. 13. Строение молекулы азота

Одинарная связь всегда является чистой или гибридной  $\sigma$ -связью. Двойная же связь состоит из одной  $\sigma$ - и одной  $\pi$ -связей, расположенных перпендикулярно друг относительно друга.  $\sigma$ -Связь прочнее  $\pi$ -связи. В соединениях с кратными связями обязательно присутствуют одна  $\sigma$ -связь и одна или две  $\pi$ -связи. Например,



Образование  $\pi$ -связи в молекуле этилена представлена на рис. 14.

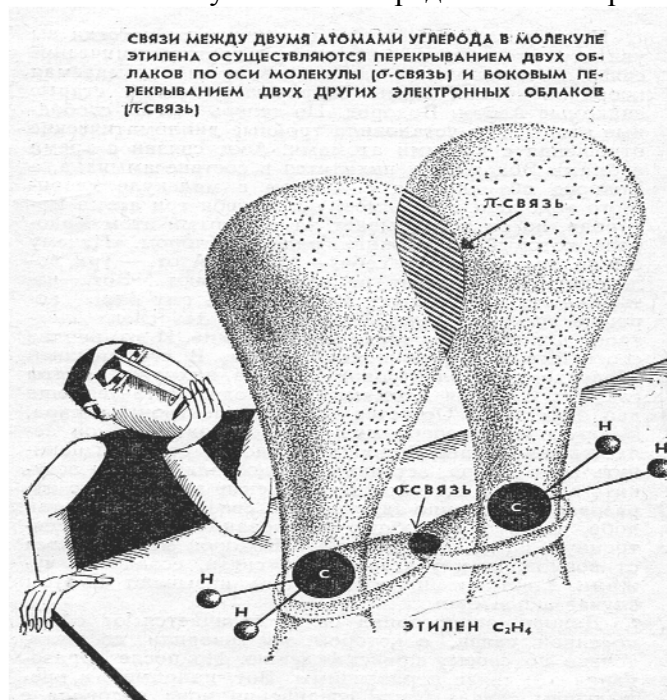
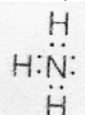


Рис. 14. Иллюстрация к образованию  $\pi$ -связи

### 1.7. Донорно-акцепторная связь

Возможен и другой механизм образования ковалентной связи – донорно-акцепторный. В этом случае химическая связь возникает за счёт двухэлектронного облака одного атома и свободной орбитали другого атома. Рассмотрим в качестве примера механизм образования иона аммония ( $\text{NH}_4^+$ ). В молекуле аммиака атом азота имеет неподелённую пару электронов (двухэлектронное облако)



У иона водорода свободна (не заполнена)  $1s$ -орбиталь, что можно обозначить как  $\square \text{H}^+$  (здесь квадрат означает ячейку). При образовании иона аммония двухэлектронное облако азота становится общим для атомов азота и водорода, то есть оно превращается в молекулярное электронное облако. А значит, возникает четвертая ковалентная связь. Процесс образования иона аммония можно представить схемой



Заряд иона водорода становится общим (он делокализован, то есть рассредоточен между всеми атомами), а двухэлектронное облако (неподелённая электронная пара), принадлежащая азоту, становится общей с  $\text{H}^+$ . В схемах изображение ячейки  $\square$  часто опускается.

Атом, предоставляющий неподелённую электронную пару, называется **донором**, а атом, принимающий её (то есть предоставляющий свободную орбиталь), называется **акцептором**.

**Механизм образования ковалентной связи за счёт двухэлектронного облака одного атома (донора) и свободной орбитали другого атома (акцептора) называется**

**донорно-акцепторным. Образованная таким путем ковалентная связь называется донорно-акцепторной или координационной связью (ДАС).**

Однако это не особый вид связи, а лишь иной механизм (способ) образования ковалентной связи. По свойствам четвертная связь N-H в ионе аммония ничем не отличается от остальных трёх.

Большой частью донорами являются молекулы, содержащие атомы N, O, F, Cl связанные в ней с атомами других элементов. Акцептором может быть частица, обладающая вакантными электронными уровнями, например, атомы d-элементов, обладающие незаполненными d-подуровнями.

### 1.8. Свойства ковалентной связи

**Длина связи** – это межъядерное расстояние. Химическая связь тем прочнее, чем меньше её длина. Длина связи в молекулах составляет:  $\text{HC}_3\text{-CH}_3$  1,54 Å;  $\text{H}_2\text{C=CH}_2$  1,33 Å;  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  1,20 Å. В пересчёте на одинарные связи эти величины увеличиваются, реакционная способность соединений с кратными связями возрастает. Мерой прочности связи является *энергия связи*.

**Энергия связи определяется количеством энергии, которое необходимо для разрыва связи.** Обычно она измеряется в килоджоулях, отнесенных к 1 молю вещества. С увеличением кратности связи энергия связи увеличивается, а её длина уменьшается. Величины энергии связи в соединениях (алканы, алкены, алкины): C-C 344 кДж/моль; C=C 615 кДж/моль; C $\equiv$ C 812 кДж/моль. То есть энергия двойной связи меньше удвоенной энергии одинарной связи, а энергия тройной связи меньше утроенной энергии одинарной связи, поэтому алкины более реакционноспособны из этой группы углеводородов.

Под **насыщаемостью понимают способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей**. Например, атом водорода (один неспаренный электрон) образует одну связь, атом углерода (четыре неспаренных электрона в возбужденном состоянии) – не более четырёх связей. Вследствие насыщенности связей молекулы имеют определённый состав:  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HCl}$  и т.д. Основные положения МВС, обменный и донорно-акцепторный механизмы образования ковалентной связи – служат обоснованием насыщенности химической связи. Квантово-механический расчёт энергии взаимодействия в системе  $\text{H}_2 + \text{H}$ , показал, что образование молекулы  $\text{H}_3$  энергетически невыгодно, а следовательно, невозможно, так как спин атома H обязательно будет совпадать со спином одного из двух электронов молекулы  $\text{H}_2$ . Насыщаемость ковалентной связи определяет стехиометрию молекулярных химических соединений, от которой зависит формульный состав, массовые соотношения элементов и т.д.

**Направленность ковалентной связи обуславливает пространственную структуру молекул, то есть их форму.** Рассмотрим это на примере образования молекул  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ .

Согласно МВС, что ковалентная связь возникает в направлении максимального перекрывания электронных орбиталей взаимодействующих атомов. При образовании молекулы  $\text{HCl}$  происходит перекрывание s-орбитали атома водорода с p-орбиталью атома хлора. Молекулы такого типа имеют линейную форму (рис. 12б).

На внешнем уровне атома кислорода имеются два неспаренных электрона. Орбитали их взаимно перпендикулярны, то есть располагаются относительно друг друга под углом 90°. При образовании молекулы воды орбиталь каждого p-электрона перекрывается 1s-орбиталью атома водорода вдоль линии осей координат (рис. 15). Химические связи в этом случае должны быть направлены под углом 90°. Экспериментально найдено, что угол между связями в молекуле воды  $\angle \text{H-O-H} = 104,5^\circ$ , что объясняется частичной  $sp^3$ -гибридизацией атомных орбиталей кислорода. Таким образом, атом кислорода с двумя неспаренными (валентными) p-электронами образует с водородом молекулы воды, ко-

торая имеет *угловую форму*. Очевидно, молекулы такой же формы должны образовывать с водородом аналоги кислорода – сера, селен, теллур.

В образовании молекулы NH<sub>3</sub> участвуют три неспаренных р-электрона атома азота, электронные орбитали которых также взаимно перпендикулярны, и 1s-электроны трех атомов водорода. Связи располагаются вдоль трех осей р-орбиталей (рис. 15). Молекула имеет форму правильной пирамиды, в углах треугольника находится атомы водорода, в вершине пирамиды – атом азота. Угол между связями Н-Н-Н = 107,3°. Молекулы такой же формы (но с другим значением угла) образуют с водородом аналоги азота – фосфор, мышьяк, сурьма.

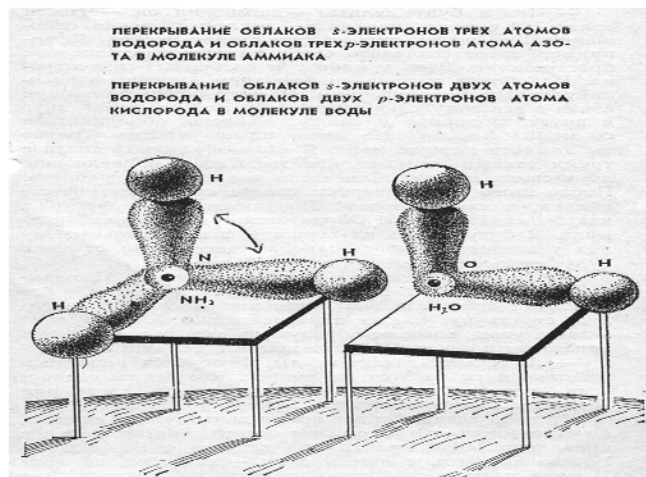
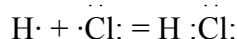


Рис. 15. Образование молекул NH<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O

### 1.9. Поляризация химической связи

Различают две разновидности ковалентной связи: *неполярную и полярную*. В случае неполярной ковалентной связи электронное облако, образованное общей парой электронов, или электронное облако связи, распределяется в пространстве симметрично относительно обоих атомов. Примером являются двухатомные молекулы, состоящие из атомов одного элемента: H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, F<sub>2</sub> и другие, в которых электронная пара в одинаковой мере принадлежит обоим атомам. В случае полярной ковалентной связи электронное облако связи смещено к атому с большей относительной электроотрицательностью. Примером могут служить молекулы летучих неорганических соединений: HCl, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> и другие.

Образование молекулы HCl можно представить схемой



Электронная пара смещена к атому хлора, так как относительная электроотрицательность (табл. 10) атома хлора (3,0) больше, чем атома водорода (2,1).

#### 10 Относительная электроотрицательность атомов

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	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	
Rb 0,8	Sr 1,0	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	J 2,5	



Электрические центры положительных и отрицательных зарядов в молекуле не совпадают в одной точке, а находятся на некотором расстоянии  $\ell$  (рис. 16).

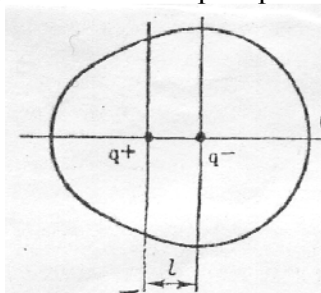


Рис. 16. Полярная молекула с постоянным электрическим моментом диполя

Молекула при общей нейтральности представляет собой электрический диполь с зарядом  $q^-$  – у атома хлора и  $q^+$  – у атома водорода. Такие связи и молекулы называются *полярными*. Заряды атомов в молекуле  $q$  называются *эффективными зарядами* (в молекуле HCl  $q_{Cl} = -0,18$ ; а  $q_H = +0,18$  абсолютного заряда электрона, степень ионности связи 18 %).

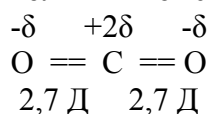
Мера полярности связи и молекулы – *электрический момент диполя* ( $\mu$  – «мю») определяется произведением

$$\mu = q\ell,$$

где  $q$  – эффективный заряд;  $\ell$  – длина диполя. Единица электрического момента диполя (система СИ) выражается значением  $3,33 \cdot 10^{-30}$  Кл·м (кулон-метр) = 1Д (Д – Дебай).

Электрический момент диполя – векторная величина. Направление его условно принимают от положительного заряда к отрицательному – в сторону смещения связующего электронного облака. Чем больше разность электроотрицательностей элементов в полярных молекулах, тем больше электрический момент диполя.

Для многоатомных молекул следует различать понятия о дипольных моментах отдельных связей и молекулы в целом. Поскольку при наличии нескольких связей в молекуле их дипольные моменты складываются по правилу параллелограмма, то в зависимости от формы молекулы, определяемой направленностью связей, результирующий дипольный момент отличается от дипольных моментов отдельных связей и в частном случае (для высокосимметричных молекул) может быть равен нулю, несмотря на значительную полярность отдельных связей. Например, линейная молекула  $CO_2$  неполярна ( $\mu = 0$ ), хотя каждая связь  $C=O$  имеет значительный дипольный момент ( $\mu = 2,7$  Д).



Молекулы, содержащие неполярную ковалентную связь, называются *неполярными* или *гомеополярными*. У таких молекул связующее электронное облако распределяется симметрично между ядрами обоих атомов, и ядра в равной мере действуют на него. Примером могут служить молекулы простых веществ, состоящие из атомов одного элемента:  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $F_2$  и другие. Электрический момент диполя таких молекул равен нулю.

**Способность молекул (и отдельных связей) поляризоваться под влиянием внешнего электрического поля называется поляризуемостью.** Это может происходить и под влиянием поля, создаваемого приближившейся полярной молекулой. Поэтому поляризуемость имеет большое значение в химических реакциях.

Всегда важно учитывать полярность молекулы и её электрический момент диполя. С последним связана реакционная способность веществ. Как правило, чем больше электрический момент диполя молекулы, тем выше реакционная способность вещества. С электрическим моментом диполя связана также и растворимость веществ. Полярные мо-

лекулы жидкостей благоприятствуют электрической диссоциации растворённых в них электролитов по принципу «подобное растворяется в подобном».

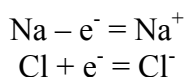
### 1.10. Ионная связь

Вальтер Коссель (1888-1956) считал, что при химической реакции атомы различных элементов стремятся приобрести конфигурацию внешнего электронного уровня благородных газов. Это достигается присоединением или отдачей электронов атомами. При этом атомы превращаются в катионы и анионы и химическая связь осуществляется за счёт электростатического притяжения их.



Вальтер Коссель (1888-1956)

Образование ионной связи рассмотрим на примере хлорида натрия NaCl. Атомы натрия и хлора, из которых образовалось это соединение, резко отличаются по электроотрицательности: для атома натрия она равна 0,9, для атома хлора – 3,0. Это атомы с незавершёнными внешними электронными уровнями. Для образования устойчивой октетной оболочки внешнего энергетического уровня атому натрия легче отдать 1 электрон, а атому хлора принять 1 электрон по схеме



то есть электронная оболочка атома натрия превращается в устойчивую оболочку атома благородного газа Ne –  $1s^2 2s^2 2p^6$  (это натрий-ион  $\text{Na}^+$ ), а оболочка атома Cl – в оболочку атома благородного газа Ar –  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$  (это хлорид-ион  $\text{Cl}^-$ ). Между ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  возникают силы электростатического притяжения, в результате чего образуется соединение NaCl (рис. 17).

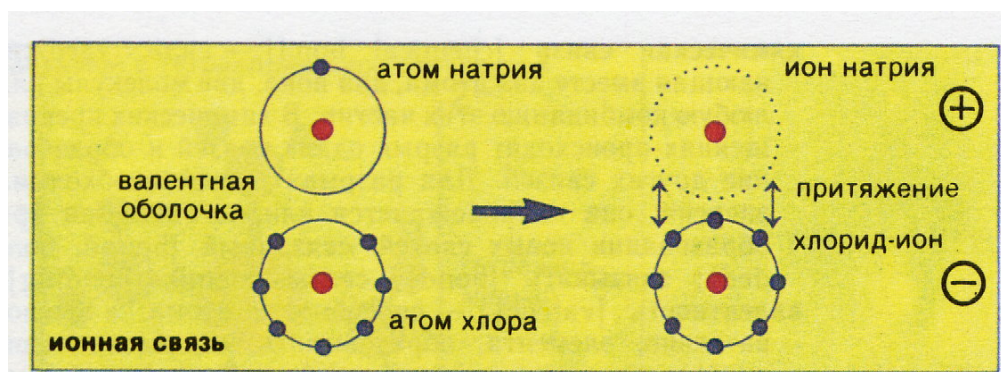


Рис. 17. Схема образования NaCl

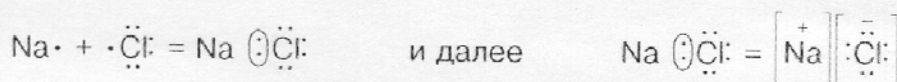
*Химическая связь между ионами, осуществляемая электростатическим притяжением, называется электровалентной или ионной связью. Соединения, которые*

**образовались путем взаимодействия ионов, называются гетерополярными или ионными.**

Ионные соединения образуют два элемента, резко отличных по электроотрицательности, например, атомы элементов главных подгрупп I и II групп с элементами главных подгрупп VI и VII групп. Ионных соединений сравнительно немного.

Молекулы хлорида натрия NaCl существуют только в парообразном состоянии. В твёрдом (кристаллическом) состоянии ионные соединения состоят из закономерно расположенных положительных и отрицательных ионов. Молекулы в этом случае отсутствуют.

Ковалентная связь является более общим типом химической связи. Теория связи объясняет возникновение ионной связи из ковалентной предельной односторонней поляризацией (смещением) общей электронной пары, когда последняя переходит во владение одного из соединяющихся атомов, в молекуле NaCl



В приведённом примере предельная односторонняя поляризация производится атомом хлора, проявляющим неметаллические свойства (электроотрицательность  $\chi_{\text{Cl}} = 3,0$  ( $\chi$  – греческое - хи)). Молекулярное электронное облако (электронная пара) полностью смещается к атому хлора. Это равносильно переходу электрона от атома натрия к атому хлора.

Очевидно, *полярную ковалентную связь* можно определить как разновидность ковалентной связи, которая претерпела лишь незначительную одностороннюю поляризацию (связующее электронное облако сместилось к атому с большей относительной электроотрицательностью). Она является промежуточной между ионной и неполярной ковалентной связями.

Таким образом, в механизме возникновения неполярной ковалентной, полярной ковалентной и ионной связями нет принципиального различия. Они различаются лишь степенью поляризации (смещения) общих электронных пар.

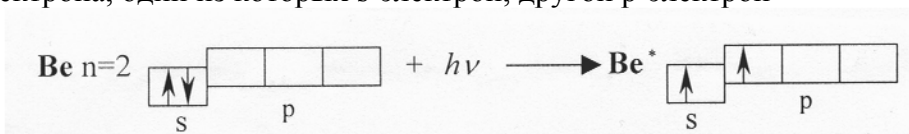
Предсказать полярность связи можно на сравнении значений относительной электроотрицательности атомов элементов. Чем больше разность относительных электроотрицательностей связанных атомов (обозначим её через  $\Delta\chi$ ), тем сильнее выражена полярность. Предельно высокое значение  $\Delta\chi$  в соединении CsF ( $4,0 - 0,86 = 3,14$ ). Итак, химическая связь между атомами ионная если  $\Delta\chi \approx 2$ ; при  $\Delta\chi = 0$  - эта связь неполярная ковалентная; в промежуточных случаях – полярная ковалентная. В действительности связи не бывают ионными на 100 %. Поэтому говорят о степени, или доле ионности связи. Её определяют опытным путем. Оказывается, даже в таком соединении, как CsF, ионная связь выражена только на 89 %.

Ионная связь в отличие от ковалентной связи характеризуется *ненаправленностью в пространстве и ненасыщаемостью*. Ненаправленность связи определяется тем, что каждый ион, представляющий собой как бы заряженный шар, может притягивать ион противоположного знака по любому направлению. Взаимодействие ионов противоположного знака не приводит к компенсации силовых полей: способность притягивать ионы противоположного знака у них остается по другим направлениям (ненасыщаемость).

### 1.11. Гибридизация атомных орбиталей

Перестройка электронной структуры атома, представляет собой *гибридизацию атомных орбиталей*. Из исходных s-, p-, d-орбиталей (электронных облаков) образуются равноценные гибридные орбитали (электронные облака), вытянутые по направлению к соседним атомам. При этом обеспечивается более полное перекрытие с облаками этих соседних атомов, что приводит к выигрышу энергии, достаточному, чтобы с избытком компенсировать затраты на деформацию исходных электронных облаков.

**sp-Гибридизация** происходит у орбиталей атомов элементов II группы периодической системы Д.И. Менделеева, при образовании галогенидов. Атомы этих элементов в нормальном состоянии имеют во внешнем уровне два спаренных s-электрона. В результате возбуждения один из s-электронов переходит в p-состояние, появляются два неспаренных электрона, один из которых s-электрон, другой p-электрон



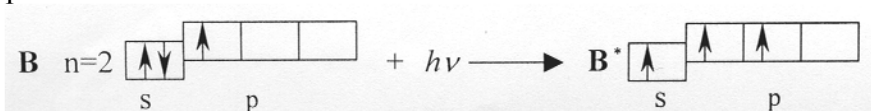
Энергия электронов p-подуровня выше, чем энергия электронов s-подуровня. Из исходных s- и p-орбиталей возбужденного атома бериллия ( $\text{Be}^*$ ) образуются две гибридные, одинаковые по энергии орбитали (облака) в форме неправильной гантели, расположенные под углом  $180^\circ$  друг к другу



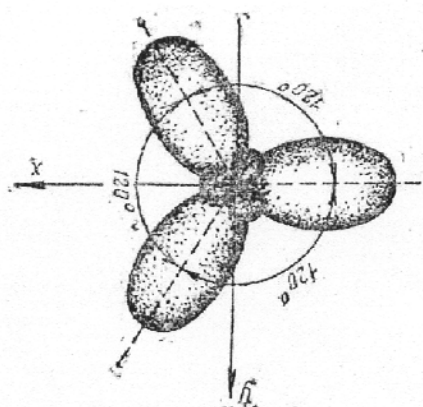
При взаимодействии с p-орбиталями хлора, происходит перекрывание электронных облаков вдоль линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов. Форма молекул при sp-гибридизации линейная



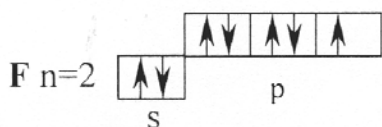
**sp<sup>2</sup>-Гибридизация** происходит у орбиталей атома бора и его аналогов. Возбужденный атом бора обладает тремя неспаренными электронами – одним s-электроном и двумя p-электронами



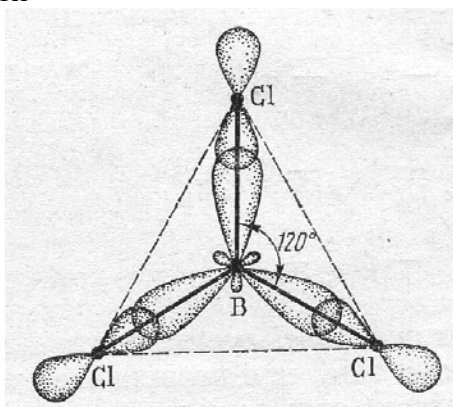
Из трех орбиталей образуются три эквивалентные sp<sup>2</sup>-гибридные орбитали, расположенные в одной плоскости под углом  $120^\circ$  друг к другу



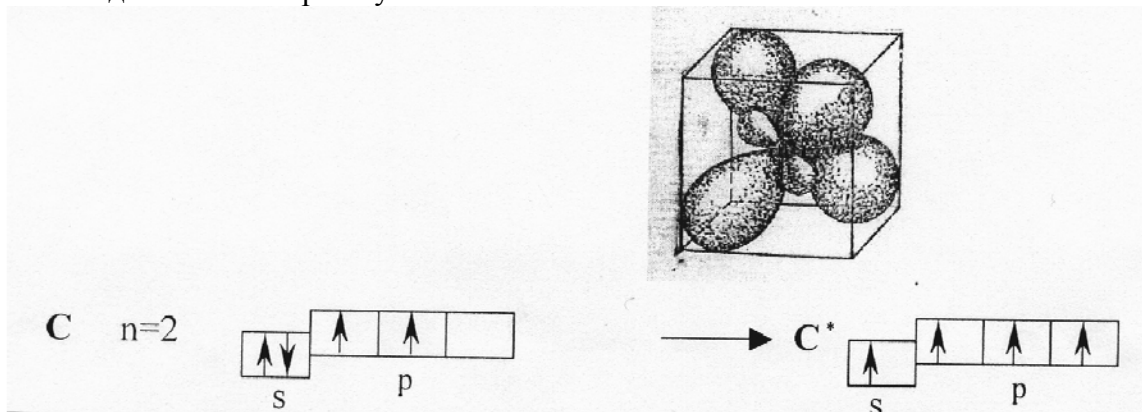
Электронно-графическая формула фтора



В образовании молекулы  $\text{BF}_3$  участвуют 3 гибридных электронных облака атома бора и три р-электронных облака атома фтора. Форма молекул молекулы  $\text{BF}_3$  – правильный треугольник на плоскости



**$sp^3$ -Гибридизация** характерна для атомов углерода и его аналогов – кремния, германия. Из одной s- и трех р-орбиталей атомов в возбужденном состоянии образуются четыре гибридных орбитали, расположенные под углом  $109,5^\circ$  друг к другу, они направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится атом углерода; ребрами тетраэдра являются диагонали сторон куба



Молекула  $\text{CH}_4$  имеет форму тетраэдра, причем все четыре C-H связи сигма ( $\sigma$ ) равноценны (рис. 18).

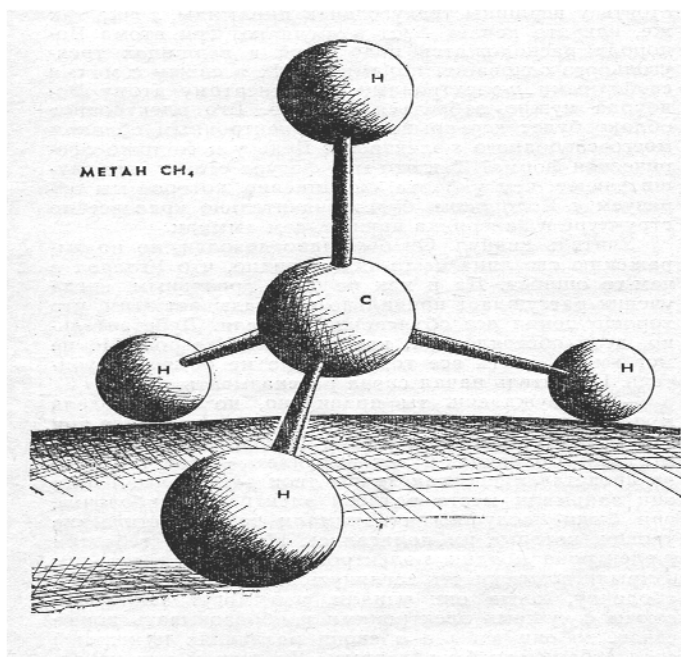


Рис. 18. Пространственная структура  $\text{CH}_4$

В табл. 11 даны типы гибридизации орбиталей и «архитектура» молекул.

### 11 Гибридизация орбиталей и пространственная конфигурация молекул

Тип молекулы	Исходные орбитали атома А	Тип гибридизации	Число гибридных орбиталей атома А	Пространственная конфигурация молекулы
AB <sub>2</sub>	s + p	sp	2	линейная
AB <sub>3</sub>	s + p + p	sp <sup>2</sup>	3	треугольная
AB <sub>4</sub>	s + p + p + p	sp <sup>3</sup>	4	тетраэдрическая

При образовании двойных, тройных связей в органических соединениях (этилен, ацетилен) происходит перекрывание p-электронных облаков в плоскостях, перпендикулярно  $\sigma$ -связям и образование  $\pi$ -связей.

### 1.12. Понятие о методе молекулярных орбиталей

Метод валентных связей (МВС) наиболее знаком химикам, но он не объясняет валентности в молекулах NO и CO, существование довольно прочных молекулярных ионов H<sub>2</sub><sup>+</sup>, F<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, магнитные свойства кислорода и многие другие факты. Более современным методом считается *метод молекулярных орбиталей (ММО)*, развитый в трудах Ф. Хунда (Гунда) и Роберта Сандерсона Малликена (1896-1986). Согласно ММО молекула рассматривается как единое целое, где все электроны, а не только валентные становятся общими для всей молекулы и заселяются по молекулярным орбиталям (МО).

Ро-



**Роберт Сандерсон Малликен  
(1896-1986)**

В 1927 г. Р. Малликен, работая с Ф. Хундом в Гёттингенском университете в Германии, предположил, что атомы соединяются в молекулы в процессе, называемом образованием химических связей, таким образом, что их внешние электроны ассоциируются с молекулой в целом. Следовательно, внешние электроны молекулы, которые определяют многие из её важных свойств, находятся на молекулярных орбиталях, а не на орбиталях отдельных атомов. Р. Малликен доказал, что молекулярные орбитали могут быть описаны с помощью точных математических формул, благодаря чему можно до значительных деталей предсказать физические и химические свойства вещества. В 1966 г. Р. Малликену была присуждена Нобелевская премия по химии «за фундаментальную работу по химическим связям и электронной структуре молекул, проведённую с помощью *метода молекулярных орбиталей (ММО)*». Основные положения ММО:

1) также как и в атоме, где электроны занимают определённую атомную орбиталь в молекуле каждый электрон занимает определённую молекулярную орбиталь (атомные орбитали обозначают s-, p-, d-, f-; молекулярные орбитали (МО) -  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ ,  $\phi$ , соответственно);

2) подобно состоянию в атоме, состояние электрона в молекуле описывается набором четырех молекулярных квантовых чисел;

3) каждой молекулярной орбитале подобно атомной соответствует определённая энергия – энергия, которую нужно затратить, чтобы удалить электрон с заданной молекулярной орбитали в бесконечность;

4) молекулярные орбитали, как и атомные орбитали, заполняются в соответствии с принципом наименьшей энергии системы, принципом Паули и по правилу Хунда;

5) из каждой атомной орбитали получается одна молекулярная орбиталь, а из n атомных орбиталей получается n молекулярных орбиталей. В отличие от атомных орбиталей молекулярные орбитали являются многоцентровыми, то есть обслуживают ядра всех атомов в молекуле. При взаимодействии s(AO) и s(AO) получается  $2\sigma(\text{МО})$ ,  $p_x(\text{АО})$  и  $p_x(\text{АО}) - 2\sigma(\text{МО})$ , s(AO) и  $p_x(\text{АО}) - 2\sigma(\text{МО})$ ,  $p_y(\text{АО})$  и  $p_z(\text{АО}) - 2\pi(\text{МО})$ ,  $p_y(\text{АО})$  и  $p_y(\text{АО}) - 2\pi(\text{МО})$ ,  $p_z(\text{АО})$  и  $p_z(\text{АО}) - 2\pi(\text{МО})$ ;

6) молекулярные орбитали делятся на связывающие ( $\sigma^{\text{св}}$ ,  $\pi^{\text{св}}$ ) и разрыхляющие, обозначаемые звездочкой ( $\sigma^{\text{разр}}$  или  $\sigma^*$ ,  $\pi^{\text{разр}}$  или  $\pi^*$ ). Связывающие молекулярные орбитали имеют более низкую энергию, чем те атомные орбитали, из которых они образовались. Разрыхляющие молекулярные орбитали имеют более высокую энергию, чем исходные атомные орбитали. При образовании молекулы электроны стараются, прежде всего, попасть на связывающие молекулярные орбитали, так как это энергетически выгодно, сопровождается выделением энергии и упрочением системы. Переход электронов с атомной орбитали на разрыхляющие молекулярные орбитали требует затрат энергии, поэтому энергетически невыгоден и приводит к уменьшению стабильности или устойчивости молекулы.

Одноэлектронное приближение в ММО обычно принимает форму МО ЛКАО, что означает «молекулярная орбиталь как линейная комбинация атомных орбиталей». Рассмотрим принципы метода ММО ЛКАО на примере молекулы  $\text{H}_2$ . Допустим,  $\varphi_a$  и  $\varphi_b$  - волновые функции электронов атомов водорода  $\text{H}_a$  и  $\text{H}_b$ . Согласно основной идее ММО ЛКАО, волновые функции электрона в молекуле  $\text{H}_2$  записываются так

$$\varphi_{\text{мо}} = \lambda_1 \varphi_a + \lambda_2 \varphi_b$$

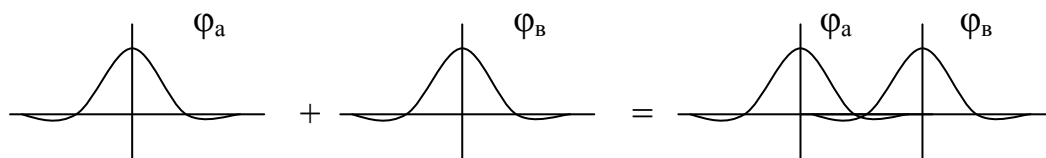
Коэффициент  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  показывают долю участия, соответствующей АО при конструировании МО. Если  $\lambda_1 > \lambda_2$ , то АО  $\varphi_a$  вносит большой вклад в образование МО по сравнению с АО  $\varphi_b$ . При взаимодействии разных атомов  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  служат мерой полярности связи. Действительно, при  $\lambda_1 > \lambda_2$  вероятность пребывания электрона у атома с индексом 1 больше чем у атома с индексом 2. Это свидетельствует о большой электроотрицательности первого атома по сравнению со вторым. Таким образом, метод МО ЛКАО автоматически учитывает поляризацию химической связи. Выражения для потенциальной энергии системы аналогично выражению для нее в МВС. Энергия системы E может быть представлена как алгебраическая сумма

$$E = Q + -\beta$$

где Q - кулоновская сумма,  $\beta$  - обменный интеграл. Как и в МВС, обменный интеграл имеет отрицательный знак и  $Q \ll \beta$ . Если  $E = Q + \beta$ , то возникает связывающая молекулярная орбиталь (СМО), то есть энергия системы уменьшается. СМО отвечает симметричная волновая функция

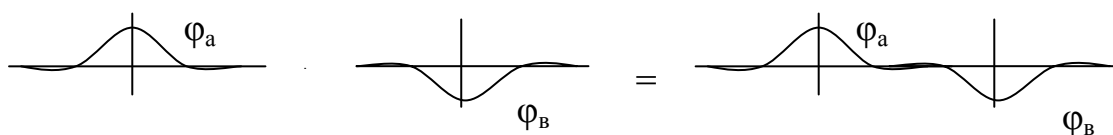
$$\varphi_+ = \lambda_1 \varphi_a + \lambda_2 \varphi_b$$

для которой характерны перекрытие электронных облаков и, следовательно, повышенное значение плотности электронного облака.



Антисимметричной волновой функции отвечает  $E = Q - \beta$

$$\varphi_- = \lambda_1 \varphi_a - \lambda_2 \varphi_b$$



что соответствует разрыхляющей молекулярной орбитали (РМО). Для последней энергия выше исходных АО и происходит уменьшения электронной плотности в пространстве между ядрами, чем и объясняется отталкивание атомов. Поэтому в молекуле водорода оба электрона находятся на СМО, энергетический уровень которой лежит ниже уровня АО. Сами электроны на РМО называются разрыхляющими. Для СМО добавление электронов увеличивает энергию связи. Электроны на СМО также называются связывающими. Число МО равно суммарному числу исходных АО. При образовании молекул водорода из двух АО получили две МО, одна из которых СМО, а другая – РМО. При расчетах МО многоатомных систем, начиная с трехатомных молекул, могут появиться энергетические уровни, лежащие посередине между СМО и РМО. Такие МО называются несвязывающими молекулярными орбиталями (НМО). В какой-то мере НМО характеризуют энергию электрона на АО. В целом имеется 4 типа молекулярных орбиталей СМО, РМО, НМО внутренних электронов и НМО валентных электронов. Метод МО не нуждается в понятие валентности, но зато вводит понятие «порядок связи». Порядок связи равен частному от деления разности числа электронов на СМО и РМО на число взаимодействующих атомов

$$\text{порядок связи} = (\text{число связывающих электронов} - \text{число разрыхляющих электронов}) / \text{число взаимодействующих атомов.}$$

Порядок связи может принимать и целочисленные значения и дробные, но только положительные. Если порядок связи равен нулю, система неустойчивая и связь не возникает. Это необходимо, чтобы заселенность электронами СМО была всегда больше, чем заселенность РМО. Тогда, образующаяся система энергетически выгодна и стабильно существует. Порядок связи НМО есть, по существу, превращенная форма понятия валентности классической химии, кратности связи в МВС. Нецелочисленные же значения порядка связи – прямое следствие многоцентровости и делокализации связей в методе МО.

В наиболее устойчивом (невозбужденном) состоянии атома электроны занимают атомные орбитали, характеризующиеся наименьшей возможной энергией. Точно так же наиболее устойчивое состояние молекулы достигается в том случае, когда электроны занимают молекулярные орбитали, отвечающие минимальной энергии и число электронов на связывающих орбиталях больше, чем на разрыхляющих. Даже при равном количестве электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях молекула не образуется, так как разрыхляющие орбитали разрыхляют сильнее, чем связывающие орбитали связывают. Образование молекулярных орбиталей из атомных орбиталей необходимо рассматривать как линейную комбинацию атомных орбиталей. Чтобы атомные орбитали могли взаимодействовать с образованием молекулярных орбиталей: они должны иметь близкие энергии; перекрываться в заметной степени; взаимодействующие атомные орбитали должны иметь одинаковую симметрию относительно линий связи в молекуле.

Например, при образовании молекулы водорода оба электрона перейдут с атомных  $1s$ -орбиталей на связывающую молекулярную орбиталь  $\sigma^{cb}1s$ . Используя символы, выражающие размещение электронов на атомных и молекулярных орбиталях, образование молекулы водорода можно представить схемой  $2H[1s^1] \rightarrow H_2[(\sigma^{cb} 1s)^2] + 443 \text{ кДж}$  (рис. 19).



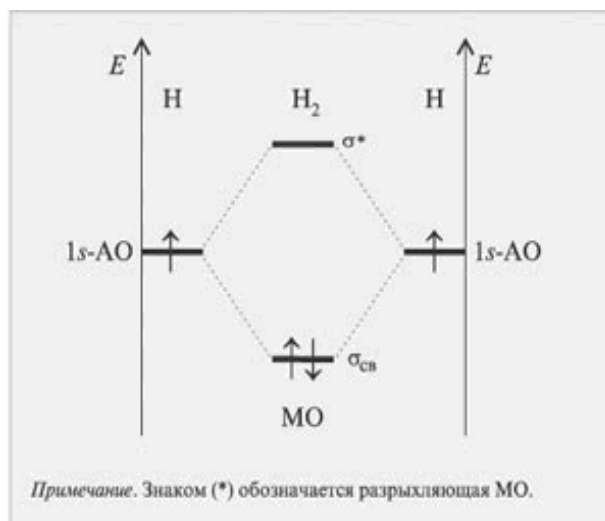


Рис. 19. Энергетическая схема образования молекулы водорода

Поэтому становится понятной возможность существования устойчивого молекулярного иона  $H_2^+$ . При его образовании единственный электрон переходит с атомной орбитали  $1s$  на связывающую орбиталь  $\sigma^{cb} 1s$ , что сопровождается выделением энергии (рис. 20) и может быть выражено схемой  $H[1s^1] + H^+ \rightarrow H_2^+[(\sigma^{cb} 1s)^1] + 259 \text{ кДж}$ .

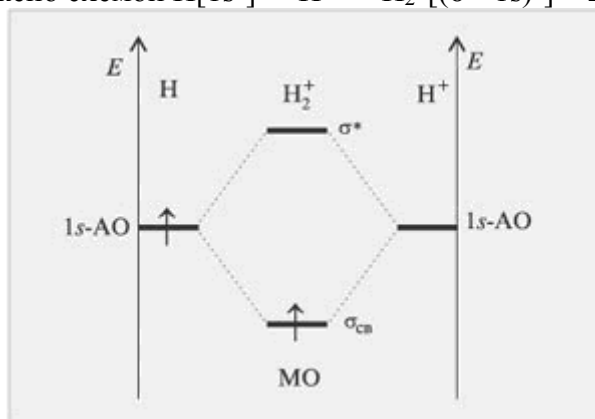


Рис. 20. Энергетическая схема образования молекулярного иона водорода

В методе валентных связей порядок связи определяется числом общих электронных пар: простой считается связь, образованная одной общей электронной парой, двойной – связь, образованная двумя общими электронными парами, и т.д. В методе молекулярных орбиталей порядок связи принято определять полуразницей между числом связывающих электронов, участвующих в ее образовании, и числом разрыхляющих электронов. Если порядок связи равен нулю, то такие молекулы не существуют. Поэтому молекула  $He_2$  ( $2He[1s^2] \rightarrow He_2[(\sigma^{cb} 1s)^2(\sigma^{разр} 1s)^2]$ , порядок связи равен нулю) не существует, а существование иона  $He_2^+$  ( $He[1s^2] + He^+[1s^1] \rightarrow He_2^+[(\sigma^{cb} 1s)^2(\sigma^{разр} 1s)^1]$ , порядок связи равен  $(2-1)/2 = 0,5$ ) экспериментально подтверждено (рис. 21).

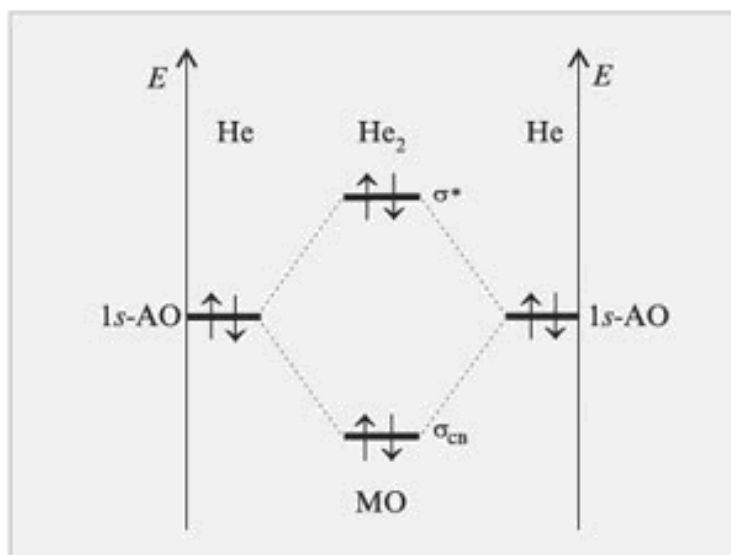


Рис. 21. Энергетическая схема образования молекулы гелия

*Образование молекул элементов II периода.* В молекулах элементов второго периода образуются в результате взаимодействия атомных 2s- и 2p-орбиталей; участие внутренних 1s-электронов в образовании химической связи пренебрежимо мало. Экспериментальные исследования показали, что в двухатомных молекулах (молекулы, состоящие из одинаковых атомов) типа  $A_2$  молекулярные орбитали располагаются в порядке возрастания энергии следующим образом

$$\sigma^{св} 1s < \sigma^{разр} 1s < \sigma^{св} 2s < \sigma^{разр} 2s < \sigma^{св} 2p_x < \pi^{св} 2p_y = \pi^{св} 2p_z = \pi^{разр} 2p_y = \pi^{разр} 2p_z < \sigma^{разр} 2p_x.$$

Этот порядок применим для распределения электронов в  $O_2$ ,  $F_2$ ,  $Ne_2$ . Например, в молекуле кислорода в образовании химических связей принимают участие по четыре 2p-электрона каждого атома. На молекулярные орбитали перейдут все восемь электронов, шесть из них займут три связывающие молекулярные орбитали, а два разместятся на разрыхляющих молекулярных орбиталях ( $\pi^{разр} 2p$ ). Порядок связи в этом случае равен  $(10 - 6)/2 = 2$ . Энергетическая схема образования молекулы кислорода

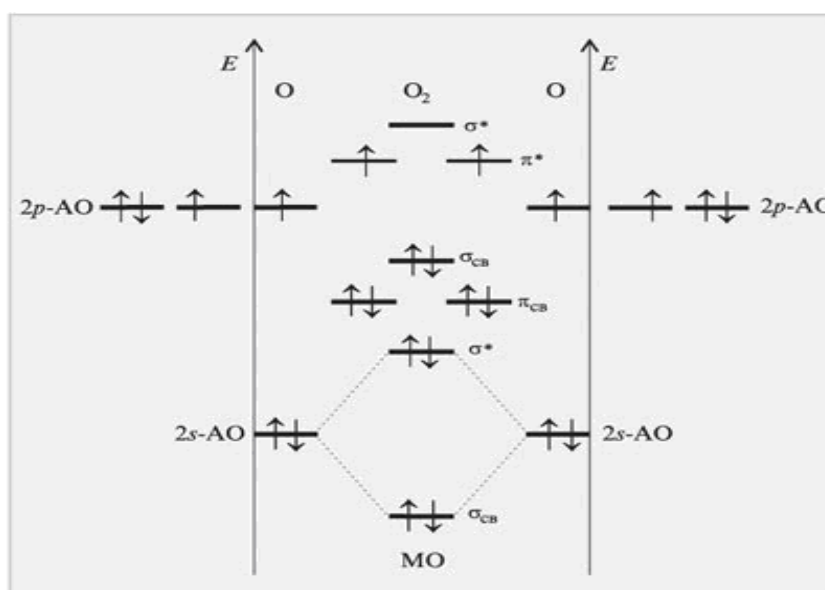
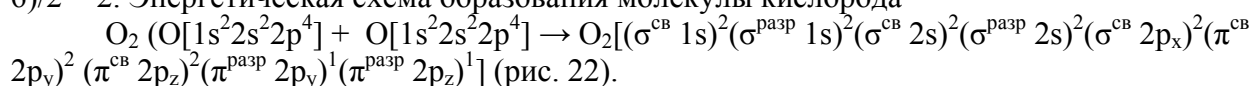


Рис. 22. Энергетическая схема образования молекулы кислорода

Как видно из энергетической схемы в кислороде имеется два неспаренных электрона, следовательно, она обладает парамагнитными свойствами, то есть метод молекулярных орбиталей объяснил магнитные свойства молекулярного кислорода.

Молекулярные орбитали  $\sigma_s$  и  $\sigma_p$  имеют близкие по уровню энергии. Поэтому возможно их смешение. Это приводит к некоторому изменению в распределении уровня энергии и в молекулах типа  $Li_2$ ,  $Be_2$ ,  $B_2$ ,  $C_2$ ,  $N_2$  имеет место следующий порядок заполнения молекулярных орбиталей

$$\sigma^{cb} 1s < \sigma^{разр} 1s < \sigma^{cb} 2s < \sigma^{разр} 2s < \pi^{cb} 2p_y = \pi^{cb} 2p_z < \sigma^{cb} 2p_x < \pi^{разр} 2p_y = \pi^{разр} 2p_z < \sigma^{разр} 2p_x.$$

Например, энергетическая схема распределения электронов в  $Li_2$   
 $Li_2(Li[1s^2 2s^1] + Li[1s^2 2s^1]) \rightarrow Li_2[(\sigma^{cb} 1s)^2 (\sigma^{разр} 1s)^2 (\sigma^{cb} 2s)^2]$ .

Подобным образом, с точки зрения метода молекулярных орбиталей, распределяются электроны в молекулах, состоящих из различных атомов.

Молекулы, содержащие одинаковое количество электронов, называются изоэлектронными. Изоэлектронные молекулы обладают очень сходными свойствами, имеют одинаковый порядок связи. Например,  $CO$  ( $6 + 8 = 14$ ) и  $N_2$  ( $7 + 7 = 14$ ). Энергетическая схема образования молекулы  $CO$

$$CO(C[1s^2 2s^2 2p^2] + O[1s^2 2s^2 2p^4]) \rightarrow CO[(\sigma^{cb} 1s)^2 (\sigma^{разр} 1s)^2 (\sigma^{cb} 2s)^2 (\sigma^{разр} 2s)^2 (\sigma^{cb} 2p_x)^2 (\pi^{cb} 2p_y)^2 (\pi^{cb} 2p_z)^2] \text{ (рис. 23).}$$

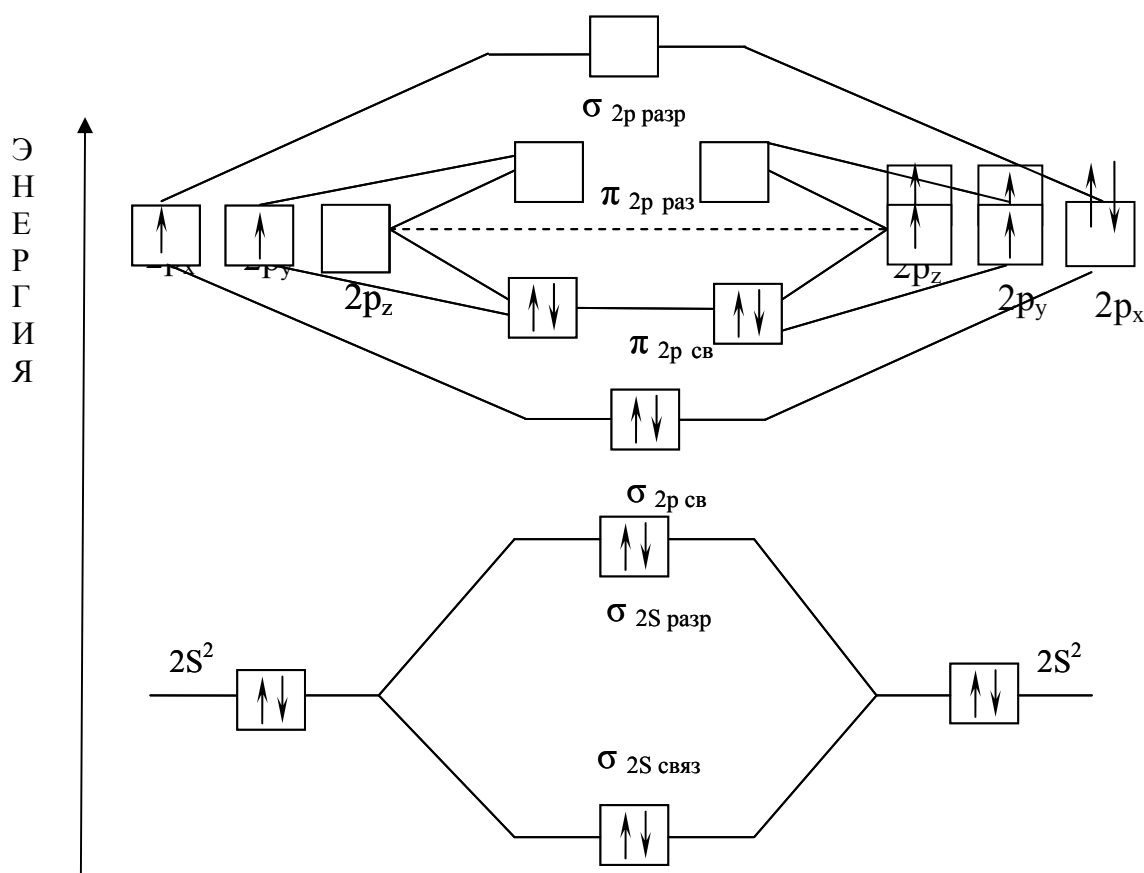


Рис. 23. Энергетическая схема образования молекулы  $CO$

Все шесть электронов, участвующих в образовании связи, размещаются на трёх связывающих молекулярных орбиталях. Такое же распределение электронов наблюдается и в молекуле азота

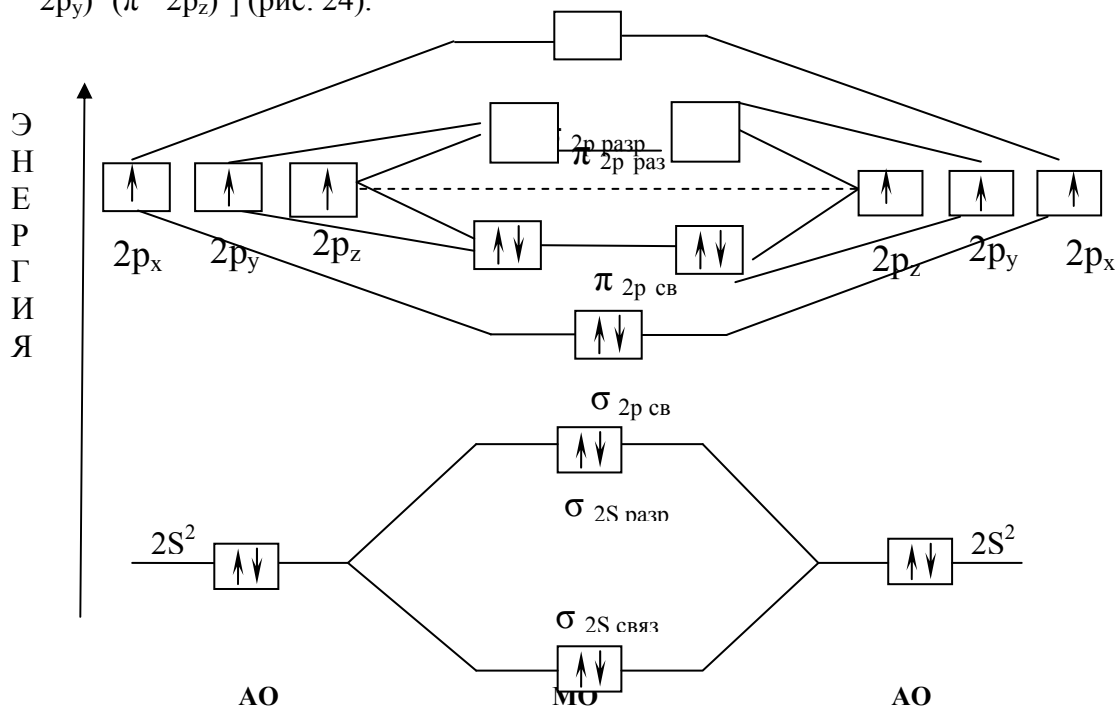
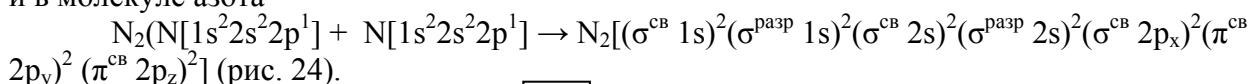


Рис. 24. Энергетическая схема образования молекулы  $N_2$

Поэтому оксид углерода(II) и свободный азот имеют значительное сходство в свойствах, например, близость энергии диссоциации молекул ( $N_2 - 945$  кДж/моль,  $CO - 1076$  кДж/моль), межъядерное расстояние в молекулах равно 0,110 и 0,113 нм соответственно, температур плавления 63 и 68 К и кипения 77 и 82 К. Этим и объясняется большая энергия диссоциации азота на атомы и диамагнетизм молекула азота.

Общность методов наблюдается только для двухцентровых связей. МВС не может рассматривать многоцентровые связи. Каждый метод имеет свои преимущества и недостатки. Наиболее общим, универсальным и прогрессивным является ММО. Метод молекулярных орбиталей успешно объясняет строение и свойства таких молекул, описание которых с помощью метода валентных связей встречает существенные затруднения. МВС и ММО не исключают один другого, а взаимно дополняют.

### 1.13. Металлическая связь

Атомы большинства металлов на внешнем энергетическом уровне содержат небольшое число электронов (1, 2, 3), это в основном s- и d-элементы. В обычных условиях металлы - кристаллические вещества (кроме ртути). На рис. 25 представлена схема кристаллической решётки натрия

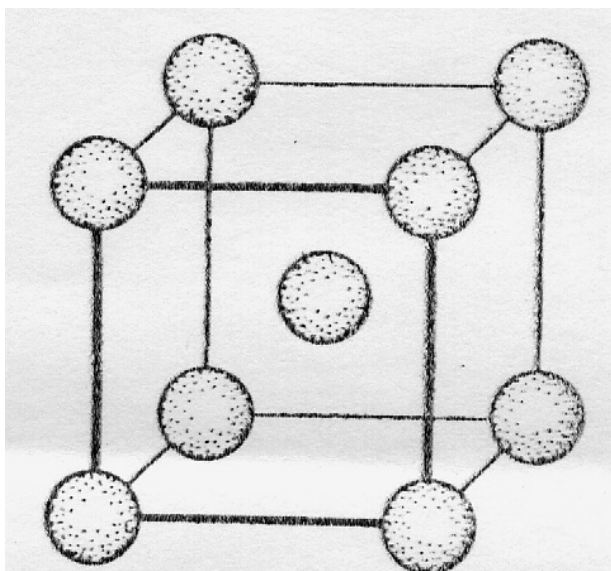


Рис. 25. Кристаллическая решётка натрия

Как видно, каждый атом натрия окружен восемью соседними атомами. У атома натрия, как и у других металлов, имеется избыток валентных орбиталей и недостаток электронов. При сближении атомов в результате образования кристаллической решётки валентные орбитали соседних атомов перекрываются, благодаря чему электроны свободно перемещаются из одной орбитали в другую, осуществляя связь между всеми атомами кристалла металла. Такой тип химической связи называется *металлической*.

Между ковалентной и металлической связью имеется большое сходство – оба типа химической связи основаны на обобществлении валентных электронов. Только в металлах обобществленные электроны обслуживают весь кристалл, то есть они полностью делокализованы. Электроны, осуществляющие связь, обобществлены («электронный газ») и перемещаются по всему объёму металла, в целом электронейтрального. Этим объясняется отсутствие пространственной направленности металлической связи и высокие координационные числа металлических структур. Это означает, что металлическая связь не проявляет свойств насыщенности, столь характерных для ковалентной связи. Делокализация же валентных электронов в металлах является следствием многоцентрового характера металлической связи и причиной хорошей электро- и теплопроводности металлов, пластичности и ковкости. Для веществ с ковалентной связью при отсутствии примесей электропроводность может быть обеспечена только в результате разрушения этих связей. Объясняется это тем, что ковалентная связь соединяет только два соседних атома, а общие электроны пребывают в непосредственной близости от них и прочно с ними связаны.

**Металлическая связь – многоцентровая химическая связь с дефицитом электронов, основанная на обобществлении внешних электронов атомов.** Таким образом, металлическая связь характерна только для конденсированного состояния вещества. В паро- и газообразном состоянии атомы всех веществ, в том числе и металлов, связаны между собой только ковалентной связью.

Аналогия между ковалентной и металлической связями подтверждается распределением электронной плотности между атомными остовами. Для обоих типов связей в пространстве между атомными остовами сохраняется значительная электронная плотность, образуя электронные мостики между взаимодействующими атомами (рис. 26).

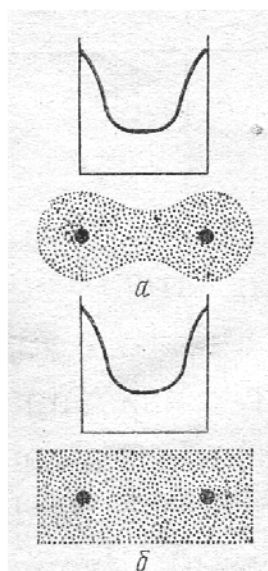


Рис. 26. Распределение электронной плотности для ковалентной (а) и металлической (б) связей

Разница заключается в том, что в ковалентной связи электронные мостики имеют строго определенное пространственное направление, а у металлической связи электронная плотность равномерно распределена по всем направлениям. В результате в решётке типичных металлов все атомы кристаллографически эквивалентны и эффективные заряды атомов равны нулю.

#### 1.14. Водородная связь

**Водородная связь (H-связь) – это связь, образуемая протонированным атомом водорода с сильноэлектроотрицательным атомом той же или другой молекулы.** В обычных условиях валентность водорода равна 1, и он способен обобществлять с другими атомами одну электронную пару, образуя ковалентную связь: атом водорода может присоединять электрон, образуя гидрид-ион  $H^-$ .

Атом водорода обладает особенностью, отличающей его от всех остальных атомов: отдавая свой электрон, он остается в виде ядра без электронов, то есть в виде частицы, диаметр, которой в тысячи раз меньше диаметра остальных атомов. При отсутствии электронов ион  $H^+$  не отталкивается электронными оболочками других атомов или ионов, а наоборот, притягивается; он может близко подходить к другим атомам, взаимодействовать с их электронами и даже внедряться в их электронные оболочки. В жидкостях  $H^+$ -ионы большей частью не сохраняются в виде самостоятельной частицы, а связываются с молекулами двух веществ: в воде с молекулами воды, образуя ион  $H_3O^+$ -ион гидроксония; с молекулой аммиака –  $NH_4^+$ -ион аммония.

Будучи связанным с атомом одного из наиболее электроотрицательных элементов: с атомом фтора, кислорода, хлора и азота, атом водорода приобретает относительно высокий положительный заряд, не превышающий единицу. Так как этот заряд сосредоточен на чрезвычайно малом атомном остове, он сильно приближается к другому атому, несущему отрицательный заряд. Это вызывает образование довольно сильной диполь-дипольной связи с энергией 20-30 кДж/моль и больше. *Водородная связь возникает в результате междипольного взаимодействия двух сильно полярных связей, принадлежащих различным молекулам или одной и той же молекуле.* Она слабее обычной ковалентной связи, энергия которой составляет приблизительно 125-420 кДж/моль и может усиливаться вследствие взаимной поляризации связей, обусловленной указанными особенностями водородного атома. Водородная связь (H-связь) обозначается  $X-H \cdots X$ .

Атом водорода, участвующий в водородной связи, может располагаться точно посередине между двумя сильноотрицательными атомами – симметричное расположение или же смещаться ближе к тому из них, который имеет большую электроотрицательность – несимметричное расположение.

Энергии водородной связи достаточно, чтобы при обычных и пониженных температурах вызывать заметную диссоциацию молекул. Фтористый водород даже вблизи температуры кипения имеет средний состав  $(\text{HF})_4$ . Ассоциация приводит к аномально высоким температурам плавления и кипения фтороводорода. Существование димера  $\text{H}_2\text{F}_2$  объясняет образование кислых солей типа  $\text{KHF}_2 \cdot \text{NaHF}_2$ . Тот факт, что фтористоводородная кислота, в отличие от хлористоводородной, бромистоводородной и йодистоводородной, представляет собой слабую кислоту ( $K_d = 7 \cdot 10^{-4}$ ) – тоже является следствием ассоциации молекул  $\text{HF}$  из-за водородных связей.

При наличии несимметричной водородной связи, которая возникает в соединениях кислорода и азота, водород располагается немного ближе к одному из двух соседствующих атомов, здесь *межмолекулярная Н-связь*. Каждая молекула  $\text{H}_2\text{O}$  участвует в образовании двух Н-связей, так что атом кислорода оказывается связанным с четырьмя атомами водорода. Ассоциированные молекулы воды образуют ажурную пространственную структуру, где каждый атом кислорода располагается в центре тетраэдра, а в углах находятся атомы водорода (рис. 27).

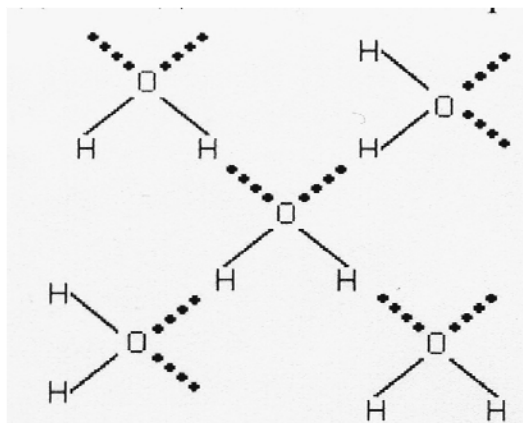


Рис. 27. Ажурная пространственная структура воды

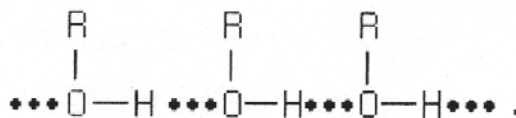
Ажурной структурой льда объясняется его меньшая плотность, чем воды. При плавлении часть Н-связей рвется и увеличивается плотность воды, так как молекулы располагаются более плотно. Рентгеновское исследование показало, что для большей части молекул в жидкой воде сохраняется также тетраэдрическое окружение: расположение соседних молекул почти такое же, как и в кристалле льда, а в последующем слое повторяется некоторое отклонение от указанной упорядоченности; отклонение увеличивается по мере удаления от взятой молекулы. Для воды характерно наличие «ближнего порядка» как и для других жидкостей, и в меньшей степени, по сравнению с другими жидкостями, наличие «дальнего порядка». Этим объясняется наличие кристаллической структуры в воде.

Свойства воды такие как, большие значения теплоемкости и теплоты испарения, аномально высокие температуры плавления и кипения, высокая диэлектрическая проницаемость – из-за связанности молекул воды водородными связями. Без Н-связей  $t_{\text{пл.воды}} = -100^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип.воды}} = -80^\circ\text{C}$ .

Водородные связи присутствуют в жидком аммиаке. Водородный атом, связанный с углеродом, может приобрести способность образовывать водородную связь, если остальные валентности углерода насыщаются сильно электроотрицательными атомами или соответствующими атомными группами, например, хлороформ ( $\text{CHCl}_3$ ), пентахлорэтан ( $\text{CCl}_3\text{-CHCl}_2$ ), т.е. соседство электроотрицательных атомов может активировать образование водородной связи у атомов СН-групп, хотя электроотрицательность атомов С и Н

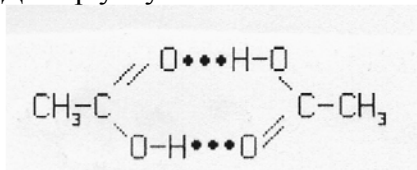
почти одинакова. Этим объясняется возникновение Н-связей между молекулами в жидких HCN, CHF<sub>3</sub> и др.

Водородная связь свойственна любым агрегатным состояниям вещества. Она образуется между одинаковыми и между различными молекулами, между различными частями одной и той же молекулы – *внутримолекулярная водородная связь*. Наиболее распространенной является Н-связь между молекулами, содержащими гидроксильные группы ОН. Например, в спиртах



Простые эфиры даже с большей молярной массой более летучи, чем спирты, так как в эфирах все атомы водорода связаны с атомами углерода и не способны образовывать Н-связи.

Димер уксусной кислоты – это «ледяная» уксусная кислота



Велика роль Н-связи в биохимических системах. Свойства белков и нуклеиновых кислот в значительной степени обусловлены наличием водородной связи. Н-связь играет большую роль в процессах растворения. Особенно распространены водородные связи в молекулах белков, нуклеиновых кислот и других биологически важных соединений, поэтому эти связи играют важную роль в химии процессов жизнедеятельности.

### 1.15. Типы кристаллических решеток

Твёрдые вещества, как правило, имеют кристаллическое строение. Оно характеризуется правильным расположением частиц в строго определённых точках пространства. При мысленном соединении этих точек пересекающимися прямыми линиями образуется пространственный каркас, который называют *кристаллической решёткой*. Точки, в которых размещены частицы, называются *узлами кристаллической решётки*. В узлах воображаемой решётки могут находиться ионы, атомы или молекулы. Они совершают колебательные движения. С повышением температуры амплитуда колебаний возрастает, что проявляется в тепловом расширении тел.

В зависимости от вида частиц и характера связи между ними различают 4 вида кристаллических решеток: **ионные** (NaCl, KCl), **атомные**, **молекулярные** и **металлические**.

*Кристаллические решетки, состоящие из ионов, называются ионными.* Их образуют вещества с ионной связью. Примером может служить кристалл хлорида натрия, в котором каждый ион натрия окружен 6 хлорид-ионами, а каждый хлорид-ион 6 ионами натрия (рис. 28).

Число ближайших соседних частиц, вплотную примыкающих к данной частице в кристалле или отдельной молекуле называется **координационным числом**. В решётке NaCl координационные числа обоих ионов равны 6. И так, в кристалле NaCl нельзя выделить отдельные молекулы соли. Их нет. Весь кристалл следует рассматривать как гигантскую макромолекулу, состоящую из равного числа ионов Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>, Na<sub>n</sub>Cl<sub>n</sub> – где n большое число. Связи между ионами в таком кристалле весьма прочны. Поэтому вещества с ионной решёткой обладают сравнительно высокой твёрдостью. Они тугоплавки и малолетучи.



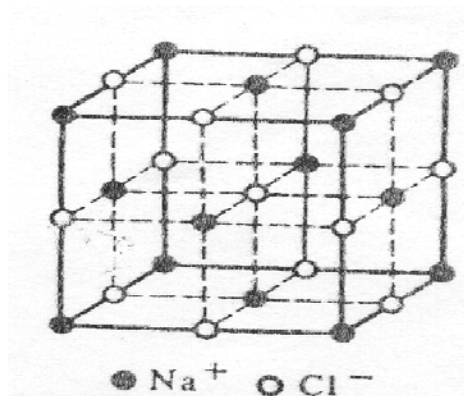


Рис. 28. Кристаллическая решётка NaCl

Плавление ионных кристаллов приводит к нарушению геометрически правильной ориентации ионов относительно друг друга и уменьшению прочности связи между ними. Поэтому расплавы их проводят электрический ток. Ионные соединения, как правило, легко растворяются в жидкостях, состоящих из полярных молекул, например, воде.

Кристаллические решётки, в узлах которых находятся отдельные атомы, называются *атомными*. Атомы в таких решётках соединены между собой прочными ковалентными связями. Примером может служить алмаз - одна из модификаций углерода. Алмаз состоит из атомов углерода, каждый из которых связан с 4 соседними атомами. Координационное число углерода в алмазе равно 4. Вещества с атомной кристаллической решёткой имеют высокую температуру плавления (у алмаза выше 3500 °C), прочны и тверды, практически не растворимы в воде.

Кристаллические решётки, состоящие из молекул (полярных и неполярных), называются *молекулярными*. Молекулы в таких решётках соединены между собой сравнительно слабыми межмолекулярными силами. Поэтому вещества с молекулярной решёткой имеют малую твёрдость и низкую температуру плавления, нерастворимы или малорастворимы в воде, их растворы почти не проводят электрический ток. Примерами их являются лед, твёрдый CO<sub>2</sub> («сухой лёд»), галогены, кристаллы водорода, кислорода, азота, благородных газов и др.

### 1.16. Валентность

Важной количественной характеристикой, показывающей число взаимодействующих между собой атомов в образовавшейся молекуле, является **валентность** – свойство атомов одного элемента присоединять определенное число атомов других элементов.

Количественно валентность определяется числом атомов водорода, которое данный элемент может присоединять или замещать. Так, например, в плавиковой кислоте (HF) фтор одновалентен, в аммиаке (NH<sub>3</sub>) азот трехвалентен, в кремневодороде (SiH<sub>4</sub> – силан) кремний четырехвалентен и т.д.

Позже, с развитием представлений о строении атомов, валентность элементов стали связывать с числом неспаренных электронов (валентных), благодаря которым осуществляется связь между атомами. Таким образом, валентность определяется числом неспаренных электронов в атоме, принимающих участие в образовании химической связи (в основном или возбужденном состоянии). В общем случае валентность равна числу электронных пар, связывающих данный атом с атомами других элементов.

### 1.17. Степень окисления

Трудности определения валентности в сложных молекулах привели исследователей к необходимости ввести понятие о степени окисления – величине формальной, но легко рассчитываемой. *Степенью окисления* принято называть условный заряд атома в молеку-

ле, который возникает за счёт смещения электронной плотности от менее к более электроотрицательному атому. Степень окисления может иметь отрицательное, положительное и нулевое значения, которые обычно выражают арабскими цифрами со знаком «+» или «-» и ставят над символом элемента. Например,  $Na_2^+ O^{2-}, Cl_2^0$

Отрицательную степень окисления имеют атомы, которые приняли электроны от других атомов, то есть в их сторону смещено связующее электронное облако. Отрицательную степень окисления (-1) имеет атом фтора во всех своих соединениях.

Положительную степень окисления имеют атомы, отдающие свои электроны другим атомам, то есть связующее электронное облако оттянуто от них. К таковым относятся металлы в соединениях. Степень окисления щелочных металлов равна (+1), а щёлочноземельных – (+2).

Нулевую степень окисления имеют атомы в молекулах простых веществ, например водорода, хлора, азота, так как в этом случае связующее электронное облако в равной мере принадлежит обоим атомам. Если вещество находится в атомарном состоянии, то степень окисления его атомов также равна нулю.

В большинстве соединений атомы водорода имеют степень окисления (+1), только в гидридах металлов, например,  $NaH, CaH_2$ , она равна (-1). Кислород в большинстве соединений имеет степень окисления (-2), но в соединении с фтором ( $F_2O$ ) она равна (+2), в пероксидах – (-1). Пользуясь этими сведениями можно вычислить степень окисления атомов в сложных соединениях, учитывая, что алгебраическая сумма степеней окисления атомов в соединении всегда равна нулю, а в сложном ионе – заряду иона.

## 2. Комплементарность

### 2.1. Структура комплексных соединений

Наиболее лаконичное определение *комплексных (координационных) соединений* (КС), хотя и не охватывающее всего их многообразия, следующее – это соединения высшего порядка, образованные из соединений низшего порядка за счёт возникновения донорно-акцепторных связей и способные к самостоятельному существованию. Ионы многих элементов ( $Cu^{2+}, Ag^+, Zn^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}$  и др.) способны присоединять к себе другие молекулы, образуя сложные комплексные ионы. Например:  $CrCl_3 \cdot 6NH_3; CrCl_3 \cdot 5NH_3; CrCl_3 \cdot 4NH_3; CrCl_3 \cdot 3NH_3; CoCl_3 \cdot 6NH_3$  и т.д. Как объяснить их существование? Экспериментальные данные, полученные после растворения каждого вещества и добавления раствора  $AgNO_3$ , показывают, что большая часть  $Cl^-$ -ионов в этих растворах не осаждается. Так число  $Cl^-$  ионов осаждаемых в виде  $AgCl$  составляет в молекулах:  $CrCl_3 \cdot 6NH_3 - 3; CrCl_3 \cdot 5NH_3 - 2; CrCl_3 \cdot 4NH_3 - 1$ . Другие данные также свидетельствуют о различных типах связей. Например, понижение температуры замерзания водного раствора  $CrCl_3 \cdot 6NH_3$  указывает на то, что из 1 моля  $CrCl_3 \cdot 6NH_3$  в растворе образуются 4 моля частиц и что раствор является хорошим проводником. С другой стороны, понижение температуры замерзания  $CrCl_3 \cdot 3NH_3$  указывает на то, что из 1 моля  $CrCl_3 \cdot 3NH_3$  в растворе образуется также 1 моль частиц; кроме того, полученный раствор совсем не проводит электрического тока.

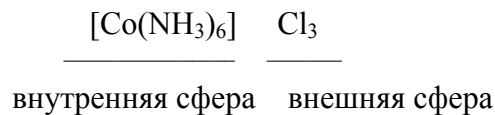
Рассмотрим более подробно комплексное соединение  $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ . В 1893 г. в Цюрихе Альфредом Вернером (1866-1919) была разработана *координационная теория*, описывающая строение этих соединений.

В соответствии с этой теорией шесть молекул аммиака (лиганды) располагаются (координируются) около положительно заряженного иона  $Co^{3+}$  (комплексообразователя). *Лиганд* – это ион (или молекула), имеющий атом с неподелённой электронной парой. Молекулы аммиака связаны с ионом кобальта посредством донорно-акцепторной связи, то есть они предоставляют для химической связи неподелённые (свободные) электронные пары, а ион кобальта – вакантную орбиталь. В комплексном соединении  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ , согласно теории Вернера комплексообразователь и лиганды образуют внутреннюю коор-

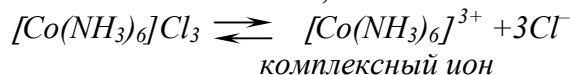


Альфред Вернер (1866-1919)

динационную сферу. Остальные ионы, не размещённые во внутренней сфере, находятся на более далеком расстоянии от центрального иона и составляют внешнюю координационную сферу, то есть



Внутренняя сфера комплекса в значительной степени сохраняет стабильность при растворении. Ее границы показываются квадратными скобками. Ионы, находящиеся во внешней сфере, в растворах легко отщепляются. Поэтому говорят, что во внутренней сфере ионы связаны *неионогенно*, а во внешней – *ионогенно*



*Комплексный ион* - сложный ион, который состоит из атома элемента в определенном валентном состоянии связанный с одной или несколькими молекулами или ионами.

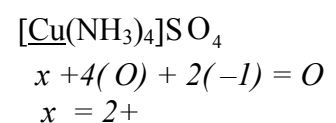
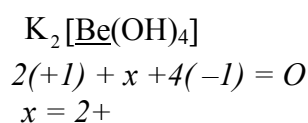
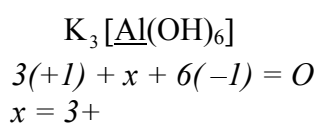
*Комплексообразователь (ко)* – это атом или заряженный ион, способный координировать (окружать) вокруг себя другие частицы. Комплексообразователем может быть:

- а) окисленный атом или положительно заряженные ионы d-, p-, f-элементы ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ), очень редко s-элементы ( $\text{Be}^{2+}$ );
- б) нейтральный атом p-, d-, f- элемента, благородные газы (*Ne, Kr ...*);
- в) отрицательно заряженные ионы ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ , *J, Br ...*).

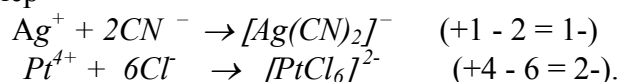
В качестве лигандов (аддендов) могут выступать:

- а) нейтральные полярные молекулы:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ , спирт ;
- б) отрицательно заряженные ионы:  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  ;
- в) любые молекулы органические и неорганические способные к поляризации.

Чаще всего комплексообразователь является заряженной частицей. Заряд комплексообразователя численно равен алгебраической сумме зарядов лигандов и ионов внешней сферы. Например



Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов составляющих его простых ионов. Например



Входящие в состав комплекса электронейтральные молекулы ( $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $C_2H_4$ ,  $CO$  и др.) не влияют на величину его заряда. Поэтому при определении заряда комплексных ионов их можно не учитывать.

Нейтральные молекулы или анионы, находящиеся во внутренней сфере комплексного соединения, могут быть последовательно замещены другими молекулами или анионами. Например, путем замещения молекул аммиака в комплексной соли  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  ионами  $NO_2^-$  получают следующие соединения:  $[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$ ,  $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ ,  $K_2[Co(NH_3)(NO_2)_5]$ ,  $K_3[Co(NO_2)_6]$ .

Число лигандов, окружающих центральный ион, называется *координационным числом* (кч), которое принимает значения от 2 до 12. Чаще всего координационное число принимает значения 2, 4, 6. Как правило, координационное число равно удвоенной валентности комплексообразователя. Например, координационное число равно 6 встречается в комплексных соединениях  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ; координационное число равно 4 – в комплексах  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$ ; координационное число равно 2 – в комплексах  $Ag^+$ ,  $Cu^+$ . Приведённые координационные числа соответствуют максимальному насыщению координационной сферы и относятся к координационно-насыщенным соединениям. Не всегда в растворах соблюдаются условия, необходимые для этого, и тогда образуются координационно-ненасыщенные комплексы с меньшими координационными числами. Например, в комплексных соединениях  $Pt^{4+}$  координационное число равно 6. Координационное число не является неизменной величиной для комплексообразователя и зависит от следующих факторов:

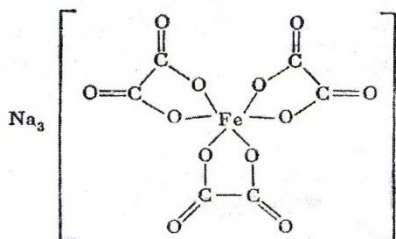
- 1) природы комплексообразователя;
- 2) заряда комплексообразователя;
- 3) природы лиганда;
- 4) концентрации и температуры;
- 5) от размера или от радиуса комплексообразователя и лиганда. Чем больше отношение  $r_{ко}/r_{л}$ , тем больше координационное число.

Расположение элемента комплексообразователя в периодической системе обнаруживает некоторую закономерность. Например, комплексообразователь находящийся во II периоде на внешнем уровне имеет 4 орбитали и его координационное число равно 4. У элементов III периода помимо s- и p-орбиталей могут вовлекаться d-орбитали. Координационное число возрастает до 6. У элементов следующих периодов вовлекается большее число d-орбиталей и координационное число возрастает до 7, 8, 9. Например,  $H_2[Ta^{+5}F_7]$  координационное число равно 7. Если вовлекаются f-орбитали, то координационное число возрастает до 12.

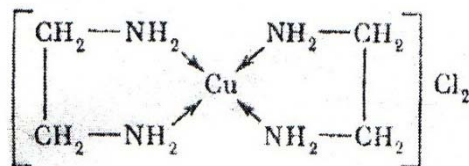
## 2.2. Хелаты и внутрикомплексные соединения

Лиганды, занимающие в координационной сфере одно место, называются *монодентатными*. Лиганды, занимающие в координационной сфере два или несколько мест, называются *би-* и *полидентатными*. Примерами монодентатных лиганд является  $NH_3$ , полидентатные комплексные соединения образуют органические реагенты с металлами. К полидентатным соединениям относятся так называемые *хелаты циклические* или *клешнеобразные* соединения, в которых центральный атом и полидентатный лиганд образуют цикл. Комплексообразователь при этом оказывается как бы втянутым внутрь лиганда, охвачен связями наподобие клешней рака. Отсюда и происходит название хелат («клешни рака»). Как правило, хелаты лучше растворимы в органических растворителях, чем в воде и более устойчивы по сравнению с комплексами тех же металлов с монодентатными лигандами. Различают обыкновенные хелаты, в которых связи или только парноэлектрон-

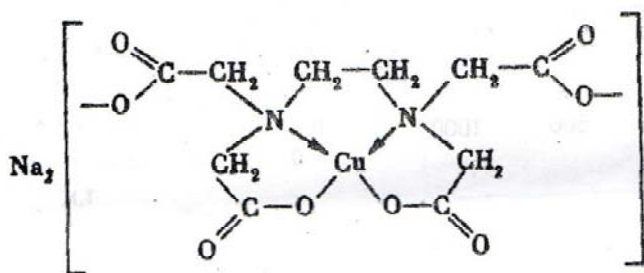
ные, или только донорно-акцепторного типа. Например, комплексы  $\text{Fe}^{3+}$  со щавелевой кислотой;  $\text{Cu}^{2+}$  с этилендиамином



натрия триоксалатоферрат(III)

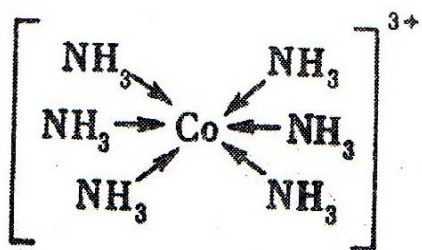


этилендиаминмедь(II) хлорид

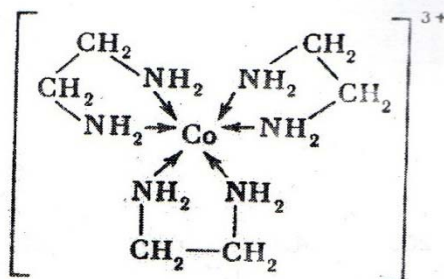


этилендиаминтетраацетокупрат(II) натрия или ЭДТА-купрат(II) натрия

Наличие в хелатах циклических группировок сильно увеличивает их устойчивость по сравнению с соединениями подобного состава, но не имеющими циклов. Такое повышение устойчивости называется *хелатным эффектом*. Известны хелаты, которые не разлагаются даже при  $500^\circ\text{C}$ . Константы нестойкости двух комплексов кобальта (в водном растворе), в которых лиганды координированы через азот, различаются на 10 порядков.

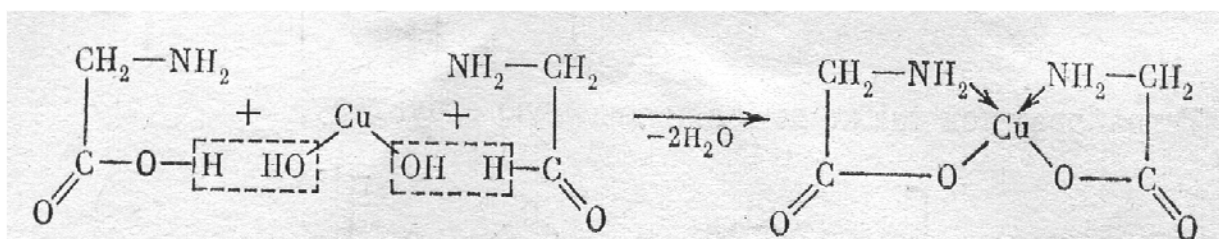


ион гексаамминкобальта (III)  
 $K_{\text{н}} = 7 \cdot 10^{-39}$



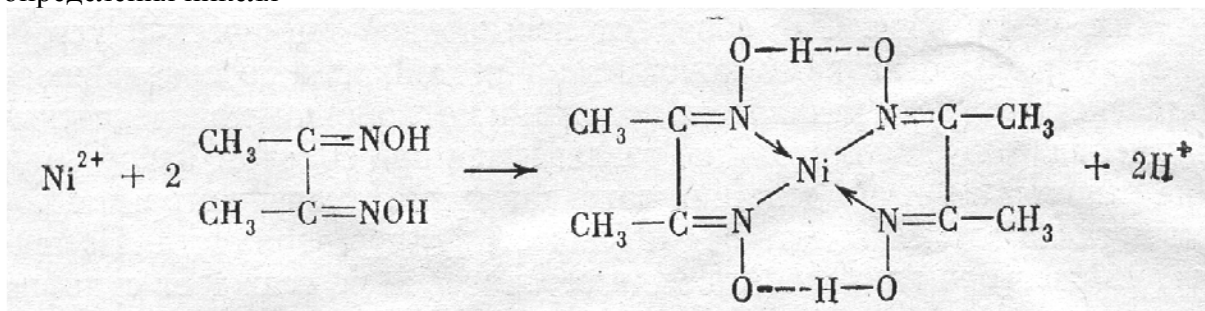
ион трис(этилендиамин)кобальта(III)  
 $K_{\text{н}} = 2 \cdot 10^{-49}$

Разновидность хелатов – *внутрикомплексные соединения* – это такие хелаты, в которых один и тот же лиганд связан с комплексообразователем как обычной, так и координативной связью. К внутрикомплексным соединениям относится, например, гликолят меди. В реакции гидроксида меди с аминокислотой (глицин) образуется нейтральный комплекс



Каждая молекула глицина использует обе функциональные группы. В одном случае она связывается с центральным атомом через азот аминогруппы по донорно-акцепторному механизму, а во втором – через кислород карбоксильной группы обычной ковалентной связью.

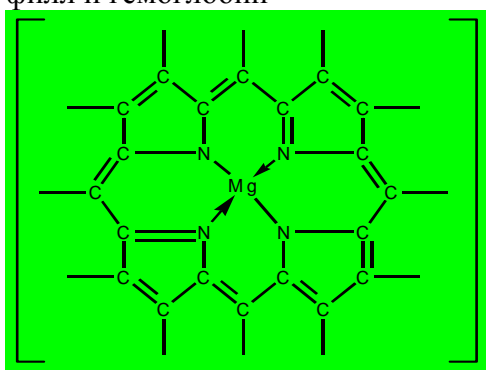
Первым внутрикомплексным соединением, нашедшим применение в химии, был диметилглиоксимат никеля, открытый Львом Александровичем Чугаевым (1873-1922) в 1905 г. Это соединение не растворимо в воде и обладает ярко-красным цветом. Реакция с диметилглиоксиматом очень чувствительна и с успехом применяется для количественного определения никеля



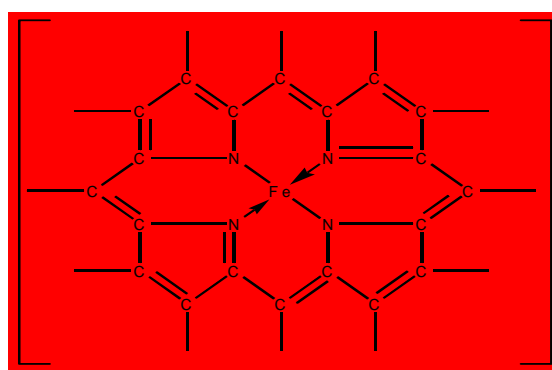
В диметилглиоксимате имеется четыре цикла: два пятичленных и два шестичленных. Образование, последних, обусловлено водородной связью.

В последние годы широкое применение нашли внутрикомплексные соединения на основе этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и других аминополикарбоновых кислот и их натриевые соли, называемые *комплексонами*. Они образуют весьма прочные комплексные соединения с большинством катионов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и т.д.). С ионами тяжёлых металлов комплексоны образуют устойчивые комплексные соединения, которые не обладают вредным действием, присущим ионам металлов, что позволяет использовать трилон Б как антидот в химической промышленности при отравлениях тяжёлыми металлами. Метод анализа с использованием комплексонов (ЭДТА и трилона Б) – *комплексометрия* используется в аналитической химии для определения жёсткости воды, содержания металлов в различных материалах.

К хелатным соединениям относятся такие важные для жизни вещества, как хлорофилл и гемоглобин



Х Л О Р О Ф И Л Л



Г Е М О Г Л О Б И Н

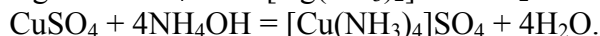
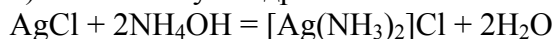
Комплексообразователем в хлорофилле выступает магний, а в гемоглобине – железо. В одной плоскости с металлом располагаются четыре атома азота органического лиганда. По одну сторону от плоскости гемоглобин присоединяет молекулу белка (глобина), а по другую сторону – молекулу кислорода. Такой продукт называется *оксигемоглобином*. Он образуется в лёгких, где гемоглобин присоединяет кислород воздуха и далее в виде оксигемоглобина разносится по всему организму. В кровеносных капиллярах происходит отщепление кислорода, который используется для осуществления различных фермента-

тивных процессов окисления органических веществ. Гемоглобин возвращается в лёгкие и снова участвует в переносе кислорода. Хлорофилл играет важнейшую роль в процессах фотосинтеза, протекающих во всех зелёных растениях.

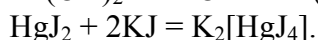
### 2.3. Реакции образования комплексных соединений

Различают два типа реакций:

1) по типу внедрения



2) по типу присоединения



### 2.4. Классификация комплексных соединений

Их классифицируют по различным признакам:

1. По заряду комплексного иона:

а) комплексные катионы:  $[\text{Pt}^{+4}(\text{NH}_3)_6]^{4+}\text{Cl}_4^-$ ;  $[\text{Co}^{+3}(\text{NH}_3)_4(\text{CNS})_2]^-$ ;

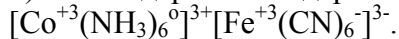
б) комплексные анионы:  $\text{K}_3^+[\text{Fe}^{+3}(\text{CN})_6]^{3-}$ ;  $\text{K}_2^+[\text{Hg}^{+2}\text{J}_4]^{2-}$

в) нейтральные комплексы (неэлектролиты):  $[\text{Co}^{+2}(\text{NH}_3)_3\text{OCl}_3]^\circ$ ;  $[\text{Pt}^{+4}(\text{NH}_3)_2\text{OCl}_4]^\circ$ .

2. По числу центральных атомов (комплексообразователей):

а) одноядерные:  $\text{K}_2^+[\text{Zn}^{+2}(\text{OH})_4]^-$

б) многоядерные – содержащие два или несколько центральных атомов:



3. По типу внешней сферы:

а) кислоты:  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ ;

б) основания:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ ;

в) соли:  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ .

4. По типу лиганд:

а) аммиакаты - комплексы, в которых лигандами служат молекулы аммиака:

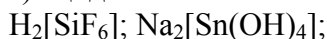


б) аминаты - комплексы, в которых лигандами служат молекулы аминов:  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (метиламин);  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (этилендиамин);

в) аквакомплексы - комплексы, в которых лигандом выступает вода:  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ;



г) ацидокомплексы - комплексы, в которых лигандами являются анионы:  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ ;



д) смешанные - комплексы, в которых лигандами являются разные частицы:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ .

е) карбонилы – комплексные соединения, в которых лигандами являются молекулы оксида углерода(II):  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Химические связи в молекулах карбонилов металлов образованы аналогично химическим связям между другими лигандами и ионами металлов. Электростатические представления для объяснения её возникновения здесь не подходят. С позиций метода валентных связей (за счёт донорно-акцепторного взаимодействия неподелённых электронных пар лигандов и вакантных орбиталей атома металла) и молекулярных орбиталей (образование заполненных электронами связывающих и разрыхляющих орбиталей – *правило 18* (правило 18 – утверждает, что при образовании комплексных соединений суммарное число электронов комплексообразователя и лигандов должно быть близким к 18)) такие комплексы возможны. Например, атом никеля с электронной конфигурацией  $\text{Ni} \dots 3d^8 4s^2$  имеет 10 валентных электронов. Для выполнения правила-18 необходимы ещё восемь электронов, которые могут поставить четыре лиганда CO. Поэтому

молекула карбонила никеля имеет состав, отвечающий формуле  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ . Атом железа имеет восемь электронов, поэтому необходимые 18 электронов могут разместиться на молекулярных орбиталях за счёт валентных электронов железа и 10 электронов, поставляемых пятью лигандами CO, в результате карбонил железа имеет состав  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ;

ж) «сэндвичевые» («сэндвичевые») комплексные соединения – обширный класс, родоначальником которых является *ферроцен*. Ферроцен представляет собой жёлто-оранжевые кристаллы металлоорганического соединения, в котором атом железа располагается между двумя высокосимметричными пятичленными кольцами, образованными атомами углерода (рис. 29).

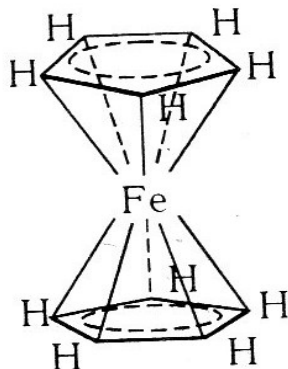


Рис. 29. Структура ферроцена

В инертной атмосфере ферроцен выдерживает нагревание до  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , а в присутствии кислорода – до  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . В химическом отношении ферроцен похож на органическое соединение – бензол, отличающееся высокой стабильностью и склонностью к участию в реакциях замещения атомов водорода углеродного кольца. С другой стороны он напоминает по свойствам обычные неорганические соли железа. Например, ферроцен окисляется азотной кислотой с образованием нитрата одновалентного ферроцена.

Ферроцен, благодаря уникальным свойствам (многообразие химических превращений, относительно высокая термическая стабильность, высокое давление пара, низкая токсичность и др.), производится в промышленных масштабах. Он применяется для управления разветвлением цепных реакций, получения термостабильных полимеров (содержание ферроцена в них составляет до 15 мол. %) и др.

Химическая связь в ферроцене между двумя пентадентатными лигандами и атомом железа осуществляется за счёт того, что  $\pi$ -электроны лиганда (по пять от каждого лиганда) и восемь валентных электронов атома железа заполняют связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали комплекса, обеспечивая его устойчивость. Хром имеет на два валентных электрона меньше, поэтому необходимые 18 суммарных электронов для заполнения молекулярных орбиталей в соответствующем комплексе хрома достигаются, если в качестве лигандов взять бензольные кольца. Дибензолхром  $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$  так же, как и ферроцен, относится к  $\pi$ -комплексам, называемым по причине участия в образовании комплекса лигандов с  $\pi$ -электронными системами. О важности таких соединений говорит то, что большую часть современной органической химии переходных элементов составляет химия  $\pi$ -комплексов.

Все перечисленные классы комплексных соединений содержат один центральный атом, то есть являются *однойдерными*.



## 2.5. Номенклатура комплексных соединений

Согласно рекомендациям Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) названия комплексных солей образуют по общему правилу: сначала называют анион, а затем катион в родительном падеже.

Название комплексного катиона составляют следующим образом: сначала называют анион соли, образующий внешнюю сферу комплекса, затем указывают числа (используя греческие числительные: ди, три, тетра, пента, гекса и т.д.) и названия отрицательно заряженных лигандов с окончанием «о» ( $\text{Cl}^-$  - хлоро,  $\text{CN}^-$  - циано,  $\text{SO}_3^{2-}$  - сульфито,  $\text{OH}^-$  - гидроксо и т.п.); затем указывают числа и названия нейтральных лигандов, причем вода – аква, аммиак – аммин; последним называют комплексообразователь, указывая степень его окисления (в скобках римскими цифрами после названия комплексообразователя). Например:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_4$  - перхлорат диамминсеребра(I),

$[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2\text{OH}]\text{NO}_3$  - нитрат гидроксодиаминакваплатины(II).

Название комплексного аниона строится также как и для комплексного катиона, только степень окисления комплексообразователя ставится после его латинского или русского названия к которому добавляют суффикс «ат». Затем называют катион находящийся во внешней сфере. Например:

$\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$  - гексахлороплатинат(IV) натрия;

$\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_4]$  - тетрагидроксоцинкат(II) натрия.

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

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$  - трихлоротриамминкобальт,

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_3]$  - тринитротриаквакобальт.

## 2.6. Пространственное строение и изомерия комплексных соединений

Комплексные соединения имеют различное строение. Характер расположения атомов и молекул в пространстве вокруг комплексообразователя оказывает большое влияние на свойства образующихся комплексных соединений. На рис. 30 и 31 показана геометрическая конфигурация комплексных ионов с определенным значением координационного числа.

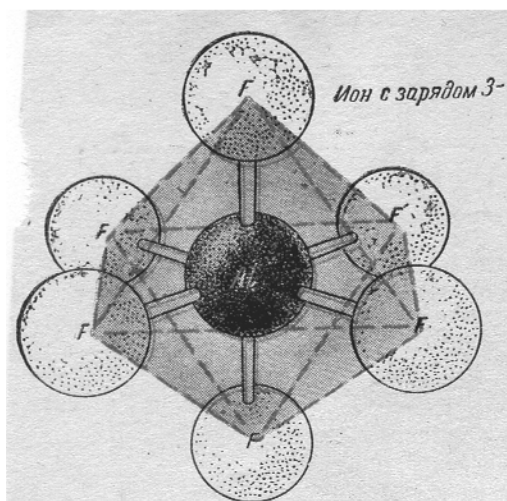


Рис. 30. Комплекс октаэдрического строения; координационное число центрального атома алюминия равно 6

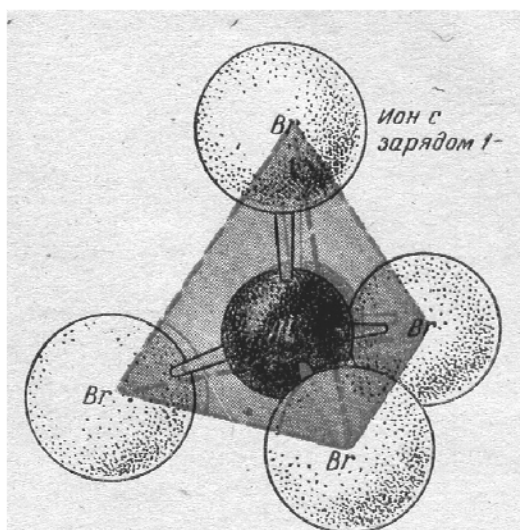


Рис. 31. Комплекс тетраэдрического строения;  
координационное число центрального атома алюминия равно 4

В табл. 12 представлена геометрическая конфигурация комплексных соединений в зависимости от координационного числа.

### 12 Зависимость геометрической конфигурации от координационного числа

Координационное число	Геометрическая конфигурация
2	Линейная
3	Треугольная
4	Плоская квадратная
	Тетраэдрическая
5	Тригональная бипирамида
6	Октаэдрическая
7	Пентагональная бипирамида
8	Квадратная антипризма

Для комплексных соединений свойственна изомерия. **Изомеры - вещества одинаковые по составу, но имеющие разное строение.** Существуют различные типы изомеров. Прежде всего, выделяют *геометрическую изомерию* или *цис-транс - изомерию*. Примеры:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^{2+}$  (рис. 32);  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  (рис. 33).

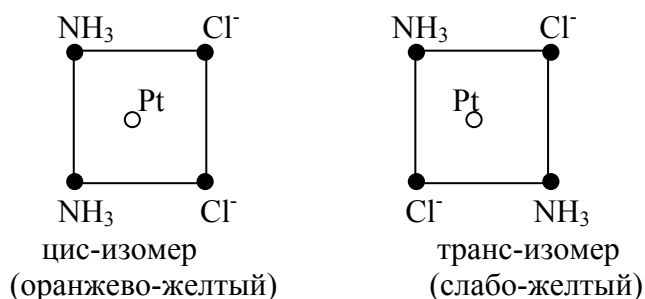


Рис. 32. Изомеры  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^{2+}$

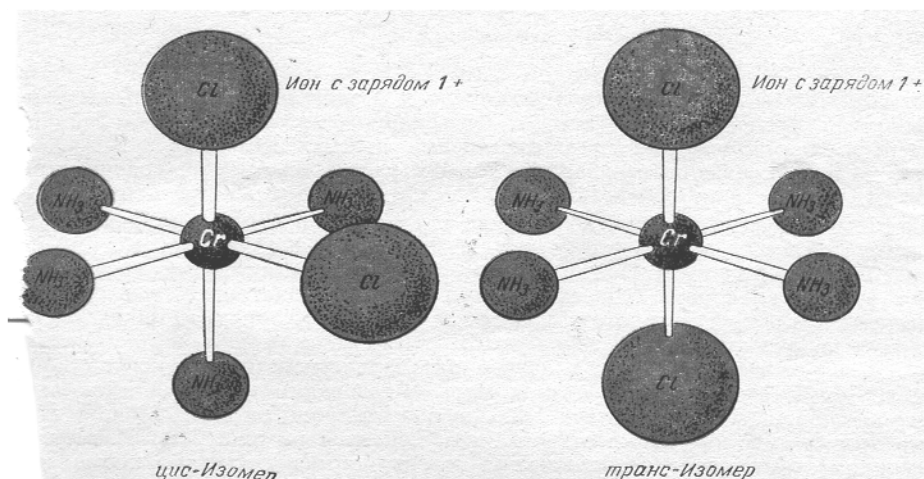
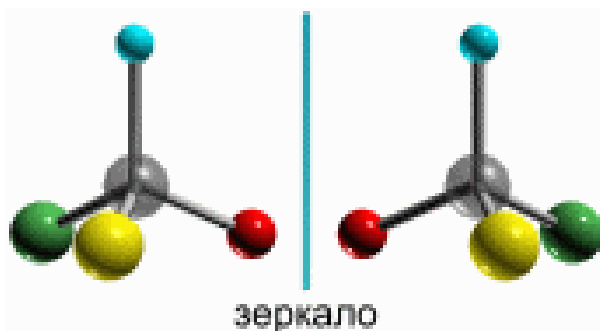


Рис. 33. Изомеры  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$

К геометрической изомерии можно отнести и *зеркальную (оптическую) изомерию*. Когда один комплекс является зеркальным изображением другого. Изомеры – зеркальными изомерами или оптическими антиподами



Молекулы оптических изомеров несовместимы в пространстве (как левая и правая руки), в них отсутствует плоскость симметрии.

*Гидратная изомерия* имеет место при переходе воды из внутренней сферы во внешнюю, например,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . При этом цвет комплекса меняется от сине-фиолетового до светло-зелёного.

*Ионизационная изомерия* определяется различным распределением ионов между внутренней и внешней сферами, например,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$  (красно-фиолетовый),  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$  (красный). Первая соль образует осадок белого цвета с  $\text{Ba}^{2+}$ -ионами; вторая – осадок жёлтого цвета с  $\text{Ag}^+$ -ионом.

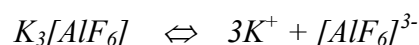
*Координационная изомерия* связана с переходом лигандов от одного комплексообразователя к другому (встречается у бинарных соединений), например,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$  и  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$

## 2.7. Диссоциация комплексных соединений в растворах. Константа нестойкости

В растворах комплексных соединений существует сложная система динамических равновесий, зависящая как от природы комплекса, так и природы растворителя. Водные растворы комплексных соединений являются электролитами. Диссоциацию комплексных соединений следует рассматривать с двух сторон:

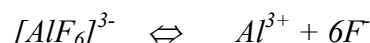
а) первичная диссоциация.

Комплексное соединение под действием растворителя распадается на комплексный ион и ионы внешней сферы. Диссоциация протекает по типу сильных электролитов, например



б) вторичная диссоциация.

Комплексный ион диссоциирует по типу слабых электролитов, то есть в незначительной мере



Применяя закон действующих масс, запишем выражение для константы равновесия, которая для данной системы будет называться *константой нестойкости* ( $K_n$ ) комплексного иона

$$K_n = [Al^{3+}] \cdot [F^-]^6 / [[AlF_6]^{3-}].$$

Константа нестойкости характеризует каждый комплексный ион и является мерой устойчивости комплекса. Чем устойчивее комплексный ион, тем меньше его константа нестойкости. Так, среди одготипных соединений, обладающих различными значениями констант нестойкости

$$[Ag(NO_2)_2]^- K_n = 1.3 \cdot 10^{-3}$$

$$[Ag(NH_3)_2]^+ K_n = 6.8 \cdot 10^{-8}$$

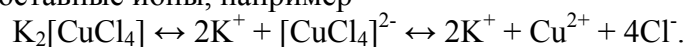
$$[Ag(CN)_2]^- K_n = 1 \cdot 10^{-21}, \text{ наиболее устойчив комплекс } [Ag(CN)_2]^-.$$

Значения констант нестойкости приведены в справочных таблицах (приложение 5).

В последнее время для характеристики комплексных соединений предпочитают пользоваться величиной, обратной константе нестойкости, называемой *константой устойчивости* ( $K_y$ )

$$K_y = 1/K_n.$$

У ряда соединений, которые рассматриваются как комплексные, константы нестойкости настолько высоки, что концентрации составляющих частиц оказываются больше концентрации комплексного иона. К таким соединениям относятся двойные соли, которые в твердом состоянии имеют координационную структуру, а в растворе в значительной мере распадаются на составные ионы, например



В умеренно разбавленных растворах этой соли существуют как комплексные, так и простые ионы. Дальнейшее разбавление приводит к полному распаду комплексных ионов  $[CuCl_4]^{2-}$ .

Известны соли, которые занимают промежуточное положение между типичными двойными и типичными комплексными солями, например  $KPbI_3$ . Эта соль в концентрированном водном растворе существует в виде простого иона  $K^+$  и комплексного иона  $[PbI_3]^-$ . При разбавлении раствора этой соли комплексный ион распадается на  $I^-$  и  $PbI_2$ , который выпадает в осадок.

## 2.8. Связь в комплексных ионах

Что удерживает атомы в комплексном ионе? Существуют два возможных ответа. В некоторых комплексах, например в ионе  $[AlF_6]^{3-}$  связь между атомами обусловлена взаимным притяжением положительного иона  $Al^{3+}$  и отрицательно заряженных ионов  $F^-$ . Следовательно, связь ионная. В других комплексных ионах, таких как  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ , налицо заметное обобщение электронов центрального атома-комплексобразователя и окружающих его групп. Следовательно, связь в основном ковалентная. При таком обобщении электрон или электронная пара присоединяющейся группы часть времени находится на орбите, принадлежащей центральному атому. В других случаях электронная пара образуется обоими атомами, участвующими в образовании химической связи (рис. 34).



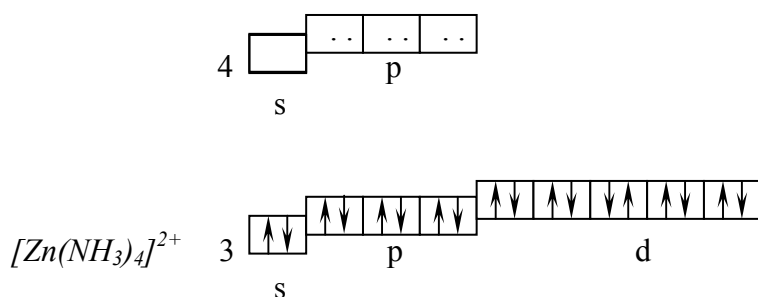
Рис. 34. Линейный комплекс  $[Ag(NH_3)_2]^+$

Пространственная структура комплексных частиц может быть объяснена с позиций метода валентных связей (МВС). МВС для описания комплексных соединений разработал и предложил Л. Полинг. Основные положения его теории:

- 1) связь между комплексообразователем и лигандами донорно-акцепторная. Прочность связи зависит от степени перекрывания орбиталей;
- 2) орбитали комплексообразователя подвергаются гибридизации, что определяет пространственное строение комплекса;
- 3) дополнительное упрочнение комплекса обусловлено тем, что наряду с  $\sigma$ -связями могут возникать и  $\pi$ -связи;
- 4) магнитные свойства, комплексных соединений, объясняются наличием или отсутствием неспаренных электронов.

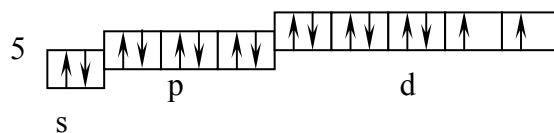
Этот метод предполагает, что комплексная частица возникает в результате образования ковалентных связей между комплексообразователем и лигандами. При этом ковалентная  $\sigma$ -связь образуется в результате перекрывания вакантной орбитали атома (или иона) комплексообразователя (акцептора) с заполненными, то есть содержащими неподелённые пары электронов, орбиталями лигандов (доноров). Максимально возможное число  $\sigma$ -связей определяет координационное число комплексообразователя.

Поскольку при одинаковых лигандах образующиеся  $\sigma$ -связи равноценны, то образование комплексной частицы сопровождается гибридизацией акцепторных орбиталей комплексообразователя. При координационном числе 4 чаще всего реализуется  $sp^3$ -гибридизация, что соответствует тетраэдрической координации лигандов, или  $dsp^2$ -гибридизация, отвечающая плоско-квадратной координации лигандов. Так, в комплексе  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ , ион  $Zn^{2+}$  является комплексообразователем. Нейтральный атом цинка имеет электронную структуру:  $4s^2 3d^{10} 4p^0 4d^0$ ; а ион  $Zn^{2+}$ :  $4s^0 3d^{10} 4p^0 4d^0$ . Таким образом, ион цинка предоставляет для электронных пар лигандов (условно показанных на схеме точками) одну  $4s$ - и три  $4p$ - орбитали.

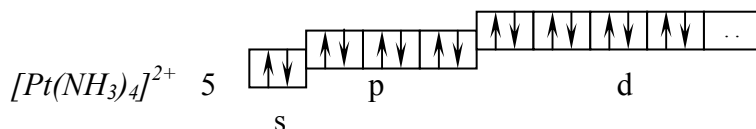
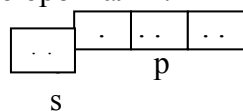


причем осуществляется  $sp^3$ -гибридизация, ион  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  обладает диамагнитными свойствами, так как нет неспаренных электронов.

Ионы d-элементов с четырьмя занятыми d-орбиталями ( $Pt^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Au^{3+}$ ) при координационном числе 4 предоставляют для электронных пар лигандов одну d-, одну s- и две p-орбитали, например, в комплексе  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ , комплексообразователем является ион  $Pt^{2+}$ . Нейтральный атом имеет электронную структуру:  $6s^1 4f^{14} 5d^9 6p^0 6d^0$ , а ион  $Pt^{2+}$ :  $6s^0 4f^{14} 5d^8 6p^0 6d^0$

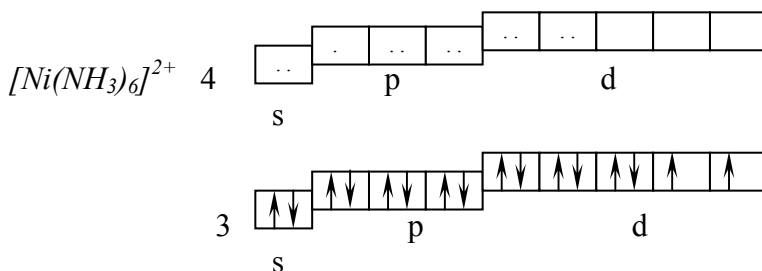


Лиганды  $NH_3$  связываясь с комплексообразователем, вызывают перераспределение электронов на его орбиталях.



При этом осуществляется  $dsp^2$ -гибридизация. Комплекс  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  - диамагнитен и в рамках МВС является *внутриорбитальным*.

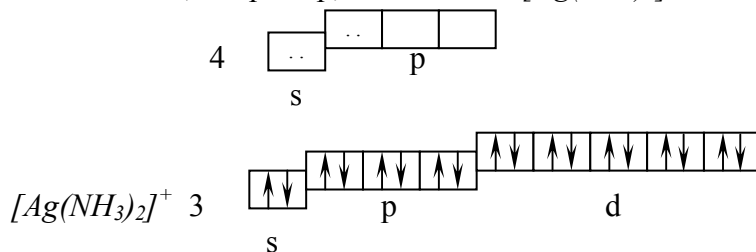
При координационном числе 6 осуществляется октаэдрическая координация лигандов, которая определяется  $d^2sp^3$  – или  $sp^3d^2$  – гибридизацией. Такая координация имеет место, например в комплексе  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ . Комплексообразователем является ион  $Ni^{2+}$ . Нейтральный атом никеля имеет электронную структуру:  $4s^23d^84p^04d^0$ , а ион  $Ni^{2+}$  имеет следующую электронную конфигурацию:  $4s^03d^84p^04d^0$ .



Лиганды  $NH_3$ , входящие в состав комплексного иона, не вызывают перераспределения электронов комплексообразователя и образуют донорно-акцепторные связи с ним, используя свободные орбитали.

Осуществляется  $sp^3d^2$ -гибридизация, ион  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$  обладает парамагнитными свойствами, то есть имеет два неспаренных электрона, которые придают повышенную реакционную способность и в рамках МВС относится к группе *внешнеорбитальных* комплексов.

Координационному числу 2 отвечает гибридизация  $sp$ -типа и линейная координация лигандов, например, в комплексе  $[Ag(NH_3)_2]^+$



Рассмотренные примеры показывают, что МВС успешно объясняет определённые значения координационных чисел, геометрические формы комплексных частиц и магнитные свойства комплексных соединений.

С точки зрения МВС нельзя объяснить строение многих комплексных соединений, например «сандвичевых». Наиболее плодотворным в теории комплексных соединений, ведущим в настоящее время стал ММО. Молекулярные орбитали в комплексных соединениях образуются по тому же принципу и обладают теми же свойствами, что и молекулярные орбитали в двухатомных молекулах. Отличие их заключается в том, что молекуляр-

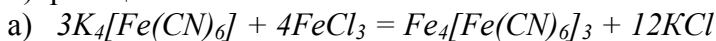
ные орбитали в комплексных соединениях являются многоцентровыми, делокализованными.

Теория кристаллического поля основана на представлениях об электростатической природе взаимодействия между центральным атомом и лигандами. Однако, в отличие от простой ионной теории, здесь учитывается различное пространственное расположение d-орбиталей и связанное с этим различное изменение энергии d-электронов центрального атома, вызываемое их отталкиванием от электронных облаков лигандов. Хотя теория кристаллического поля оказалась плодотворной в трактовке магнитных, оптических и некоторых других свойств комплексных соединений, она не смогла объяснить сам факт образования некоторых комплексов, например, так называемых «сэндвичевых»- дибензолхрома ферроцена и их аналогов. Дело в том, что теория кристаллического поля, учитывая влияние лигандов на центральный атом, не принимает во внимание участия электронов лигандов в образовании химических связей с ним. Поэтому применение теории кристаллического поля ограничено, главным образом, комплексными соединениями с преимущественно с ионным типом связи между центральным атомом и лигандами.

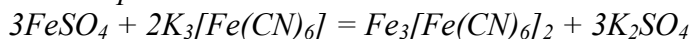
## 2.9. Реакции с участием комплексных соединений

Комплексные соединения способны вступать в различные химические реакции:

1) реакции обмена

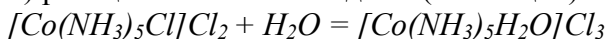


*желтая кровяная соль*

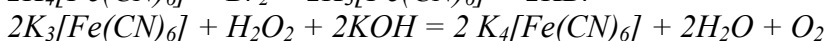
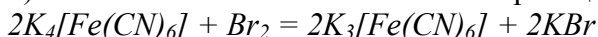


*красная кровяная соль*

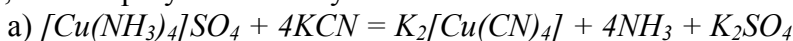
б) реакции обмена лигандами (акватация)



2) окислительно-восстановительные реакции

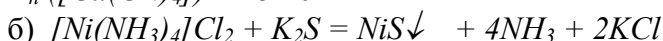


3) реакции идущие с разрушением комплексного иона. Это наблюдаются в том случае, если образуется более устойчивый комплексный ион



$$K_{\text{н}}([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 10^{-14}$$

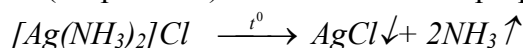
$$K_{\text{н}}([\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}) = 5 \cdot 10^{-28}$$



$$\text{PP}(\text{NiS}) = 1,2 \cdot 10^{-24}$$

$$K_{\text{н}}([\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 2 \cdot 10^{-9}$$

в) в жестких условиях (нагревание) возможно полное разрушение комплексов



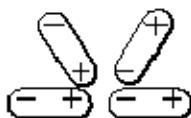
Комплексные соединения составляют наиболее обширный и разнообразный класс неорганических и металлоорганических соединений. Исследование свойств и пространственного строения комплексных соединений оказалось чрезвычайно плодотворным для *кристаллохимии*, изучающей зависимость физико-химических свойств веществ от структуры, образуемых ими кристаллов. К ценным результатам привело применение комплексных соединений в аналитической химии. В настоящее время известно большое число реакций, в которых ионы металлов играют роль катализаторов. Оказалось, что во многих случаях ключевая стадия каталитических процессов протекает во внутренней сфере координационных соединений, образованных ионами металла. Кроме того, ионы металлов и их координационные соединения с успехом используют для синтеза сложных органических соединений. Ионы металлов в этом случае играют роль матрицы, которая формирует расположение реагентов вокруг себя и способствует их запланированному взаимодействию.

вию. Не будет преувеличением сказать, что успехи теоретической и прикладной химии за последние годы во многом связаны именно с изучением комплексных соединений.

## 2.10. Типы взаимодействия молекул

Однако между молекулами также существует взаимодействие. Оно является причиной конденсации газов и превращения их в жидкие и твёрдые тела. Первую формулировку сил межмолекулярного взаимодействия дал в 1871 г. Ван-дер-Ваальс. Поэтому они получили название вандерваальсовых сил. Силы межмолекулярного взаимодействия можно подразделить на **ориентационные, индукционные и дисперсионные**.

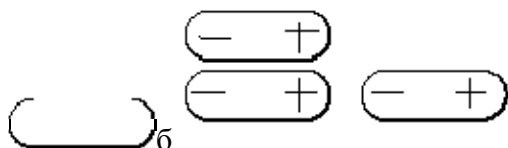
Полярные молекулы вследствие электростатического взаимодействия разноименных концов диполей ориентируются в пространстве так, что отрицательные концы диполей одних молекул повернуты к положительным концам диполей других молекул (*ориентационное межмолекулярное взаимодействие*).



Энергия такого взаимодействия определяется электростатическим притяжением двух диполей. Чем больше диполь, тем сильнее межмолекулярное притяжение ( $H_2O$ ,  $HCl$ ). Тепловое движение молекул препятствует взаимной ориентации молекул, поэтому с ростом температуры ориентационный эффект ослабевает.

*Индукционное* взаимодействие наблюдается также и у веществ с полярными молекулами, но при этом оно обычно значительно слабее ориентационного. Полярная молекула может увеличивать полярность соседней молекулы. Иными словами, под влиянием диполя одной молекулы может увеличиваться диполь другой молекулы, а неполярная молекула может стать полярной

а



Дипольный момент, появляющийся в результате поляризации другой молекулой или ионом, называется **индуцированным дипольным моментом**, а само явление – **индукцией**. Таким образом, на ориентационное взаимодействие всегда должно накладываться индукционное взаимодействие молекул.

В случае неполярных молекул (например,  $H_2$ ,  $N_2$  или атомов благородных газов) ориентационное и индукционное взаимодействие отсутствует. Однако известно, что водород, азот и благородные газы сжижаются. Для объяснения этих фактов Лондон ввел понятие *дисперсионных сил межмолекулярного взаимодействия*. Эти силы взаимодействуют между любыми атомами и молекулами независимо от их строения. Они вызваны мгновенными дипольными моментами, согласованно возникающими в большой группе атомов



В каждый данный момент времени направление диполей может быть иным. Однако их согласованное возникновение обеспечивает слабые силы взаимодействия, приводящие к образованию жидких и твёрдых тел. В частности, оно обуславливает переход благородных газов при низких температурах в жидкое состояние.



Таким образом, наименьшей составляющей среди сил, действующих между молекулами, является дисперсионное взаимодействие. Между молекулами с малой полярностью или не имеющими полярности ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HI}$ ) действующими силами являются в основном дисперсионные. Чем больше собственный дипольный момент молекул, тем больше ориентационные силы взаимодействия между ними.

В ряду однопольных веществ дисперсионное взаимодействие возрастает с увеличением размеров атомов, составляющих молекулы этих веществ. Например, в  $\text{HCl}$  на долю дисперсионных сил приходится 81 % всего межмолекулярного взаимодействия, для  $\text{HBr}$  эта величина составляет 95 %, а для  $\text{HI}$  – 99,5 %.

«Химическая термодинамика позволяет установить, что может происходить при взаимодействии двух веществ»  
Уэнделл Митчел Латимер (1893-1955)

### III. Химическая термодинамика и кинетика

#### 1. Энергетика химических процессов

##### 1.1. Основные понятия

**Термодинамика** (от греч. *Thermē* – тепло + *Dinamis* – сила) - наука о превращениях различных видов энергии при взаимодействиях между объектами, которые ограничиваются тепловым обменом и работой. Она исторически возникла как эмпирическая наука об основных способах преобразования внутренней энергии тел для совершения механической работы. Однако в процессе своего развития термодинамика позволила теоретически предсказать многие явления задолго до появления теории, описывающей эти явления. Изучением химических и физико-химических процессов занимается часть термодинамики, называемая химической термодинамикой.

**Химическая термодинамика** рассматривает явления, относящиеся к области химии: изучает зависимость свойств веществ от их химического состава и строения, от условий существования данного вещества. Она базируется на двух основных законах, называемых первым (закон Антуана-Лорана Лавуазье (1743-1794) и Пьера Симона Лапласа (1749-1827)) и вторым законами (закон Герман (Генрих) Ивановича Гесса (1802-1850)) термодинамики. В химической термодинамике рассматриваются только системы, в которых отсутствуют направленные потоки теплоты, концентрации, давления – системы, находящиеся в термодинамическом равновесии. Для удобства изучения необходимо изолировать объекты исследования от окружающего пространства и поэтому образующийся объект термодинамического изучения называется системой. **Система** - это тело или группа тел, или совокупность веществ, находящихся во взаимодействии и обособленных от окружающей их внешней среды. **Внешняя среда** - это все, что окружает систему. Между системой и внешней средой существует истинная или условная граница раздела.

Различают системы **гомогенные**, внутри которых нет поверхностей раздела, отделяющих друг от друга части системы, различающиеся по свойствам, и **гетерогенные** - имеющие поверхности раздела.

**Фаза** - это совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по составу и по всем физическим и химическим свойствам, не зависящим от количества вещества и ограниченных от других частей системы некоторой поверхностью раздела. Однако, не всегда фаза имеет на всем протяжении одинаковые физические свойства и однородный химический состав. Фаза может быть прерывна, например, кусочки льда, плавающие на поверхности воды.

Вещества, входящие в состав фаз, называются **компонентами**, или составными частями системы, они могут быть выделены из системы и существовать вне ее.

Системы могут по-разному взаимодействовать с внешней средой. *Открытая* система обменивается с внешней средой и энергией, и веществом. *Закрытая* система обменивается с внешней средой только энергией. *Изолированной* системой называют такую, которая лишена возможности обмена веществом или энергией с окружающей средой и которая имеет постоянный объём (изменение объёма всегда связано с производством работы).

В каждый момент времени состояние системы характеризуется *термодинамическими параметрами состояния*, то есть какими-то физическими свойствами. Термодинамические параметры: температура, давление, объём и концентрация. Совокупность термодинамических параметров определяет *термодинамическое состояние системы*. Изменение термодинамического состояния системы называется термодинамическим процессом.

**Термодинамический процесс** - это всякое изменение состояния системы, связанное с изменением хотя бы одного параметра. Совокупность промежуточных состояний, через которые проходит система, называют *путем процесса*. Различают пути процесса:

1. Изобарный ( $P = \text{const}$ );
2. Изохорный ( $V = \text{const}$ );
3. Изотермический ( $T = \text{const}$ );
4. Изобарно-изотермический ( $P$  и  $T = \text{const}$ );
5. Изохорно-изотермический ( $V$  и  $T = \text{const}$ );
6. Адиабатный, в котором отсутствует обмен теплотой между системой и внешней средой, но может быть связь работой.

Каждую систему можно описать с помощью *уравнений состояния*, которыми являются:

- 1) закон Бойля-Мариотта:  $P_1V_1 = P_2V_2$ ;
- 2) закон Шарля:  $V_1T_2 = V_2T_1$ ;
- 3) закон Гей-Люссака:  $P_1T_2 = P_2T_1$ ;
- 4) уравнение Менделеева-Клапейрона:  $PV = mRT/M$ ;

5) объединенное уравнение газового состояния: 
$$\frac{P_o V_o}{T_o} = \frac{P_1 V_1}{T_1}.$$

«Хотя обычная химическая реакция может показаться на первый взгляд весьма далекой от работы машины, в обоих случаях применимы одни и те же основные принципы сохранения работы»

Ларри Уолл (1954)

## 1.2. Внутренняя энергия. Первый закон термодинамики. Энтальпия

Энергия существует в различных видах, и каждый вид энергии является соответствующей формой движения материи.

**Внутренняя энергия** ( $U$ ) системы - это одна из важнейших величин в химической термодинамике. Это параметр состояния, термодинамически определяемый на основе первого начала. Физический смысл внутренней энергии заключается в том, что она характеризует общий запас энергии системы. Сюда входят все виды энергии (вращательного и поступательного движения молекул, энергия внутримолекулярного колебательного движения атомов и атомных групп, составляющих молекулы, энергия вращения электронов в атомах, и т.д.). Но не включает потенциальную энергию положения системы в пространстве и кинетическую энергию движения системы как целого.

Внутренняя энергия ( $U$ ) - функция состояния, - её значение зависит от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное. Абсолютную величину внутренней энергии системы определить пока невозможно и так как неизвестным остается значение  $U_o$  (при  $T = 0$  К), но можно изме-

ритель изменение  $\Delta U$ , происходящее в том или ином процессе. Величина  $\Delta U$  считается положительной, когда в рассматриваемом процессе внутренняя энергия системы возрастает.

Пусть некоторая система за счёт поглощенной теплоты ( $Q$ ) переходит из одного состояния в другое. В общем случае эта теплота затрачивается на изменение внутренней энергии системы  $\Delta U = U_2 - U_1$  и на совершение работы против сил внешнего воздействия  $A$ , то есть  $Q = \Delta U + A$ . Это уравнение - математическое выражение *первого закона (первое начало) термодинамики (закон сохранения энергии)*.

Первый закон термодинамики непосредственно связан с законом сохранения энергии, который устанавливает эквивалентность различных её форм: различные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных, всегда одинаковых соотношениях. Отсюда вытекает, что в любой изолированной системе общий запас энергии остается постоянным.

Для процессов с бесконечно малыми изменениями  $dQ = dU + dA$   
 $dU$  - функция состояния (полный дифференциал),  $dQ$  и  $dA$  - функции процесса, то есть зависят от способа совершения (осуществления) процесса и выражают бесконечно малые количества теплоты и работы.

Из этого соотношения вытекает ряд следствий:

1. Для кругового процесса в котором  $\Delta U = U_2 - U_1 = 0$ , соблюдается равенство  
 $Q = A; (dQ = dA)$

2. Для изотермического (изотермного) процесса, в котором работа совершается против внешнего давления  $dA = pdV$ , имеем

$$dQ = dU + pdV \quad \text{или} \quad Q = \Delta U + p\Delta V$$

3. Для изохорных процессов, где не происходит изменения объема, то есть  $\Delta V = 0$  или  $dV = 0$ , и работа  $A = 0$ , переходу системы из одного состояния в другое отвечает равенство

$$Q = U_2 - U_1 = \Delta U, \quad \text{или} \quad dQ = dU$$

4. Для изобарных процессов, при  $P = \text{const}$ :

$$Q = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1);$$

приращение функции  $U + pV$  обозначим  $H$ ,  $Q = H_2 - H_1 = \Delta H$ , где  $H$  - энтальпия, или  $dQ = dH$ .

*Энтальпию часто называют теплосодержанием системы, но это не количество теплоты в теле.* Её изменение, как и изменение внутренней энергии системы, не зависит от пути процесса, так как изменение объёма при постоянном давлении определяется только начальным и конечным состоянием системы. Разница между внутренней энергией  $U$  и энтальпией  $H$  относительно невелика для конденсированных состояний и для веществ в кристаллическом состоянии не превышает  $\approx 5\%$ . Но разница значительна для систем, содержащих вещества в газообразном состоянии.

Изменение энтальпии может иметь положительное и отрицательное значение. Положительное значение,  $\Delta H > 0$  соответствует *эндотермическому* процессу, то есть процессу, идущему с поглощением теплоты, а отрицательное значение,  $\Delta H < 0$  - *экзотермическому*, то есть процессу, идущему с выделением теплоты (рис. 35). Энергия передается от одной части системы к другой в форме теплоты или в форме работы. Теплота не является функцией состояния, то есть количество теплоты, выделяемой или поглощаемой системой при переходе из одного состояния в другое, зависит от пути перехода. Но для изохорных и изобарных процессов, теплота превращается в функцию состояния.

*Тепловым эффектом процесса называют сумму поглощаемой теплоты и всей работы, выполняемой окружающей средой над данной системой, за вычетом работы внешнего давления.* Для изохорно-изотермических процессов тепловой эффект равен изменению внутренней энергии системы  $\Delta U = U_2 - U_1$ , а для изобарно-изотермических - изменению энтальпии  $\Delta H = H_2 - H_1$ .

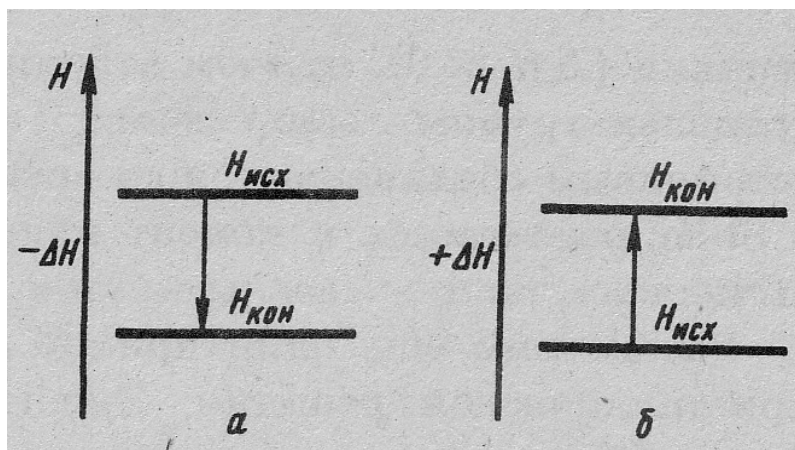


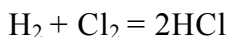
Рис. 35. Изменение энтальпии системы: а - экзотермический процесс ( $\Delta H < 0$ ); б - эндотермический процесс ( $\Delta H > 0$ )

Таким образом, при постоянной температуре в изохорных и в изобарных процессах тепловой эффект не зависит от пути перехода и однозначно определяется начальным и конечным состояниями системы.

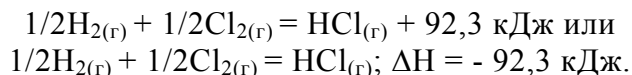
### 1.3. Закон Гесса. Следствия

Уравнения химических реакций, в которых указаны их тепловые эффекты и агрегатные состояния компонентов называются *термохимическими*. От агрегатных состояний веществ зависит состояние системы в целом и в термохимических уравнениях с помощью буквенных индексов (*тв.*), (*кр.*), (*ж.*), (*г.*) обозначается твёрдое, кристаллическое, жидкое, газообразное состояние веществ.

В термохимических уравнениях допускаются дробные коэффициенты, так как тепловой эффект рассчитывается на 1 моль образовавшегося вещества. Например, для химической реакции



термохимическое уравнение записывается так



Данный процесс экзотермичен, так как количество энергии, выделившейся при образовании связи H–Cl превышает расход энергии, затрачиваемый на разрыв связей H–H и Cl–Cl.

Сравнение тепловых эффектов различных процессов проводят при одинаковых, *стандартных условиях*: температуре 298 К (25 °С) и давлении  $P = 101\,325 \text{ Па}$  (760 мм. рт. ст. = 1 атм.). Определённые для веществ в стандартном состоянии стандартные энтальпии и другие стандартные термодинамические величины обозначают верхним индексом (°), нижним индексом указывают температуру, при которой они определены:  $\Delta H^\circ_{298}$ ,  $\Delta U^\circ_{298}$  (определены при 298 К) или  $\Delta H^\circ_{1000}$ ,  $\Delta U^\circ_{1000}$  (определены при 1000 К). Такое единообразие делает расчёты строгими.

**Стандартная энтальпия образования вещества  $\Delta H^\circ_{298}$**  - это изменение энтальпии в процессе образования данного вещества в стандартном состоянии из термодинамически устойчивых форм простых веществ, также находящихся в стандартных состояниях.

Для многих веществ стандартные энтальпии образования известны и сведены в таблицы (приложение б). Стандартные значения энтальпии простых веществ, если их модификации устойчивы при стандартных условиях, равны нулю. Например,  $\Delta H^\circ_{298}(\text{H}_{2(\text{г})}) = 0$ .

Если стандартная энтальпия образования отрицательна, соединение более устойчиво, чем простые вещества, из которых оно образовалось и наоборот. В ряду однотипных соединений, чем меньше стандартная энтальпия образования соединения ( $\Delta H^{\circ}_{298}$ ), тем больше его термическая устойчивость относительно разложения на простые вещества. Например, в ряду  $ZnO \rightarrow CdO \rightarrow HgO$  более устойчивым является  $ZnO$ , так как  $\Delta H^{\circ}_{298}(ZnO) = -350,6$  кДж/моль,  $\Delta H^{\circ}_{298}(CdO) = -260,0$  кДж/моль,  $\Delta H^{\circ}_{298}(HgO) = +99,9$  кДж/моль или в ряду  $NH_3 \rightarrow PH_3 \rightarrow AsH_3 \rightarrow SbH_3$  ( $\Delta H^{\circ}_{298}(NH_3) = -46,15$  кДж/моль,  $\Delta H^{\circ}_{298}(PH_3) = +12,96$  кДж/моль,  $\Delta H^{\circ}_{298}(AsH_3) = +66,38$  кДж/моль,  $\Delta H^{\circ}_{298}(SbH_3) = +145,00$  кДж/моль) газообразный  $NH_3$  является устойчивым соединением,  $PH_3$  и  $AsH_3$  – неустойчивы (нестабильны),  $SbH_3$  – разлагается в момент получения.

Обобщение экспериментальных исследований по тепловым эффектам химических реакций привело русского учёного Г. И. Гесса к открытию закона в 1840 г., носящего его имя (закон Гесса). Это *второй закон термодинамики*: "Тепловой эффект процесса зависит только от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода". То есть если из данных исходных веществ можно различными способами получить заданные конечные продукты, то независимо от путей получения суммарный тепловой эффект будет одним и тем же.



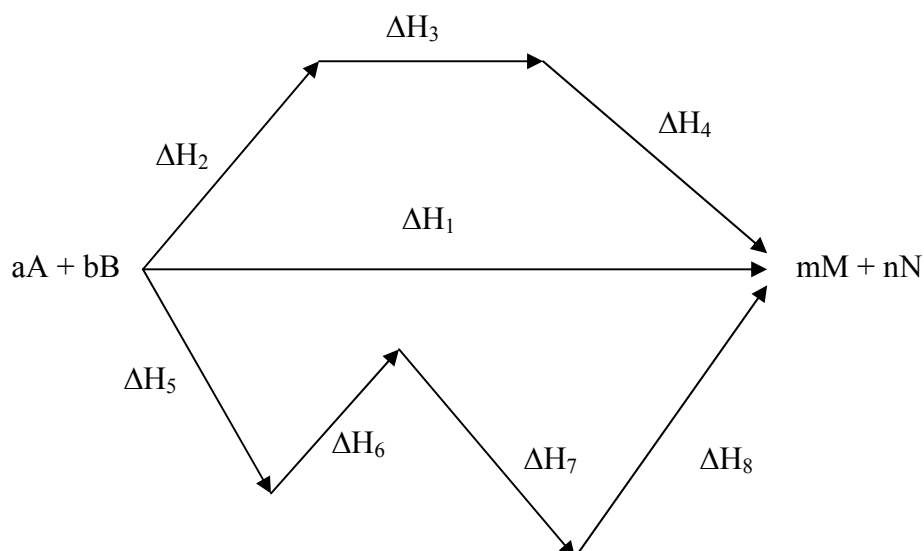
**Герман (Генрих) Иванович Гесс  
(1802-1850)**

Закон Гесса справедлив для изохорных и изобарных процессов. Пусть идет реакция  

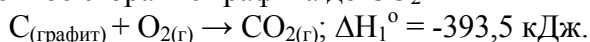
$$aA + bB = mM + nN$$

Продукты реакции  $M$  и  $N$  могут быть получены различными путями: 1) непосредственно реакцией, тепловой эффект которой равен  $\Delta H_1$ ; 2) реакциями, тепловые эффекты которых равны соответственно  $\Delta H_2$ ,  $\Delta H_3$ , и  $\Delta H_4$ ; 3) рядом реакций с тепловыми эффектами  $\Delta H_5$ ,  $\Delta H_6$ ,  $\Delta H_7$  и  $\Delta H_8$ . Эти тепловые эффекты, согласно закону Гесса, связаны между собой соотношением  $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7 + \Delta H_8$ .

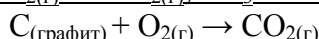
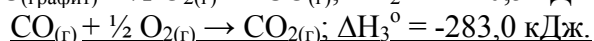
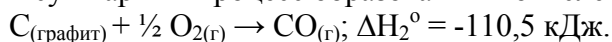
Закон Гесса широко применяется при различных термодинамических расчётах; даёт возможность вычислить тепловые эффекты процессов с отсутствующими экспериментальными данными или в процессах, для которых тепловые эффекты не могут быть измерены, или если процессы еще не осуществились. Если известны энтальпии образования всех веществ, участвующих в реакции, то можно рассчитать тепловой эффект любой реакции.



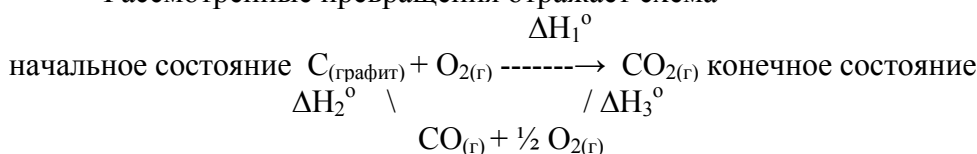
Так, образование  $\text{CO}_2$  из простых веществ может происходить двумя путями. Прямой путь – непосредственное сгорание графита до  $\text{CO}_2$



Косвенный путь – суммарный процесс образования и окисления  $\text{CO}$



Рассмотренные превращения отражает схема



При сложении  $\Delta H_2^{\circ} + \Delta H_3^{\circ} = -110,5 + (-283,0) = -393,5 \text{ кДж}$ , что соответствует значению  $\Delta H_1^{\circ} = -393,5 \text{ кДж}$ .

Из закона Гесса, который является одним из следствий закона сохранения энергии, вытекает ряд выводов. Наиболее важны из них два:

1) *тепловой эффект химической реакции* при  $p = \text{const}$  равен разности между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования исходных веществ с учётом коэффициентов перед формулами веществ в уравнении; то есть для реакции

$$\begin{array}{c} aA + bB = mM + nN \\ \Delta H_{\text{х.р.}}^{\circ} = (m\Delta H_{\text{обр. M}}^{\circ} + n\Delta H_{\text{обр. N}}^{\circ}) - (a\Delta H_{\text{обр. A}}^{\circ} + b\Delta H_{\text{обр. B}}^{\circ}) \end{array}$$

2) *тепловой эффект реакции горения* равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции с учётом стехиометрических коэффициентов

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^{\circ} = (a\Delta H_{\text{обр. A}}^{\circ} + b\Delta H_{\text{обр. B}}^{\circ}) - (m\Delta H_{\text{обр. M}}^{\circ} + n\Delta H_{\text{обр. N}}^{\circ})$$

Первое следствие имеет общее значение, второе важно для органических соединений. Первый закон термодинамики имеет универсальный характер, он применим и для одной молекулы, и для большого числа молекул; но он не указывает на характер, возможности и направление процессов, при которых могут или будут происходить превращения энергии.

«Наиболее невероятное в чудесах заключается  
в том, что они иногда случаются»  
Гилберт Кийт Честертон (1874-1936)

#### 1.4. Второй закон термодинамики. Энтропия

Второй закон определяет, какие из процессов в рассматриваемой системе при заданных температуре, давлении, концентрациях могут протекать самопроизвольно, то есть без затраты работы извне; каково количество работы, которая может быть получена при этом, и каков предел возможного самопроизвольного течения процессов.

Несамопроизвольные процессы не могут осуществляться без воздействия извне, само воздействие извне может быть в виде передачи системе энергии из окружающей среды (переход тепла от холодного тела к горячему - процессы в холодильнике).

В отличие от первого закона термодинамики, второй закон обладает более ограниченной областью применения, он носит статистический характер, то есть, применим к системам из большого числа частиц, поведение которых может быть выражено законами статистики.

Чем больше тепла выделяется при экзотермических реакциях, тем большим средством друг к другу обладают реагирующие вещества, тем прочнее связи в полученных продуктах. В обратном направлении процесс может пойти лишь при сообщении системе тепла извне.

Для любой термодинамической системы при данных условиях её существования всегда имеется некоторый общий критерий, которым характеризуется возможность, направление и предел самопроизвольного протекания процессов. Для изолированных систем критерием является энтропия ( $S$ ). Термин был введён Рудольф Клаузиусом (1822-1888).

Любая система стремится к уменьшению величины  $\Delta H$  и увеличению величины  $\Delta S$ . Второй закон термодинамики устанавливает, что *в изолированных системах самопроизвольно могут совершаться только такие процессы, при которых энтропия системы возрастает, и процесс может идти самопроизвольно до такого состояния, при котором энтропия обладает максимальным для данных условий значением.*

Изменение энтропии в процессе зависит от начального и конечного состояний и не зависит от пути перехода

$$\Delta S_{x.p.} = \sum S_{prod.} - \sum S_{исх.в-в.}$$

**Энтропия** - термодинамическая функция, которая характеризует меру упорядоченности системы или меру беспорядка.

Изменение энтропии  $\Delta S$  наиболее просто определяется для обратимых изотермических процессов, оно равняется тепловому эффекту процесса, делённому на абсолютную температуру  $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ . Например, при  $0^\circ\text{C}$ , то есть при 273 К, теплота плавления льда  $\Delta H_{пл} = 5993,7$  Дж/моль; возрастание энтропии при плавлении льда при этой температуре  $\Delta S = \frac{5993,7}{273} = 21,95$  Дж/моль·К. Энтропию относят к 1 молю вещества в стандартных условиях  $S^\circ_{298}$ ; известно абсолютное значение энтропии для веществ; измеряют ее в энтропийных единицах (э.е.): 1 Дж/моль·К = 1 э.е.

Отсюда следует, что *в любых изолированных системах* (а в них могут совершаться только адиабатные процессы) энтропия системы сохраняет постоянное значение. Следовательно, *в изолированных системах* всякий самопроизвольно протекающий процесс сопровождается возрастанием энтропии. В случае закрытых систем энтропия в ходе процесса может, как увеличиваться, так и уменьшаться. Процессы для которых: 1)  $\Delta S > 0$  - расширение газов, фазовые превращения из твердого к жидкому и газообразному состоянию, растворение кристаллических веществ; 2)  $\Delta S < 0$  - сжатие газов, конденсация и кристаллизация веществ.

Установление статистической природы второго закона дало возможность Людвигу Больцману (1844-1906) в 1896 г. определить статистический смысл энтропии

$$S = k_B \ln W$$

где  $k_B$  - постоянная Больцмана -  $k_B = R/N_A$ ;  $W$  - термодинамическая вероятность данного состояния системы. Термодинамическая вероятность - это число микросостояний, через которые может быть реализовано данное микросостояние. Энтропия является *мерой вероятности состояния системы*.

Статистическая термодинамика показывает, что энтропия может рассматриваться как сумма составляющих, относящихся к различным формам движения частиц. Различают следующие составляющие энтропии: энтропия поступательного движения молекул  $S_{\text{пост}}$ ; энтропия вращательного движения молекул  $S_{\text{вращ}}$ ; энтропия вращательного движения атомов и атомных групп, содержащихся в молекуле,  $S_{\text{вн.вращ}}$  (энтропия внутреннего вращения); энтропия колебательного движения атомов и атомных групп, содержащихся в молекуле,  $S_{\text{кол}}$ ; и энтропия движения электронов  $S_{\text{эл}}$

$$S = S_{\text{пост}} + S_{\text{вращ}} + S_{\text{вн.вращ}} + S_{\text{кол}} + S_{\text{эл}}$$

Энтропия зависит от всех видов движения частиц, содержащихся в молекуле, и возрастает при всех процессах, вызываемых движением частиц: испарение, плавление, растворение, диффузия, расширение газа; возрастает при ослаблении связей между атомами в молекулах и при разрыве связей, то есть при диссоциации молекул. Наоборот, при упрочнении связей энтропия уменьшается, то есть при кристаллизации, конденсации, сжижении газов.

Энтропия увеличивается с повышением температуры и уменьшается с повышением давления. В ряду однотипных соединений абсолютная энтропия растет по мере усложнения атомов, входящих в состав молекул, а также по мере усложнения состава молекул.

Вещество	$S^{\circ}_{298}$ , Дж/моль·К	Вещество	$S^{\circ}_{298}$ , Дж/моль·К
HF	173,5	CuO	43,5
HCl	186,4	Cu <sub>2</sub> O	100,7
HBr	198,1	CO	197,7
		CO <sub>2</sub>	213,6

Чем больше твёрдость вещества, тем меньше его энтропия. Например: графит -  $S^{\circ}_{298} = 5,74$  Дж/моль·К, алмаз -  $S^{\circ}_{298} = 2,37$  Дж/моль·К. Энтропия в аморфном и стеклообразном состоянии больше, чем в кристаллическом. Энтропия возрастает с увеличением дисперсности частиц вещества.

## 1.5. Термодинамические потенциалы

Наиболее широко в термодинамике используются пять характеристических функций: внутренняя энергия, энтальпия и энтропия были рассмотрены в предыдущем разделе. Рассмотрим две другие характеристические функции – энергия Гиббса и энергия Гельмгольца.

В изохорно-изоэнтروпных (изоэнтропийных) условиях самопроизвольно протекают те процессы, в которых внутренняя энергия уменьшается; при достижении равновесия внутренняя энергия минимальна. В изобарно-энтропных условиях самопроизвольно протекают те процессы, в которых уменьшается энтальпия системы; при достижении равновесия энтальпия минимальна. Но практическое значение внутренней энергии и энтальпии как критериев направления процесса и равновесия невелико, так как энтропию непосредственно измерить нельзя и трудно осуществить ее постоянство.

В закрытых и открытых системах в ходе процесса изменяется и энтропия, и энергия, поэтому здесь используются другие характерно изменяющиеся функции, в которые включены энтропийная и энергетическая части движущей силы процесса. Новые функции полу-



чили широкое распространение в термодинамике благодаря работам Джозайя Уилларда Гиббса (1839-1903) и Германа Гельмгольца (1821-1894). Для изотермических реакций, протекающих при постоянном давлении, такой функцией является *энергия Гиббса G (изобарно-изотермный потенциал)*. Если реакция осуществляется при постоянных давлении и температуре (изобарно-изотермический процесс), то *изменение энергии Гиббса ( $\Delta G$ )* будет равно

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

и отражает общую движущую силу процесса, которая складывается из стремления системы к уменьшению энтальпии и возрастанию энтропии. Изменение энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) - мера химического сродства веществ, взятых в данных соотношениях, при данных условиях.

Стандартные значения  $\Delta G^{\circ}_{298}$  различных соединений, также как и  $\Delta U^{\circ}_{298}$ , и  $\Delta H^{\circ}_{298}$  и  $S^{\circ}_{298}$ , даны в приложении.  $\Delta G^{\circ}_{298}$ , простых веществ, также, как и  $\Delta U^{\circ}_{298}$ , и  $\Delta H^{\circ}_{298}$ , равны нулю.

Рассчитав  $\Delta G$  процесса, можно сделать вывод о возможности протекания процесса в прямом направлении. Самопроизвольное течение процессов возможно при условии убыли в них энергии Гиббса, то есть  $\Delta G < 0$ . Если процесс эндотермический, то, согласно формуле  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , он может быть осуществлен при  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S \gg 0$ , так чтобы  $\Delta S > \Delta H$ , тогда  $\Delta G < 0$ . Для низкотемпературных экзотермических реакций  $\Delta G$  зависит преимущественно от их тепловых эффектов  $\Delta H$ . При переходе к высокотемпературным реакциям повышается роль энтропийного фактора.

Руководствуясь стандартными значениями  $\Delta G^{\circ}_{298}$ , можно решить вопрос о *возможности* осуществления реакции в прямом направлении. Если  $\Delta G < 0$  - возможен самопроизвольный процесс в прямом направлении, если  $\Delta G > 0$  - самопроизвольный процесс невозможен, то есть реакция термодинамически запрещена (если  $\Delta G$  не более 80 кДж, реакция может быть осуществлена при других, но не стандартных условиях). Реакция получения алмаза из графита неосуществима в стандартных условиях. Однако, термодинамические расчёты показали возможность её протекания при высоких температурах и давлении. А вот реакция  $N_2 + 2H_2O \rightarrow NH_4NO_2$  - термодинамически запрещена. В табл. 14 представлены типы реакций, различающиеся возможностью и условиями протекания в зависимости от характера изменения  $\Delta H$  и  $\Delta S$ .

**14 Типы реакций, различающиеся возможностью и условиями протекания в зависимости от характера изменения  $\Delta H$  и  $\Delta S$**

Тип реакции	Знак			Принципиальная возможность и условия протекания реакции
	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	
1	-	+	-	Возможна при любой температуре
2	+	-	+	Принципиально невозможна (протекает в обратном направлении)
3	-	-	-+	Возможна при низких температурах
4	+	+	+/-	Возможна при высоких температурах

Таким образом, возможность самопроизвольного протекания реакции при низких температурах определяется изменением энтальпии и самопроизвольно могут протекать только экзотермические реакции.

При условии постоянства объёма состояние системы может быть описано изохорно-изотермным потенциалом (F), или свободной энергией Гельмгольца

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

Определяет направление течения процессов в изохорно-изотермных условиях. Все сказанное выше о  $\Delta G$  справедливо для  $\Delta F$ . Функции Гиббса и Гельмгольца, в противоположность энтропии, в самопроизвольных процессах уменьшаются и имеют размерность энергии. Для обратимых: изобарно-изотермного процесса  $\Delta G = 0$  и изохорно-изотермного процесса  $\Delta F = 0$ . Если в изохорно- или изобарно-изотермных условиях процесс осуществляется необратимо, то изохорный или изобарный потенциалы будут уменьшаться.

Соотношения  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ,  $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$  представляют собой частные формулировки второго закона термодинамики, которые позволяют рассматривать второй закон как принцип уменьшения изохорного или изобарного термодинамического потенциала в неизолированных системах.

Термодинамические потенциалы  $\Delta F$  и  $\Delta G$  - исключительно важные величины, они позволяют: 1) определить работу, производимую системой при заданных условиях ( $A_m = -\Delta F$ ,  $A_T = -\Delta G$ ), где  $A_T$  - максимальная работа в изотермических условиях,  $A_T = A_m - p\Delta V$  — максимальная полезная работа, равная максимальной работе  $A_m$  за вычетом работы против внешнего давления; 2) определить возможность, направление и предел протекания процессов.

«Главное, что внес в науку С. Аррениус – это теория электролитической диссоциации и представление об энергии активации.

Эти открытия составляют базу современной химии»

Николай Николаевич Семёнов (1896-1986)

## 2. Скорость реакции и методы её регулирования

### 2.1. Основные понятия

**Химическая кинетика** (от греч. kinetikos – движущийся) - это наука о скоростях и механизмах химических реакций, законах, которым подчиняется развитие химической реакции во времени. Основная задача кинетики - изучение законов, открывающих путь к установлению механизма и сознательному управлению химической реакцией с целью увеличения выхода продукта реакции.

**Механизм химической реакции** - это совокупность стадий, из которых складывается химическая реакция. Механизм может быть простым и сложным.

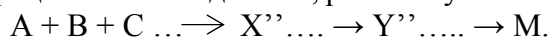
При простом механизме химическая реакция протекает в одну стадию, одностадийный процесс, и называется "элементарным" процессом.



Исходные вещества (A, B, C) - называются реагентами, конечные вещества (M, N) - продуктами реакции.

Если в элементарном акте реакции принимает участие одна частица, такая реакция называется *мономолекулярной (одномолекулярной)*; если 2 частицы - *бимолекулярной (двухмолекулярной)*; если 3 частицы - *тримолекулярной*. Столкновение одновременно в элементарном акте реакции 4 и более частиц маловероятно и пока такие реакции не обнаружены.

При простом механизме скорость реакции определяется скоростью элементарного акта (элементарного процесса). При сложном механизме реакции протекают через несколько промежуточных стадий, процесс многостадийный, равный сумме всех элементарных стадий



При сложном механизме скорость реакции определяется скоростью *самой медленной, лимитирующей*, стадии. Самая медленная стадия определяет выход конечной продукции. К сожалению, зная уравнение химической реакции, нельзя сказать, по какому механизму она протекает: простому или сложному. Для того, чтобы установить истинный механизм реакции, необходимо изучить её кинетику. Что значит "изучить кинетику"?

1. Экспериментально установить зависимость  $c = f(\tau)$ , то есть найти изменение концентрации вещества в ходе реакции во времени. Построить в координатах  $c - \tau$  *кинетическую кривую*, которая отображает изменение концентрации какого-либо вещества во времени в ходе химического превращения (рис. 36). Для реагентов это будет ниспадающая кинетическая кривая (36а), а для продуктов реакции – восходящая (36б).

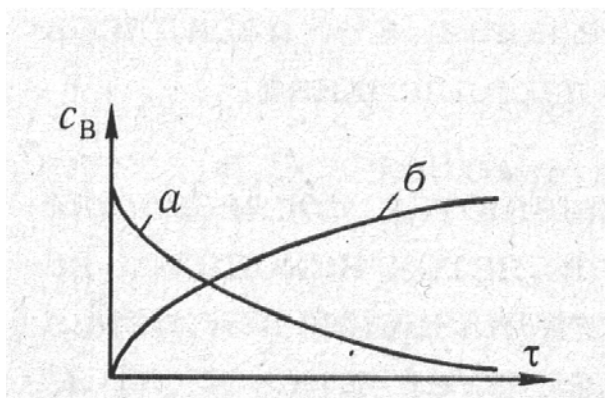


Рис. 36. Кинетическая кривая:  
а – исходные вещества; б – продукты реакции

2. Найти кинетическое уравнение, описывающее скорость химической реакции, то есть установить формальный порядок реакции.
3. Определить кинетический порядок реакции.
4. Сформулировать предположение о механизме реакции.
5. Подтвердить механизм реакции другим, не кинетическим методом (например, стереохимией).

## 2.2. Скорость химической реакции

Одни реакции протекают быстро, другие - медленно. Например, при смешивании растворов, содержащих  $Ag^+$  и  $Cl^-$  - выпадение осадка  $\downarrow AgCl$  происходит мгновенно. Окисление железа - ржавление - происходит медленно. Обычно, процессы, включающие взаимодействие между ионами, осуществляются с большой скоростью, а реакции между ковалентно связанными молекулами или группами атомов обычно протекают гораздо медленнее. Это обусловлено тем, что в ходе реакции между ковалентно связанными частицами должен произойти разрыв одной или нескольких ковалентных связей, на что затрачивается энергия, и для разрыва направленных ковалентных связей сталкивающиеся молекулы должны иметь подходящую взаимную ориентацию. Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ подобного тому, что скорость физических процессов определяется свойствами веществ, например, скорость истечения жидкостей зависит от их вязкости (рис. 37).

Обычно быстрее протекают реакции, когда оба реагента находятся в одинаковой фазе, то есть *гомогенные* реакции. При *гетерогенных* реакциях (при наличии в системе нескольких фаз) превращение осуществляется на поверхности раздела фаз. Рассмотрим кинетику гомогенных химических реакций.

**Под скоростью химической реакции понимают изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени в единице объёма или число элементарных актов взаимодействия в единицу времени в единице объёма.**

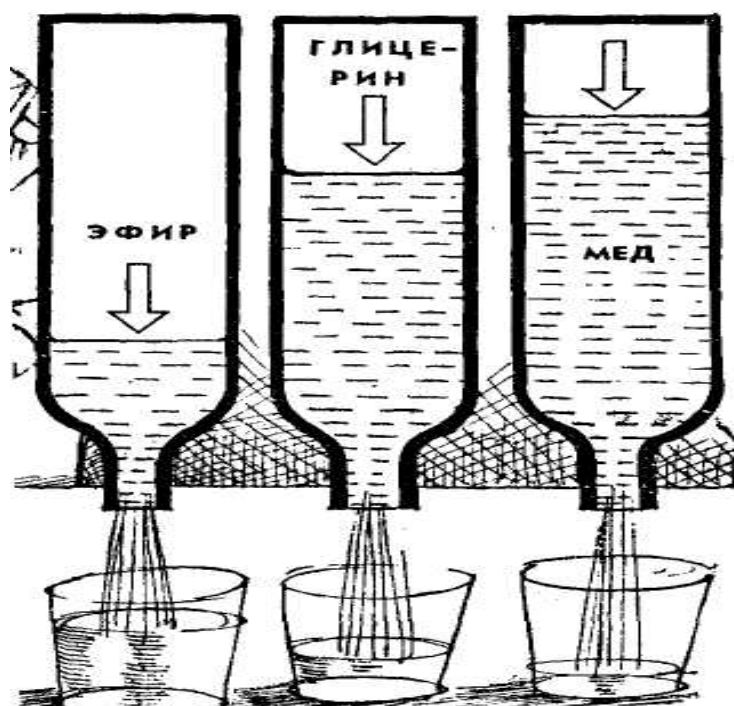


Рис. 37. Зависимость скорости истечения жидкости от вязкости

Различают среднюю скорость в небольшом интервале времени:  $\bar{v} = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1}$  и

мгновенную скорость соответствующую данному моменту времени:  $v = \pm \frac{dc}{d\tau}$ , которая равна

первой производной от концентрации вещества по времени. Скорость реакции всегда величина положительная; знак "минус" означает, что скорость измерена по убыли реагента, а знак "плюс" - по прибыли продукта.

Графически скорость процесса будет представлять угловой коэффициент наклона касательной к кривой в точке, соответствующей данному моменту времени ( $\tau_1$ ) и равна тангенсу угла наклона (рис. 38).

$$v = \pm \frac{dc}{d\tau} = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta c}{\Delta \tau}$$

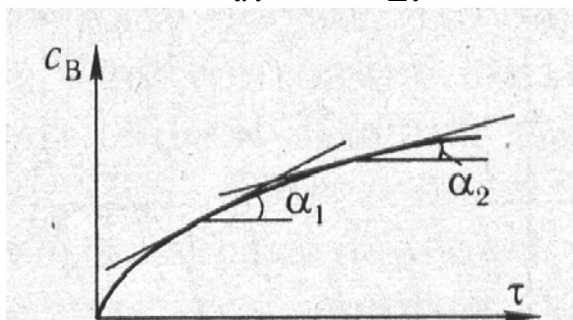


Рис. 38. Графическое определение скорости реакции

Из графика видно, что с течением времени тангенс угла наклона ( $\alpha$ ) изменяется, следовательно, и скорость реакции - величина переменная. При простом механизме (элементарном процессе) скорость реакции не зависит от того, по какому веществу её измерили, она будет одна и та же.

### 2.2.1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов

Математические выражения, описывающие скорости химических реакций, называются *кинетическими*.

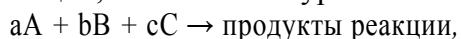
Пусть идет реакция  $A + B \rightarrow$  продукты реакции.

Чтобы молекулы прореагировали друг с другом, они должны войти в контакт, столкнуться. Рассмотрением столкновений молекул при реакциях занимается *теория столкновений*, которая позволяет разобраться в механизме протекания химических реакций. В соответствии с теорией столкновений скорость протекания реакций определяется двумя факторами: 1) числом столкновений между частицами реагентов (ионами, атомами или молекулами) в единицу времени; 2) долей столкновений, которые эффективно приводят к химическому взаимодействию. Роль первого фактора довольно очевидна: чем больше концентрация реагентов, тем больше вероятность столкновений между реагирующими молекулами. Но не все столкновения приводят к образованию продуктов. Доля эффективных столкновений определяется природой реагентов и температурой процесса. Поскольку скорость реакции определяется числом возможных столкновений между молекулами А и В, то можно записать кинетическое уравнение

$$v = k \cdot [A] \cdot [B],$$

где [А], [В] - молярные концентрации веществ А и В соответственно; k - константа скорости реакции, важная величина, зависящая от природы реагирующих веществ. *Константа скорости реакции* - это скорость химической реакции при концентрации реагирующих веществ, равных единице, то есть  $[A] = [B] = 1$  моль/дм<sup>3</sup>. Она не зависит от концентрации реагирующих веществ и для данной реакции при неизменной температуре - величина постоянная. Константа скорости реакции зависит от температуры и катализатора.

В общем случае для реакции, описываемой уравнением



выражение для скорости реакции имеет вид  $v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdot [C]^c$

Таким образом, *скорость реакции пропорциональна произведению молярных концентраций реагентов в степени равной стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции*. Это утверждение высказано Като Гульдбергом (1836-1902) и Петером Вааге (1833-1900) в 1867 г. и называется *законом действия масс (ЗДМ)*, или *законом Гульдберга и Вааге* (рис. 39).



Като Максимилиан  
Гульдберг (1836 – 1902)



Петер Вааге  
(1833-1900)

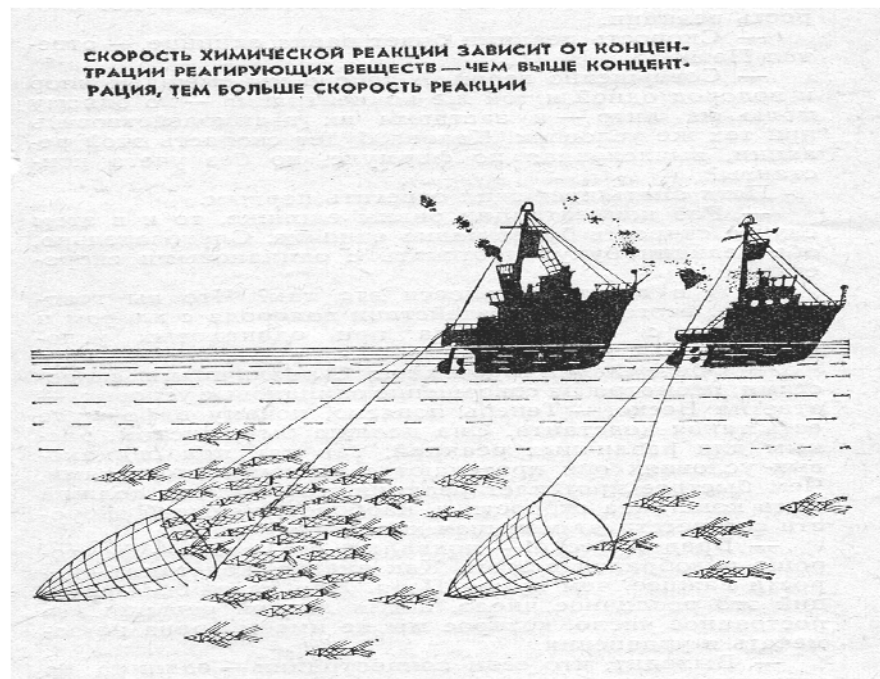
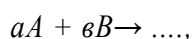


Рис. 39. Иллюстрация закона действия масс

В отношении кинетики химические реакции разделяются или по признаку *молекулярности реакции* или по признаку *порядка*. Порядок реакции определяется по более формальному признаку, чем молекулярность, - по виду уравнения, выражающего зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Молекулярность реакции всегда однозначно определяет её порядок, но значение порядка не даёт возможности судить о молекулярности реакции, если реакция протекает по сложному механизму. По этой причине различают *формальный* и *кинетический* порядки реакции.

Формальный порядок ( $n$ ) равен сумме показателей степеней концентраций в уравнении, выражающем зависимость скорости реакции от концентрации реагентов. Для реакции вида



скорость реакции равна  $v = k[A]^a \cdot [B]^b$ , формальный порядок равен  $n = a + b$ .

Кинетический порядок является исключительно экспериментальной величиной. Также различают *парциальный кинетический* порядок и *общий кинетический* порядок реакции.

Парциальный порядок - это порядок по каждому реагенту реакции в отдельности, он может быть целым, дробным или равным нулю. Когда порядок равен нулю, то скорость реакции остается постоянной при изменении концентрации данного реагента. Например, коррозия железа на воздухе протекает по уравнению кинетики *нулевого* порядка, так как концентрация кислорода практически остается постоянной

$$k_0 = \frac{x \text{ моль}}{\tau \text{ дм}^3 \cdot \text{с}}.$$

Поскольку реакция идет только на поверхности раздела фаз и плёнка оксида железа не препятствует диффузии кислорода, концентрация железа постоянна. Дробный парциальный порядок свидетельствует о сложном механизме реакции, протекающей в несколько стадий. При несоизмеримости скоростей отдельных стадий порядок определяется самой медленной стадией процесса. Общий кинетический порядок равен сумме парциальных порядков.

В отличие от кинетического порядка формальный порядок не дает информации о механизме протекания реакции, но его несовпадение с кинетическим порядком свидетельствует о сложном механизме. Одним из способов подтверждения порядка реакции является постоянство значений константы скорости реакций в ходе кинетического эксперимента.

### 2.2.2. Влияние температуры на скорость реакции

Якоб Гендрик Вант-Гофф (1852-1911) установил, что, как правило, скорость реакции с повышением температуры возрастает. Согласно общепринятому **правилу Вант-Гоффа повышение температуры на 10 градусов приводит к увеличению скорости реакции в 2 - 4, реже более раз**. Математическое выражение правила Вант-Гоффа

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{(t_2 - t_1) / 10}$$

где  $v_{t_1}$  - скорость реакции при  $t_1$ ;  $v_{t_2}$  - скорость реакции при  $t_2$ ;  $\gamma$  - температурный коэффициент константы скорости реакции или температурный коэффициент Вант-Гоффа, принимает значения 2, 3, иногда 4 (не обязательно значения целых чисел) в зависимости от природы реагирующих веществ. Физический смысл температурного коэффициента: показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10 градусов.



**Якоб Гендрик Вант-Гофф (1852-1911)**

Концентрация вещества с повышением температуры изменяется незначительно, увеличение температуры в основном сказывается на константе скорости. Поэтому она имеет постоянное значение только при постоянной температуре. Влияние температуры на константу скорости оценивается величиной температурного коэффициента константы скорости реакции  $\gamma$ , то есть

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}$$

где  $k_T$  и  $k_{(T+10)}$  константы скорости при температурах  $T$  и  $(T + 10)$  соответственно. Константу скорости реакции при какой-нибудь температуре  $(T + n \cdot 10)$   $k_{(T+n \cdot 10)}$  можно приближенно выразить через  $k_T$

$$k_{T+n \cdot 10} = \gamma^n \cdot k_T; \quad \gamma = \sqrt[n]{\frac{k_{T+n \cdot 10}}{k_T}}$$

Для небольших интервалов температур  $\gamma$  можно рассматривать как постоянную величину и выражать константу скорости реакции при какой-нибудь температуре. При этом  $n$  может быть как целым, так и дробным числом, то есть интервал между двумя температурами не обязательно должен быть кратным 10, а также положительным или отрицательным. Так как с повышением температуры увеличивается константа скорости, очевидно, время реакции будет обратно пропорционально константе скорости

$$\frac{k_{T+n10}}{k_T} = \gamma^n = \frac{\tau_T}{\tau_{T+n10}}$$

Это важное соотношение позволяет определить температурный коэффициент Вант-Гоффа, если известны два значения константы скорости при разных температурах, а, следовательно, и значения констант при других температурах. По этому соотношению можно ориентировочно рассчитать время реакции при заданной температуре, если известно время реакции при любой другой температуре.

Приближённый характер правила Вант-Гоффа объясняется тем, что влияние температуры на скорость реакции зависит от величины энергии активации  $E_a$  данной реакции. **Энергия активации ( $E_a$ ) - это избыточная энергия, которая необходима частице (атому, молекуле, иону) для преодоления энергетического барьера и превращения в активное состояние.** Она равна разнице между средней энергией реагирующих молекул и той энергией, которой они должны обладать, чтобы при их столкновении произошла химическая реакция. Энергия активации зависит от природы реагирующих веществ. Если энергия активации мала ( $< 40$  кДж/моль), то эти реакции практически протекают мгновенно. Если  $E_a > 120$  кДж/моль, то скорость таких реакций очень мала.

Реакции, требующие для своего протекания заметной энергии активации, начинаются с разрыва или ослабления связей между атомами в молекулах исходных веществ. При этом вещества переходят в неустойчивое промежуточное состояние, характеризующееся большим запасом энергии. Это состояние называется *активированным комплексом*. Именно для его образования и необходима энергия активации. Неустойчивый активированный комплекс существует очень короткое время. Он распадается с образованием продуктов реакции; при этом энергия выделяется.

В простейшем случае активированный комплекс представляет собою конфигурацию атомов, в которой ослаблены старые связи и образуются новые. Активированный комплекс образуется в ходе прямой и обратной реакций. Энергетически он отличается от исходных веществ на величину  $E_a$  прямой реакции, а от конечных – на  $E_a$  обратной реакции. Тепловой эффект реакции будет равен разности  $E_a$  прямой и обратной реакций.

В обычных условиях только часть молекул реагентов обладает достаточной энергией, чтобы преодолеть *энергетический барьер активации*. При увеличении температуры все большая часть молекул реагентов приобретает достаточную энергию для преодоления энергетического барьера и вследствие этого происходит увеличение скорости реакции.

С. Аррениус показал, что число активных частиц, а следовательно и скорость, и константа скорости возрастают с температурой по экспоненциальному закону. Более строгая зависимость константы скорости от температуры выражается эмпирическим *уравнением Аррениуса*

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{E_a}{RT}}$$

где  $k$  - константа скорости реакции;  $e$  - основание натуральных логарифмов;  $E_a$  - энергия активации;  $R$  - универсальная газовая постоянная;  $T$  - температура по шкале Кельвина;  $k_0$  - предэкспоненциальный множитель, указывающий долю числа столкновений между молекулами, которая оканчивается реакцией. Это уравнение достаточно хорошо выполняется для простых гомогенных и многих гетерогенных реакций.

С. Аррениус использовал некоторые теоретические представления о механизме реакций, в частности, понятие об энергии активации. Только те столкновения приводят к химическому превращению, когда сталкивающиеся молекулы обладают достаточной энергией для совершения акта химического превращения. Рис. 40 поясняет эти превращения.



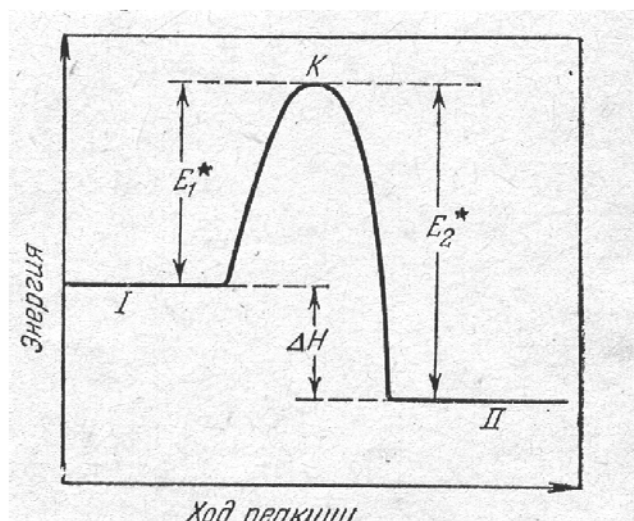


Рис. 40. Изменение энергии реагирующей системы

Изобразим графически изменение энергии в ходе химической реакции



Уровень I соответствует энергии прямой реакции; уровень II - соответствует энергии обратной реакции. Если прямая реакция (переход состояния I в состояние II) является экзотермической, то общий запас энергии продуктов реакции меньше, чем исходных веществ, то есть система в результате этой реакции переходит на более низкий энергетический уровень (с уровня I на уровень II). Разность уровней I и II равна тепловому эффекту реакции  $\Delta H$ . Уровень K определяет тот, наименьший запас энергии, которым должны обладать молекулы, чтобы их столкновения могли приводить к химическому взаимодействию. Разность между уровнем K и уровнем I представляет энергию активации прямой реакции ( $E_1^*$ ), а разность между уровнями K и II – энергию активации обратной реакции ( $E_2^*$ ). Таким образом, по пути из исходного состояния в конечное система должна перейти через своего рода *энергетический барьер*. Только *активные молекулы*, то есть молекулы, обладающие в момент столкновения избытком энергии (в нужной форме), могут вступать в соответствующее химическое взаимодействие, то есть перейти через энергетический барьер.

Величина энергии активации  $E_a$  характерна для каждой химической реакции. Она колеблется в широких пределах: от 50 до 350 кДж/моль. Чем больше значение  $E_a$ , тем медленнее протекает реакция; чем меньше  $E_a$ , тем быстрее идёт реакция. Простейший способ ускорить реакцию при больших значениях  $E_a$  заключается в повышении температуры.

### 3. Колебательные реакции

Одним из наиболее впечатляющих примеров возникновения самоорганизации процесса являются колебательные химические реакции, открытие которых принадлежит Борису Павловичу Белоусову (1893-1970). В 1951 г. Б.П. Белоусов изучал окисление лимонной кислоты при её реакции с броматом калия в растворе серной кислоты. Для ускорения реакции он добавлял в раствор соли церия. Церий – металл с переменной степенью окисления (+3 или +4), поэтому он может быть катализатором окислительно-восстановительных превращений. Реакция сопровождается выделением пузырьков  $CO_2$ , и поэтому кажется, что вся реакционная смесь «кипит». И вот на фоне этого кипения Б. П. Белоусов заметил удивительную вещь: цвет раствора периодически изменялся –



## Борис Павлович Белоусов (1893-1970)

становился то жёлтым, то бесцветным. Он добавил в раствор комплекс фенантролина с Fe(II) (ферроин), и цвет раствора стал периодически изменяться от лилово-красного к синему и обратно (рис. 41).

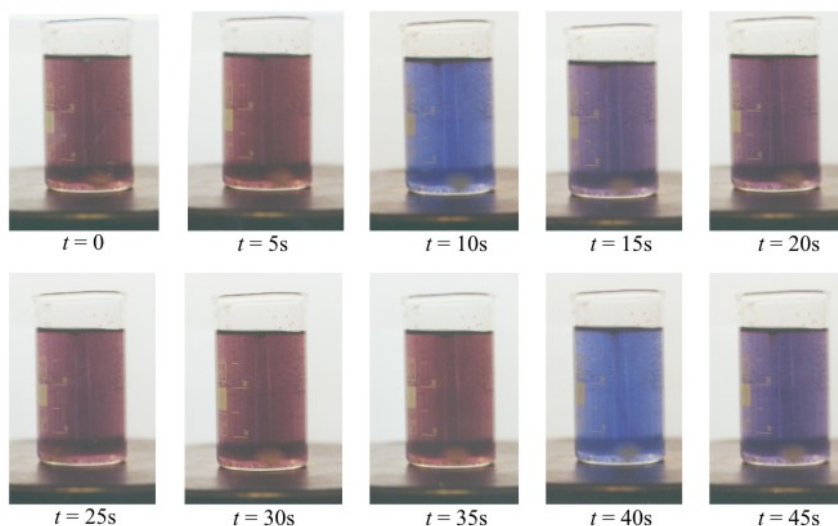


Рис. 41. Изменение цвета раствора в колебательной реакции

Влияние концентрации ионов церия на скорость колебательной реакции представлена на рис. 42.

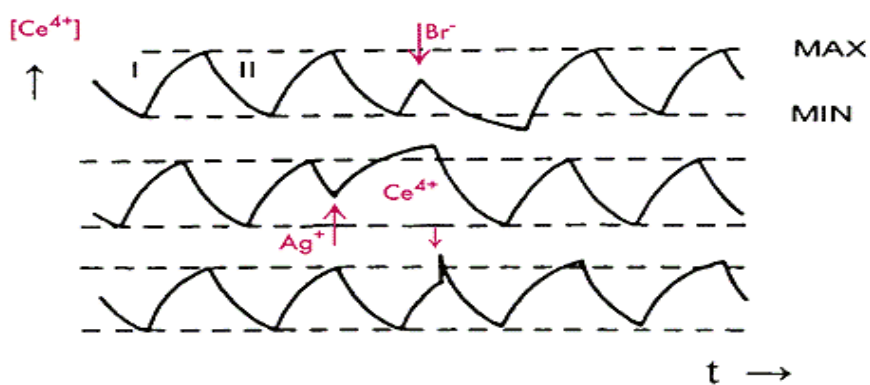


Рис. 42. Влияние концентрации ионов церия на скорость колебательной реакции

Автоколебания концентрации церия и принудительная смена стадий I и II, вызываемая добавкой  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Ce}^{4+}$ . В системе имеется некоторая концентрация  $\text{Ce}^{4+}$ . На стадии II образуется  $\text{Br}^-$ , который после взаимодействия с активными частицами реакции окисления  $\text{Ce}^{3+}$  исчезает из системы. При достаточно большой концентрации  $\text{Br}^-$  окисление полностью заторможено. Когда концентрация  $\text{Ce}^{4+}$  уменьшается и достигает минимального значения, резко падает концентрация  $\text{Br}^-$ . Окисление  $3+$  (I стадия) начинается с большой скоростью, и концентрация  $\text{Ce}^{4+}$  возрастает; когда она достигает максимального значения, увеличивается концентрация  $\text{Br}^-$ , что тормозит окисление  $\text{Ce}^{3+}$ . После этого цикл повторяется.

Так была открыта реакция, ставшая знаменитой – сейчас она известна во всём мире, её называют «реакция Белоусова-Жаботинского». А. М. Жаботинский много сделал для понимания этого удивительного феномена.

Когда Б. П. Белоусов сделал своё открытие, периодические изменения концентрации реагентов казались нарушением законов термодинамики. В самом деле, как может реакция идти то в прямом, то в противоположном направлениях? Невозможно представить себе, чтобы всё огромное число молекул в сосуде было то в одном, то в другом состоянии (то все «синие», то все «красные»...). Направление реакции определяется химическим (термодинамическим) потенциалом – реакции осуществляются в направлении более вероятных состояний, в направлении уменьшения свободной энергии системы. Когда реакция в данном направлении завершается, это значит, что её потенциал исчерпан, достигается термодинамическое равновесие, и без затраты энергии, самопроизвольно, процесс в обратную сторону пойти не может. А тут... реакция идёт то в одном, то в другом направлении. «Так не может быть!» - решили в редакции очень солидного химического журнала и отказались публиковать статью Б.П. Белоусова. Рецензенты даже не захотели повторить опыт...

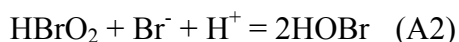
Однако никакого нарушения законов в этой реакции не было. Происходили колебания – периодические изменения – концентраций промежуточных продуктов, а не исходных реагентов или конечных продуктов.  $\text{CO}_2$  не превращается в этой реакции в лимонную кислоту, это в самом деле невозможно. Рецензенты не учли, что пока система далека от равновесия, в ней вполне могут происходить многие замечательные явления.

Детальный механизм описанной выше реакции всё ещё известен не полностью. В первых работах казалось, что число промежуточных продуктов невелико. Для объяснения природы колебаний было достаточно представить себе, как сначала из малоновой кислоты образуется броммалоновая кислота, и при дальнейшей реакции с ней  $\text{KBrO}_3$  превращается в  $\text{KBr}$ . Анион  $\text{Br}^-$  тормозит дальнейшее окисление броммалоновой кислоты, и накапливается окисленная форма катализатора (церий(IV) или  $\text{Fe(III)}$  в комплексе с фенантролином). В результате прекращается накопление  $\text{Br}^-$ , и окисление броммалоновой кислоты возобновляется... Теперь ясно, что такой механизм далеко не полон. Число промежуточных продуктов достигло четырёх десятков, и изучение продолжается.

В 1972 г. Р. Нойес и сотрудники показали, что реакция Белоусова-Жаботинского – итог, по крайней мере, десяти реакций, которые можно объединить в три группы – А, Б и В. Сначала бромат-ион взаимодействует с бромид-ионом в присутствии  $\text{H}^+$  с образованием бромистой и гипобромистой кислот (группа реакций А)



Далее бромистая кислота реагирует с бромид-ионом, образуя гипобромистую кислоту



Гипобромистая кислота, в свою очередь, реагирует с бромид-ионом, образуя свободный бром



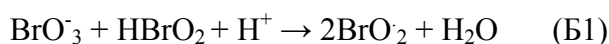
Малоновая кислота бромится свободным бромом



В результате всех этих реакций малоновая кислота бромится, образуя броммалоновую кислоту при взаимодействии бромата и бромид-ионов и имеет место синтез броммалоновой кислоты



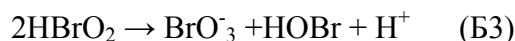
При отсутствии (малой концентрации) бромид-иона. При взаимодействии бромата-иона с бромистой кислотой образуется радикал  $\text{BrO}_2\cdot$  возможны реакции группы Б



$\text{BrO}_2$  реагирует с церием(III), окисляя его до церия(IV), а сам восстанавливается до бромистой кислоты



Бромистая кислота распадается на бромат-ион и гипобромистую кислоту по реакции



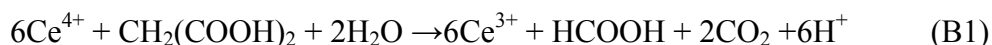
Гипобромистая кислота бромит малоновую кислоту



В итоге реакций группы Б также образуется броммалоновая кислота и церий(IV). Колебания концентраций основных компонентов реакции: бромистой кислоты и ферроина – в фазовом пространстве представляются в виде замкнутой линии (предельного цикла)



Образовавшийся в этих реакциях церий(IV) участвует в реакциях группы В



Химический смысл этой группы реакций: образование бромид-иона, идущее тем интенсивнее, чем выше концентрация броммалоновой кислоты. Увеличение концентрации бромид-иона приводит к прекращению (резкому замедлению) окисления церия (III) в церий (IV). В исследованиях последнего времени церий обычно заменяют ферроином.

Из этой (неполной) последовательности этапов реакции Белоусова-Жаботинского видно, сколь сложна эта система. Детальные траектории системы, от начального состояния к конечному, могут быть очень сложными.

«Высшую и последнюю цель всех химических исследований должно составлять развитие химической статики и динамики, учение о равновесии химических сил и движение материи»  
Лотар Юлиус Мейер (1830-1895)

## 4. Химическое и фазовое равновесие

### 4.1. Основные понятия

Химические реакции могут одновременно протекать в двух направлениях: в сторону образования продуктов реакций, то есть вправо, - это прямая реакция; и в сторону превращения продуктов реакции в исходные вещества - влево, - обратная реакция. Вследствие химической обратимости реакции не доходят до конца. С течением времени скорость прямой реакции уменьшается, то есть уменьшается прирост концентрации продуктов реакции за единицу времени; скорость обратной реакции увеличивается, то есть происходит увеличение убыли концентрации продуктов реакции за единицу времени. Когда обе скорости сравниваются, наступает состояние **химического равновесия**, когда концентрации реагирующих веществ становятся вполне определёнными и постоянными во времени. Именно равенство скоростей прямого и обратного процессов являются причиной сохранения систем без изменения во времени при неизменности внешних условий.

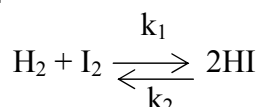
Химическое равновесие характеризуется следующими общими условиями:

- 1) неизменность равновесного состояния систем при сохранении внешних условий;
- 2) подвижность равновесия, то есть самопроизвольное восстановление равновесия после прекращения внешнего воздействия, вызвавшего незначительное отклонение систем от положения равновесия;
- 3) динамический характер равновесия, то есть установление и сохранение его вследствие равенства скоростей прямого и обратного процессов. Система в состоянии истинного равновесия подобна игрушке «ваньке-встаньке» - толчком можно нарушить равновесии, но оно восстанавливается вновь;
- 4) возможность подхода к состоянию равновесия с двух противоположных сторон;
- 5) минимальное значение изобарно-изотермного и изохорно-изотермного потенциалов:  $\Delta G = 0$ ;  $\Delta F = 0$ .

### 4.2. Константа равновесия

Равновесие в обратимых химических реакциях описывается законом действующих масс (закон Гuldберга и Вааге). Если концентрации или парциальные давления веществ - участников реакции сравнительно малы, то закон действующих масс устанавливает постоянство отношения произведения равновесных концентраций (или парциальных давлений) продуктов реакции к произведению концентраций (или парциальных давлений) исходных веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам (при  $T = \text{const}$ ).

Рассмотрим гомогенную реакцию



Она осуществляется через два активационных барьера:

- 1)  $\text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}$ ;
- 2)  $2\text{I} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ .

В момент столкновения частиц  $\text{H}_2$  и  $2\text{I}$  возникает активированный комплекс. Если он превращается в продукт реакции, то при этом выделяется энергия 183,08 кДж/моль. В

смеси  $H_2$ ,  $I_2$  и  $HI$  одновременно протекает как прямая, так и обратная реакция. Каждая из них поставляет реагенты противоположного направления и ни одна из этих реакций не прекращается - вся система в целом имеет динамический характер. Тогда

$$\begin{aligned} \text{скорость прямой реакции} \quad v_{пр} &= k_1[H_2] \cdot [I_2]; \\ \text{скорость обратной реакции} \quad v_{обр} &= k_2[HI]^2; \\ \text{в момент равновесия} \quad v_{пр} &= v_{обр} \text{ или } k_1[H_2] \cdot [I_2] = k_2[HI]^2. \end{aligned}$$

Преобразуем равенство так, чтобы концентрации компонентов были справа, а константы слева

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}, \text{ но } \frac{k_1}{k_2} = K, \text{ или } K_c$$

тогда

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}.$$

Этим равенством определяется константа равновесия  $K_c$  простого обратимого процесса. Она равна соотношению констант скоростей прямой и обратной реакции. *Константа равновесия представляет собой отношение произведения молярных концентраций продуктов реакции в степени, равной их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции, к произведению молярных концентраций исходных веществ в степени их стехиометрических коэффициентов.* Константа равновесия зависит от природы реагирующих веществ, от температуры реакции, но не зависит от концентрации компонентов реакции и от наличия катализатора.

Изменение изобарного потенциала в реакции равно разности значений его для конечных и начальных веществ

$$\Delta G = \Delta G_{\text{кон}} - \Delta G_{\text{нач}}.$$

В момент равновесия

$$\Delta G = 0.$$

Константа равновесия химической реакции связана с изменением энергии Гиббса уравнением

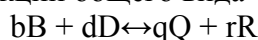
$$\Delta G_T = -RT \cdot \ln K_T.$$

Если  $T = 298 \text{ K}$  и перейдем от натурального логарифма к десятичному, то получим выражение

$$\Delta G_{298}^0 = -2,3RT \cdot \lg K_T = -5,698 \lg K_{298},$$

где  $\Delta G_{298}^0$  выражено в кДж/моль.

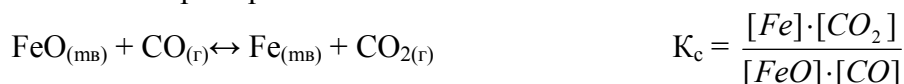
Для гомогенных газовых реакций общего вида



$$K_p = \frac{P_Q^q \cdot P_R^r}{P_B^b \cdot P_D^d}$$

где  $K_p$  - константа равновесия, выраженная через парциальные давления компонентов.  $K_c$  (константа равновесия, выраженная через концентрации) и  $K_p$  численно совпадают только для реакций, происходящих без изменения числа молекул, то есть  $b + d = q + r$ .

Аналогичный подход применим и к гетерогенным равновесиям. Если в процессе химического превращения участвуют две или несколько фаз, то в выражении константы равновесия учитываются только те из них, в которых происходят изменения концентраций реагентов. Например



в данном случае концентрации твёрдых  $FeO$  и  $Fe$  при постоянной температуре - величины постоянные, и концентрации  $[Fe]$  и  $[FeO]$  можно исключить из константы равновесия, записав выражение в следующей форме

$$K_c \cdot \frac{[FeO]}{[Fe]} = K'_c = \frac{[CO_2]}{[CO]}$$

или выразить константу равновесия через парциальные давления газов

$$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$$

Итак, при записи выражения константы равновесия для гетерогенных равновесий компоненты реакций, концентрации которых остаются неизменными, включаются в константу равновесия в качестве постоянных. Это относится к чистым жидкостям и твёрдым веществам. В выражение для константы равновесия в явном виде входят лишь те компоненты реакции, концентрация которых переменна.

### 4.3. Влияние изменения внешних условий на равновесие

Влияние изменения температуры на термодинамическое равновесие было установлено Алексеем Лаврентьевичем Потылицыным (1845-1905) (1880) и Вант-Гоффом (1883). Затем Анри Ле-Шателье (1850-1936) (1885) и Карл Браун (1850-1918) (1886) сформулировали общий принцип, отражающий влияние изменения различных факторов на положение равновесия. Это принцип подвижного равновесия, называемый *принципом Ле-Шателье-Брауна*: *всякое внешнее воздействие на равновесную систему вызывает в системе процесс, приводящий к уменьшению эффекта внешнего воздействия*. Несмотря на важность этого принципа, он не имеет математического выражения.



Анри Ле-Шателье (1850-1936)

При изменении концентрации компонентов равновесной системы величина константы равновесия  $K_c$  остается неизменной, однако само равновесие смещается, так как при этом создаются более благоприятные условия для протекания прямой или обратной реакции. Например, добавление кислорода к равновесной системе, в которой идет реакция



мгновенно оказывает благотворное воздействие на протекание обратной реакции. После того как снова будет достигнуто равновесие, концентрации  $CO_2$  и  $O_2$  повысятся, а концентрация

$CO$  понизится, но соотношение  $\frac{[CO]^2[O_2]}{[CO_2]^2}$  и, следовательно,  $K_c$  останутся точно такими

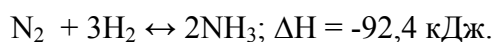
же, как перед добавлением в систему избыточного количества кислорода.

Если при реакции в газовой фазе происходит изменение числа молекул, то изменение давления реакционной смеси должно вызывать смещение положения равновесия. Для реакции  $N_2O_{4(g)} \leftrightarrow 2NO_{2(g)}$  увеличение давления смещает положение равновесия влево, поскольку протекание реакции вправо приводит к увеличению числа молекул в реакционной системе и наоборот.

Повышение температуры смещает равновесие в сторону получения продуктов, образующихся при эндотермической реакции, так как она приводит к изменению величины  $K_c$ . Например, константа равновесия для реакции  $H_2 + Cl_2 \leftrightarrow 2HCl$  изменяется в зависимости

от температуры, так как эта реакция экзотермическая. Повышение температуры смещает равновесие влево. Отметим, что повышение температуры приводит к возрастанию скорости как прямой, так и обратной реакции независимо от того, является ли результирующим эффектом выделение или поглощение тепла. Но возрастание скорости эндотермической реакции в данном случае оказывается значительно большим, так что при высоких температурах создаются более высокие равновесные концентрации продуктов, образующихся в результате эндотермического процесса. При понижении температуры справедливы обратные рассуждения.

Например: реакция синтеза аммиака является экзотермической и протекает по уравнению



Равновесие этой реакции в соответствии с принципом Ле-Шателье может быть смещено в сторону синтеза аммиака:

1) *увеличением концентрации исходных веществ.* Чаще всего увеличивают концентрацию водорода, так как от ее значения в большей степени зависит скорость реакции и кроме этого водород более дешев и экологически безопасен (при окислении получается вода, в случае азота получаются оксиды азота, которые с влагой воздуха образуют азотную кислоту, которая выпадает в виде кислотных дождей);

2) *увеличением давления.* Синтез аммиака происходит при давлениях 10 – 100 МПа. Высокое давление смещает равновесие в сторону реакции образования аммиака, так как происходит уменьшение объема газовой смеси (1 объем азота + 3 объема водорода → 2 объема аммиака). Выход аммиака от давления характеризуется затухающей кривой и применять очень высокие давления экономически невыгодно;

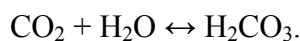
3) *снижением температуры.* Синтез аммиака ведут при температурах 400-500 °С. Выход аммиака увеличивается с уменьшением температуры, но при этом падает скорость реакции синтеза аммиака;

4) *применением катализаторов.* Для снижения энергии активации процесс проводят на твердых катализаторах. Катализируют реакцию многие металлы (Fe, Mn, W, Os, Pt и др.); железный катализатор, промотированный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ , который достаточно активен и стоек к местным перегревам.

Надо отметить, что синтез аммиака вряд ли был осуществим в 1908 г. Фрицем Габером (1780-1853), если бы к тому времени громадных успехов не достигла такая наука, как физическая химия. Закономерности влияния давления и температуры на равновесие реакции были обобщены в так называемом «принципе Ле-Шателье», названном в честь его первооткрывателя - замечательного французского ученого. Пользуясь этим принципом, можно было правильно определить, при каком давлении и температуре лучше всего проводить процесс синтеза аммиака.

В лабораторном аппарате при высоких давлениях в присутствии осмиевого катализатора Ф. Габеру впервые удалось синтезировать аммиак. По словам Ф. Габера, «отныне была открыта дорога развитию новой индустрии». После вручения ему Нобелевской премии Ф. Габер сказал: «Быть может, это решение не окончательное. Существование азотных бактерий показывает нам, что природа в ее утонченных формах биологической химии знает и осуществляет другие возможности, которые сначала она скрывает от нашего взора».

Действие принципа Ле-Шателье можно проследить на примере изменения состава дождя или растворения шипучей антицидной (антицид - гидрокарбонат натрия - вещество, нейтрализующее кислоту и снижающее кислотность желудочного сока) таблетки в воде. В обоих случаях в химической реакции участвуют диоксид углерода(IV) ( $\text{CO}_2$ ), вода ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и угольная кислота ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )



Когда дождевая капля попадает в воздух, она поглощает углекислый газ, и концентрация в левой части реакции возрастает. Для поддержания равновесия образует большее

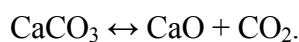


количество угольной кислоты. В результате дождь становится кислотным. Добавление углекислого газа смещает равновесие реакции вправо. Противоположная реакция происходит при опускании в воду таблетки гидрокарбоната натрия. Он вступает в реакцию с водой, и образуется угольная кислота, что приводит к увеличению концентрации вещества в правой части реакции. Чтобы восстановить равновесие, угольная кислота разлагается на воду и углекислый газ, который наблюдается в виде пузырьков.

#### 4.4. Правило фаз

Следует различать термодинамическое понятие о независимом компоненте и тривиальное понятие о компоненте как составной части системы. Если система *физическая*, то оба понятия совпадают. Например, система, состоящая из воды, льда и водяного пара при  $t = 0,01\text{ }^\circ\text{C}$  и  $P = 4,6\text{ мм рт.ст.}$ , однокомпонентна, поскольку для формирования всех трех фаз в системе достаточно одного индивидуального вещества – воды. Система, состоящая из насыщенного раствора сахара в воде и водяного пара над раствором, образует три фазы (кристаллы сахара, раствор и пар), но является двухкомпонентной (сахар + вода).

В *химических* системах, в которых возможно протекание реакции, понятия независимых компонентов и веществ, составляющих систему, не тождественны. Число компонентов в таких системах определяется количеством индивидуальных веществ в системе за вычетом числа возможных между ними взаимодействий. Например, система из трех индивидуальных веществ  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$  будет двухкомпонентной, так как для образования всех фаз достаточно любых двух веществ, поскольку они связаны между собой стехиометрическим уравнением реакции



Если равновесие устанавливается в двух химических реакциях, то число независимых компонентов на две единицы меньше общего числа компонентов (числа составных частей системы), то есть  $K_n = K_T - 2$ , и т.д. В общем случае *число независимых компонентов равно общему числу компонентов (числу составных частей системы) минус число связей, накладываемых на них химическими равновесиями*

$$K_n = K_T - x$$

где  $x$  — число равновесий в химических реакциях (точнее — наименьшее число равновесий, характеризующих все химические взаимодействия в данной системе).

При отсутствии химического взаимодействия общее число компонентов и число независимых компонентов одинаковы —  $K_n = K_T$ . По отношению к таким системам мы будем пользоваться более кратким термином компонент как в смысле составной части системы, так и в смысле независимого компонента и обозначать число компонентов буквой  $K$  (без индекса). Чтобы не слишком усложнять рассуждения, проведем вывод *правила фаз*, рассматривая систему, в которой отсутствуют химические взаимодействия. Возьмем систему, содержащую  $K$  независимых компонентов и состоящую из  $\Phi$  фаз, находящихся в устойчивом равновесии между собой. Пусть состояние каждой фазы вполне определяется, если известны её температура, давление и состав, то есть концентрации всех содержащихся в ней веществ. (Этим мы вводим допущение, что состояние нашей системы не зависит ни от каких других внешних сил.) Так как система в целом находится в равновесии, то температура и давление во всех фазах одинаково.

Обозначим через  $S$  — число действительно независимых величин, называемое *числом термодинамических степеней свободы системы* или, сокращенно, *числом степеней свободы*. Эта величина определяет наибольшее число факторов, которые могут изменяться (в известных пределах) независимо один от другого.

Точнее, число степеней свободы определяется как число условий (температура, давление, концентрации), которые можно произвольно менять (в известных пределах), не из-

меняя этим числа или вида фаз системы. Оно играет важную роль в учении о фазовых равновесиях. Соотношение

$$C = K - \Phi + 2$$

Данное соотношение называется **правилом фаз Гиббса**: *число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов влияют только температура и давление, равно числу независимых компонентов системы минус число фаз плюс два* (рис. 43).

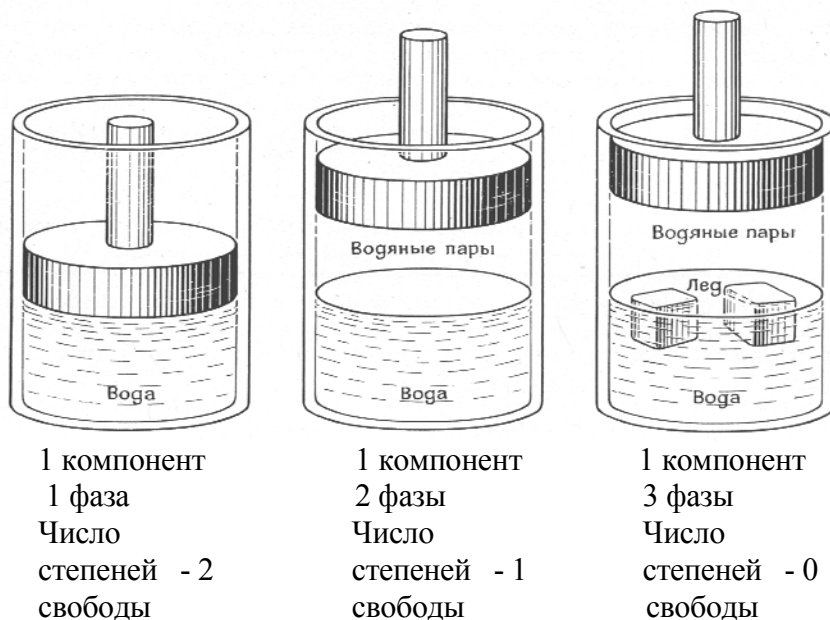


Рис. 43. Схема, иллюстрирующая правило фаз для простейшей однокомпонентной системы

Правило фаз показывает, что число степеней свободы возрастает с увеличением числа компонентов и уменьшается с увеличением числа фаз системы.

Так как число степеней свободы не может быть отрицательным, то правило фаз нередко выражают в более общем виде соотношением

$$\Phi \leq K + 2.$$

При классификации систем принято разделять их по числу фаз на *однофазные, двухфазные, трехфазные* и т. д., по числу независимых компонентов системы — на *однокомпонентные, двухкомпонентные* или *двойные, трехкомпонентные* или *тройные*, и т. д., число же степеней свободы определяется как *вариантность системы*. По этому признаку — числу степеней свободы — системы разделяются соответственно на *инвариантные* или *безвариантные* (при  $C = 0$ ), *моновариантные* или *одновариантные* (при  $C = 1$ ), *дивариантные* или *двухвариантные* (при  $C = 2$ ), *тривариантные* или *трехвариантные* (при  $C = 3$ ) и т. д. *Поливариантными* или *многовариантными* называются системы с большим числом степеней свободы.

Обозначая через  $n$  число внешних факторов, влияющих на положение равновесия в данной системе, можно принять следующую более общую формулировку правила фаз

$$C + \Phi = K + n$$

сумма числа степеней свободы системы и числа фаз ее равна сумме числа независимых компонентов и числа внешних факторов, влияющих на равновесие этой системы.

#### 4.5. Однокомпонентные системы

Для иллюстрации рассмотрим простейший случай — однокомпонентную систему. При  $K = 1$  соотношение правила фаз принимает вид

$$C = 3 - \Phi.$$

Так как число степеней свободы не может быть отрицательным, то в этом случае число фаз, находящихся в равновесии, не может быть больше трех. Следовательно, по числу фаз можно иметь здесь только три типа систем: однофазные, двухфазные и трехфазные. Для однофазных систем  $C = 2$ , для двухфазных  $C = 1$  и для трехфазных  $C = 0$ . Диаграмма, выражающая зависимость состояния системы (и фазовых равновесий в ней) от внешних условий или от состава системы, называется *диаграммой состояния* или *фазовой диаграммой*. Такие диаграммы строятся по соответствующим опытным данным и широко применяются для характеристики различных систем.

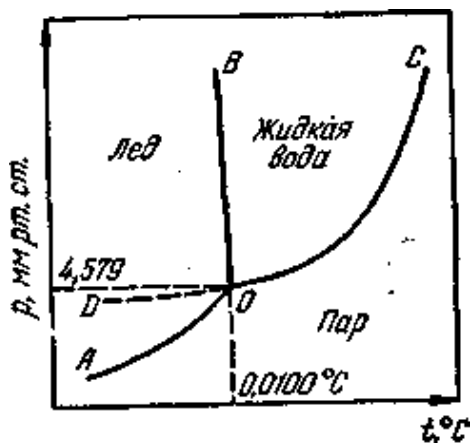


Рис. 44. Диаграмма состояния воды в области невысоких давлений

*Диаграмма состояния воды.* На рис. 44 показана в схематической форме (то есть без строгого соблюдения масштаба) диаграмма состояния воды в области невысоких давлений. Кривая  $OC$  представляет зависимость давления насыщенного пара жидкой воды от температуры, кривая  $OA$  — зависимость давления насыщенного пара льда от температуры и кривая  $OB$  — зависимость температур замерзания воды от внешнего давления. Эти три кривые разделяют диаграмму на поля, каждое из которых отвечает одному из агрегатных состояний воды — пару, жидкости и льду. Сами кривые отвечают равновесию между соответствующими двумя фазами жидкость — пар (кривая  $OC$ ), лед — пар (кривая  $OA$ ) и лед — жидкость (кривая  $OB$ ). Точка же  $O$  характеризует условия одновременного равновесия между всеми тремя фазами — паром, льдом и жидкой водой. Она имеет координаты  $p = 4,579$  мм рт. ст., то есть  $610,5$  Па, и  $t = 0,0100$  °С. При  $0$  °С и  $p = 760$  мм рт. ст., то есть  $101,325$  кПа, лед находится в равновесии с водой, насыщенной воздухом; удаление растворенного воздуха повышает температуру равновесия на  $0,0023$  град., а понижение давления до  $4,6$  мм рт. ст. в свою очередь повышает температуру равновесия на  $0,0075$  град.

Однофазные системы обладают двумя степенями свободы (двухвариантные системы). В этом случае мы можем изменять в известных пределах как температуру, так и давление (каждое независимо от изменения другого), что не вызовет изменения числа или вида фаз системы. Например, температуру жидкой воды при каком-нибудь данном давлении можно изменять в известных пределах без возникновения при этом новой фазы. Однако если нагреть воду выше некоторого предела, то она будет переходить в пар, а если слишком понизить температуру, то она может превратиться в лед. Аналогично при постоянной температуре возможно в известных пределах изменять давление без появления при этом новой фазы. Если же понизить давление до давления насыщенного пара при этой температуре, то образуется парообразная фаза, а при меньшем давлении вся вода перейдет в парообразное состояние. В соответствующих пределах можно изменять температуру и давление одновременно и независимо друг от друга. То же легко установить для чистого льда и для водяного пара.

Двухфазные системы представляются, как мы видели, линиями, разграничивающими соответствующие поля диаграммы. Число степеней свободы в этих случаях уменьшается до единицы (одновариантные системы), т.е., не изменяя числа или вида фаз, можно изменять произвольно (в известных пределах) только или температуру, или давление, причем с изменением одного из этих параметров состояния другой тоже не сохраняет прежнего значения, а изменяется в соответствии с изменением первого. Так, можно изменить температуру равновесной системы из жидкой воды и ее насыщенного пара, но для того чтобы сохранить состояние равновесия между ними, необходимо допустить соответствующее изменение и давления. При понижении температуры часть пара конденсируется и давление понизится, а при повышении - некоторое количество воды испарится и давление пара повысится. То же относится и к равновесной двухфазной системе лед — пар.

Равновесие в двухфазной системе жидкая вода — лед характеризуется кривой  $OB$ , выражающей зависимость температуры замерзания воды от давления. Следует обратить внимание, что в отличие от большинства других веществ для воды в известных пределах повышение давления вызывает понижение температуры ее замерзания. Это объясняется тем, что плотность льда меньше плотности воды, а повышение давления всегда способствует образованию той фазы, которая обладает меньшим объемом, то есть большей плотностью.

На диаграмме показана пунктиром кривая  $OD$ , являющаяся продолжением кривой  $OC$ . Она определяет давление насыщенного пара над переохлажденной водой (метастабильное равновесие). Такое состояние неустойчиво, и переохлажденная вода всегда обладает большим давлением пара (и изобарным потенциалом), чем лед при той же температуре.

Точка  $O$ , называемая *тройной точкой*, отвечает равновесию одновременно между всеми тремя фазами. Число степеней свободы в этом случае равно нулю (система **безвариантна**). Существует только одно сочетание температуры и давления, при котором рассматриваемые три фазы могут находиться в равновесии, а именно температура  $0,0100\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давление  $4,579\text{ мм рт. ст.}$  Малейшее изменение любой из этих величин приводит к исчезновению одной или двух фаз. Так, понижение температуры при постоянном давлении переводит систему в состояние льда; повышение температуры при постоянном давлении или понижение давления при постоянной температуре переводит систему в состояние пара, повышение давления — в состояние жидкой воды. Разумеется, можно при соответствующем одновременном изменении и температуры, и давления переместиться из точки  $O$  по одной из кривых, отвечающих двухфазным системам, что отвечает исчезновению только одной фазы. Но нельзя произвести никакого изменения температуры или давления и сохранить при этом все три фазы.

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глинка, Н.Л. Общая химия : учеб. для вузов / Н.Л. Глинка, под ред. В.А. Попкова, А.В. Бабкова. - М. : Юрайт, 2011. – 886 с.
2. Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия : учеб. для студ. вузов / Я.А. Угай. — 4-е изд., стер. — М. : Высшая школа, 2004. —526 с.
3. Глинка, Н.Л. Общая химия : учеб. пособие для вузов / под ред. А.И. Ермакова. - М. : Интеграл-Пресс, 2005. - 728 с.
4. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. пособие для вузов / Н.Л. Глинка. - М. : Интеграл-Пресс, 2006. - 240 с
5. Хомченко, Г.П. Неорганическая химия : учеб. / Г.П. Хомченко, И.К. Цитович. - СПб : ИТК ГРАНИТ, 2009. - 464 с.
6. Павлов, Н.Н. Общая и неорганическая химия [Электронный ресурс] : учеб. / Н.Н. Павлов. - М. : 2011. – 496 с. – Загл. с экрана. - Режим доступа : <http://www.e.lanbook.com>.
7. Анкудимова, И.А. Практикум по химии : учеб. пособие / под ред. М.И. Лебедева. - Тамбов : Изд-во ТГТУ, 2009. - 88 с.
8. Лебедева, М.И. Сборник задач и упражнений по химии: учеб. пособие / М.И. Лебедева, И.А. Анкудимова. – Тамбов : Изд-во ТГТУ, 2009. - 173 с.
9. Анкудимова, И.А. Химия. Лекции к курсу : учеб. пособие / И.А. Анкудимова. – Тамбов : Изд-во ТГТУ, 2006. - 124 с.
10. Степин, Б.Д. Демонстрационные опыты по общей и неорганической химии: учеб. пособие для вузов / под ред. Б. Д. Степина. - М. : Владос, 2004. - 336 с.

# ПРИЛОЖЕНИЯ

## Приложение 1

**Периодическая система элементов Д.И. Менделеева.**

		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII			
1	1	<b>H</b> 1,00797 Водород																2	<b>He</b> 4,0026 Гелий
2	2	<b>Li</b> 6,939 Литий	<b>Be</b> 9,0122 Бериллий	<b>B</b> 10,811 Бор	<b>C</b> 12,01115 Углерод	<b>N</b> 14,0067 Азот	<b>O</b> 15,9994 Кислород	<b>F</b> 18,9984 Фтор	<b>Ne</b> 20,183 Неон								10	<b>Ne</b> 20,183 Неон	
3	3	<b>Na</b> 22,9898 Натрий	<b>Mg</b> 24,312 Магний	<b>Al</b> 26,9815 Алюминий	<b>Si</b> 28,086 Кремний	<b>P</b> 30,9738 Фосфор	<b>S</b> 32,064 Сера	<b>Cl</b> 35,453 Хлор	<b>Ar</b> 39,948 Аргон								18	<b>Ar</b> 39,948 Аргон	
4	4	<b>K</b> 39,102 Калий	<b>Ca</b> 40,08 Кальций	<b>Sc</b> 44,956 Скандий	<b>Ti</b> 47,90 Титан	<b>V</b> 50,942 Ванадий	<b>Cr</b> 51,996 Хром	<b>Mn</b> 54,938 Марганец	<b>Fe</b> 55,847 Железо	<b>Co</b> 58,9332 Кобальт	<b>Ni</b> 58,71 Никель						28	<b>Kr</b> 83,80 Криптон	
5	5	<b>Cu</b> 63,546 Медь	<b>Zn</b> 65,37 Цинк	<b>Ga</b> 69,72 Галлий	<b>Ge</b> 72,59 Германий	<b>As</b> 74,9216 Мышьяк	<b>Se</b> 78,96 Селен	<b>Br</b> 79,904 Бром									36	<b>Kr</b> 83,80 Криптон	
		<b>Rb</b> 85,47 Рубидий	<b>Sr</b> 87,62 Стронций	<b>Y</b> 88,905 Иттрий	<b>Zr</b> 91,22 Цирконий	<b>Nb</b> 92,906 Нобий	<b>Mo</b> 95,94 Молибден	<b>Tc</b> [99] Технеций	<b>Ru</b> 101,07 Рутений	<b>Rh</b> 102,905 Родий	<b>Pd</b> 106,4 Палладий						46	<b>Xe</b> 131,30 Ксенон	
		<b>Ag</b> 107,868 Серебро	<b>Cd</b> 112,40 Кадмий	<b>In</b> 114,82 Индий	<b>Sn</b> 118,69 Олово	<b>Sb</b> 121,75 Сурьма	<b>Te</b> 127,60 Теллур	<b>I</b> 126,9044 Иод									54	<b>Xe</b> 131,30 Ксенон	
		<b>Cs</b> 132,905 Цезий	<b>Ba</b> 137,34 Барий	<b>La*</b> 138,81 Лантан	<b>Hf</b> 178,49 Гафний	<b>Ta</b> 180,948 Тантал	<b>W</b> 183,85 Вольфрам	<b>Re</b> 186,2 Рений	<b>Os</b> 190,2 Осмий	<b>Ir</b> 192,2 Иридий	<b>Pt</b> 195,09 Платина						78	<b>Xe</b> 131,30 Ксенон	
		<b>Au</b> 196,967 Золото	<b>Hg</b> 200,59 Ртуть	<b>Tl</b> 204,37 Таллий	<b>Pb</b> 207,19 Свинец	<b>Bi</b> 208,980 Висмут	<b>Po</b> [210] Полоний	<b>At</b> [262] Астат									86	<b>Rn</b> [222] Радон	
		<b>Fr</b> [223] Франций	<b>Ra</b> [226] Радий	<b>Ac**</b> [227] Актиний	<b>Db</b> [261] Дубний	<b>Jl</b> [262] Жолотий	<b>Rf</b> [263] Резерфордий	<b>Bh</b> [262] Борий	<b>Hn</b> [265] Гангий	<b>Mt</b> [266] Мейтнерий							110	<b>Rn</b> [222] Радон	
58	58	<b>Ce</b> 140,12 Церий	<b>Nd</b> 140,907 Неодим	<b>Pm</b> [145] Прометий	<b>Sm</b> 150,35 Самарий	<b>Eu</b> 151,96 Европий	<b>Gd</b> 157,25 Гадолиний	<b>Dy</b> 162,50 Диспрозий	<b>Ho</b> 164,930 Гольмий	<b>Er</b> 167,26 Эрбий	<b>Tm</b> 168,934 Тулий	<b>Yb</b> 173,04 Иттербий	<b>Lu</b> 174,97 Лютеций				70	<b>Rn</b> [222] Радон	
		<b>Th</b> 232,038 Торий	<b>U</b> 238,03 Уран	<b>Np</b> [237] Нептуний	<b>Pu</b> [242] Плутоний	<b>Am</b> [243] Америций	<b>Cm</b> [247] Кюрий	<b>Cf</b> [249] Калифорний	<b>Es</b> [254] Эйнштейний	<b>Fm</b> [253] Фермий	<b>Md</b> [256] Менделевий	<b>No</b> [255] Нобелий	<b>Lr</b> [257] Люреций				102	<b>Rn</b> [222] Радон	

\* ЛАНТАНОИДЫ  
\*\* АКТИНОИДЫ  
Примечание: Образец таблицы напечатан из современного курса для поступающих в ВУЗы Н.Е. Кузьменко и др. «Начала химии». М., «Хемиздат», 2000

**РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ / ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ**

Li Rb K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H) Sb Bi Cu Hg Ag Pt Au  $\rightarrow$

активность металлов уменьшается

**РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ**

	H <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	
OH <sup>-</sup>		Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	—	Н	Н	Н
F <sup>-</sup>	Р	М	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Р	Р	Р	Р	Р	—	—	Н	Р	Р
Cl <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	М	Р	Р
Br <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	М	Р	Р
I <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	Р	?	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	М	Р
S <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	—	—	—	Н	—	—	Н	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
HS <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	Н	?	—	Н	?	Н	Н	?	М	Н	Н	Н	Н	?	?
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Р	?	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	—	—	Н	Р	Р
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	—	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	?	?
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Р	Н	Р	Р	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Р	?	Р	Р	Р	Н	Н	М	Н	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р	Р	—	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Н	Н	Р	Р	?	Н	Н	Н	Н	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?

“Р” – растворяется (> 1 г на 100 г H<sub>2</sub>O)  
 “М” – мало растворяется (от 0,1 г до 1 г на 100 г H<sub>2</sub>O)  
 “Н” – не растворяется (меньше 0,01 г на 1000 г воды)  
 “—” – в водной среде разлагается  
 “?” – нет достоверных сведений о существовании соединений

Примечание: Электрохимический ряд напряжений металлов и таблица «Растворимость кислот, солей и оснований в воде» напечатаны из современного курса для поступающих в ВУЗы Н.Е. Кузьменко и др. «Начала химии» М.: «Экзамен», 2000 (с. 241, 603шт)

## Относительная электроотрицательность атомов

H						
2,2						
Li	Be	B	C	N	O	F
1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
0,8	1,0	1,6	2,0	2,0	2,4	2,9
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
0,8	1,0	1,7	1,8	1,9	2,1	2,5

## Константы нестойкости комплексных ионов

Ион	$K_H$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{1+}$	$5,9 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{1-}$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^{1-}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-18}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$
$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$	$7,6 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	$2,6 \cdot 10^{-29}$
$[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$7,7 \cdot 10^{-18}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-42}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-35}$
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$3,0 \cdot 10^{-42}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$9,8 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,8 \cdot 10^{-14}$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$7,1 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-16}$



Значения  $\Delta H^\circ$ ,  $S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ 

Вещество	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$S^\circ \cdot 10^3$ , Дж/моль·К	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль
1	2	3	4
Al <sub>(кр)</sub>	0	28,33	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3(кр)</sub>	-1675,69	50,92	-1582,27
BaCO <sub>3(кр)</sub>	-1210,85	112,13	-1132,77
BaO <sub>(кр)</sub>	-553,54	70,29	-525,84
BeO <sub>(кр)</sub>	-598,73	14,14	-596,54
C <sub>(алмаз)</sub>	1,83	2,37	2,83
C <sub>(графит)</sub>	0	5,74	0
CaCO <sub>3(кр)</sub>	-1206,83	91,71	-1128,35
CaO <sub>(кр)</sub>	-635,09	38,07	-603,46
CH <sub>4(г)</sub>	-74,85	186,27	-50,85
C <sub>2</sub> H <sub>2(г)</sub>	226,75	200,82	209,21
C <sub>2</sub> H <sub>4(г)</sub>	52,30	219,45	68,14
C <sub>2</sub> H <sub>6(г)</sub>	-84,67	229,49	-32,93
C <sub>6</sub> H <sub>6(ж)</sub>	49,03	173,26	124,38
CH <sub>3</sub> OH <sub>(ж)</sub>	-238,57	126,78	-166,27
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH <sub>(г)</sub>	-234,80	281,38	-167,96
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2(ж)</sub>	31,09	192,29	149,08
CO <sub>(г)</sub>	-110,53	197,55	-137,15
CO <sub>2(г)</sub>	-393,51	213,66	-394,37
CS <sub>2(г)</sub>	116,70	237,77	66,55
CS <sub>2(ж)</sub>	88,70	151,04	64,61
Cl <sub>2(г)</sub>	0	222,98	0
Cr <sub>(кр)</sub>	0	23,64	0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3(кр)</sub>	-1140,56	82,17	-1058,97
F <sub>2(г)</sub>	0	202,67	0
Fe <sub>(кр)</sub>	0	27,15	0
FeO <sub>(кр)</sub>	-264,85	60,75	-244,30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3(кр)</sub>	-822,16	87,45	-740,34
Fe <sub>3</sub> O <sub>4(кр)</sub>	-1117,13	146,19	-1014,17
H <sub>2(г)</sub>	0	130,52	0
HCl <sub>(г)</sub>	-92,31	186,79	-95,30
H <sub>2</sub> O <sub>(г)</sub>	-241,81	188,72	-228,61
H <sub>2</sub> O <sub>(ж)</sub>	-285,83	69,95	-237,23
H <sub>2</sub> S <sub>(г)</sub>	-20,60	205,70	-33,50
MgCO <sub>3(кр)</sub>	-1095,85	65,10	-1012,15
MgO <sub>(кр)</sub>	-601,49	27,07	-569,27
NH <sub>3(г)</sub>	-45,94	192,66	-16,48
NH <sub>4</sub> Cl <sub>(кр)</sub>	-314,22	95,81	-203,22
NO <sub>(г)</sub>	91,26	210,64	87,58
O <sub>2(г)</sub>	0	205,04	0
PbO <sub>(кр)</sub>	-217,61	68,70	-188,20
PbS <sub>(кр)</sub>	-100,42	91,21	-98,77
PCl <sub>3(г)</sub>	-287,02	311,71	-267,98
PCl <sub>5(г)</sub>	-374,89	364,47	-305,10
SO <sub>2(г)</sub>	-296,90	248,07	-300,21
TiO <sub>2(кр)</sub>	-944,8	50,33	-889,49

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ</b>	стр. 4
<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	6
<b>I. Химия и периодическая система элементов</b>	<b>11</b>
<b>1. Основные понятия и законы химии</b>	11
1.1. Атомно-молекулярное учение	11
1.2. Химическая символика и названия элементов	13
1.3. Простые и сложные вещества. Формулы веществ	14
1.4. Важнейшие классы и номенклатура неорганических соединений	15
1.5. Моль. Молярная масса	20
1.6. Относительная атомная и молекулярная массы	21
1.7. Закон Авогадро. Мольный объём газа	21
1.8. Определение молекулярных масс веществ в газообразном состоянии	22
1.9. Парциальное давление газа	24
1.10. Вывод химических формул и расчеты по уравнениям реакций	25
1.11. Закон эквивалентов	26
<b>2. Электронное строение атома. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева и ее значение</b>	27
2.1. Периодический закон и периодическая система элементов Д.И. Менделеева	27
2.2. Строение атома	31
2.3. Модели Томсона и Резерфорда	32
2.4. Закон Мозли	33
2.5. Электронная оболочка атомов по Нильсу Бору	35
2.6. Представления квантовой механики	37
2.7. Уравнение Шредингера и волновая функция	37
2.8. Современная модель состояния электрона в атоме	39
2.9. Строение электронных оболочек атомов	42
2.10. Принцип Паули	43
2.11. Правило Клечковского	45
2.12. Способы записи электронных конфигураций атомов и ионов	45
2.13. Периодический закон и периодическая система элементов Д.И. Менделеева в свете учения о строении атомов	48
2.14. Свойства атомов. Их периодичность	52
<b>II. Реакционная способность веществ</b>	<b>53</b>
<b>1. Химическая связь</b>	53
1.1. Молекулы	54
1.2. Теория химического строения	55
1.3. Образование химической связи. Понятие о квантовой химии	56
1.4. Ковалентная связь	57
1.5. Метод валентных связей	60
1.6. Сигма ( $\sigma$ ) и пи ( $\pi$ )-связи	61
1.7. Донорно-акцепторная связь	62
1.8. Свойства ковалентной связи	63
1.9. Поляризация химической связи	64
1.10. Ионная связь	66
1.11. Гибридизация атомных орбиталей	67
1.12. Понятие о методе молекулярных орбиталей	70
1.13. Металлическая связь	76
1.14. Водородная связь	78
1.15. Типы кристаллических решеток	80

1.16. Валентность	81
1.17. Степень окисления	81
<b>2. Комплементарность</b>	82
2.1. Структура комплексных соединений	82
2.2. Хелаты и внутрикомплексные соединения	84
2.3. Реакции образования комплексных соединений	87
2.4. Классификация комплексных соединений	87
2.5. Номенклатура комплексных соединений	89
2.6. Пространственное строение и изомерия комплексных соединений	89
2.7. Диссоциация комплексных соединений в растворах. Константа нестойкости	91
2.8. Связь в комплексных ионах	92
2.9. Реакции с участием комплексных соединений	95
2.10. Типы взаимодействия молекул	96
<b>III. Химическая термодинамика и кинетика</b>	97
<b>1. Энергетика химических процессов</b>	97
1.1. Основные понятия	97
1.2. Внутренняя энергия. Первый закон термодинамики. Энтальпия	98
1.3. Закон Гесса. Следствия	100
1.4. Второй закон термодинамики. Энтропия	103
1.5. Термодинамические потенциалы	104
<b>2. Скорость реакции и методы её регулирования</b>	106
2.1. Основные понятия	106
2.2. Скорость химической реакции	105
2.2.1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов	109
2.2.2 Влияние температуры на скорость реакции	111
<b>3. Колебательные реакции</b>	113
<b>4. Химическое и фазовое равновесие</b>	117
4.1. Основные понятия	117
4.2. Константа равновесия	117
4.3. Влияние изменения внешних условий на равновесие	119
4.4. Правило фаз	121
4.5. Однокомпонентные системы	122
<b>СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ</b>	125
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ</b>	126
1. Периодическая система Д.И. Менделеева	
2. Растворимость кислот, солей и оснований в воде	
3. Ряд активности металлов (электрохимический ряд напряжений)	
4. Электроотрицательность	
5. Константы нестойкости комплексных ионов	
6. Термодинамические величины $\Delta H^{\circ}$ , $S^{\circ}$ , $\Delta G^{\circ}$	

Учебное издание

ОБЩАЯ ХИМИЯ (ЧАСТЬ 1)

ЛЕБЕДЕВА Мария Ивановна  
АНКУДИМОВА Ирина Александровна  
СВИРЯЕВА Марина Александровна

Учебное пособие

Редактор  
Инженер по компьютерному макетированию

Подписано к печати

Формат    Объем 8,25 усл. печ. л.    Тираж    экз.    Заказ №

Издательско-полиграфический центр ФГБОУ ВПО «ТГТУ»  
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к.14