

Министерство образования Украины
Институт системных исследований образования
Донецкий государственный технический университет

В.В. Приседский
В.М. Виноградов, Д.И. Ожерельев, В.С. Семькин

**КУРС
ОБЩЕЙ ХИМИИ
в примерах
(в двух частях)**

**Часть I. Основные законы химии. Строение вещества.
Общие закономерности протекания химических реакций.**

Рекомендовано Институтом
системных исследований образования Украины
в качестве учебного пособия для студентов
технических вузов

Киев · ИСДО · 1996

УДК 546

Приседский В.В., Виноградов В.М., Ожерельев Д.И., Семькин В.С. Курс общей химии в примерах (в двух частях). Ч. 1. Основные законы химии. Строение вещества. Общие закономерности протекания химических реакций. – К. : ИСДО, 1996. – 142 с.

Предлагаемое учебное пособие существенно отличается от большинства изданных ранее учебников и учебных пособий как характером изложения отдельных вопросов курса химии, так и своим построением: сжатое изложение теоретического материала сопровождается подробными примерами его применения при решении учебных и практических задач. Значительное внимание уделено современному изложению основных понятий и законов химии. Первая часть пособия освещает содержания следующих разделов химического курса: основные законы химии, основные классы неорганических соединений, стехиометрические расчеты, строение атома, периодический закон, химическая связь, химическая термодинамика, кинетика и равновесие химических реакций.

Пособие предназначено для студентов технических вузов и может быть использовано студентами университетов, а также преподавателями, которым оно окажет помощь в организации и проведении учебных занятий.

ISBN 5–7763–2579–X

© В. В. Приседский, В. М. Виноградов,
Д. И. Ожерельев, В. С. Семькин, 1996

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение	4
1. Основные понятия и законы химии	5
2. Классы неорганических соединений	9
3. Стехиометрические расчеты	12
4. Эквиваленты простых и сложных веществ	20
5. Электронная структура атома	29
6. Периодический закон	39
7. Химическая связь	48
8. Основы химической термодинамики	57
9. Химическая кинетика	67
10. Химическое равновесие	77
Приложение 1. Основные физико-химические константы	89
Приложение 2. Соотношения между единицами физических величин	90
Приложение 3. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева	91
Приложение 4. Электронные структуры атомов	92
Приложение 5. Атомные радиусы (А)	93
Приложение 6. Энергии ионизации атомов (эВ)	94
Приложение 7. Энергии сродства атомов к электрону (эВ)	95
Приложение 8. Электроотрицательности элементов (по Л. Полингу)	96
Приложение 9. Ионные радиусы (А)	97
Приложение 10. Термодинамические свойства веществ в стандартном состоянии при 298,15 К	99
Приложение 11. Тривиальные названия некоторых веществ	100
Приложение 12. Названия важнейших кислот и их солей	101
Приложение 13. Общие названия бинарных соединений	102
Приложение 14. Кинетические константы гомогенных реакций	103

ВВЕДЕНИЕ

Уважаемый читатель!

Авторы пособия, которое Вы держите в руках, стремились прежде всего помочь студентам в практическом овладении курсом общей химии – одной из фундаментальных наук, лежащих в основе современного естественно-научного и технического образования. Это намерение определило форму нашего пособия, в котором сжатое изложение теоретического материала химии (преследующее целью напомнить и систематизировать наиболее важные, опорные знания по каждой теме, а не заменить стандартный учебник) сопровождается подробными примерами его применения при решении учебных и практических задач.

Решение задач – одна из важнейших частей и целей в изучении любой научной дисциплины. Оно развивает творческие способности и навыки практического использования теоретических знаний, умение "почувствовать" формулы и уравнения, оценивать и анализировать явления и процессы окружающего мира. По существу, решение задач моделирует сам процесс научного познания и технического поиска.

Значительное внимание уделено современному изложению основных понятий и законов химии, в частности – в соответствии с рекомендациями Международного союза чистой и прикладной химии. К сожалению, несмотря на повсеместное использование этих рекомендаций в науке и технике, они еще не нашли последовательного отражения в учебной литературе. В этой связи изложение ряда основных тем курса химии заметно отклоняется от традиционного.

В пособии рассмотрены как типовые, так и оригинальные задачи. Примеры подобраны таким образом, чтобы, идя от простого к сложному, раскрыть общие методические принципы их решения, показать универсальность фундаментальных химических законов. Ряд задач (например, в разделах, посвященных химической термодинамике, кинетике и равновесию реакций) направлен на развитие навыков обработки экспериментальных данных. В них изложены характерные для химического эксперимента приемы графической обработки результатов и там, где требуется, указывается необходимость их статистической и компьютерной обработки.

Авторы выражают свою глубокую признательность Е.И. Волковой за большую помощь в компьютерной подготовке рукописи их работы.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

Вещество – одна из двух (вещество и поле) форм существования материи, проявляющая себя в виде частиц, имеющих собственную ненулевую массу покоя.

Атом – наименьшая, неделимая при химических реакциях часть химического элемента, являющаяся носителем его свойств. Атом – электрически нейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов.

Ядро – центральная часть атома, состоящая из *нуклонов: протонов и нейтронов*. Протоны и нейтроны имеют приблизительно одинаковые массы, но отличаются зарядом. Нейтрон – электрически нейтральная частица (n^0), а протон несет положительный заряд (p^+), по абсолютной величине точно равный заряду электрона (e^-) – элементарному (наименьшему возможному) электрическому заряду. В ядре сосредоточена основная часть (>99,95%) массы атома.

Массовое число – целое число, равное общему числу нуклонов в ядре атома. Массовое число приблизительно равно массе атома, выраженной в а.е.м. (см. ниже).

Порядковый (атомный) номер Z – число протонов в ядре атома. Совпадает с порядковым номером элемента в периодической системе элементов Д.И. Менделеева и определяет заряд ядра атома, а также число электронов, окружающих ядро нейтрального атома.

Химический элемент – совокупность атомов, имеющих одинаковый заряд ядра. Ядра атомов данного химического элемента имеют один и тот же атомный номер и содержат одинаковое число протонов (но не обязательно нейтронов).

Изотоп – разновидность атомов одного и того же элемента, ядра которых содержат одинаковое число не только протонов, но и нейтронов. Разные изотопы данного элемента содержат в ядрах разные количества нейтронов. Для обозначения изотопов у символа элемента слева внизу указывается порядковый номер элемента, а справа сверху – массовое число. Например: ${}_{26}\text{Fe}^{54}$, ${}_{1}\text{H}^1$.

Атомная единица массы (а.е.м.) – 1/12 часть массы атома изотопа углерода-12 (C^{12}), т.е. атома углерода, ядро которого содержит $6p^+$ и $6n^0$ (12 нуклонов). $1 \text{ а.е.м.} = 1/12 m_a(\text{C}^{12}) = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$. А.е.м. приближенно равна массе наиболее легкого атома – атома водорода или массе одного нуклона (точные значения масс протона и нейтрона несколько различаются между собой).

Относительная атомная масса A_r – безразмерная величина, равная отношению массы атома (m_a) к а.е.м.:

$$A_r = \frac{m_a}{1/12 \cdot m_a(\text{C}^{12})} \text{ (а.е.м.)}$$

Большинство химических элементов имеет по несколько изотопов. Потому экспериментально найденная атомная масса химического элемента равна среднему значению из масс всех его природных изотопов с учетом их распространенности.

Молекула – наименьшая частица вещества, обладающая его основными свойствами и состоящая из атомов, соединенных между собой химическими связями. Число атомов в молекуле может составлять от двух (H_2 , NaCl и др.) до многих тысяч (витамины, белки и т.д.).

Если молекула состоит из большого числа повторяющихся структурных единиц, то ее называют макромолекулой.

Относительная молекулярная масса M_r – безразмерная величина, равная отношению массы молекулы m_μ к а.е.м.:

$$M_r = \frac{m_\mu}{1/12 \cdot m_a(\text{C}^{12})} \text{ (а.е.м.)}$$

Если известен состав молекулы, то величину M_r можно найти как сумму относительных атомных масс A_r элементов с учетом формульных индексов, т.е. числа данных атомов в молекуле.

Условная частица (УЧ) – любой вид реальных частиц (атом, молекула, ион, радикал, электрон, мезон и др.) и условно рассматриваемые доли таких частиц ($1/2 \text{ Ba}^{2+}$, $1/3 \text{ H}_3\text{PO}_4$ и т.д.). Условные частицы приходится вводить для единообразного рассмотрения наряду с реальными частицами таких условных их долей как эквивалент.

Простое вещество – вещество, образованное атомами одного и того же элемента. Поэтому простое вещество можно рассматривать как форму существования химических элементов в свободном состоянии, один химический элемент может существовать в виде нескольких Простых веществ, отличающихся либо составом молекул (кислород O_2 и озон O_3), либо агрегатным состоянием или типом кристаллической решетки (углерод в виде графита и в виде алмаза).

Сложное вещество – вещество, состоящее из нескольких (по крайней мере из двух) элементов.

Моль – единица количества вещества. Моль содержит столько условных частиц (УЧ), сколько атомов содержится в 0,012 кг изотопа углерода C^{12} , т.е. $6,02 \cdot 10^{23}$ (постоянная Авогадро N_A) частиц. Пример выражения количества вещества $n(x)$: $n(\text{HCl}) = 2,5$ моль. Производные единицы: ммоль (миллимоль, 10^{-3} моль), мкмоль (микромоль, 10^{-6} моль), кмоль (киломоль, 10^3 моль) и т.д.

Постоянная Авогадро N_A – число УЧ в одном моле вещества, т.е. отношение числа частиц N в системе к количеству вещества $n(x)$:

$$N_A = \frac{N}{n(x)}, \text{ моль}^{-1} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Молярная масса $M(x)$ – масса одного моля вещества x . Величина $M(x)$ равна отношению массы m веществе x к количеству вещества $n(x)$: $M(x) = \frac{m}{n(x)}$. Единицы

измерения $M(x)$: г/моль или кг/моль (системная единица СИ, но употребляется реже, чем г/моль). Численное значение молярной массы в г/моль равно относительной молекулярной массе M_r (для простого вещества – относительной атомной массе A_r). Например: $A_r(\text{Na}) = 23$ а.е.м. и $M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98$ а.е.м., а $M(\text{Na}) = 23$ г/моль и $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98$ г/моль.

Моль – удобная единица количества вещества по следующим причинам: а) один моль всегда содержит одно и то же количество N_A структурных элементов (реальных или условных частиц) вещества; б) масса одного моля в граммах численно совпадает с относительной молекулярной (атомной) массой. В молях может быть выражено количество вещества, состоящего из любого вида частиц: атомов, молекул, ионов, электронов, мезонов и т.д.

Молярный объем V_m – объем одного моля вещества. Величина V_m равна отношению объема вещества V к количеству вещества $n(x)$ в этом объеме:

$$V_m = \frac{V}{n(x)}$$

Единицы измерения: л/моль или $\text{м}^3/\text{моль}$.

Массу атома $m_a(x)$ (в г или кг) можно рассчитать как отношение молярной массы элемента (в г/моль или кг/моль соответственно) к постоянной Авогадро:

$$m_a(x) = \frac{M(x)}{N_A}$$

Например, $m_a(\text{O}) = \frac{M(\text{O})}{N_A} = \frac{15,999 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 2,657 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$.

Массу атома можно также найти как произведение относительной атомной массы A_r на атомную единицу массы (в кг или г):

$$m_a(\text{O}) = A_r(\text{O}) \cdot \frac{1 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} = A_r(\text{O}) \cdot 1,661 \cdot 10^{-27} = 15,999 \cdot 1,661 \cdot 10^{-27} = 2,657 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$$

Массу молекулы $m_{\mu}(x)$ можно найти как отношение молярной массы вещества к постоянной Авогадро или как произведение относительной молекулярной массы на атомную единицу массы. Например:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{M(\text{H}_2\text{O})}{A} = \frac{18,016 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 2,992 \cdot 10^{-23} \text{ г} = 2,992 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$$

или

$$m(\text{H}_2\text{O}) = M_r(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1,661 \cdot 10^{-27} = 18,016 \cdot 1,661 \cdot 10^{-27} = 2,992 \cdot 10^{-26} \text{ кг.}$$

В химии часто используют понятия, характеризующие количество вещества, массу и объем данного компонента по отношению к тем же величинам для других компонентов или всей системы в целом.

Массовая доля ω_A – отношение массы данного компонента A , содержащегося в системе, к общей массе системы:

$$\omega_A = \frac{m(A)}{m}.$$

Она выражается либо в долях единицы ($0 \leq \omega_A \leq 1$), либо в процентах ($0 \leq \omega_A \leq 100\%$). В последнем случае

$$\omega_A = \frac{m(A)}{m} \cdot 100, \%$$

Объемная доля ϕ_A – отношение объема данного компонента A , содержащегося в системе, к общему объему системы:

$$\phi_A = \frac{V(A)}{V} \text{ или } \phi_A = \frac{V(A)}{V} \cdot 100, \%$$

Объемную долю выражают либо в долях единицы ($0 \leq \phi_A \leq 1$), либо в процентах ($0 \leq \phi_A \leq 100\%$).

Молярная доля $N(A)$ – отношение количества вещества данного компонента A (числа молей компонента A) к общему количеству вещества системы (общему числу молей системы):

$$N_A = \frac{n(A)}{n} \text{ или } N_A = \frac{n(A)}{n} \cdot 100, \%$$

Определение основных понятий, относящихся к эквиваленту и закону эквивалентов, приведены в разделе "Эквиваленты простых и сложных веществ".

Основные законы химии: законы сохранения (массы, энергии, заряда), законы постоянства состава, кратных отношений и объемных отношений лежат в основе атомно-молекулярной теории. Они изучаются в школьном курсе химии и здесь не рассматриваются. Остановимся кратко на законах газового состояния, которые часто встречаются при решении задач.

ЗАКОНЫ ГАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ

Физическое состояние газа определяется набором трех параметров: объема V , давления P и температуры T ($T = 273 + t$, где T – абсолютная температура, К, а t – температура по Цельсию, °С). Для данного количества газа только два из этих трех параметров являются независимыми.

Нормальные условия состояния газа характеризуются следующими значениями параметров состояния: $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 760 \text{ мм рт.ст} = 1 \text{ атм.}; T = 273 \text{ К}$ или 0°C .

Закон Бойля-Мариотта: При постоянной температуре для данной массы газа произведение давления на объем есть величина постоянная, $PV = \text{const}$. Для двух различных состояний данной массы газа при $T = \text{const}$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2.$$

Закон Гей-Люссака: При постоянном давлении для данной массы газа частное от деления объема на температуру есть величина постоянная. $V/T = \text{const}$. Для двух различных состояний данной массы газа при $P = \text{const}$

$$\frac{V_1}{P_1} = \frac{V_2}{P_2}$$

Объединенный газовый закон является результатом объединения законов Бойля-Мариотта и Гей-Люссака:

$$\frac{PV}{T} = \text{const}$$

Последнее выражение часто используется для приведения состояния газа к нормальным условиям. Если обозначим параметры при нормальных условиях P_0 , V_0 и T_0 , а данные (текущие) значения параметров P , V и T , то:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T}.$$

Отсюда можно найти объема V_0 при нормальных условиях.

Идеальные газы – газы, строго подчиняющиеся перечисленным газовым законам. Это требование выполняется при отсутствии взаимодействия между частицами газа.

Уравнение состояния идеального газа. Для одного моля вещества постоянная величина (const) в объединенном газовом законе равна универсальной газовой постоянной R ($R = 8,314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} = -0,083 \text{ л}\cdot\text{атм/моль}\cdot\text{К}$), что позволяет написать:

$$\frac{PV_m}{T} = R \text{ или } PV_m = RT$$

Отсюда молярный объем газа при нормальных условиях:

$$V_{m0} = \frac{RT_0}{P_0} = \frac{0,083 \frac{\text{л}\cdot\text{атм}}{\text{моль}\cdot\text{К}} \cdot 273 \text{ К}}{1 \text{ атм}} = 22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}.$$

Поскольку в формулу не входит M_r , то найденный молярный объем относится к любому идеальному газу вне зависимости от его состава и молекулярной массы.

Уравнение Менделеева-Клапейрона. Для произвольного числа моль вещества n уравнение состояния идеального газа принимает вид:

$$PV = nRT$$

Имея в виду, что $n = \frac{m}{M}$, получаем

$$PV = \frac{m}{M} RT.$$

С помощью этого уравнения можно находить параметры состояния или молекулярную (молярную) массу газа, не приводя состояние газа к нормальным условиям.

Парциальное давление P_i – часть общего давления газовой смеси, которая приходится на долю данного газа. Оно равно тому давлению, которое имел бы данный газ, занимая весь объем системы.

Закон парциальных давлений Дальтона – общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений отдельных газов, образующих смесь: $P_{\text{общ}} = P_1 + P_2 + \dots = \sum_i P_i$. Парциальное давление газа определяется его объемной или молярной долей в смеси, а именно:

$$P_A = \phi_A \cdot P = N(A) \cdot P$$

Контрольный вопрос. Единицами каких физических величин являются: а) ньютон (Н); б) паскаль (Па); в) джоуль (Дж)? Дайте их определения.

Закон Авогадро – равные объемы газов при одинаковых температуре и давлении содержат одинаковое число частиц. Действительно, из уравнения Менделеева-Клапейрона следует, что $n = \frac{PV}{RT}$. Имея в виду, что $n = \frac{N}{N_A}$, получим: $N = N_A \cdot \frac{PV}{RT}$. Отсюда видно, что если T , P и V не изменяются, то $N = \text{const}$.

Относительная плотность одного газа по другому D_{Γ_1/Γ_2} – отношение масс равных объемов газов, взятых при одинаковых условиях:

$$D_{\Gamma_1/\Gamma_2} = \frac{m_1}{m_2}.$$

Согласно закону Авогадро $\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{r1}}{M_{r2}}$ (докажите это соотношение алгебраически).

Отсюда следует, что $D_{\Gamma_1/\Gamma_2} = \frac{M_{r1}}{M_{r2}}$. Зная относительную плотность и относительную молекулярную массу одного газа, можно вычислить молекулярную массу другого газа:

$$M_{r1} = D_{\Gamma_1/\Gamma_2} \cdot M_{r2}.$$

2. КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Основные понятия: оксид (основной, кислотный, амфотерный), основание, кислота (кислородсодержащая и бескислородная), амфотерный гидроксид, соль (нормальная или средняя, кислая), обменная реакция, реакция нейтрализации, ионное уравнение.

Перечень умений: составлять формулы веществ; по формуле определять, к какому классу соединений относится данное вещество; составлять уравнения реакций обмена (в молекулярном и ионном виде); называть вещества по международной номенклатуре.

Оксидами называются соединения элементов с кислородом, в которых кислород проявляет степень окисления -2. К оксидам не относятся, например, пероксиды (Na_2O_2 , K_2O_2 , BaO_2 и др.), потому что в этих соединениях степень окисления кислорода равна -1.

По свойствам различают три типа оксидов: основные – оксиды многих металлов, чаще всего в степенях окисления +1 и +2 (Na_2O , MgO , Ag_2O и др.); кислотные – оксиды неметаллов (SO_3 , CO_2 , N_2O_5 и др.), а также оксиды переходных металлов степени окисления больше, чем +4 (Cr^{+6}O_3 , $\text{Mn}_2^{+7}\text{O}_7$, $\text{V}_2^{+5}\text{O}_5$ и др.); амфотерные – оксиды элементов, которые могут проявлять как основные, так и кислотные свойства (BeO , ZnO , Al_2O_3 и др.).

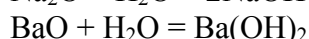
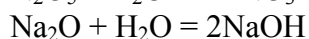
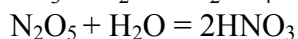
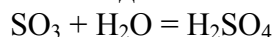
Соединения оксидов с водой называют *гидроксидами*. К ним относятся: *основания* ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и др.); *кислородсодержащие кислоты* (HNO_3 , H_2SO_4 , H_2CO_3 и др.) и *амфотерные гидроксиды* ($\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Be}(\text{OH})_2$ и др.). При этом основным оксидам соответствуют основания, кислотным – кислоты. Амфотерным оксидам соответствуют амфотерные гидроксиды, которые могут проявлять свойства как оснований, так и кислот.

Обратите внимание, что бескислородные кислоты (HCl , H_2S , HCN и др.) не являются гидроксидами.

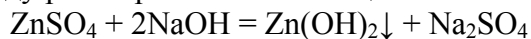
Вопрос: все ли оксиды могут непосредственно соединяться с водой?

Ответ: нет. Непосредственно с водой соединяются большинство кислотных оксидов (кроме SiO_2 , TeO_2 , TeO_3 , WO_3 и MoO_3) и оксиды наиболее активных металлов (щелочных и щелочноземельных), гидроксиды которых хорошо растворимы в воде и

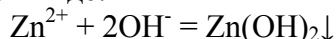
называются *щелочами*. Только такие гидроксиды можно получать непосредственным взаимодействием воды с соответствующими оксидами. Например:



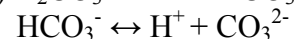
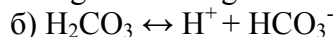
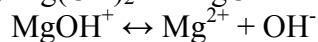
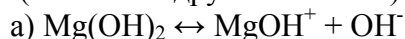
Нерастворимые и мало растворимые гидроксиды обычно получают *реакцией обмена* между растворимой солью и щелочью. Например:



или в ионном виде:

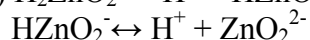
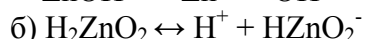
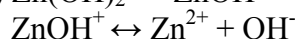
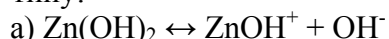


В водных растворах основания диссоциируют на гидроксид-анионы OH^- (и не дают никаких других анионов) и основные остатки. Кислоты диссоциируют на катионы водорода H^+ (и никакие другие катионы) и кислотные остатки. Например:



(Укажите в этих уравнениях катионы основных и анионы кислотных остатков).

Амфотерные гидроксиды могут диссоциировать (хотя в виду их плохой растворимости степень такой диссоциации невелика) как по основному, так и по кислотному типу:



При составлении ионных уравнений сильно диссоциирующие вещества (электролиты) записывают распавшимися на ионы. Не записывают в виде ионов: вещества, не растворимые в воде (см. таблицу растворимости), газообразные вещества и слабые электролиты (H_2O , NH_4OH , H_2CO_3 , H_2SO_3 , H_2S , CH_3COOH и др.).

Контрольное задание: напишите в молекулярном и ионном виде уравнения реакций получения H_3PO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Солями называют сложные соединения, состоящие из основных и кислотных остатков.

Основные остатки представляют собой остатки оснований, если от них поочередно отнимать по одной группе OH^- . Например: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - основание, MgOH^+ и Mg^{2+} - основные остатки.

Кислотные остатки представляют собой остатки кислот, если от них поочередно отнимать по одному иону H^+ . Например: H_3PO_4 - кислота; H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} - кислотные остатки.

Контрольное задание: напишите формулы основных остатков $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и кислотных остатков H_2CO_3 и H_2S .

Соли часто рассматривают как продукты взаимодействия кислот и оснований (реакции нейтрализации). в зависимости от состава основных и кислотных остатков различают три типа солей: *нормальные* (или *средние*), *кислые* и *основные*.

В *нормальных солях* основные остатки не содержат гидроксид-ионов OH^- , а кислотные остатки не содержат ионов H^+ . Например: Na_2SO_4 , BaCO_3 , FeCl_2 .

В *кислых солях* кислотные остатки содержат водород. Например: NaHSO_4 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Кислые соли можно рассматривать как продукт неполного замещения в

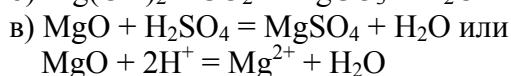
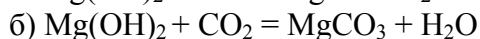
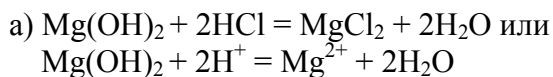
кислоте ионов H^+ ионами металла. Кислые соли образуются только многоосновными кислотами (основностью кислоты называют количество ионов H^+ , способных замещаться на основные остатки, в частности на катионы металлов). Названия таких солей составляют путем добавления к названию соответствующей нормальной соли приставок «гидро-» (если в составе аниона соли один атом водорода) или «дигидро-» (если в составе аниона соли два атома водорода). Например: Na_3PO_4 – фосфат натрия, Na_2HPO_4 – гидрофосфат натрия, NaH_2PO_4 – дигидрофосфат натрия.

Основными называются соли, в которых основные остатки содержат группы OH^- , например: $(CuOH)_2SO_4$, $Al(OH)_2Cl$. Такие соли можно рассматривать как продукт неполного замещения в основании ионов OH^- кислотными остатками, не содержащими водород.

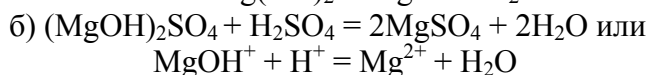
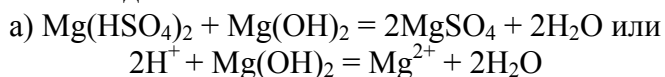
Основные соли образуются только многокислотными основаниями (кислотностью основания называют количество гидроксид-ионов OH^- , способных замещаться на кислотные остатки). Названия таких солей составляют путем добавления к названию соответствующей нормальной соли приставок «гидроксо-» (если в составе катиона соли одна группа OH^-) или «дигидроксо-» (если в составе катиона две группы OH^-). Например: $Al(NO_3)_3$ – нитрат алюминия, $AlOH(NO_3)_2$ – гидроксонитрат алюминия, $Al(OH)_2NO_3$ – дигидроксонитрат алюминия.

Многие соли получают при помощи кислотно-основных реакций, к которым относятся:

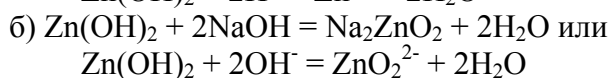
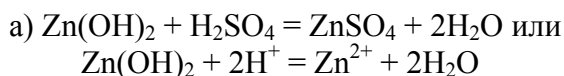
- взаимодействия оснований или основных оксидов с кислотами или кислотными оксидами:



- взаимодействие кислых солей с основными или основных солей с кислыми:



Амфотерные оксиды и гидроксиды взаимодействуют как с кислотами, так и с основаниями:



При взаимодействии с кислотой амфотерный гидроксид выступает в роли основания $Zn(OH)_2$. При взаимодействии с основанием амфотерный гидроксид выступает в роли кислоты H_2ZnO_2 .

Пример 1. Укажите, к какому классу соединений относятся следующие вещества: $Ca(HCO_3)_2$, $BaSO_4$, $Mg(OH)_2$, H_2SO_3 , $(CuOH)_2SO_4$, P_2O_5 , MgO и назовите их.

Решение. Чтобы установить класс соединения, надо определить катион и анион в составе данного вещества.

$Ca(HCO_3)_2$. Катион Ca^{2+} – основной остаток, анион HCO_3^- – кислотный остаток, содержащий водород. Следовательно, данное соединение является кислой солью, гидрокарбонат кальция;

BaSO_4 . Катион Ba^{2+} – основной остаток, анион SO_4^{2-} – кислотный остаток, не содержащий водорода. Следовательно, BaSO_4 – нормальная (средняя) соль, сульфат бария;

$\text{Mg}(\text{OH})_2$. Катион Mg^{2+} – катион металла (основной остаток), анион OH^- . Значит, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – основание, гидроксид магния;

H_2SO_3 . Катион H^+ , анион SO_3^{2-} – кислотный остаток. Следовательно, H_2SO_3 – кислота (гидроксид серы), сернистая кислота;

$(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$. Катион CuOH^+ – основной остаток, содержащий одну группу OH^- , анион SO_4^{2-} – кислотный остаток. Значит, $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ – основная соль, гидроксосульфат меди.

P_2O_5 и MgO . Нетрудно догадаться, что P_2O_5 и MgO являются оксидами, причем P_2O_5 – кислотный оксид (оксид типичного неметалла), а MgO – основной (оксид типичного металла).

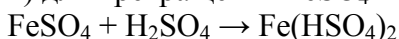
Пример 2. Составьте уравнения реакций следующего цикла превращений:



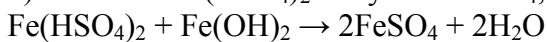
Назовите все данные соли.

Решение. Выполняя данное задание, надо помнить, что кислые соли образуются при избытке кислоты, основные – при избытке основания, а для превращения основных и кислых солей в нормальные необходимо провести соответствующие реакции нейтрализации.

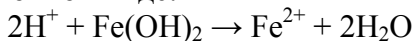
1) для превращения FeSO_4 в $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_2$ надо добавить серной кислоты:



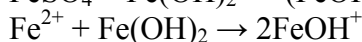
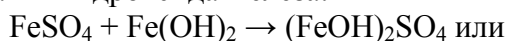
2) чтобы из $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_2$ получить FeSO_4 , надо прибавить гидроксид железа:



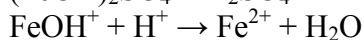
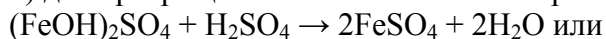
или в ионном виде:



3) для получения основной соли из нормальной необходимо прибавить избыток основания гидроксида железа:



4) для превращения основной соли в нормальную надо прибавить кислоту:



5) названия солей:

FeSO_4 – сульфат железа (II),

$\text{Fe}(\text{HSO}_4)_2$ – гидросульфат железа (II),

$(\text{FeOH})_2\text{SO}_4$ – гидроксосульфат железа (II).

3. СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Основные понятия: химическая формула: простейшая (эмпирическая) и истинная (молекулярная), химическое уравнение; стехиометрический коэффициент, стехиометрическое соотношение; моль, количество вещества (число молей), молярная масса, молярный объем; выход продукта реакции.

Перечень умений: рассчитывать составы веществ и их смесей, выводить химические формулы по результатам анализа вещества, определять массы (а для газов – и объемы) веществ, вступивших в реакцию и образующихся при ее протекании, рассчитывать выход продуктов реакции.

В любой химической реакции соблюдаются законы сохранения массы и энергии. Общее число атомов элементов, входящих как в состав исходных веществ, так и продуктов реакции, в ходе реакции не изменяется. На этом основан подбор коэффициентов в уравнении реакции. Эти коэффициенты и проводимые с их использованием расчеты называют стехиометрическими (от греческих слов *stoicheon* – элемент, *metreo* – измеряю).

Любая химическая формула и любое химическое уравнение в явном виде (с помощью формульных индексов или стехиометрических коэффициентов) указывают молярные соотношения элементов, составляющих сложное вещество, или молярные соотношения различных участников реакции – исходных веществ и (или) продуктов. Все расчеты по химическим формулам и уравнениям основаны на использовании этих стехиометрических соотношений и связаны с нахождением количеств вещества (чисел молей).

Вспомним, что моль любого вещества содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц, его масса, выраженная в граммах, численно равна относительной атомной или молекулярной массе этого вещества, а в газообразном состоянии (в приближении идеального газа) объем одного моля при нормальных условиях V_{m0} составляет 22,4 л:

$$1 \text{ моль} \quad 6,02 \cdot 10^{23} \text{ (частиц)} \quad M \text{ (г/моль)} \quad V_{m0}$$

Формулы для определения количества вещества (числа молей) вещества А при различных способах его указания:

1) если задана масса вещества $m(A)$, г

$$n(A) = \frac{m(A)}{M(A)} \quad (1)$$

где $M(A)$ – молярная масса, г/моль;

2) если задан объем газообразного вещества

$$n(A) = \frac{V(A)}{V_m} = \frac{V_0(A)}{V_{m0}} \quad (2)$$

где $V(A)$ – объем газа при заданных условиях, $V_0(A)$ – объем газа, приведенный к нормальным условиям, л;

V_m – молярный объем при заданных условиях, V_{m0} – молярный объем при нормальных условиях ($V_{m0} = 22,4$ л/моль);

3) если задано число частиц вещества $N(A)$

$$n(A) = \frac{N(A)}{N_A} \quad (3)$$

где $N(A)$ – число Авогадро, моль⁻¹.

Пример 1. Вычислить количество вещества, содержащееся а) в 224 л (н.у.) H_2 ; б) в 9 г H_2O ; в) в 10^{11} атомов Fe.

Решение.

а) в соответствии с формулой (2):

$$n(H_2) = \frac{V_0(H_2)}{V_{m0}} = \frac{224}{22,4} = 10 \text{ моль.}$$

б) по формуле (1):

$$n(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{9}{18} = 0,5 \text{ моль}$$

в) используя формулу (3):

$$n(Fe) = \frac{N(Fe)}{N_A} = \frac{10^{11}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,66 \cdot 10^{-13} \text{ моль}$$

Эти же формулы применяются при решении задач, где необходимы переход между различными способами указания количеств веществ.

Пример 2. Какой объем занимают 4 г газообразного азота при нормальных условиях?

Решение. Число молей можно найти исходя из массы вещества или из его объема

$$n(\text{N}_2) = \frac{m(\text{N}_2)}{M(\text{N}_2)} \quad \text{или} \quad n(\text{N}_2) = \frac{V(\text{N}_2)}{V_{m0}}$$

Поскольку число молей одно и то же, в этих двух уравнениях одинаковы левые части и соответственно равны и их правые части, т.е.

$$\frac{m(\text{N}_2)}{M(\text{N}_2)} = \frac{V(\text{N}_2)}{V_{m0}}$$

Отсюда находим искомый объем азота:

$$V(\text{N}_2) = \frac{m(\text{N}_2) \cdot V_{m0}}{M(\text{N}_2)} = \frac{4 \cdot 22,4}{28} = 3,2 \text{ л}$$

При расчетах по химическим формулам для установления стехиометрических соотношений используется задаваемый химической формулой молярный состав. Например, из формулы H_2SO_4 следует, что один моль серной кислоты содержит 2 моля атомов водорода, 1 моль атомов серы и 4 моля атомов кислорода. По уравнениям (1) – (3) можно найти их массу, объем или число частиц. Если взять произвольное количество вещества, то соотношения чисел молей $n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ и чисел молей $n(\text{H})$, $n(\text{S})$ и $n(\text{O})$ всегда будут равны стехиометрическим:

$$\frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{n(\text{H})} = \frac{1}{2}, \quad \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{n(\text{S})} = \frac{1}{1}, \quad \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{n(\text{O})} = \frac{1}{4}$$

Или в общем виде:

$$\frac{n(\text{A})}{n(\text{Э})} = \frac{1}{N(\text{Э})} \quad (4)$$

где $n(\text{A})$ – число молей сложного вещества;

$n(\text{Э})$ – число молей атомов элемента, входящего в состав данного сложного вещества;

$N(\text{Э})$ – число атомов элемента в формуле сложного вещества.

Пример 3. Найдите массу металлического железа, которое можно получить из 638,8 г оксида Fe_2O_3 .

Решение. Как следует из приведенной формулы оксида, на один моль Fe_2O_3 приходится 2 моля железа. В соответствии с уравнением (4) можно записать:

$$\frac{n(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{n(\text{Fe})} = \frac{1}{2}$$

Поскольку все вещества задаются по массе (в граммах), число молей Fe_2O_3 и Fe находим по уравнению (1):

$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} \quad \text{и} \quad n(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe})}{M(\text{Fe})}$$

Подставляем эти выражения в полученное выше соотношение:

$$\frac{m(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot m(\text{Fe})} = \frac{1}{2}$$

Отсюда находим искомую массу железа:

$$m(\text{Fe}) = \frac{2 \cdot m(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{2 \cdot 638,8 \cdot 55,85}{159,7} = 446,8 \text{ г}$$

Часто встречается противоположная задача: по результатам анализа, т.е. по известному составу сложного вещества, найти его простейшую (эмпирическую) химическую формулу. Для этого необходимо определить число молей атомов каждого из элементов, приходящееся на какое-либо постоянное количество вещества, и выразить в явном виде их молярное (стехиометрическое) соотношение

$$n(\text{A}) : n(\text{B}) : n(\text{C}) \dots = x : y : z \dots \quad (5)$$

где x, y, z – целые числа.

Для нахождения истинной (молекулярной) формулы необходимо дополнительно знать молекулярную массу вещества.

Пример 4. Выведите простейшую химическую формулу вещества, если при его образовании прореагировали без остатка 8 г серы, 8,4 л кислорода (н.у.) и 4,5 г воды.

Решение. Решение задачи заключается в определении стехиометрического соотношения – соотношения чисел молей атомов водорода, серы и кислорода, приходящихся на одно и то же количество образовавшегося вещества:

$$n(\text{H}) : n(\text{S}) : n(\text{O}) = x : y : z$$

1) содержащийся в веществе водород входил в состав воды. По формуле (4): $\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{H})} = \frac{1}{2}$ или, используя уравнение (1):

$$\frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot n(\text{H})} = \frac{1}{2}$$

откуда

$$n(\text{H}) = \frac{2 \cdot m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{2 \cdot 4,5}{18} = 0,5 \text{ моль}$$

2) число молей атомов серы, вошедшей в вещество, находим по уравнению (1):

$$n(\text{S}) = \frac{m(\text{S})}{M(\text{S})} = \frac{8}{32} = 0,25 \text{ моль}$$

3) Элемент кислород вошел в состав сложного вещества как из газообразного молекулярного кислорода O_2 , так и из кислорода, содержащегося в воде. Поэтому число молей атомов кислорода $n(\text{O})$ в веществе равно сумме числа молей атомов кислорода, вступившего в реакцию в виде газа $n(\text{O})_{\text{O}_2}$, и числа молей атомов кислорода, поступившего вместе с водой $n(\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}$:

$$n(\text{O}) = n(\text{O})_{\text{O}_2} + n(\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}$$

а) число молей газообразного кислорода находим по уравнению (2):

$$n(\text{O}_2) = \frac{V_0(\text{O}_2)}{V_{m_0}} = \frac{8,4}{22,4} = 0,375 \text{ моль}$$

Соответствующее этому число молей атомов кислорода $n(\text{O})_{\text{O}_2}$ найдем из соотношения

$$(4): \frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{O})_{\text{O}_2}} = \frac{1}{2}. \text{ Отсюда } n(\text{O})_{\text{O}_2} = 2 \cdot n(\text{O}_2) = 2 \cdot 0,375 = 0,75 \text{ моль}.$$

б) число молей атомов кислорода, входивших в состав воды: $\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1}{1}$ и по уравнению (1)

$$\frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot n(\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1}{1}$$

откуда
$$n(\text{O})_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{4,5}{18} = 0,25 \text{ моль}.$$

Общее число молей кислорода в соединении:

$$n(\text{O}) = n(\text{O})_{\text{O}_2} + n(\text{O})_{\text{H}_2\text{O}} = 0,75 + 0,25 = 1,00 \text{ моль}.$$

Итак, мы нашли следующее соотношение чисел молей элементов:

$$n(\text{H}) : n(\text{S}) : n(\text{O}) = 0,5 : 0,25 : 1,00$$

Чтобы получить целочисленные формульные индексы, поделим все числа в правой части равенства на наименьшее из них, т.е. на 0,25. Получим окончательно:

$$n(\text{H}) : n(\text{S}) : n(\text{O}) = 2 : 1 : 4$$

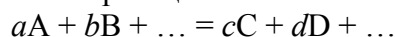
Следовательно, простейшая формула вещества имеет вид: H_2SO_4 .

Истинная молекулярная формула может быть кратна простейшей. Известно, что молярная масса серной кислоты $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}$. Следовательно, в данном случае истинная формула совпадает с эмпирической.

Контрольный вопрос. Эмпирическая формула углевода CH_2O . Найдите истинную молекулярную формулу углевода с молекулярной массой $M_r = 180,6$.

При стехиометрических расчетах по химическим уравнениям необходимо помнить, что коэффициенты в уравнениях реакций указывают как на соотношение числа частиц, участвующих в реакции, так и на соотношение числа молей вещества (а для газов – и на соотношение их объемов).

Для произвольной реакции



можно написать, например, такие стехиометрические соотношения:

$$\frac{n(\text{A})}{n(\text{B})} = \frac{a}{b}, \quad \frac{n(\text{A})}{n(\text{C})} = \frac{a}{c}, \quad \frac{n(\text{B})}{n(\text{D})} = \frac{b}{d}, \dots \text{ и т.д.} \quad (6)$$

где a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Число молей n можно найти по уравнениям (1) – (3).

Если вещества заданы массами, то по уравнению (1):

$$n(\text{A}) = \frac{m(\text{A})}{M(\text{A})}, \quad n(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{M(\text{B})}, \dots$$

Подставив в уравнение (6), получим:

$$\frac{m(\text{A}) \cdot M(\text{B})}{M(\text{A}) \cdot m(\text{B})} = \frac{a}{b}$$

откуда
$$\frac{m(\text{A})}{m(\text{B})} = \frac{a}{b} \cdot \frac{M(\text{A})}{M(\text{B})} \quad (7)$$

Таким образом, *отношение масс веществ, участвующих в реакции, равно отношению их молярных масс, умноженных на стехиометрические коэффициенты.*

Если в реакции принимают участие газообразные вещества, то по уравнению (2)

$$n(\text{A}) = \frac{V(\text{A})}{V_m}, \quad n(\text{B}) = \frac{V(\text{B})}{V_m}$$

Подставив в уравнение (6), получим:

$$\frac{V(A) \cdot V_m}{V_m \cdot V(B)} = \frac{a}{b} \quad \text{или} \quad \frac{V(A)}{V(B)} = \frac{a}{b} \quad (8)$$

т.е. отношение объемов, участвующих в реакции газов, равно отношению их стехиометрических коэффициентов.

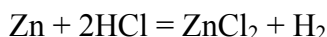
Если количество одного из веществ (А) задано массой, а другого (В) – объемом, то аналогичным образом получим:

$$\frac{m(A)}{V(B)} = \frac{a}{b} \cdot \frac{M(A)}{V_m} = \frac{a}{b} \cdot \frac{M(A)}{22,4} \quad (\text{при н.у.}) \quad (9)$$

Контрольный вопрос. Выведите стехиометрическое соотношение между участвующими в реакции веществами А и В, если их количества заданы числом частиц.

Пример 5. Какой объем водорода (н.у.) выделится при полном растворении 10 г металлического цинка в соляной кислоте?

Решение. Из уравнения реакции



Следует, что на 1 моль цинка образуется 1 моль молекулярного водорода. Поскольку заданы масса цинка и объем водорода, применяем уравнение (9):

$$\frac{m(\text{Zn})}{V_0(\text{H}_2)} = \frac{1}{1} \cdot \frac{M(\text{Zn})}{22,4}$$

и получаем
$$V_0(\text{H}_2) = \frac{m(\text{Zn}) \cdot 22,4}{M(\text{Zn})} = \frac{10 \cdot 22,4}{65,37} = 3,43 \text{ л}$$

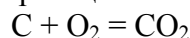
$$V_0(\text{H}_2) = 3,43 \text{ л.}$$

Пример 6. При сжигании 3 г угля получено 5,3 л CO_2 (н.у.). Рассчитайте массовую долю в процентах углерода в угле.

Решение. Массовая доля выражается формулой:

$$\omega(\text{C}) = \frac{m(\text{C})}{m} \cdot 100,$$

где m – масса угля, заданная по условию задачи. Следовательно, необходимо найти массу углерода $m(\text{C})$, участвующего в реакции



По уравнению (9):

$$\frac{m(\text{C})}{V_0(\text{CO}_2)} = \frac{1}{1} \cdot \frac{M(\text{C})}{22,4}$$

откуда
$$m(\text{C}) = \frac{M(\text{C}) \cdot V_0(\text{CO}_2)}{22,4} = \frac{12 \cdot 5,3}{22,4} = 2,84 \text{ г}$$

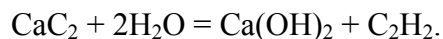
Итак, находим окончательно:

$$\omega(\text{C}) = \frac{m(\text{C})}{m} \cdot 100 = \frac{2,84}{3} \cdot 100 = 94,6\%$$

$$\omega(\text{C}) = 94,6\% .$$

Пример 7. Определить объем ацетилена при температуре 27°C и давлении 800 мм. рт. ст., если его получили взаимодействием с водой 200 г карбида кальция, содержащего 5% инертных примесей.

Решение. Уравнение химической реакции:



Стехиометрическое отношение запишем согласно уравнению (9):

$$\frac{m(\text{CaC}_2)}{V_0(\text{C}_2\text{H}_2)} = \frac{1}{1} \cdot \frac{M(\text{CaC}_2)}{22,4}$$

откуда
$$V_0(\text{C}_2\text{H}_2) = \frac{m(\text{CaC}_2) \cdot 22,4}{M(\text{CaC}_2)} \quad (a)$$

Чтобы вычислить объем ацетилена, необходимо знать массу карбида кальция $m(\text{CaC}_2)$, вступившего в реакцию. В условии задачи задан технический продукт, содержащий 5% примесей.

$$\omega(\text{CaC}_2) + \omega(\text{примесей}) = 100\%$$

$$\omega(\text{CaC}_2) = 100 - \omega(\text{примесей}) = 100 - 5 = 95\%$$

Зная массовую долю, находим массу вещества:

$$\omega(\text{CaC}_2) = \frac{m(\text{CaC}_2)}{m} \cdot 100$$

где m – общая масса технического продукта (200 г). Отсюда

$$m(\text{CaC}_2) = \frac{\omega(\text{CaC}_2) \cdot m}{100} = \frac{95 \cdot 200}{100} = 190 \text{ г}$$

Возвращаемся к уравнению (a) и находим объем выделившегося ацетилена:

$$V_0(\text{C}_2\text{H}_2) = \frac{m(\text{CaC}_2) \cdot 22,4}{M(\text{CaC}_2)} = \frac{190 \cdot 22,4}{64,1} = 66,4 \text{ л}$$

Однако, этот объем газа, так же как и молярный объем, относится к нормальным условиям. Его необходимо привести к условиям, указанным в задаче: $T = (273+27) = 300 \text{ К}$ и $P = 800 \text{ мм. рт. ст.}$ По объединенному газовому закону

$$\frac{V_0 \cdot P_0}{T_0} = \frac{V \cdot P}{T}$$

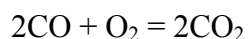
где $V_0 = 66,4 \text{ л}$, $P_0 = 760 \text{ мм. рт. ст.}$, $T_0 = 273 \text{ К}$. Отсюда

$$V = \frac{V_0 \cdot P_0 \cdot T}{P \cdot T_0} = \frac{66,4 \cdot 760 \cdot 300}{800 \cdot 273} = 69,3 \text{ л}$$

$$V(\text{C}_2\text{H}_2) = 69,3 \text{ л.}$$

Пример 8. 4 моля оксида углерода CO смешали с 50 л кислорода (н.у.) и смесь подожгли. Сколько граммов диоксида углерода образовалось?

Решение. В соответствии с уравнением реакции



стехиометрическое соотношение реагирующих веществ составляет $n(\text{CO}): n(\text{O}_2) = 2:1$. Прежде всего необходимо проверить соответствует ли фактически взятое соотношение реагентов стехиометрическому.

Число молей CO задано в условии задачи: $n(\text{CO}) = 4$ моль, а число молей кислорода найдем по уравнению (2): $n(\text{O}_2) = V(\text{O}_2)/22,4 = 50/22,4 = 2,23$ моль. Итак, фактическое молярное соотношение реагентов составляет $n(\text{CO}): n(\text{O}_2) = 4:2,23 = 1,79:1$, т.е. не соответствует стехиометрическому (2:1). В таких случаях *расчет количества прореагировавших или образовавшихся веществ необходимо вести по тому компоненту, который взят в недостатке по отношению к стехиометрии.*

Т.к. $1,79:1 < 2:1$, CO взят в недостатке. Он полностью израсходуется при протекании реакции, в то время как часть другого реагента O_2 , взятого в избытке против стехиометрии, останется непрореагировавшей. Поэтому расчет количества образовавшегося CO_2 проводим из его стехиометрического соотношения с CO:

$$\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2)} = \frac{2}{2}, \quad n(\text{CO}_2) = \frac{m(\text{CO}_2)}{M(\text{CO}_2)}, \quad \frac{n(\text{CO}) \cdot M(\text{CO}_2)}{m(\text{CO}_2)} = \frac{2}{2} = 1$$

Отсюда $m(\text{CO}_2) = n(\text{CO}) \cdot M(\text{CO}_2) = 4 \cdot 44 = 176 \text{ г}$.

Пример 9. При взаимодействии 15 моль водорода с 5 моль азота образовалось 4 моля аммиака NH_3 . Рассчитайте выход аммиака в процентах от теоретического, т.е. в предположении, что реакция идет до конца.

Решение. Выход продукта рассчитывают по формуле:

$$B(x) = \frac{n_{\text{пр}}}{n_{\text{теор}}} \cdot 100, \%$$

где $n_{\text{пр}}$ – количество вещества продукта x , фактически образовавшегося при протекании реакции, моль;

$n_{\text{теор}}$ – количество вещества x , которое образовалось бы, если реакция идет до конца, моль.

$B(x) < 100 \%$ в том случае, когда реакция обратима и потому не идет до конца.

По условию задачи $n_{\text{пр}} = 4$ моль. Для расчета $B(x)$ необходимо найти величину $n_{\text{теор}}$.

Из уравнения реакции $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ следует, что стехиометрическое соотношение реагентов составляет $n(\text{H}_2)/n(\text{N}_2) = 3/1 = 3$. Необходимо прежде всего проверить соответствует ли фактически взятое соотношение реагентов стехиометрическому. По условию задачи $n(\text{H}_2)/n(\text{N}_2) = 15/5 = 3$, т.е. в данном случае исходные вещества (реагенты) взяты в стехиометрическом соотношении и дальнейший расчет можно вести по любому из них.

$n(\text{H}_2)/n(\text{NH}_3) = 3/2$. Отсюда $n_{\text{теор}} = n(\text{NH}_3) = (n(\text{H}_2) \cdot 2)/3 = (15 \cdot 2)/3 = 10$ моль.

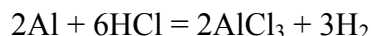
Выход аммиака по приведенной выше формуле составляет:

$$B(\text{NH}_3) = \frac{4 \cdot 10}{100} = 40\%$$

Пример 10. Два сплава: а) алюминия с медью и б) алюминия с цинком массой по 40 г обработали соляной кислотой, взятой в избытке. В обоих случаях выделилось по 19,3 л водорода при температуре 37°C и давлении 200 кПа. Рассчитайте массовый процентный состав каждого сплава.

Решение. Для расчета массового процентного состава необходимо знать массы компонентов сплава. Последние найдем из стехиометрии реакций их взаимодействия с соляной кислотой.

а) из компонентов этого сплава с соляной кислотой реагирует только алюминий (это следует из положения Al и Cu в электрохимическом ряду напряжений). Уравнение реакции:



В соответствии с уравнением (9)

$$\frac{m(\text{Al})}{V_0(\text{H}_2)} = \frac{2}{3} \cdot \frac{M(\text{Al})}{22,4}$$

Чтобы воспользоваться последним соотношением, приведем заданный в условии объем образовавшегося водорода $V(\text{H}_2) = 19,3$ л к нормальным условиям: $T_0 = 273 \text{ К}$ и $P_0 = 101,3 \text{ кПа}$ (см. пример 7).

$$\frac{V_0 \cdot P_0}{T_0} = \frac{V \cdot P}{T}, \quad V_0(\text{H}_2) = \frac{V \cdot P \cdot T_0}{P_0 \cdot T} = \frac{19,3 \cdot 200 \cdot 273}{101,3 \cdot (273 + 37)} = 33,6 \text{ л}$$

Теперь находим:

$$m(\text{Al}) = \frac{2}{3} \cdot \frac{M(\text{Al}) \cdot V_0(\text{H}_2)}{22,4} = \frac{2 \cdot 27 \cdot 33,6}{3 \cdot 22,4} = 27 \text{ г}$$

Массовую долю компонентов в сплаве находим по формуле (с.7):

$$\omega(A) = \frac{m(A)}{m} \cdot 100$$

где m – масса сплава, $m = 40$ г.

$$\omega(\text{Al}) = \frac{m(\text{Al})}{m} \cdot 100 = \frac{27}{40} \cdot 100 = 67,5\%$$

$$\omega(\text{Cu}) = 100 - \omega(\text{Al}) = 100 - 67,5 = 32,5\%$$

б) в алюмоцинковом сплаве оба компонента реагируют с HCl:



Общий объем выделившегося водорода равен сумме объемов H_2 , выделившихся в реакции (*) и в реакции (**):

$$V_0(\text{H}_2) = V_0(\text{H}_2)^* + V_0(\text{H}_2)** = 33,6 \text{ л.}$$

Используя стехиометрические соотношения реакций (*) и (**), выразим приведенные к нормальным условиям объемы водорода $V_0(\text{H}_2)^*$ и $V_0(\text{H}_2)**$ через массы металлов – компонентов сплава.

Стехиометрическое соотношение по реакции (*)

$$\frac{V_0(\text{H}_2)^*}{m(\text{Al})} = \frac{3}{2} \cdot \frac{22,4}{M(\text{Al})}$$

$$\text{Откуда} \quad V_0(\text{H}_2)^* = \frac{3}{2} \cdot \frac{22,4 \cdot m(\text{Al})}{M(\text{Al})} = \frac{3}{2} \cdot \frac{22,4 \cdot m(\text{Al})}{27} = 1,24m(\text{Al})$$

Стехиометрическое соотношение по реакции (**)

$$\frac{V_0(\text{H}_2)**}{m(\text{Zn})} = \frac{1}{1} \cdot \frac{22,4}{M(\text{Zn})}$$

$$\text{Откуда} \quad V_0(\text{H}_2)** = \frac{1}{1} \cdot \frac{22,4 \cdot m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})} = \frac{1}{1} \cdot \frac{22,4 \cdot m(\text{Zn})}{65,4} = 0,34m(\text{Zn})$$

Подставим найденные соотношения в выражение для общего объема выделившегося водорода:

$$V_0(\text{H}_2) = V_0(\text{H}_2)^* + V_0(\text{H}_2)** = 1,24m(\text{Al}) + 0,34m(\text{Zn}) = 33,6 \text{ л}$$

$$\text{Т.к. } m(\text{Al}) + m(\text{Zn}) = m \text{ (где } m \text{ – общая масса сплава), } m(\text{Zn}) = m - m(\text{Al}) = 40 - m(\text{Al})$$

и получаем:

$$1,24m(\text{Al}) + 0,34(40 - m(\text{Al})) = 33,6$$

Решив полученное уравнение с одним неизвестным, найдем

$$m(\text{Al}) = 22,2 \text{ г.}$$

Вычисляем массовые доли и находим процентный состав сплава:

$$\omega(\text{Al}) = \frac{m(\text{Al})}{m} \cdot 100 = \frac{22,2}{40} \cdot 100 = 55,5\%$$

$$\omega(\text{Zn}) = 100 - \omega(\text{Al}) = 100 - 55,5 = 44,5\%$$

4. ЭКВИВАЛЕНТЫ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ВЕЩЕСТВ

Основные понятия и законы: эквивалент, фактор эквивалентности, моль эквивалентов, мольная масса эквивалента, мольный объем эквивалента, количество вещества эквивалента, закон эквивалентов.

Перечень умений: находить фактор эквивалентности и составлять формулы эквивалентов простых и сложных веществ; производить количественные расчеты, используя понятие эквивалента и закон эквивалентов.

Эквивалент – реальная или условная частица вещества, которая в реакциях соединения, замещения и в кислотно-основных реакциях равноценна (т.е. способна соединиться, замещаться, реагировать) одному атому или одному иону водорода, а в окислительно-восстановительных реакциях – одному электрону.

Число, показывающее, какая доля реальной частицы вещества A является в данной реакции эквивалентом, называется *фактором эквивалентности* f_A . Фактор эквивалентности записывают как простую дробь вида $f_A = 1/q$, где q – целое число: $q = 1, 2, 3, \dots$. Формулу эквивалента $\mathcal{E}(A)$ вещества A можно записать как $\mathcal{E}(A) = f_A \cdot A$.

Фактор эквивалентности простых веществ можно определить через их *валентность*:

$$f_A = \frac{1}{N(A) \cdot \text{валентность}} \quad (1)$$

где $N(A)$ – число атомов в формуле простого вещества A . Следовательно, эквивалент простого вещества A :

$$\mathcal{E}(\text{пр.в} - \text{во}A) = f_A \cdot A = \frac{1}{N(A) \cdot \text{валентность}} \cdot A \quad (2)$$

Например, валентность Ca равна двум, а Na – единице, следовательно:

$$\mathcal{E}(\text{Ca}) = f_{\text{Ca}} \cdot \text{Ca} = 1/2 \cdot \text{Ca}, \quad \mathcal{E}(\text{Na}) = f_{\text{Na}} \cdot \text{Na} = 1/1 \cdot \text{Na}$$

Молекула кислорода состоит из двух атомов (O_2), каждый из которых двухвалентен. Отсюда эквивалент молекулярного кислорода:

$$\mathcal{E}(\text{O}_2) = f_{\text{O}_2} \cdot \text{O}_2 = \frac{1}{2 \cdot 2} \text{O}_2 = \frac{1}{4} \text{O}_2$$

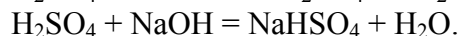
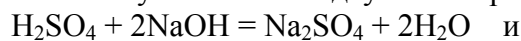
Контрольные вопросы. Что означает запись: $1/3 \cdot \text{Fe}$? В соответствии с данными определениями объясните физический смысл входящих в эту запись цифр и символов. Может ли быть другой эквивалент у железа (если есть, то какой)? Определите эквивалент озона O_3 .

Для кислот фактор эквивалентности определяется по их основности – числу ионов водорода, обменивающихся в данной реакции на основные остатки.

$$f_A = \frac{1}{\text{основность}} \quad (3)$$

$$\mathcal{E}(\text{к} - \text{та}A) = f_A \cdot A = \frac{1}{\text{основность}} \cdot A \quad (4)$$

Многоосновные кислоты могут иметь различные эквиваленты в зависимости от числа обмениваемых ионов водорода в данной конкретной химической реакции. Например, серная кислота может участвовать в двух типах реакций с едким натром:



В первой реакции молекула серной кислоты обменивает два иона водорода на ионы натрия, а во второй – только один. Следовательно, эквивалент серной кислоты в первой реакции:

$$\mathcal{E}(\text{H}_2\text{SO}_4) = f_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$$

а во второй реакции:

$$\mathcal{E}(\text{H}_2\text{SO}_4) = f_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{1}{1} \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Пример 1. Найдите эквивалент ортофосфорной кислоты в реакции, в результате которой образовалась соль: а) CaHPO_4 ; б) AlPO_4 ; в) NaH_2PO_4 .

Решение. Формула ортофосфорной кислоты H_3PO_4 .

а) при образовании соли $CaHPO_4$ из трех ионов водорода было замещено два. Следовательно, в данном случае $f_{H_3PO_4} = 1/2$ и формула эквивалента кислоты:

$$\mathcal{E}(H_3PO_4) = f_{H_3PO_4} \cdot H_3PO_4 = \frac{1}{2} H_3PO_4.$$

б) при образовании соли $AlPO_4$ в кислоте было замещено три иона водорода. Следовательно, $f_{H_3PO_4} = 1/3$ и формула эквивалента кислоты:

$$\mathcal{E}(H_3PO_4) = f_{H_3PO_4} \cdot H_3PO_4 = \frac{1}{3} H_3PO_4.$$

в) при образовании соли NaH_2PO_4 из трех ионов водорода был замещен один ион. Следовательно, в этом случае $f_{H_3PO_4} = 1/2$ и формула эквивалента кислоты:

$$\mathcal{E}(H_3PO_4) = f_{H_3PO_4} \cdot H_3PO_4 = \frac{1}{1} H_3PO_4.$$

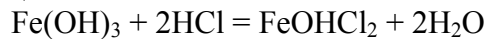
Контрольный вопрос. При взаимодействии металлического железа с серной кислотой в первом случае образовалась соль $FeSO_4$, а во втором случае – $Fe_2(SO_4)_3$. Одинаковы ли эквиваленты железа и серной кислоты в первой и во второй реакциях?

Фактор эквивалентности оснований находят по их кислотности – количеству гидроксид-ионов OH^- , обменивающихся в данной реакции на кислотные остатки. В соответствии с уравнением реакции: $H^+ + OH^- = H_2O$ один гидроксид-ион соответствует, т.е. эквивалентен одному иону водорода. Следовательно:

$$f_A = \frac{1}{\text{кислотность}} \quad (5)$$

$$\mathcal{E}(\text{осн.}A) = f_A \cdot A = \frac{1}{\text{кислотность}} \cdot A \quad (6)$$

Например, в реакции



На кислотные остатки – хлорид-ионы Cl^- обмениваются два иона OH^- и, следовательно:

$$f_{Fe(OH)_3} = \frac{1}{2} \quad \text{и} \quad \mathcal{E}(Fe(OH)_3) = f_{Fe(OH)_3} \cdot Fe(OH)_3 = \frac{1}{2} \cdot Fe(OH)_3$$

Эквивалент однокислотного основания есть реальная частица – молекула этого основания. Например, эквивалент гидроксида натрия:

$$\mathcal{E}(NaOH) = f_{NaOH} \cdot NaOH = \frac{1}{1} \cdot NaOH$$

Аналогично реальными частицами являются и эквиваленты одноосновных кислот.

Для солей факторы эквивалентности и эквиваленты часто рассчитывают по следующим формулам:

$$f_A = \frac{1}{N_{O/O} \cdot Z_{O/O}} = \frac{1}{N_{K/O} \cdot Z_{K/O}} \quad (7)$$

$$\mathcal{E}(\text{соль}A) = f_A \cdot A = \frac{1}{N_{O/O} \cdot Z_{O/O}} \cdot A = \frac{1}{N_{K/O} \cdot Z_{K/O}} \cdot A, \quad (8)$$

где $N_{O/O}$ и $N_{K/O}$ – соответственно число основных и кислотных остатков в формуле соли, а $Z_{O/O}$ и $Z_{K/O}$ – соответственно их заряды, взятые по абсолютной величине.

Аналогичные формулы можно записать и для оксидов:

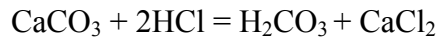
$$f_A = \frac{1}{N(O) \cdot 2} = \frac{1}{N(\text{Э}) \cdot Z(\text{Э})} \quad (9)$$

$$\text{Э(окс.А)} = f_A \cdot A = \frac{1}{N(O) \cdot 2} \cdot A = \frac{1}{N(\text{Э}) \cdot Z(\text{Э})} \cdot A, \quad (10)$$

где $N(\text{Э})$ и $N(O)$ – соответственно число атомов элемента и кислорода в формуле оксида, а $Z(\text{Э})$ и 2 – заряды ионов элемента и кислорода.

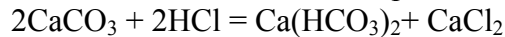
Следует иметь в виду, что формулы (1), (2), (7) – (10) дают выражения только для минимальных значений факторов эквивалентности и соответственно для минимальных эквивалентов. Помните: *эквивалент и фактор эквивалентности зависят от конкретного вида реакции, в которой участвует данное вещество.*

Например, для карбоната кальция CaCO_3 по формулам (7) и (8) получим: $f_{\text{CaCO}_3} = 1/2$ и $\text{Э}(\text{CaCO}_3) = f_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{CaCO}_3 = 1/2 \cdot \text{CaCO}_3$. Таков эквивалент CaCO_3 , например, в следующей реакции:



В которой к кислотному остатку соли присоединяется максимально возможное число ионов H^+ – два.

Но взаимодействие карбоната кальция с соляной кислотой может протекать и по иной реакции (для чего достаточно изменить стехиометрическое соотношение реагентов):



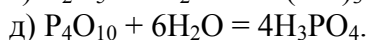
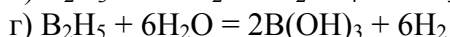
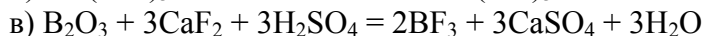
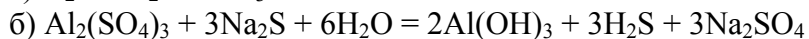
В последней реакции на две молекулы соли CaCO_3 приходится две молекулы HCl и к каждому кислотному остатку – карбонат-иону CO_3^{2-} присоединяется только один ион водорода. Следовательно, $f_{\text{CaCO}_3} = 1/1$ и $\text{Э}(\text{CaCO}_3) = f_{\text{CaCO}_3} \cdot \text{CaCO}_3 = 1/1 \cdot \text{CaCO}_3$, т.е. в данной реакции эквивалент соли есть реальная частица – «молекула» CaCO_3 .

Таким образом, применение формулы (7) дает минимальное значение фактора эквивалентности. Задача: определите эквивалент данного вещества, вообще говоря, является неоднозначной – всегда необходимо указывать, в какой реакции участвует это вещество.

Пример 2. Найдите фактор эквивалентности соли $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Решение. Поскольку не задана конкретная реакция вещества, допустимо определить только минимальный эквивалент. В этом случае предполагается, например, присоединение максимального числа ионов H^+ к кислотным остаткам. В состав соли входят два кислотных остатка PO_4^{3-} ортофосфорной кислоты H_3PO_4 . В общей сложности эти кислотные остатки могут присоединить шесть ионов H^+ . Отсюда $f_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 1/(2 \cdot 3) = 1/6$. Такой же результат получим, если подсчитаем суммарный положительный заряд основного остатка.

Пример 3. Найдите эквиваленты исходных веществ и продуктов в следующих реакциях:



Решение. а) в данной реакции: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ каждый из атомов азота соединяется с тремя атомами водорода. Следовательно, валентность азота равна трем и $f_{\text{N}_2} = 1/(2 \cdot 3) = 1/6$; эквивалент N_2 : $\text{Э}(\text{N}_2) = 1/6 \cdot \text{N}_2$.

Валентность водорода равна 1. Тогда $f_{H_2} = 1/(2 \cdot 1) = 1/2$ и $\mathcal{E}(H_2) = 1/2 \cdot H_2$.

В молекуле аммиака NH_3 на один атом азота приходится три атома водорода. Поэтому, $f_{NH_3} = 1/3$ и эквивалент NH_3 есть $\mathcal{E}(NH_3) = 1/3 \cdot NH_3$.

б) в данной реакции: $Al_2(SO_4)_3 + 3Na_2S + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S + 3Na_2SO_4$ наибольшую сложность вызывает определение f_{H_2O} . Учитывая, что одна молекула воды отдает один ион H^+ для образования H_2S , следует принять: $f_{H_2O} = 1/1$ и $\mathcal{E}(H_2O) = 1/1 \cdot H_2O$.

Нахождение эквивалентов остальных веществ не представляет сложностей:

соль $Al_2(SO_4)_3$: $f_{Al_2(SO_4)_3} = 1/6$ и $\mathcal{E}(Al_2(SO_4)_3) = 1/6 \cdot Al_2(SO_4)_3$;

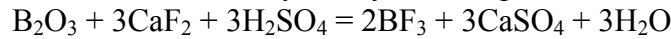
соль Na_2S : $f_{Na_2S} = 1/2$ и $\mathcal{E}(Na_2S) = 1/2 \cdot Na_2S$;

основание $Al(OH)_3$: $f_{Al(OH)_3} = 1/3$ и $\mathcal{E}(Al(OH)_3) = 1/3 \cdot Al(OH)_3$;

кислота H_2S : $f_{H_2S} = 1/2$ и $\mathcal{E}(H_2S) = 1/2 \cdot H_2S$;

соль Na_2SO_4 : $f_{Na_2SO_4} = 1/2$ и $\mathcal{E}(Na_2SO_4) = 1/2 \cdot Na_2SO_4$.

в) находим эквиваленты веществ, участвующих в реакции:



оксид: B_2O_3 : $f_{B_2O_3} = 1/6$, $\mathcal{E}(B_2O_3) = 1/6 \cdot B_2O_3$;

соль CaF_2 : $f_{CaF_2} = 1/2$, $\mathcal{E}(CaF_2) = 1/2 \cdot CaF_2$ \$

кислота H_2SO_4 : $f_{H_2SO_4} = 1/2$, $\mathcal{E}(H_2SO_4) = 1/2 \cdot H_2SO_4$ \$

соль BF_3 : $f_{BF_3} = 1/3$, $\mathcal{E}(BF_3) = 1/3 \cdot BF_3$ \$

соль $CaSO_4$: $f_{CaSO_4} = 1/2$, $\mathcal{E}(CaSO_4) = 1/2 \cdot CaSO_4$.

При определении эквивалента воды в этой реакции обратите внимание, что одна молекула воды образуется при присоединении двух атомов водорода к атому кислорода молекулы оксида бора. Поэтому $f_{H_2O} = 1/2$ и $\mathcal{E}(H_2O) = 1/2 \cdot H_2O$ в отличие от реакции (б), где эквивалент воды равен реальной частице: $1/1 \cdot H_2O$.

г) в реакции $B_2H_6 + 6H_2O = 2B(OH)_3 + 6H_2$ эквиваленты первых трех соединений найти несложно:

$f_{B_2H_6} = 1/6$, $\mathcal{E}(B_2H_6) = 1/6 \cdot B_2H_6$;

$f_{H_2O} = 1/1$, $\mathcal{E}(H_2O) = 1/1 \cdot H_2O$ (т.к. от молекулы воды к бору уходит один гидроксид-ион);

$f_{B(OH)_3} = 1/3$, $\mathcal{E}(B(OH)_3) = 1/3 \cdot B(OH)_3$.

При определении эквивалента водорода H_2 в этой реакции мы встречаемся с не совсем обычной ситуацией. Дело в том, что здесь молекула H_2 образуется из двух противоположно заряженных ионов водорода: из иона H^- (гидрид-иона), который входит в молекулу борана $B_2H_6^{+3}$, и из иона H^+ , который входит в молекулу воды $H^+-(OH)^-$. Поэтому в данной реакции молекулу водорода можно формально рассматривать как одноосновную кислоту H^+-H^- . Следовательно, $f_{H_2} = 1/1 \cdot H_2$ и $\mathcal{E}(H_2) = 1/1 \cdot H_2$ (в отличие от реакции (а), в которой $\mathcal{E}(H_2) = 1/2 \cdot H_2$).

д) в данной реакции $P_4O_{10} + 6H_2O = 4H_3PO_4$ сложность возникает с определением $f_{P_4O_{10}}$. Надо помнить, что эквивалент зависит не только от состава соединения, но и от химической реакции, в которой оно участвует. Здесь к одной молекуле P_4O_{10} присоединяется 12 ионов H^+ . Поэтому:

$f_{P_4O_{10}} = 1/12$, $\mathcal{E}(P_4O_{10}) = 1/12 \cdot P_4O_{10}$;

$f_{H_2O} = 1/2$, $\mathcal{E}(H_2O) = 1/2 \cdot H_2O$;

$f_{H_3PO_4} = 1/3$, $\mathcal{E}(H_3PO_4) = 1/12 \cdot H_3PO_4$.

Контрольный вопрос. Приведите все уравнения реакций, в которых фактор эквивалентности $Al_2(SO_4)_3$ изменяется от 1/1 до 1/6.

Итак, необходимо помнить, что в соответствии с номенклатурой IUPAC эквивалент – это частица: реальная или некоторая ее доля. (Ранее под эквивалентом понимали такое количество массовых единиц вещества, которое соединяется или замещает без остатка 1,008 массовую единицу водорода). Это позволяет по общим правилам (см. раздел 1) ввести понятия моля, количества вещества (числа молей), мольной массы, мольного объема эквивалентов.

Так, если взять $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ реальных или условных частиц, отвечающих эквиваленту, мы получим *моль эквивалентов* (аналогично молю атомов, молекул, ионов, электронов и т.д.).

Мольная масса эквивалентов $M(f_A \cdot A)$ или $M_{э\text{кв}}(A)$ вещества A (прежнее название – эквивалентная масса вещества A) есть масса одного моля эквивалентов. Она равна произведению фактора эквивалентности f_A на мольную массу $M(A)$ этого вещества:

$$M_{э\text{кв}}(A) = M(f_A \cdot A) = f_A \cdot M(A), \text{ г/моль}$$

Используя уравнения (1), (3), (5), (7) и (9), можно записать:

$$\text{для простого вещества: } M_{э\text{кв}}(A) = \frac{M(A)}{N(A) \cdot \text{валентность}} \quad (11)$$

$$\text{для оксида: } M_{э\text{кв}}(A) = f_A \cdot M(A) = \frac{M(A)}{N(O) \cdot 2} = \frac{M(A)}{N(\text{Э}) \cdot Z(\text{Э})} \quad (12)$$

$$\text{для кислоты: } M_{э\text{кв}}(A) = f_A \cdot M(A) = \frac{M(A)}{\text{основность}} \quad (13)$$

$$\text{для основания: } M_{э\text{кв}}(A) = f_A \cdot M(A) = \frac{M(A)}{\text{кислотность}} \quad (14)$$

$$\text{для соли: } M_{э\text{кв}}(A) = f_A \cdot M(A) = \frac{M(A)}{N_{O/O} \cdot Z_{O/O}} = \frac{M(A)}{N_{K/O} \cdot Z_{K/O}} \quad (15)$$

Например, мольные массы эквивалентов серной кислоты H_2SO_4 в зависимости от значений, которые принимают факторы эквивалентности в конкретной реакции, могут быть:

$$\text{а) } M_{э\text{кв}}(H_2SO_4) = M(1/2 \cdot H_2SO_4) = 1/2 \cdot 98 = 49 \text{ г/моль};$$

$$\text{б) } M_{э\text{кв}}(H_2SO_4) = M(1/1 \cdot H_2SO_4) = 1/1 \cdot 98 = 98 \text{ г/моль}.$$

Аналогично находят и мольный объем эквивалентов $V_m(f_A \cdot A)$ или $V_{э\text{кв}}(A)$ (прежнее название – эквивалентный объем):

$$V_{э\text{кв}}(A) = V_m(f_A \cdot A) = f_A \cdot V_m(A),$$

где $V_m(A)$ – мольный объем вещества A ; для газообразных веществ при нормальных условиях $V_m(A) = 22,4$ л. Например, мольный объем эквивалента H_2 в реакции (а) примера 3 равен:

$$V_{э\text{кв}}(H_2) = V_m(1/2 \cdot H_2) = 1/2 \cdot 22,4 = 11,2 \text{ л/моль}.$$

Количество вещества эквивалентов (число молей эквивалентов) $n_{э\text{кв}}(A)$ или $n(f_A \cdot A)$ можно вычислить, зная массу вещества $m(A)$ и мольную массу $M(f_A \cdot A)$ эквивалента:

$$n_{э\text{кв}}(A) = n(f_A \cdot A) = \frac{m(A)}{M(f_A \cdot A)} = \frac{m(A)}{f_A \cdot M(A)}, \text{ моль} \quad (16)$$

Число молей эквивалентов газообразного вещества можно вычислить через объем $V(A)$ газа и мольный объем эквивалента $V_m(f_A \cdot A)$:

$$n_{э\text{кв}}(A) = n(f_A \cdot A) = \frac{V(A)}{V_m(f_A \cdot A)} = \frac{V(A)}{f_A \cdot V_m(A)}, \text{ моль} \quad (17)$$

Пример 4. Найдите количество вещества (число молей) эквивалентов азота, вступающего в реакцию (а) примера 3, если:

масса азота равна 14 г;

объем азота равен 11,2 л (н.у.).

Решение. Задача решается с помощью уравнений (16) и (17), которые связывают количество вещества эквивалентов с массой и объемом вещества. Предварительно необходимо найти фактор эквивалентности, который для азота в данной реакции равен $f_{N_2} = 1/6$ (см. пример 3). Итак,

$$1) n(f_{N_2} \cdot N_2) = \frac{m(N_2)}{f_{N_2} \cdot M(N_2)} = \frac{14 \text{ г}}{1/6 \cdot 28 \text{ г/моль}} = 3 \text{ моль}$$

$$2) n(f_{N_2} \cdot N_2) = \frac{V(N_2)}{f_{N_2} \cdot V_m(N_2)} = \frac{11,2 \text{ л}}{1/6 \cdot 22,4 \text{ л/моль}} = 3 \text{ моль}$$

Понятие эквивалента имеет важное значение в связи с фундаментальной ролью в химии закона эквивалентов: числа эквивалентов всех веществ, участвующих в данной реакции одинаковы.

Для химической реакции общего вида



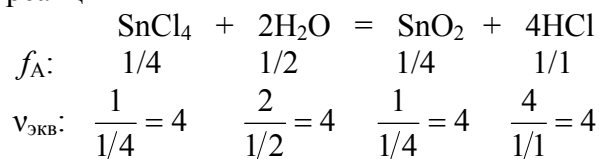
можно записать, используя обозначения v для числа условных частиц и $v_{\text{экв}}$ для числа эквивалентов ($v_{\text{экв}}(A) = v(f_A \cdot A)$):

$$v_{\text{экв}}(A) = v_{\text{экв}}(B) = \dots = v_{\text{экв}}(C) = v_{\text{экв}}(D) = \dots$$

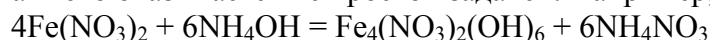
Числа молей эквивалентов нетрудно найти, зная факторы эквивалентности и стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции:

$$v_{\text{экв}}(A) = \frac{a}{f_A}, \quad v_{\text{экв}}(B) = \frac{b}{f_B}, \quad v_{\text{экв}}(C) = \frac{c}{f_C}, \quad v_{\text{экв}}(D) = \frac{d}{f_D} \quad (19)$$

Например, в реакции



Нахождение чисел эквивалентов и использование закона эквивалентов оказываются иногда полезными уже при определении факторов эквивалентности. В некоторых случаях это оказывается не простой задачей. Например, в реакции



Не вызывает сложности определение факторов эквивалентности гидроксида и нитрата аммония: $f_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1/1$ и $f_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 1/1$, а определение факторов эквивалентности других участников реакции затруднительно. С учетом стехиометрических коэффициентов реакции:

$v_{\text{экв}}(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{6}{1/1} = 6$ и $v_{\text{экв}}(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \frac{6}{1/1} = 6$. Следовательно, числа

эквивалентов должны быть равны шести и у соединений железа. В соответствии с уравнением (19) получаем:

$$v_{\text{экв}}(\text{Fe}(\text{NO}_3)_2) = 6 = \frac{4}{f_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_2}}, \text{ откуда } f_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_2} = 4/6;$$

$$v_{\text{экв}}(\text{Fe}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6) = 6 = \frac{1}{f_{\text{Fe}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6}}, \text{ откуда } f_{\text{Fe}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6} = 1/6.$$

Обратите внимания на отличия найденных факторов эквивалентности от их минимальных значений, которые легко рассчитать из состава соединений по формуле (7): $f_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_2} = 1/2$

и $f_{\text{Fe}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_6} = 1/8$.

Из равенства чисел эквивалентов веществ, участвующих в реакции, вытекает, что и количество вещества (число молей) эквивалентов всех веществ, участвующих в реакции, также одинаково, т.е. для реакции общего вида (18)

$$n_{\text{ЭКВ}}(A) = n_{\text{ЭКВ}}(B) = \dots = n_{\text{ЭКВ}}(C) = n_{\text{ЭКВ}}(D) = \dots$$

или

$$n(f_A \cdot A) = n(f_B \cdot B) = \dots = n(f_C \cdot C) = n(f_D \cdot D) = \dots$$

В соответствии с уравнением (16) уравнение (20) можно представить в виде:

$$\frac{m(A)}{M(f_A \cdot A)} = \frac{m(B)}{M(f_B \cdot B)} = \dots = \frac{m(C)}{M(f_C \cdot C)} = \frac{m(D)}{M(f_D \cdot D)} = \dots \quad (21)$$

а для газообразных веществ, в соответствии с уравнением (17):

$$\frac{V(A)}{V_m(f_A \cdot A)} = \frac{V(B)}{V_m(f_B \cdot B)} = \dots = \frac{V(C)}{V_m(f_C \cdot C)} = \frac{V(D)}{V_m(f_D \cdot D)} = \dots \quad (22)$$

Если же для одного вещества, например A , дана масса $m(A)$, а для другого газообразного вещества, например B , – объем $V(B)$, можно записать:

$$\frac{m(A)}{M(f_A \cdot A)} = \frac{V(B)}{V_m(f_B \cdot B)} \quad (23)$$

Левую часть соотношения (21) представим в виде:

$$\frac{m(A)}{m(B)} = \frac{M(f_A \cdot A)}{M(f_B \cdot B)} \quad (24)$$

и закон эквивалентов получает формулировку, которая часто встречается в учебной литературе: *массы реагирующих веществ относятся между собой как мольные массы их эквивалентов.*

Из закона эквивалентов следует, что *мольная масса эквивалентов сложного вещества равна сумме мольных масс эквивалентов, входящих в него частей.* Например, мольная масса эквивалентов оксида равна сумме мольной массы эквивалентов элемента и мольной массы эквивалентов кислорода.

Пример 5. При термическом разложении 6,8 г нитрата некоторого металла образовалось 5,52 г нитрита. Определите мольную массу эквивалентов металла.

Решение. На основании закона эквивалентов (уравнение (21)) можно записать:

$$\frac{m_{\text{нитрат}}}{M(f_{\text{нитрат}} \cdot \text{нитрат})} = \frac{m_{\text{нитрит}}}{M(f_{\text{нитрит}} \cdot \text{нитрит})}$$

Учитывая выше изложенное следствие из закона эквивалентов, выразим мольные массы эквивалентов нитрата и нитрита как сумму мольных масс эквивалентов металла и нитрат-иона или нитрит-иона соответственно, т.е.

$$M(f_{\text{нитрат}} \cdot \text{нитрат}) = M(f_{\text{Me}} \cdot \text{Me}) + M(f_{\text{NO}_3^-} \cdot \text{NO}_3^-) \quad \text{и}$$

$$M(f_{\text{нитрит}} \cdot \text{нитрит}) = M(f_{\text{Me}} \cdot \text{Me}) + M(f_{\text{NO}_2^-} \cdot \text{NO}_2^-)$$

Тогда исходное равенство принимает вид:

$$\frac{m_{\text{нитрат}}}{M(f_{\text{Me}} \cdot \text{Me}) + M(f_{\text{NO}_3^-} \cdot \text{NO}_3^-)} = \frac{m_{\text{нитрит}}}{M(f_{\text{Me}} \cdot \text{Me}) + M(f_{\text{NO}_2^-} \cdot \text{NO}_2^-)}$$

и из него можно найти мольную массу эквивалента металла. После соответствующих алгебраических преобразований (проделайте их самостоятельно) получаем:

$$M(f_{\text{Me}} \cdot \text{Me}) = \frac{m_{\text{нитрит}} \cdot M(f_{\text{NO}_3^-} \cdot \text{NO}_3^-) - m_{\text{нитрат}} \cdot M(f_{\text{NO}_2^-} \cdot \text{NO}_2^-)}{m_{\text{нитрат}} - m_{\text{нитрит}}}$$

Мольные массы эквивалентов нитрат-ионов и нитрит-ионов:

$$M(f_{\text{NO}_3^-} \cdot \text{NO}_3^-) = 1/1 \cdot 62 = 62 \text{ г/моль};$$

$$M(f_{NO_2^-} \cdot NO_2^-) = 1/1 \cdot 46 = 46 \text{ г/моль.}$$

Массы нитрата и нитрита металла даны в условии задачи. Окончательно получаем:

$$M_{\text{экв}}(Me) = M(f_{Me} \cdot Me) = \frac{5,52 \cdot 62 - 6,8 \cdot 46}{6,8 - 5,52} = 23 \text{ г/моль.}$$

Учитывая химические свойства нитратов металлов, можно предположить, что этим металлом является натрий.

Закон эквивалентов широко используется в стехиометрических расчетах. При этом часто даже нет необходимости записывать уравнения реакций, что значительно упрощает многие расчеты.

Пример 6. На восстановление 1,80 г оксида металла израсходовано 877 мл водорода (н.у.). Вычислите мольные массы эквивалентов оксида и металла.

Решение. На основании закона эквивалентов и учитывая, что даны масса одного реагента и объем другого, применяем уравнение (23):

$$\frac{m_{\text{оксид}}}{M(f_{\text{оксид}} \cdot \text{оксид})} = \frac{V_{H_2}}{V_m(f_{H_2} \cdot H_2)}$$

откуда

$$M(f_{\text{оксид}} \cdot \text{оксид}) = \frac{m_{\text{оксид}} \cdot V_m(f_{H_2} \cdot H_2)}{V_{H_2}}$$

Поскольку, соединяясь с кислородом, каждый из атомов водорода проявляет валентность, равную единице, то $f_{H_2} = 1/(1 \cdot 2) = 1/2$ и $V_m(f_{H_2} \cdot H_2) = (1/2) \cdot 22,4 = 11,2$ л/моль. Находим мольную массу эквивалента оксида:

$$M(f_{\text{оксид}} \cdot \text{оксид}) = \frac{1,80 \cdot 11,2}{0,877} = 22,99 \text{ г/моль}$$

Мольную массу эквивалента металла находим как разницу между найденной мольной массой эквивалента оксида (22,99 г/моль) и мольной массой эквивалента кислорода, которая, как известно, в оксиде равна 8 г/моль. Итак, мольная масса эквивалента металла:

$$M(f_{Me} \cdot Me) = M(f_{\text{оксид}} \cdot \text{оксид}) - M(f_O \cdot O) = 22,99 - 8,00 = 14,99 \text{ г/моль}$$

Если бы в условии задачи была задана степень окисления металла в оксиде, то по уравнению (11) можно было бы найти мольную массу атома металла:

$$M(Me) = \text{валентность} \cdot M(f_{Me} \cdot Me)$$

Таким образом, можно установить природу металла.

Пример 7. С 2,45 г ортофосфорной кислоты H_3PO_4 вступили в реакцию 2,00 г гидроксида натрия. Определите мольную массу эквивалента кислоты и ее основность в данной реакции. Какая соль образуется?

Решение. В соответствии с законом эквивалентов (уравнение (21)):

$$\frac{m(H_3PO_4)}{M(f_{H_3PO_4} \cdot H_3PO_4)} = \frac{m(NaOH)}{M(f_{NaOH} \cdot NaOH)}$$

Отсюда:

$$M(f_{H_3PO_4} \cdot H_3PO_4) = \frac{m(H_3PO_4) \cdot M(f_{NaOH} \cdot NaOH)}{m(NaOH)} = \frac{2,45 \cdot 1/1 \cdot 40}{2,00} = 49 \text{ г/моль}$$

В соответствии с уравнением (13):

$$M(f_A \cdot A) = \frac{M(A)}{\text{основность}}$$

находим основность кислоты:

$$\text{основность} = \frac{M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{M(f_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{98}{49} = 2.$$

Это означает, что из трех ионов водорода в молекуле H_3PO_4 в реакцию с гидроксидом натрия вступает два иона. Следовательно, образуется кислая соль – гидроортофосфат натрия Na_2HPO_4 .

5. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АТОМА

Основные понятия и законы: атом, электрон, ядро, протон, нейтрон; заряд ядра; квантовые числа электронов в атоме; энергетический уровень и подуровень, электронная оболочка, орбиталь; принцип Паули, правило Хунда; правило Клечковского, валентная оболочка; электронные семейства элементов; электронная формула атома (иона); основное и возбужденное состояние атома.

Перечень умений: определять значения квантовых чисел электронов на атомных орбиталях; определять электронные семейства элементов; составлять полные и сокращенные электронные формулы атомов и ионов в основном и возбужденном состояниях; изображать графические схемы электронной структуры атома, уровня, подуровня.

Согласно современным представлениям атом состоит из положительно заряженного ядра, окруженного отрицательно заряженными электронами. Электроны удерживаются вокруг ядра силами электрического притяжения. В ядре силы ядерного взаимодействия удерживают вместе протоны, каждый из которых несет один положительный элементарный заряд, и электрически нейтральные нейтроны. Заряд ядра равен (в единицах элементарного заряда) числу протонов в ядре и соответственно числу электронов в нейтральном атоме. Заряд ядра определяет порядковый номер элемента в периодической системе и тем самым – его химическую индивидуальность.

Массы (m) и заряды (q) частиц, составляющих атом: протонов p , нейтронов n и электронов e характеризуются следующими данными:

$$m_p \approx m_n \approx 1/N_A = 1/6,02 \cdot 10^{23} = 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

$$m_e \approx (1/1840) \cdot m_p = 9,1 \cdot 10^{-28} \text{ г} = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$$

$$q_n = 0; |q_p| = |q_e| = F/N_A = 96500/6,02 \cdot 10^{23} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Кл,}$$

где $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро;

$F = 96500$ Кл/моль – число Фарадея (заряд одного моля элементарных зарядов, например, электронов или протонов).

Размер атома по порядку величины равен 1 \AA (одному ангстрему) $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ нм} = 10^{-8} \text{ см}$. Размер ядра примерно в 10^5 раз меньше размера атома, однако в нем сосредоточено свыше 99,95 % всей массы атома.

Состояние электрона в атоме подчиняется законам квантовой механики и полностью определяется его волновой функцией ψ . Для квантовомеханической частицы нельзя одновременно точно указать значения координат в пространстве и скорости, для нее теряет смысл понятие траектории движения. Наглядно (хотя и не точно, условно) электрон в атоме можно представить как электронное облако, занимаемое некоторый объем пространства вокруг ядра.

Состояния электрона в атоме (как и любой частицы, занимающей ограниченную часть пространства) квантованы. Это означает, что такие динамические параметры как энергия, импульс (количество движения), момент импульса могут изменяться не непрерывно, а небольшими порциями, скачками. Они принимают не непрерывный, а дискретный ряд численных значений. Поэтому различные состояния электрона в атоме можно перенумеровать и охарактеризовать определенными значениями квантовых чисел n , l , m_l и m_s .

Особое внимание следует уделить физическому смыслу и возможным значениям квантовых чисел (табл.1).

Таблица 1

Квантовое число	Основные свойства квантовых чисел электрона в атоме		
	Возможное значение	Число значений	Физический смысл (что определяет квантовое число)
Главное n	1, 2, 3, 4, 5...	∞	Энергию электрона на данном уровне. Среднее расстояние электрона от атомного ядра (размер электронного облака). Порядковый номер энергетического уровня (электронной оболочки, слоя).
Орбитальное (побочное) l	0, 1, 2... $(n-1)$ буквенные обозначения: $l=0 \quad 1 \quad 2 \quad 3$ $s \quad p \quad d \quad f$	n	Орбитальный момент импульса и магнитный момент электрона. Энергию электрона на подуровне данного уровня многоэлектронного атома. Форму орбитали. Энергетический подуровень.
Магнитное m_l	$-l \dots 0 \dots +l$	$(2l+1)$	Проекцию орбитального момента на выделенное направление. Пространственную ориентацию орбитали (электронного облака).
Спиновое m_s	$-1/2$ и $+1/2$	2	Собственный момент импульса и магнитный момент электрона (один из двух возможных способов «вращения» электрона).

Обратите внимание, что возможные значения l и m_l зависят от выбранного значения «предыдущего» квантового числа, т.е. зависят от n для l и от l для m_l .

Каждое разрешенное *состояние* электрона в атоме характеризуется определенным набором всех четырех квантовых чисел.

Каждое значение главного квантового числа n определяет *энергетический уровень*. Совокупность электронов, характеризующихся одним и тем же значением n , называют также *электронной оболочкой* или *электронным слоем*.

Допустимые наборы первых двух квантовых чисел n и l определяют *подуровень* данного уровня. При указании подуровня приводят численное значение n и буквенное обозначение l . Например, $5s$, $2p$, $3d$, $4f$ и т.д. (Какие значения l соответствуют каждому из указанных подуровней?) На графических схемах атомные орбитали подуровня располагаются рядом по горизонтали. Этим подчеркивают, что энергия таких орбиталей одинакова (в отсутствие внешних электрических и магнитных полей). Например: $3d$
□□□□□.

Допустимые наборы первых трех квантовых чисел n , l и m_l определяют *атомную орбиталь* электрона: они характеризуют соответственно размер, форму и пространственную ориентацию орбитали. На графических схемах каждая орбиталь обозначается условно так: □ (квантовая ячейка).

Запомните буквенные обозначения подуровней. Атомные орбитали на подуровнях, которым отвечают значения l , равные 0, 1, 2, и 3, также называются соответственно s -, p -, d - и f - орбиталями.

Заполнение орбиталей в многоэлектронных атомах регулируется двумя основными принципами: принципом Паули и принципом наименьшей энергии.

Принцип Паули – фундаментальный закон природы, заключающийся в том, что две тождественные квантомеханические частицы с полуцелым спином не могут одновременно находиться в одном и том же квантовом состоянии (в данной системе).

По принципу Паули в атоме не может быть двух электронов, характеризующихся одинаковым набором всех четырех квантовых чисел. Отсюда следует, что допускаются лишь следующие четыре возможности заполнения каждой отдельной орбитали: \square (свободная орбиталь), \uparrow , \downarrow (орбитали, занятые одним электроном с различной ориентацией спина) и $\uparrow\downarrow$ (орбиталь, занятая парой электронов с противоположными спинами). На схемах электроны показываются стрелками, различая две возможные ориентации их спинов: $m_s = +1/2$ и $m_s = -1/2$.

По принципу наименьшей энергии электроны в невозбужденных (т.е. устойчивых) состояниях занимают те свободные орбитали, на которых их энергия наименьшая. В многоэлектронных атомах порядок возрастания энергии и, следовательно, порядок последовательного заполнения электронами различных уровней и подуровней определяется *правилами Клечковского*, которые учитывают зависимость энергии орбитали от значений как главного (n), так и орбитального (l) квантовых чисел. Согласно этим правилам, энергия атомных орбиталей возрастает в порядке увеличения суммы ($n + l$), а при одинаковых значениях этой суммы – в порядке последовательного увеличения главного квантового числа n .

Порядок заполнения электронами орбиталей одного и того же подуровня (при постоянных значениях n и l) определяется *правилом максимального суммарного спина Хунда*. По этому правилу свободные орбитали подуровня заполняются электронами сначала по одному и при одинаковой ориентации их спинов.

Пример 1. Какие из приведенных обозначений подуровней не соответствуют возможным состояниям электрона в атоме и почему: а) $6s$; б) $3d$; в) $3f$; г) $1942p$; д) $2d$; е) $1p$?

Решение. В обозначении подуровня цифра указывает значение главного квантового числа n , а букве соответствует определенное значение орбитального квантового числа l . Нужно учесть, что возможные значения l не произвольны, а определяются заданным значением n : они не могут быть больше, чем $(n-1)$. Поэтому обозначения подуровней $3f$ ($n = 3, l = 3$), $2d$ ($n = 2, l = 2$) и $1p$ ($n = 1, l = 1$) не соответствуют возможным состояниям электрона в атоме. Подуровень $1942p$ ($n = 1942, l = 1$) существует. В реальных атомах орбитали уровня с таким высоким значением n свободны в основном состоянии, но в принципе могут быть заполнены при возбуждении атома.

Пример 2. Сколько различных ориентаций имеют d -орбитали?

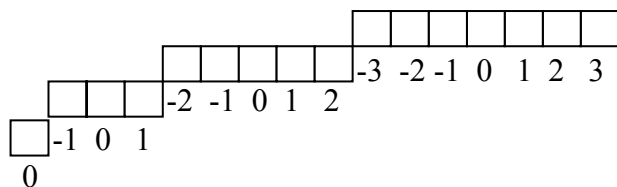
Решение. Ориентация орбиталей определяется значением магнитного квантового числа m_l , а число различных значений m_l зависит от величины l и равно $(2l+1)$ – табл.1. Для d -орбиталей $l = 2$ и возможны такие значения m_l : $-2, -1, 0, +1, +2$; всего их $(2 \cdot 2 + 1) = 5$. Следовательно, d -орбитали имеют 5 различных пространственных ориентаций.

Контрольные вопросы. Могут ли орбитали одного и того же подуровня быть одинаково ориентированы в пространстве? Чем отличаются друг от друга орбитали $3s$ и $5s$? Одинаковы ли их размеры? Чем отличаются между собой орбитали $4s$ и $4p$?

Пример 3. Составьте графическую схему орбиталей четвертого уровня. Сколько всего орбиталей содержит этот уровень?

Решение. Энергетический уровень включает в себя все подуровни и все орбитали, для которых значение главного квантового числа совпадает с порядковым номером уровня: $n = 4$. При $n = 4$ возможны следующие значения орбитального числа: $l = 0, 1, 2$ и 3 , т.е. все целочисленные значения от 0 до $(n-1)$. Соответственно этому четвертый уровень включает s -, p -, d - и f - подуровни. Квантовые ячейки, изображающие на схеме орбитали

одного подуровня, располагаем по горизонтали (почему?). Ряды ячеек для разных подуровней располагают снизу вверх в направлении увеличения энергии – в направлении увеличения l . Число орбиталей – ячеек на подуровне равно числу возможных значений m_l , т.е. равно $(2l+1)$ или 1 на s -, 3 на p -, 5 на d - и 7 на f -подуровне. Значения m_l можно записать под каждой из ячеек, условно полагая, что они увеличиваются слева направо.



Суммарное число орбиталей на 4-ом уровне составляет: $1+3+5+7 = 16 = 4^2$ (n^2).

Контрольные вопросы. Верно ли, что на любом уровне суммарное число орбиталей равно n^2 , где n – значение главного квантового числа? Чему равно суммарное число подуровней данного уровня: а) $n^2/2$; б) n ; в) $2l+1$? Чем различаются между собой орбитали одного и того же подуровня? Запомните, что s -, p -, d - и f - подуровни (любого уровня, где они есть) состоят соответственно из 1, 3, 5 и 7 орбиталей; эти значения образуют ряд нечетных чисел $(2l+1)$.

Пример 4. Какова электронная емкость четвертого энергетического уровня и каждого из его подуровней?

Решение. Под электронной емкостью подразумевают максимально возможное число электронов на данном уровне или подуровне. По принципу Паули электронная емкость одной орбитали равна 2 – соответственно двум возможным значениям спинового числа m_s . Отсюда следует, что электронная емкость уровня или подуровня равна удвоенному количеству орбиталей на уровне или подуровне (пример 3). Таким образом, электронная емкость подуровня s , содержащего только одну орбиталь, равна 2; подуровня p , содержащего 3 орбитали, – 6; подуровня d (5 орбиталей) – 10; подуровня f – 14. Емкость четвертого уровня, содержащего s -, p -, d - и f - подуровни, равна: $2 + 6 + 10 + 14 = 32$.

Для закрепления материала, рассмотренного в примерах 2–4, изучите табл.2.

Таблица 2

		Количество орбиталей и электронная емкость уровней и подуровней					
Подуровень обозначение	l	Орбитали и возможные значения m_l	Число орбиталей и электронная емкость подуровней	Число орбиталей и электронная емкость (в скобках) уровней			
				1	2	3	4
s	0	0	1 (2)	1 (2)	4 (8)	9 (18)	16 (32)
p	1	-1 0 1	3 (6)				
d	2	-2 -1 0 1 2	5 (10)				
f	3	-3 -2 -1 0 -1 2 3	7 (14)				
...	...	$-l \dots 0 \dots +l$					n^2 ($2n^2$)

Контрольные вопросы. Какие квантовые числа определяют электронную емкость уровня? Подуровня? Чему равна электронная емкость подуровня: а) $2l+1$; б) $2l-1$; в) nl ; г) $2(2l+1)$? Чему равна электронная емкость уровня: а) $n(2l+1)$; б) $2(2l+1)$; в) $2n^2$; г) n^2 ?

Пример 5. Распределите по орбиталям d -подуровня: а) 3, б) 5, в) 6, г) 8 электронов.

Решение. а) если исходить только из принципа Паули, возможны следующие конфигурации при распределении трех электронов по 5 орбиталям d -подуровня (d^3):

$$\sum m_s$$

$\uparrow\downarrow\uparrow\ \square\ \square\ \square$	1/2
$\uparrow\uparrow\downarrow\ \square\ \square\ \square$	1/2
$\uparrow\ \downarrow\downarrow\ \square\ \square\ \square$	-1/2
$\uparrow\downarrow\downarrow\ \square\ \square\ \square$	-1/2
$\uparrow\uparrow\uparrow\ \square\ \square\ \square$	3/2

Однако по правилу Хунда устойчивым является лишь одно – последнее из указанных распределений, как обладающее максимальным суммарным спином $\sum m_s$. Конфигурации $\uparrow\uparrow\uparrow\ \square\ \square\ \square$ и $\downarrow\downarrow\downarrow\ \square\ \square\ \square$ считаются эквивалентными, если в пространстве нет какого-либо выделенного направления (например, направления внешнего поля), существенно влияющего на состояние атома. Для единообразия, условились, что на схемах свободные орбитали сначала заполняют электронами со спином «вверх»: \uparrow и не в произвольной очередности, а слева направо.

Поняв как действует правило Хунда, легко найти и все требуемые распределения:

$$\sum m_s$$

б) $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	5/2 (d^5)
в) $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$	2 (d^6)
г) $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$	1 (d^8)

Контрольный вопрос. Чему равен максимально возможный суммарный спин электронов на орбиталях: а) p -, б) d -, и) f -подуровней?

Пример 6. Для атомных орбиталей каких уровней и подуровней сумма $(n + l)$ равняется 6? Сколько всего таких орбиталей?

Решение. Нахождение уровней и подуровней, соответствующих условиям такого типа, необходимо при пользовании правилами Клечковского. Минимальное значение l равно 0 (для подуровня s). Условию $(n+l) = 6$ при $l=0$ отвечает подуровень $6s$ ($n=6, l=0$). Если $l=1$, этому условию отвечает подуровень $5p$ ($n=5, l=1$), а если $l=2$, подуровень $4d$ ($n=4, l=2$). «Перебирая» подуровни таким образом, каждый раз понижаем на единицу значение n и на столько же повышаем значение l . Но при этом мы не должны забывать проверить допустимость каждого нового набора значений n и l . Ведь должно выполняться условие $l \leq (n - 1)!$ Легко убедиться, что следующий подуровень в нашем «переборе» $3f$ ($n=3, l=3$) не соответствует возможному состоянию электронов в атоме, т.к. здесь $l = n$. Таким образом, условию примера соответствуют только орбитали следующих подуровней: $6s, 5p$ и $4d$. Суммарное число таких орбиталей равно: $1 + 3 + 5 = 9$.

Контрольные вопросы. Ести иметь ввиду уровни, заполненные электронами в стационарных состояниях существующих атомов, найдутся ли среди них четыре подуровня с одинаковой суммой $(n + l)$? А пять? Найдутся ли подуровни, для которых $(n+l) = 8$? А подуровни, отвечающие $(n + l) = 9$?

Пример 7. Какой подуровень заполняется в атоме электронами после заполнения подуровня: а) $5s$, б) $5p$?

Решение. Применяем правила Клечковского. Подуровню $5s$ отвечает сумма $n + l = 5 + 0 = 5$. Этому же значению суммы соответствуют также подуровни $4p$ и $3d$ (см. пример 6), но как имеющие более низкие значения n , они заполняются электронами до, а не после подуровня $5s$: сначала $3d$, затем $4p$, затем $5s$. Таким образом, из всех подуровней, отвечающих сумме $(n + l) = 5$, подуровень $5s$ заполняется последним. Следовательно, после него заполняются подуровни с большим на единицу значением $(n + l)$, т.е. $(n + l) = 6$. Этой сумме отвечают (пример 6) подуровни $6s$, $5p$ и $4d$, а заполняются они в порядке роста значений n , т.е. в таком порядке: $4d$, $5p$, $6s$.

Ответ: после подуровня $5s$ заполняется, по правилам Клечковского, подуровень $4d$; после подуровня $5p$ – подуровень $6s$.

Решая эту задачу, мы фактически нашли порядок заполнения шести подуровней с двумя значениями суммы $(n + l)$: ... $3d$, $4p$, $5s$, $4d$, $5p$, $6s$... Пользуясь правилами Клечковского, покажите, что порядок заполнения электронами уровней и подуровней в атомах известных в настоящее время элементов соответствует показанному в табл. 3. Запомните этот порядок.

Таблица 3

Периоды	Заполнение подуровней по периодам системы элементов (составы валентных оболочек)						
	Короткие			Длинные			
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Заполняемые подуровни (валентные оболочки)	$1s$	$2s2p$	$3s3p$	$4s3d4p$	$5s4d5p$	$6s4f5d6p$	$7s5f6d \dots$

Изучая электронное строение атома, целесообразно сразу же связать его с периодической системой элементов, т.к. структура последней является непосредственным отражением последовательности заполнения электронами уровней и подуровней в атомах химических элементов. Порядковый номер периода равен значению главного квантового числа электронов наружного уровня. Каждый период начинается с заполнения s -подуровня внешнего электронного уровня и заканчивается заполнением его же p -подуровня (кроме I периода, в котором заполняется только подуровень $1s$). В каждом периоде заполняется одна *валентная оболочка*.

Валентную оболочку составляют *валентные орбитали*. Валентные орбитали – имеющие близкие значения энергии наружные орбитали атома, которые принимают участие в образовании химической связи. К ним относятся орбитали s - и p -подуровней наружного уровня, d -подуровня предыдущего уровня и f -подуровня второго снаружи уровня, если таковые существуют. В табл. 3 фактически приведены, таким образом, составы валентных оболочек атомов элементов различных периодов таблицы Д. И. Менделеева. В атомах элементов I периода валентную оболочку составляет только подуровень $1s$, II периода – подуровни $2s$ и $2p$, IV периода – $4s$, $3d$ и $4p$ и т.д.




Обратите внимание, что в валентную оболочку могут входить орбитали с различными значениями n . Это связано с разной степенью экранирования имеющих различную форму s -, p -, d - и f -орбиталей наружной (валентной) оболочки электронами внутренних слоев. (Степень их экранирования возрастает в указанном ряду). «По Клечковскому» заполняются только наружные оболочки. Во внутренних электронных слоях энергетически близки и поэтому образуют оболочки электроны с одинаковым значением главного квантового числа n .

Контрольные вопросы. Верно ли, что энергия орбиталей подуровня $5s$ меньше энергии орбиталей $4d$: а) в возбужденных атомах водорода и лития; б) в атоме стронция; в) во внутренних оболочках атома урана? Какое из следующих высказываний справедливо: а) правила Клечковского – универсальный и точный закон, справедливый для одно- и многоэлектронных атомов, для свободных и внутренних орбиталей; б) правила Клечковского – это эмпирические правила, справедливые только для орбиталей наружных (валентных) уровней многоэлектронных атомов? Наблюдается ли отступление от правил Клечковского? Проверьте в этом отношении атом лантана, пользуясь таблицами электронных структур.

Электронные структуры атомов изображают с помощью графических схем или электронных формул. При составлении полной электронной формулы записывают условные обозначения всех полностью или частично занятых подуровней, указывая с помощью верхнего числового индекса количество электронов, размещенных на каждом подуровне.

Пример 8. Составьте полную электронную формулу и графическую схему электронной структуры атома углерода. Укажите значения всех четырех квантовых чисел для электронов второго энергетического уровня.

Решение. Порядковый номер углерода – 6. Нужно последовательно разместить 6 электронов по подуровням в порядке возрастания их энергии (табл. 3). На подуровне $1s$, обладающем наименьшей энергией разместятся 2 электрона (почему? Не забывайте об электронной емкости подуровней!). Столько же разместятся на следующем подуровне $2s$. Остающиеся два электрона начнут заполнять орбитали подуровня $2p$, но не заполняет его полностью, т.к. его электронная емкость равна 6 (табл. 2). Итак, полная электронная формула атома углерода: $1s^2 2s^2 2p^2$ (читается «один эс два, два эс два, два пэ два»). На графических схемах при размещении электронов на не полностью заполненном уровне учитывайте правило Хунда (пример 5).

	n	l	m_l	m_s
$2p$ 	2	0	0	+1/2
$2s$  -1 0 1	2	0	0	-1/2
$1s$ 	2	1	-1	+1/2
${}_6\text{C} - 1s^2 2s^2 2p^2$	2	1	0	+1/2

Приведенные значения квантовых чисел для четырех электронов второго уровня легко определить из рассмотрения графической схемы.

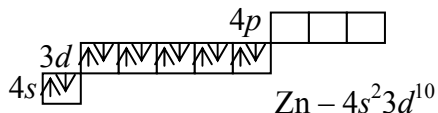
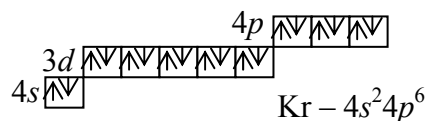
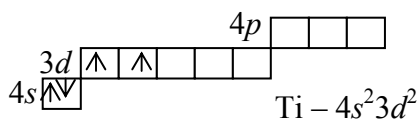
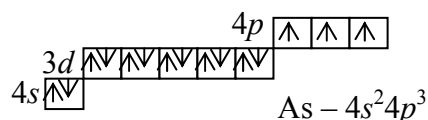
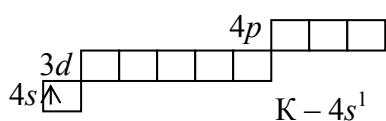
Для элементов с большим порядковым номером полные электронные формулы слишком громоздки и не наглядны. Поэтому обычно пользуются сокращенными электронными формулами, которые отражают электронную конфигурацию *валентных орбиталей*.

Если вы хорошо запомнили порядок заполнения электронами подуровней по периодам, а значит и составы валентных оболочек (табл. 3), вы можете написать сокращенную электронную формулу любого элемента. Для этого нужно учесть, что общее число электронов на валентной оболочке равно номеру элемента, считая от начала периода. В запись сокращенной формулы обычно не включают символы полностью свободных валентных подуровней, а также полностью заполненных d и f валентных подуровней, если за последними следует хотя бы частично заполненные другой подуровень.

Пример 9. Составьте сокращенные электронные формулы и графические схемы валентных орбиталей атомов элементов IV периода: K, Ti, Zn, As, Kr.

Решение. Состав валентной оболочки для элементов IV периода: $4s3d4p$ (табл. 3). В атоме К – первого элемента периода один электрон заполнит $4s$ орбиталь, остальные валентные орбитали свободны. Получаем формулу: К – $4s^1$. Ti – четвертый элемент от начала периода; два электрона полностью заполняют подуровень $4s$, а оставшиеся два начнут заполнять подуровень $3d$. Получаем: Ti – $4s^23d^2$. В атоме Zn – двенадцатого элемента от начала периода – 12 электронов полностью заполняют подуровни $4s$ и $3d$: Zn – $4s^23d^{10}$. В атоме As 15 электронов полностью заполняют подуровни $4s$, $3d$ и начнут заполнять подуровень $4p$, на котором окажется 3 электрона. Сокращенная формула: As – $4s^24p^3$ (полностью заполненный подуровень $3d^{10}$ можно не указывать – за ним следует $4p^3$). Kr – последний, восемнадцатый элемент периода, и в его атоме заканчивается заполнение $4p$ подуровня, а с ним и всей валентной оболочки: Kr – $4s^24p^6$.

Для составления графических схем расположите свободные валентные орбитали в порядке возрастания их энергии, затем распределите электроны по ячейкам согласно уже известным вам правилам.



Составление электронных формул существенно облегчается, если пользоваться понятием электронного семейства элемента. Все элементы подразделяют на четыре семейства (s , p , d и f) в зависимости от того, какой подуровень в валентной оболочке заполняет «последний» электрон в атоме данного элемента.

Вопрос. Сколько элементов одного периода включают различные семейства?

Ответ. Так как каждый новый электрон на электронных оболочках нейтрального атома увеличивает порядковый номер элемента на единицу, количество элементов одного периода в каждом из семейств совпадает с электронной емкостью соответствующих подуровней: 2 в s -семействе, 6 – в p -семействе, 10 – в d -семействе, 14 – в f -семействе.

Важно научиться определять семейство по положению элемента в Периодической системе. Элементы s -семейства включают H, He и элементы главных подгрупп I и II группы, p -элементы располагаются в главных подгруппах III – VIII групп. Элементы d -семейства расположены в побочных подгруппах всех восьми групп, включая «триады» подгруппы VIIIВ, например, Fe, Co и Ni в IV периоде. Элементы f -семейств (лантаноиды и актиноиды) расположены в дополнительных рядах таблицы.

Контрольный вопрос. В какой группе расположены первые элементы d -семейств в каждом из периодов?

Для элементов каждого семейства можно указать общую электронную формулу:

s -семейство	$ns^{1 \rightarrow 2}$	$n \geq 1$
p -семейство	$ns^2 np^{1 \rightarrow 6}$	$n \geq 2$
d -семейство	$ns^2(n-1)d^{1 \rightarrow 10}$	$n \geq 4$
f -семейство	$ns^2(n-1)d^1(n-2)f^{1 \rightarrow 14}$	$n \geq 6$

где n – главное квантовое число электронов внешнего энергетического уровня (номер периода).

Для составления сокращенной электронной формулы атома элемента необходимо:

- определить, к какому семейству относится элемент;
- подставить в общую формулу семейства значение n , равное номеру периода, в котором расположен элемент;
- подсчитать количество электронов на заполняемом подуровне, для чего найти последовательный номер элемента, считая от первого элемента семейства элемент n в данном периоде.

Пример 10. Составьте сокращенные электронные формулы атомов Ca, Ru, Mn, Ga, Bi, U.

Решение. а) Ca – элемент s -семейства (подгруппа IIА), общая формула семейства: $ns^{1 \rightarrow 2}$. Это элемент IV периода, $n = 4$; второй элемент s -семейства в периоде (первый – К). Следовательно, электронная формула Ca – $4s^2$.

б) Ru – d -элемент V периода (общая формула $ns^2(n-1)d^{1 \rightarrow 10}$), шестой элемент d -семейства в V периоде (считая от иттрия). Следовательно, Ru – $5s^2 4d^6$.

в) Mn – пятый (считая от Sc) d -элемент IV периода. Получаем формулу: Mn – $4s^2 3d^5$.

г) Ga – первый элемент p -семейства (общая формула $ns^2 np^{1 \rightarrow 6}$) в IV периоде. Ga – $4s^2 4p^1$.

д) Bi – третий (считая от таллия Tl) элемент p -семейства VI периода. Bi – $6s^2 6p^3$.

е) U – третий (после тория Th) f -элемент VII периода. Исходя из общей формулы f -семейства: $ns^2(n-1)d^1(n-2)f^{1 \rightarrow 14}$, находим: U – $7s^2 6d^1 5f^3$. Из шести электронов на валентной оболочке урана два находятся на подуровне $7s$, третий – на подуровне $6d$, остальные на подуровне $5f$. Атом актиния (элемента, давшего название всему семейству f -элементов VII периода – актиноиды) имеет формулу $7s^2 6d^1$ и относится таким образом к d -семейству.

Для краткой записи полной электронной формулы атомов часто используют символ инертного газа для обозначения атомного остова – внутренних электронных слоев, лежащих под валентной оболочкой. Например, полные электронные формулы атомов, рассмотренных в примере 10, можно записать следующим образом: Ca – (Ar) $4s^2$, Ru – (Kr) $5s^2 4d^6$, Mn – (Ar) $4s^2 3d^5$, Ga – (Ar) $3d^{10} 4s^2 4p^1$, Bi – (Xe) $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$, U – (Rn) $7s^2 6d^1 5f^3$. При этом после символа остова нужно обязательно указывать все подуровни валентной оболочки, включая и полностью заполненные.

Устойчивая электронная структура атомов ряда d - и f -элементов может несколько отклоняться от изложенных простых правил. Например, электронную формулу атома хрома – четвертого d -элемента в IV периоде по правилам следовало бы записать так: $4s^2 3d^4$. Однако на самом деле реализуется конфигурация с заполненными по одному электрону пятью $3d$ -орбиталями: Cr – $4s^1 3d^5$. Эта ситуация получила название «провал электрона» (в приведенном случае – с $4s$ на $3d$ -подуровень). По этой же причине атомы металлов подгруппы IB: Cu, Ag и Au – имеют электронную формулу $ns^1(n-1)d^{10}$, а не

$ns^2(n-1)d^9$. А у атома Pd с 5s-подуровня «проваливаются» оба электрона: $5s^24d^8 \rightarrow (4s^24p^6)4d^{10}$. Поэтому палладий – единственный элемент Периодической системы, у которого значение n для электронов наружного слоя не совпадает с номером периода.

Объясняются «провалы» электронов образованием более симметричных (и потому энергетически выгодных) полностью или наполовину заполненных подуровней d и f (d^5 и d^{10} , f^7 и f^{14}). Особенно часто наблюдаются «провалы» $(n-1)d^1 \rightarrow (n-2)f$ в семействах f -элементов. Если вам нужны точные электронные атомов d - и f -семейств, сверяйтесь со справочными таблицами!

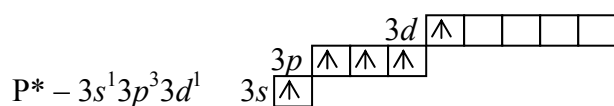
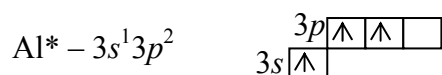
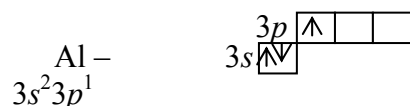
Контрольные вопросы. Правильно ли утверждение, что палладий лишь в порядке исключения находится в V периоде таблицы Д.И. Менделеева? Входит ли подуровень $4d$, на который «проваливаются» оба его $5s$ электрона, в валентную оболочку, заполняемую в IV периоде?

Электронная конфигурация атома в *невозбужденном состоянии* (последнее называют также *основным* или *стационарным*) изменяется при возбуждении атома, сопровождающемся возрастанием его энергии при тепловом или световом (видимом и ультрафиолетовом) возбуждении, наиболее часто встречающимся при протекании химических реакций, электронная пара на валентной орбитали «распаривается» и один из электронов переходит на свободную орбиталь более высоколежащего по энергии подуровня в пределах того же энергетического уровня.

Пример 11. Составьте электронные формулы и графические схемы атомов алюминия и фосфора в основном и возбужденном состояниях.

Решение. Составляем электронные формулы и схемы электронной структуры атомов в основном состоянии:

В возбужденном состоянии (обозначается символом *) один из электронов пары $3s^2$ в атоме алюминия может перейти на свободную орбиталь подуровня $3p$. В атоме фосфора все $3p$ -орбитали заняты, но «распаренный» электрон может перейти на одну из орбиталей полностью свободного подуровня $3d$.



Контрольный вопрос. Возможно ли тепловое возбуждение атомов: а) углерода; б) азота? Найдутся ли в атоме азота свободные орбитали на наружном энергетическом уровне?

При составлении электронных формул простых (т.е. одноатомных) ионов необходимо учитывать следующие правила их образования:

а) простые анионы образуются p -элементами, относящимся к неметаллам, путем полного заполнения p -подуровня до устойчивой октетной наружной оболочки ns^2np^6 , характерной для нейтральных атомов инертных газов. Из элементов всех других семейств лишь водород способен образовывать устойчивые анионы – гидрид-ионы H^- ; при этом его единственный уровень полностью достраивается до $1s^2$;

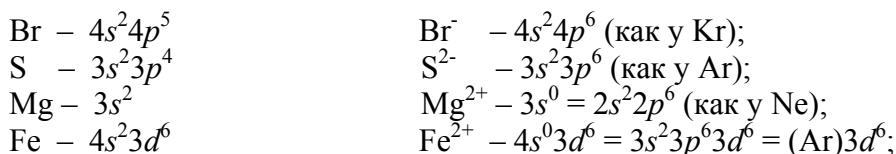
б) простые катионы образуются при ионизации атомов металлов (всех электронных семейств) до заряда, не превышающего обычно +3 (редко +4). Металлы в более высоких степенях окисления образуют соединения с сильно выраженным ковалентным характером и не существуют в виде простых катионов;

в) простые катионы s - и p -элементов образуются путем отдачи валентных электронов в порядке, обратном заполнению орбиталей электронами в атомах;

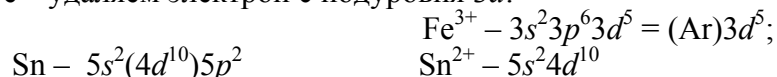
г) при образовании катионов d - и f -элементов сначала удаляются электроны с подуровня ns наружного уровня.

Пример 12. Составьте электронные формулы ионов Br^- , S^{2-} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} .

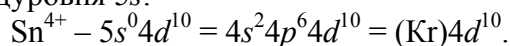
Решение. Составляем сначала электронные формулы нейтральных атомов, а затем добавляем (при образовании анионов) или удаляем (при образовании катионов) соответствующее количество электронов, учитывая приведенные выше правила



(для d -элемента Fe сначала удаляем электроны с наружного уровня $4s$). Для образования иона Fe^{3+} удаляем электрон с подуровня $3d$:



(сначала удаляем электроны с подуровня $5p$ – обратный порядок – и указываем полностью заполненный $4d$ -подуровень – важно подчеркнуть отличие конфигурации Sn^{2+} от конфигурации $5s^2$ атома Sr, у которого подуровень $4d$ еще не заполнен). Далее, как и для d -элемента, удаляем электроны с подуровня $5s$:



Контрольные вопросы. Ионы Ca^{2+} , Cl^- и атом Ar имеют одинаковую электронную структуру: $3s^2 3p^6$. Схожи ли их химические свойства? Какая характеристика элемента более фундаментальна для определения химической индивидуальности элемента: а) заряд ядра; б) количество электронов в атоме?

6. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

Основные понятия и законы: периодический закон; периодическая система элементов, период, ряд, группа, подгруппа; полные и неполные электронные аналоги; высшая, низшая и промежуточная степени окисления; энергии ионизации и сродства, электроотрицательность; металлические и неметаллические свойства; кислотно-основные свойства; взаимосвязь свойств и положения элемента в периодической системе.

Перечень умений: по электронной формуле атома находить положение элемента в периодической системе: период, группу, подгруппу и наоборот; определять полные и неполные электронные аналоги среди элементов данной группы; объяснять характер изменения по периодам и группам периодической системы важнейших свойств химических элементов и их соединений: энергии ионизации и сродства к электрону, электроотрицательности, степени окисления элементов в соединениях, металлических и неметаллических свойств, кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов; давать краткую общую характеристику свойств элемента и его соединений по его положению в периодической системе.

Периодичность изменения свойств химических элементов и их соединений обусловлена периодической повторяемостью строения внешних, валентных электронных оболочек атомов при последовательном заполнении электронами атомных энергетических уровней и подуровней. Сила научного предвидения Д. И. Менделеева проявилась в том, что он открыл *периодический закон* (1869 г.) задолго до обнаружения сложного строения атомов. Разработка ядерной модели атома (Э. Резерфорд, 1911) и основ квантовой теории атома (Н. Бор, 1913), доказательство численного равенства порядкового номера элемента в периодической системе заряду атомного ядра (Ван ден Брук, Г. Мозли, 1913) легли в основу физической теории периодического закона и привели к современной его формулировке: *свойства химических элементов, а также образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от заряда атомных ядер.*

Контрольные вопросы. В чем состоит принципиальное отличие менделеевской формулировки периодического закона от современной? В каких случаях (их три) порядок возрастания порядкового номера элементов не совпадает с порядком увеличения их атомных масс?

Периодический закон – фундаментальный закон Вселенной и сохраняет силу везде, где материя существует в виде атомов. Он не имеет количественного выражения в форме какого-либо математического уравнения. Наглядным графическим отображением периодического закона является *периодическая система элементов*, которую можно рассматривать как своеобразную карту – диаграмму электронного строения атомов элементов.

Современная периодическая система включает около 110 химических элементов, из которых в природных объектах обнаружены 89, а остальные (все элементы, следующие за U – трансурановые элементы, а также Tc, Pm и At) синтезированы искусственно с помощью ядерных реакций. В наиболее распространенной – короткой форме таблицы Д.И. Менделеева выделяют 7 периодов и 8 групп, включающих известные к настоящему времени элементы. *Периодом называется совокупность расположенных в порядке возрастания порядкового номера элементов, начинающаяся щелочным металлом (водородом в первом периоде) и заканчивающаяся благородным газом.* В атомах элементов одного периода заполняются электронами орбитали одной и той же валентной оболочки.

Количество элементов в периодах закономерно возрастает и, начиная со второго, повторяется попарно: 2, 8, 8, 18, 18, 32, 32, ... Элементы больших периодов (начиная с четвертого) подразделяются кроме того на два горизонтальных ряда.

В каждой группе элементы больших периодов подразделяются на две группы: *главную (А) и побочную (В).* Элементы II и III малых периодов (типические элементы) в каждой из восьми групп относятся к главным подгруппам. Все элементы *s*- и *p*-электронных семейств входят в главные подгруппы (А), все элементы *d*-семейства – в побочные подгруппы (В). Элементы *f*-семейств VI периода (лантаноиды) и VII периода

(актиноиды) обычно включают в побочную подгруппу ШВ (в клетки La и Ac соответственно), а в развернутом виде размещают в дополнительных рядах.

Особое внимание следует уделить закономерностям взаимосвязи электронной структуры атома с положением элемента в периодической системе (табл.1).

Таблица 1

Положение элемента в Периодической системе и электронная структура атома			
№	Положение в Периодической системе	Форма взаимосвязи	Характеристика электронной структуры атома
1	Порядковый номер элемента $N_{эл}$	$N_{эл} = z_я$	Заряд ядра $z_я$ (число протонов), численно равный общему количеству электронов на всех оболочках нейтрального атома
2	Номер периода	$N_{пер} = n_{внешн}$	Главное квантовое число n электронов внешней оболочки; число электронных оболочек (слоев)
3	Номер группы	$N_{гр} = x + y$ (для s и p) $N_{гр} = x + u$ (для d при $u \leq 6$) $N_{гр} = 2 + 1 = 3$ (для f)	Общее число валентных электронов а) для s - и p -элементов $ns^x np^y$ ($1 \leq x \leq 2, 0 \leq y \leq 6$); б) для d -элементов $ns^x(n-1)d^u$ (обычно $x=2$, реже $x=1$, у Pd $x=0$; $1 \leq u \leq 10$)*; в) для f -элементов $ns^2(n-1)d^1(n-2)f^{1 \rightarrow 14}$.
4	Подгруппы а) главные б) побочные в) вторичные побочные	А В Дополнительные ряды	В атомах электронами заполняются подуровни: s и p d f

* Следует запомнить распределение d -элементов по группам при $u > 6$: а) при $6 \leq u \leq 8$ ($s^2 d^6, s^2 d^7, s^2 d^8$) – триады VIII группы; б) при $u = 9$ ($s^2 d^9$ или $s^1 d^{10}$ – I группа; в) при $u = 10$ ($s^2 d^{10}$) – II группа.

Пример 1. Определите положение в периодической системе элементов, атомы которых имеют следующие сокращенные электронные формулы: а) $6s^1$; б) $5s^2 5p^2$; в) $4s^2 3d^3$; г) $6s^2 5d^1 4f^1$.

Решение. Пользуясь соотношениями, приведенными в табл.1, определяем: а) $6s^1$ – s -элемент (по виду сокращенной электронной формулы) VI периода (т.к. $n_{внешн} = 6$, как видно из электронной формулы), I группы (т.к. на валентных орбиталях один электрон, $x=1$), главной подгруппы IA (как элемент s -семейства), это $_{55}\text{Ca}$;

б) $5s^2 5p^2$ – p -элемент V периода ($n_{внешн} = 5$), IV группы ($x + y = 2 + 2 = 4$), главной подгруппы IVA (как p -элемент), это $_{50}\text{Sn}$;

в) $4s^2 3d^3$ – d -элемент IV периода ($n_{внешн} = 4$), V группы (общее число валентных электронов $x + u = 2 + 3 = 5$), побочной подгруппы VB (как d -элемент), это $_{23}\text{V}$;

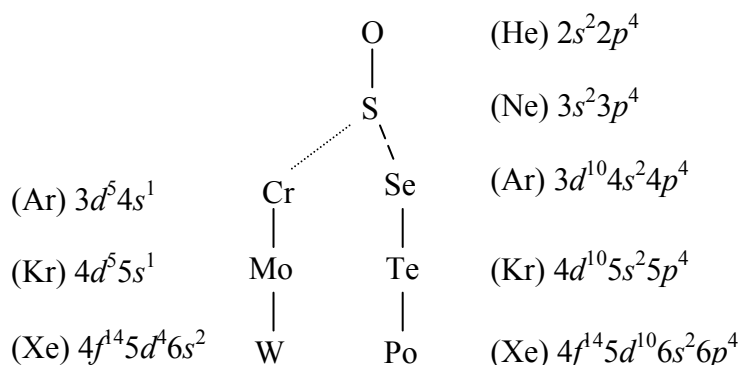
г) $6s^2 5d^1 4f^1$ – f -элемент VI периода ($n_{внешн} = 6$), подгруппы ШВ (как f -элемент), первый (один электрон на f -подуровне) элемент ряда лантаноидов – $_{58}\text{Ce}$.

В группах периодической системы объединены элементы с одинаковым общим числом валентных электронов. Элементы одной и той же подгруппы проявляют еще более глубокое по сравнению с группой сходство химических свойств, т.к. они обладают не только одинаковым числом, но и одинаковым типом валентных орбиталей и, тем самым, являются *электронными аналогами*. Различают *полные* (подобное электронное строение

во всех степенях окисления) и *неполные* (подобная электронная структура лишь при некоторых, а не во всех степенях окисления) *электронные аналоги*.

Пример 2. Укажите полные и неполные электронные аналоги среди элементов VI группы и объясните их распределение по подгруппам.

Решение. Разместим элементы VI группы как в таблице Д.И. Менделеева и запишем их сокращенные электронные формулы



Общее число валентных электронов у атомов каждого из рассматриваемых элементов равно шести (2+4 или 1+5), что и объясняет их объединение в VI группе периодической системы. Из электронных формул видно, что все эти элементы следует разбить на три группы полных электронных аналогов: а) типические элементы малых периодов O – S с общей формулой (IN) $ns^2 np^4$, где (IN) – символ электронных оболочек инертных газов, завершающих предыдущий период; б) другие элементы главной подгруппы Se-Te-Po, (IN) $(n-1)d^{10} ns^2 np^4$; в) элементы побочной подгруппы Cr-Mo-W, (IN) $(n-1)d^4 ns^2$ или при «провале электрона»: (IN) $(n-1)d^5 ns^1$. У полония и вольфрама в отличие от остальных элементов появляется внутренний завершённый $(n-2)f^{14}$ подуровень, но он располагается более глубоко и потому не нарушает общий характер подобия валентных оболочек. Атомы элементов в каждой из трех выделенных групп имеют подобную структуру внешних валентных орбиталей во всех возможных степенях окисления от нижней HCO до высшей BCO.

В группах аналогов а) и б): O, S, Se, Te и Po структуры валентных оболочек подобны во всех степенях окисления, кроме высшей. В последнем случае после удаления всех шести валентных электронов у O и S остается устойчивый электронный остов благородного газа, а у Se, Te и Po такой остов дополнен полностью заполненным $(n-1)d^{10}$ (а у Po также $(n-2)f^{14}$) подуровнем. С другой стороны, электронная структура валентных орбиталей атомов Cr, Mo и W отличается от структуры типических элементов O и S во всех степенях окисления, но подобна для BCO (остов благородного газа). На этом основании O, S, Se, Te и Po объединяют в одну, главную подгруппу VIA, а Cr, Mo и W – в другую, побочную подгруппу VIB.

На приведенной выше схеме сплошные линии связывают полные электронные аналоги, пунктирная – неполные аналоги в одной подгруппе (различающиеся только в BCO), точки – неполные аналоги в разных подгруппах, подобные только в BCO.

Контрольные вопросы. Есть ли в периодической системе главные подгруппы, объединяющие только полные электронные аналоги? Укажите их. Объясните резкое различие свойств металла Cr и неметалла S, объединенных в одну и ту же VI группу, и, с

другой стороны, химическую схожесть серной H_2SO_4 и хромовой H_2CrO_4 кислот., сульфата натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и хромата натрия $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Не меньшее значение, чем периодическая повторяемость конфигураций валентных орбиталей, и следовательно, свойств элементов и их соединений, имеет закономерный характер изменения свойств при движении по периодам, группам, подгруппам и даже по диагоналям таблицы Д.И. Менделеева. Эти закономерности – лучшая основа для понимания, систематизации и даже предсказания свойств необъятного мира химических веществ.

Валентность и степень окисления (СО) элемента – одно из самых важных химических свойств. Запомните, что постоянную (положительную) степень окисления в соединениях, равную номеру группы, проявляют следующие элементы: *s*-элементы подгруппы IA (щелочные) и IIA (в частности, щелочно-земельные Ca, Sr, Ba), *p*-элементы В и Al (IIIA), *d*-элементы подгрупп IIВ и IIIВ (кроме Hg), стоящие в самом начале и конце ряда из 10 *d*-элементов в каждом периоде. Постоянную отрицательную $\text{CO} = -1$ проявляет в соединениях наиболее электроотрицательный из всех элементов – фтор. Все остальные элементы проявляют переменную степень окисления.

Высшая степень окисления (ВСО) элементов положительна и совпадает с номером группы, равным общему количеству валентных электронов. Исключения: He, Ne (для них до сих пор не обнаружены химические соединения), O, F, *d*-элементы в триадах подгруппы VIIIВ (здесь ВСО достигает номера группы – 8 только у Os и Ru) и в подгруппе меди IB (здесь $\text{ВСО} = +3$, т.е. больше номера группы).

Низшая степень окисления (НСО) в соединениях p-элементов IV–VII групп отрицательна и равна $N_{\text{гр}} - 8$ (объясните, почему, приняв во внимание особую устойчивость октатной электронной конфигурации ns^2np^6 и склонность атомов неметаллов притягивать к себе «чужие» электроны).

НСО *d*-элементов определяются количеством электронов на внешнем подуровне *ns* и в большинстве случаев равна +2. (Тривиальный случай нулевой степени окисления элемента в простом веществе здесь не учитывается – имеется в виду НСО элемента в его соединениях).

Контрольные вопросы. Могут ли металлы проявлять отрицательные СО? Почему у элементов подгруппы IB, для которых характерен «провал» электрона НСО равна +1?

Обратите внимание, что (за рядом исключений) при движении по горизонтальным рядам таблицы Д.И. Менделеева слева направо разница ВСО и НСО и число возможных промежуточных СО возрастают.

Пример 3. Укажите низшую и высшую степени окисления следующих элементов: Na, Cl, Mn и приведите примеры соответствующих соединений.

Решение. а) Na – элемент подгруппы IA (щелочной металл) и как таковой обладает постоянной степенью окисления, равной номеру группы: $\text{НСО} = \text{ВСО} = +1$. Примеры соединений: Na_2O , NaOH, Na_2SO_4 ; б) Cl – *p*-элемент подгруппы VIIA, активный неметалл. $\text{НСО} = N_{\text{гр}} - 8 = 7 - 8 = -1$. $\text{ВСО} = N_{\text{гр}} = +7$. Примеры соединений Cl в НСО: HCl, CaCl_2 . Примеры соединений Cl в ВСО: Cl_2O_7 , HClO_4 , NaClO_4 ; в) Mn – *d*-элемент подгруппы VIIIВ и потому $\text{НСО} = +2$, а $\text{ВСО} = +7$. MnO , $\text{Mn}(\text{OH})_2$, MnCl_2 ($\text{CO} = +2$); Mn_2O_7 , HMnO_4 , KMnO_4 ($\text{CO} = +7$).

На фундаментальном уровне всякое химическое превращение сводится к перераспределению электронной плотности между атомами взаимодействующих частиц. Поэтому химические свойства элементов зависят в первую очередь от того, насколько легко или трудно их атомы отдают «свои» или притягивают «чужие» электроны. По этому признаку элементы делят прежде всего на *металлы* (их атомы легко отдают валентные

электроны, проявляя восстановительные свойства) и *неметаллы* (их атомы достаточно легко присоединяют к своей валентной оболочке электроны других атомов, проявляя окислительные свойства).

Количественной мерой этих свойств (металличности-неметалличности, окислительно-восстановительных) атомов являются *энергия ионизации* $E_{и}$, *энергия сродства* $E_{ср}$ и *электроотрицательность* ЭО. Чем меньше $E_{и}$, тем сильнее выражены металлические свойства. Чем больше $E_{ср}$, тем сильнее выражены неметаллические свойства. Чем выше ЭО, тем слабее металлические и сильнее неметаллические свойства элемента.

Как и любая энергетическая величина, $E_{и}$ и $E_{ср}$ могут быть выражены в расчете либо на одну частицу, что удобнее в атомной физике, либо на один моль вещества, что привычнее в химии. В первом случае единицей измерения чаще всего является *электрон-вольт* (эВ), равный энергии, приобретаемой электроном, который проходит разность потенциалов $\Delta U = 1\text{В}$:

$$1\text{эВ} = q_e \cdot \Delta U = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \cdot 1\text{В} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

При расчете энергии на один моль вещества одному электрон-вольту соответствует

$$(1\text{эВ}) \cdot N_A = (1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}) \cdot (6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}) = 96500 \text{ Дж/моль} = 96,5 \text{ кДж/моль}$$

что численно совпадает с числом Фарадея F – зарядом одного моля электричества (одного моля элементарных электрических зарядов).

Электроотрицательность может быть выражена в тех же энергетических единицах. Например, по Малликену $\text{ЭО} = (E_{и} + E_{ср})/2$. Однако в химии чаще пользуются относительными шкалами ЭО. Например, в распространенной шкале Л. Полинга принимается, что у лития ЭО = 1, а у фтора ЭО = 4, так что во втором периоде ЭО увеличивается на 0,5 при переходе к каждому последующему элементу.

На величины $E_{и}$, $E_{ср}$ и ЭО наибольшее влияние оказывают три фактора: а) заряд ядра $z_{я}$ ($=N_{эл}$); б) количество электронов $N_{экр}$, экранирующих ядро и потому снижающих его эффективный (т.е. реально действующий) заряд для рассматриваемого валентного электрона; в) атомный радиус r_a . По закону Кулона: $E_{и} = q_e \cdot z_{эф}/r_a$, где q_e – электрический заряд электрона, $z_{эф} = (z_{я} - N_{экр})$ – эффективный заряд, действующий на данный электрон. Отсюда следует, что величина $E_{и}$ тем больше, чем больше $z_{эф}$ и чем меньше r_a . (Величины $E_{ср}$ и ЭО аналогично зависят от этих факторов).

Основной вклад в величину $N_{экр}$ дают электроны внутренних оболочек атома, а электроны наружной оболочки сравнительно слабо экранируют друг друга. Поэтому при перемещении слева направо по периоду величина $z_{эф}$ растет, т.к. $z_{я}$ растет с возрастанием порядкового номера, а количество электронов на внутренних слоях при этом не изменяется, и величину $N_{экр}$ для оценки можно принять постоянной. Вследствие этого и величина r_a (равная среднему расстоянию от ядра валентных электронов) снижается в том же направлении. Следовательно, величина $E_{и}$ (и аналогично $E_{ср}$ и ЭО) по периоду возрастает слева направо.

Контрольный вопрос. Как изменяется величина $z_{эф}$ с возрастанием порядкового номера элемента? Чему равна в рассматриваемом приближении величина $z_{эф}$ для атомов щелочных металлов? (+1).

В главных подгруппах сверху вниз величина $z_{эф}$ практически не изменяется ($z_{я}$ растет, но соответственно растет и $N_{экр}$ за счет увеличения числа внутренних электронных оболочек эффективно экранирующих заряд ядра), а радиус атома r_a увеличивается. Следовательно, величины $E_{и}$, $E_{ср}$ и ЭО по главным подгруппам сверху вниз уменьшаются.

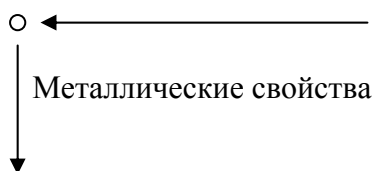
Наглядно и удобно для запоминания можно представить характер изменения различных свойств с помощью приводимых ниже условных картинок – пиктограмм. Горизонтальные линии обозначают изменения по периодам, вертикальные – по главным

подгруппам. Стрелки указывают, в каком направлении рассматриваемая величина возрастает.



Контрольный вопрос. Объясните, как и почему различаются энергии ионизации у таких пар элементов: а) Ne и Li; б) Li и Be; в) Be и B; г) B и C.

Зная характер изменения $E_{и}$, $E_{сп}$ и $ЭО$, легко понять и изменения металлических и неметаллических свойств в Периодической системе. Объясните и запомните приведенную ниже пиктограмму



Неметаллические свойства усиливаются в противоположных направлениях.

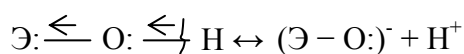
Большинство элементов Периодической системы – металлы. К ним относятся все s -элементы (исключая H и He), все d -и f -элементы, а также меньшая часть p -элементов (та, что лежит левее и ниже диагонали, идущей от B к At). В соответствии с пиктограммой наиболее активный металл находится внизу и слева – это Fr.

К неметаллам относятся p -элементы V–VIII групп (кроме Bi и Sb), а также C, Si (IVA), B (IIIA) и s -элементы I периода H и He. Наиболее активный неметалл находится в правом верхнем углу – F.

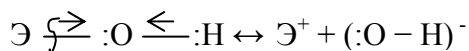
Как изменяются в Периодической системе кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов элементов? Сравните структурные формулы типичных кислородсодержащей кислоты и основания:



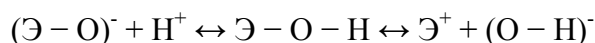
В каждом гидроксиде имеется цепочка $\text{Э} - \text{O} - \text{H}$. В зависимости от того, в каком месте этой цепочки разрывается связь при диссоциации, различают либо кислоты (диссоциация с отщеплением ионов H^+):



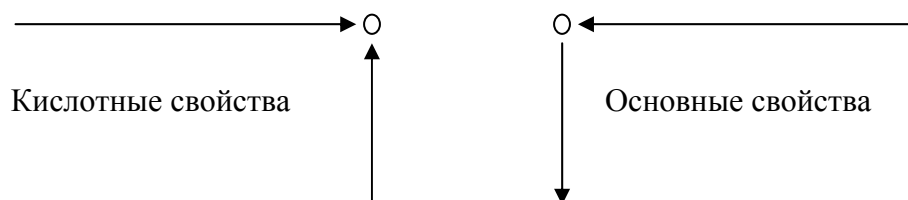
либо основания (диссоциация с отщеплением гидроксид-ионов OH^-):



У амфотерных гидроксидов прочность обеих связей в цепочке $\text{Э} - \text{O} - \text{H}$ примерно одинакова и диссоциация возможна как по кислотному, так и по основному механизму:



Чем более электроотрицателен центральный атом Э, чем выше заряд и меньше радиус его иона, тем сильнее он смещает к себе валентные электроны от атома Н по цепочке Э – О – Н (направление этих смещений показаны выше на схемах стрелками) и тем вероятнее кислотный характер диссоциации. Это приводит к следующему изменению кислотно-основных свойств по периодам и главным подгруппам



Проследите выполнение этих закономерностей, проанализировав содержания табл. 2.

Таблица 2

Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов

Свойства оксидов и гидроксидов		
Основные	Амфотерные	Кислотные
Все <i>s</i> -элементы (кроме H, He и Be); <i>d</i> -элементы в HCO (кроме Zn); все <i>f</i> -элементы	<i>s</i> -элемент Be; <i>p</i> -элементы Al, Ga, In (IIIA), Ge, Sn, Pb (IVA); Zn и многие <i>d</i> -элементы в промежуточных CO = +3, +4	Все неметаллы; <i>d</i> -элементы V-VIII групп в BCO

Усвоив материал этой темы, вы должны научиться давать характеристику основных свойств химического элемента и его соединений по положению элемента в Периодической системе.

Придерживайтесь следующей схемы:

- укажите период, группу, подгруппу, электронное семейство, к которым относится элемент;
- покажите распределение всех электронов атома элемента по уровням, напишите краткую электронную формулу, укажите валентные электроны;
- проанализируйте величины $E_{\text{и}}$, $E_{\text{ср}}$ и ЭО элемента, сопоставьте их с величинами для соседних элементов по периоду и подгруппе;
- оцените металлические или неметаллические свойства элемента;
- определите BCO и HCO, а также возможные промежуточные степени окисления;
- напишите формулы оксидов и гидроксидов и охарактеризуйте их кислотно-основные свойства.

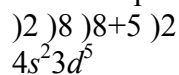
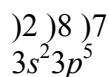
Пример 4. На основании положения в Периодической системе опишите и сравните свойства элементов $_{17}\text{Cl}$ и $_{25}\text{Mn}$. Дополнительная информация: промежуточные CO у Cl: +1, +3, +5 (см. раздел «Химическая связь»), у Mn: +3, +4, +6.

Решение. Для каждого из рассматриваемых элементов в соответствии с предложенной схемой последовательно определяем

Хлор Cl
III период, VII группа
главная подгруппа VIIA;
элемент *p*-семейства

Марганец Mn
IV период, VII группа
побочная подгруппа VIIB
элемент *d*-семейства

Распределение электронов по уровням и электронная формула:



В IV периоде Mn стоит значительно левее Br – электронного аналога Cl. В свою очередь Cl в подгруппе стоит выше Br. Следовательно, $\Delta O_{Mn} \ll \Delta O_{Br} \ll \Delta O_{Cl}$, т.е. ΔO хлора (а также $E_{и}$ и $E_{ср}$) значительно выше, чем у Mn. Так как Cl расположен в правом верхнем углу таблицы, это один из наиболее электроотрицательных элементов. Отсюда определяем:

Cl
Активный неметалл
 $BCO = N_{гр} = +7$
(как у *p*-элемента)

Mn
Металл (как *d*-элемент)
 $BCO = N_{гр} = +7$
(как у *d*-элемента с менее чем 6
электронами на подуровне
 $HCO = +2$
(как у *d*-элемента).

Записываем формулы оксидов и гидроксидов и анализируем кислотно-основные свойства

		Хлор Cl				
CO:		-1	+1	+3	+5	+7
Оксид		*	Cl ₂ O	Cl ₂ O ₃	Cl ₂ O ₅	Cl ₂ O ₇
Гидроксид		*	HClO	HClO ₂	HClO ₃	HClO ₄
		кислоты (гидроксиды неметаллов)				

→
усиление кислотных свойств

(рост заряда и уменьшение радиуса иона)

*- элемент в отрицательной CO не образует оксидов и гидроксидов (почему?)

		Марганец Mn				
CO:		+2	+3	+4	+6	+7
Оксид		MnO	Mn ₂ O ₃	MnO ₂	MnO ₃	Mn ₂ O ₇
Гидроксид		Mn(OH) ₂	Mn(OH) ₃	Mn(OH) ₄	H ₂ MnO ₂	HMnO ₄
		основания		амфотерный	кислоты	

→
усиление кислотных свойств

←
усиление основных свойств

(снижение заряда и увеличение радиуса иона).

7. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Основные понятия и законы: химическая связь; энергия и длина химической связи; метод валентных связей, типы химической связи: ковалентная, ионная, металлическая; донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи; перекрывание орбиталей; направленность, насыщенность и полярность ковалентной связи; гибридизация; валентный угол; ординарная, двойная и тройная связь; σ - и π -связи; ковалентность и валентность; дипольный момент; степень ионности.

Перечень умений: определять тип химических связей, анализировать механизм их образования; изображать перекрывание атомных орбиталей, электронные схемы молекул и их геометрическую форму; оценивать полярность связей и молекул; устанавливать взаимосвязь между типом химической связи и свойствами веществ.

Химическая связь – совокупность взаимодействий, приводящих к связыванию атомов в устойчивые сложные частицы (молекулы, ионы, радикалы) и агрегаты (кристаллы, стекла и др.). Эти взаимодействия имеют электрическую природу и возникают при перераспределении валентных электронов между атомами.

Основным условием образования химической связи является уменьшение энергии сложной частицы по сравнению с энергией изолированных (не взаимодействующих) атомов. Энергия, выделяющаяся при образовании связи, называется *энергией химической связи*. В расчете на одну химическую связь ее энергию обычно выражают в электронвольтах эВ ($1\text{эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19}\text{Дж}$), а в расчете на моль связей – в кДж/моль (1эВ соответствует $96,5\text{ кДж/моль}$). Чем больше энергия химической связи, тем связь прочнее.

Другой важной характеристикой химической связи является ее длина (l) – расстояние между центрами (ядрами) химически связанных атомов в их устойчивых положениях. Длину связи измеряют в нанометрах ($1\text{нм} = 10^{-9}\text{ м}$). Удобной единицей является также ангстрем Å ($1\text{Å} = 10^{-10}\text{ м} = 0,1\text{ нм}$).

Наибольшее распространение получили два квантовомеханических подхода к описанию химической связи: метод молекулярных орбиталей (МО) и метод валентных связей (ВС). Метод МО рассматривает состояния электронов в молекуле – молекулярные орбитали как многоцентровые, охватывающие ядра всех атомов, входящих в молекулу. Метод ВС представляет молекулу как систему двухцентровых молекулярных орбиталей, каждая из которых отвечает одной связи (одной черточке в структурной химической формуле) между двумя соседними атомами в молекуле.

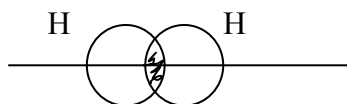
В зависимости от характера распределения валентных электронов различают три основных типа химической связи. Если валентные электроны преимущественно локализованы (находятся) между атомами, связь называют *ковалентной*. Если же валентные электроны локализованы преимущественно на более электроотрицательных атомах, связь называют *ионной*. Наконец, если валентные электроны полностью делокализованы и свободно перемещаются по всему объему кристалла, связь называют *металлической*.

КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ

В большинстве случаев реализуются два механизма образования ковалентной связи: 1) спаривание электронов двух атомов при условии противоположной ориентации их спинов; 2) донорно-акцепторное взаимодействие, при котором общей становится электронная пара одного из атомов (донора) при наличии энергетически выгодной свободной орбитали другого атома (акцептора).

Другими словами, ковалентная связь образуется при перекрывании либо атомных орбиталей (АО) с неспаренными электронами, спины которых противоположны, либо свободной АО с АО, содержащей пару электронов.

Рассмотрим образование молекулы H_2 из атомов. Атомы водорода имеют электронную конфигурацию $1s^1$, т.е. на s -орбиталях находятся неспаренные электроны. Перекрывание валентных АО, ведущее к образованию МО в молекуле H_2 , можно изобразить графически следующим образом:



На схемах заштрихована область перекрывания АО. Чем больше эта область, тем прочнее химическая связь. При дальнейшем сближении атомов с некоторого момента начинают преобладать силы отталкивания положительно заряженных ядер и энергия системы повышается. Оптимальная область перекрывания соответствует минимальной энергии и определенной длине связи (рис. 1).

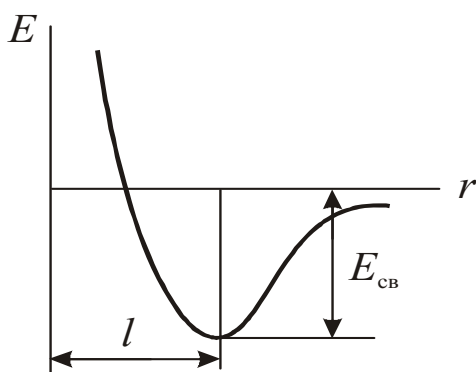


Рис. 1. Энергия системы из атомов водорода: r – расстояние между центрами атомов; E – энергия системы; l – длина химической связи; $E_{св}$ – энергия химической связи

Вследствие спаривания валентных электронов между атомами водорода образовалась одна ковалентная связь, которую в структурных химических формулах изображают с помощью черточки между химически связанными атомами: $H-H$.

Образование молекулы из атомов можно также представить в виде электронных схем, обозначив электроны внешних энергетических уровней атомов точками. Тогда одна ковалентная связь обозначается не черточками, а парой точек: $H:H$.

Другой механизм образования ковалентной связи можно показать на примере образования той же молекулы H_2 из ионов H^+ и H^- . Ион H^+

электронов не имеет и его АО $1s$ свободна: $1s \square$. Ион H^- содержит два электрона, которые занимают $1s$ -орбиталь: $1s^2$ или $1s \uparrow\downarrow$.

Между этими ионами возможно образование ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму:



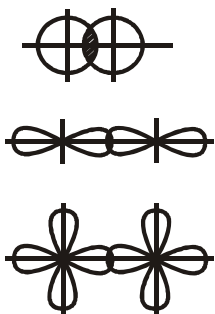
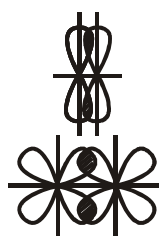
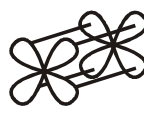
Образовалась молекула с ковалентной связью, которая ничем не отличается от связи, возникающей при образовании молекулы водорода из атомов, кроме происхождения обобществленной электронной пары.

По способу перекрывания АО и симметрии образующихся МО различают: σ -связь, когда область перекрывания лежит на линии, соединяющей ядра атомов; π -связь, если область перекрывания лежит в плоскости, проходящей через линию, соединяющую ядра атомов, по обе стороны от нее. Такая связь образуется только тогда, когда уже невозможно образование σ -связи. Дело в том, что в случае π -связи перекрывание АО менее эффективно, т.е. энергетически она менее выгодна, чем σ -связь. δ -связь образуется

при перекрывании всех четырех лепестков d -электронных орбиталей, расположенных в параллельных плоскостях (таблица).

Таблица

Схема перекрывания орбиталей при образовании σ -, π -, σ -связей

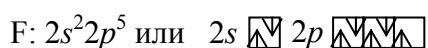
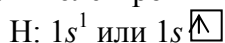
σ -СВЯЗЬ	π -СВЯЗЬ	σ -СВЯЗЬ
		

Образование химической связи рекомендуется рассматривать в следующей последовательности:

- записать краткие электронные формулы атомов, входящих в состав молекулы;
- изобразить графические схемы валентных орбиталей и определить, какие из них участвуют в образовании ковалентных связей;
- показать перекрывание АО с учетом их геометрической формы и ориентации в пространстве;
- записать структурную формулу образовавшейся частицы с помощью символов элементов и черточек, обозначающих химические связи;
- составить электронную схему образовавшейся частицы.

Пример 1. Опишите образование ковалентных связей в молекулах: а) HF; б) H_2Te ; в) H_3As ; г) S_2 .

Решение. а) в молекуле HF химическая связь образуется между атомами водорода и фтора. Их электронные формулы:



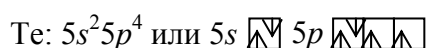
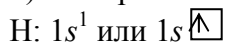
Следовательно, в образовании ковалентной связи будут участвовать s -орбиталь атома H и p -орбиталь атома F с неспаренными электронами. Графическая схема



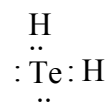
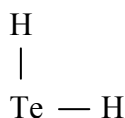
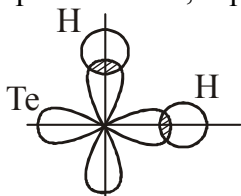
перекрывания орбиталей:

Структурная формула молекулы: H–F, а электронная схема:

б) электронные формулы атомов:



Имея в виду, что p -орбитали ориентированы по декартовым осям координат, перекрывание АО, структурная формула и электронная схема имеет вид:

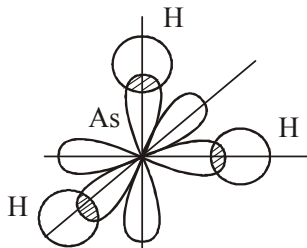


в) электронные формулы атомов:

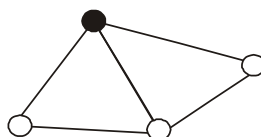
H: $1s^1$ или $1s \uparrow$

As: $4s^2 4p^3$ или $4s \uparrow\downarrow$ $4p \uparrow\uparrow\uparrow$

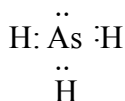
У атома мышьяка в образовании химических связей участвуют все три p -орбитали:



Такая молекула имеет форму трехгранной пирамиды с углами при вершине (атом As) 90° :



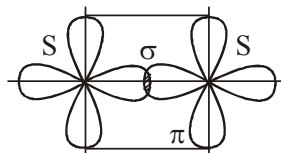
Электронная схема молекулы H_3As имеет следующий вид:



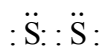
г) электронная формула атома серы:

S: $3s^2 3p^4$ или $3s \uparrow\downarrow$ $3p \uparrow\uparrow\uparrow$

У каждого из атомов в образовании связи участвуют по два электрона на p -орбиталях:



Атомные орбитали, перекрывающиеся по оси связи, образуют σ -связь, а орбитали, направленные вертикально, перекрываются вне межцентровой линии с образованием π -связи. Обратите внимание, что одной π -связи соответствуют две области перекрывания. Таким образом, между атомами серы образовалась двойная связь: S=S или



Контрольный вопрос. Как образуются ковалентные связи в молекуле N_2 ?

Между атомами возможно образование простых (*ординарных*) и кратных: *двойной* и *тройной* связей. Ординарная связь всегда является σ -связью. Двойная – одна σ -связь и одна π -связь. Тройная – одна σ -связь и две π -связи. Кратность ковалентной связи может быть и дробной. Например, она равна $\frac{1}{2}$ в ионах H_2^+ и He_2^+ , $\frac{4}{3}$ в ионах NO_3^- и CO_3^{2-} . Такие случаи удобнее рассматривать на основе метода МО.

Из электронных схем видно, что с учетом всех «обобществленных» при образовании связей электронов атом водорода приобретает двухэлектронную, а остальные атомы – восьмиэлектронную конфигурацию. Такие конфигурации, соответствующие электронным структурам атомов инертных газов, обладают повышенной устойчивостью, что очень важно учитывать при анализе химической связи в частицах.

Приведенные примеры показывают, что геометрия молекул не произвольна, а определяется ориентацией АО, участвующих в образовании связей. В связи с этим говорят о *направленности* ковалентной связи. Углы между осями химических связей, образованными данным атомом, называются *валентными углами*.

Количество ковалентных связей, образованных данным атомом, называется его *ковалентностью*. Не следует путать ковалентность и степень окисления. Это не одно и то же. Например, в молекуле S_2 ковалентность серы равна двум, а ее степень окисления равна нулю. Ковалентность определяется числом АО, которые принимают участие в образовании связей. При этом следует учитывать как АО с неспаренными электронами, так и АО с неподеленными электронными парами, а также свободные АО валентной оболочки.

Например, атом углерода в основном состоянии имеет два неспаренных электрона ($2s \uparrow \downarrow 2p \uparrow \uparrow \square$). Однако он легко переходит в возбужденное состояние, сопровождающееся распариванием электронной пары, и приобретает электронную конфигурацию $2s \uparrow \square 2p \uparrow \uparrow \uparrow$ с четырьмя неспаренными электронами. Таким образом, максимальная ковалентность углерода равна четырем и определяется она числом АО с неспаренными электронами. Атом бора в возбужденном состоянии ($B^*: 2s \uparrow \square 2p \uparrow \uparrow \square$) содержит три неспаренных электрона, одна АО остается свободной и может участвовать в образовании связи по донорно-акцепторному механизму. Следовательно, максимальная ковалентность бора также равна четырем. А у атома азота ($N: 2s \uparrow \downarrow 2p \uparrow \uparrow \uparrow$) кроме трех неспаренных электронов имеется неподеленная пара (атом N – донор электронов) и его максимальная ковалентность равна четырем.

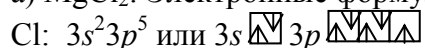
В образовании связей участвуют АО только наружной валентной оболочки. Так у атомов углерода, бора и азота связи образуются с участием только четырех АО второго энергетического уровня, что ограничивает возможные величины ковалентности этих атомов (не более четырех). Это свойство ковалентной химической связи называется *насыщаемостью*. Насыщаемость и направленность ковалентной связи обуславливают состав молекулы и ее существование в виде дискретной частицы с определенной структурой и геометрией.

Во многих случаях атомы образуют связи за счет валентных электронов разных подуровней, например, *s*- и *p*-электронов. Несмотря на различие форм и энергий исходных АО, образовавшиеся связи могут оказаться равноценными и симметричными. Эти факты объясняются представлениями о *гибридизации* валентных орбиталей, согласно которым в таких случаях исходные АО как бы «смешиваются» и образуются новые орбитали иной формы. Последние называют *гибридными АО*, а сам процесс их образования – *гибридизацией*. Число гибридных АО равно числу исходных, а их форма и энергия одинаковы и отличаются от исходных. Гибридные орбитали располагаются в пространстве максимально симметрично. Гибридизация требует затрат энергии, которые затем компенсируются за счет большей энергии химических связей, образованных гибридными АО,

Пример 2. Определите типы гибридизации АО центральных атомов и геометрическую форму молекул: а) $MgCl_2$; б) $GaCl_3$; в) $SnCl_4$ (такие молекулы существуют в газовых фазах).

Решение.

а) $MgCl_2$. Электронные формулы атомов Cl и Mg:

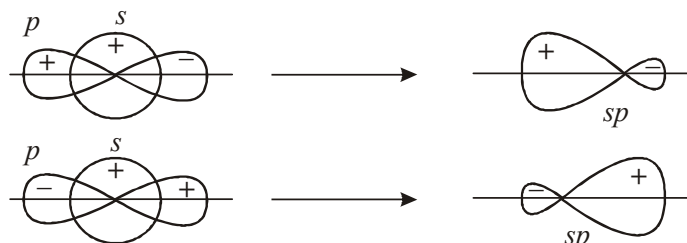


Mg: $3s^2$ или $3s \uparrow\downarrow 3p \square\square\square$

В образовании связи у атома хлора участвует одна p -орбиталь с неспаренным электроном, а у атома магния в основном состоянии неспаренных электронов нет. Связи образуют атомы Mg в возбужденном состоянии:

Mg*: $3s^1 3p^1$ или $3s \uparrow 3p \uparrow \square\square$

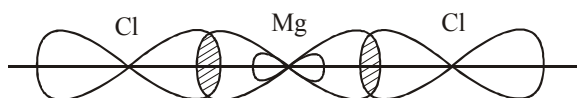
Из одной s - и одной p -орбитали образуются две новые sp -гибридные атомные орбитали:



которые располагаются симметрично, т.е. под углом 180° друг к другу

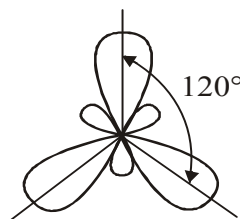


Следовательно, связи, образуемые с участием этих орбиталей, также располагаются под углом 180° :

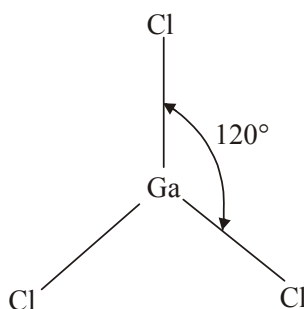


или Cl – Mg – Cl

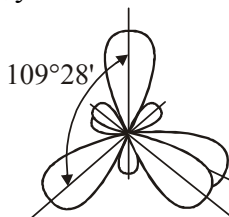
б) GaCl_3 . Комбинация одной s - и двух p -орбиталей приводит к образованию трех sp^2 -гибридных АО (укажите исходные АО, рассмотрев электронную структуру основного и возбужденного состояния атома Ga), расположенных под углом 120° :



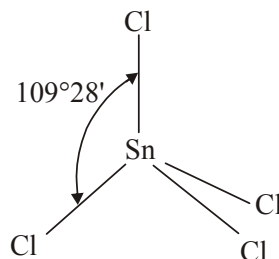
Следовательно, молекула GaCl_3 имеет форму равностороннего треугольника с валентными углами 120° :



в) SnCl_4 . Комбинация одной s - и трех p -орбиталей (рассмотрите возбужденный атом олова) приводит к sp^3 -гибридизации, при которой четыре гибридных орбитали симметрично ориентированы в пространстве к четырем вершинам правильного четырехугольника тетраэдра, т.е. под углом $109^\circ 28'$:



Следовательно, молекула SnCl_4 имеет аналогичное строение с валентными углами $109^\circ 28'$:



Кроме рассмотренных, возможны и другие типы гибридизации, в том числе и с участием d -орбиталей (sp^2d , sp^3d^2 и др.) и отвечающие им конфигурации (квадрат, октаэдр и др.) молекул и ионов.

Для объяснения близости валентных углов к тетраэдрическим в молекулах аммиака NH_3 ($\angle \text{HNN} = 107,3^\circ$), воды H_2O ($\angle \text{HOH} = 104,5^\circ$) и в некоторых других молекулах, предполагается, что гибридизуются и АО валентной оболочки, непосредственно не участвующие в образовании связей и содержащие неподеленную пару электронов. Например, в молекуле воды атом кислорода имеет электронную конфигурацию $2s \uparrow\downarrow 2p \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$. В гибридизации кроме двух p -орбиталей с неспаренными электронами, образующими связь с атомами водорода, принимают участие и АО $2s$ и $2p$ с неподеленными электронными парами. Отсюда тип гибридизации sp^3 и валентный угол должен быть близким к 109° . Уменьшение этого угла объясняется межэлектронным отталкиванием, которое наиболее существенно между неподеленными парами электронов или неподеленными парами и электронами, участвующими в образовании связей. Описанное явление наиболее характерно для элементов второго периода. Действительно, уже в молекуле H_2S валентный угол близок к 90° , т.е. к углу между негибридизованными АО ($\angle \text{HSH} = 92,2^\circ$).

Важным свойством химической связи является ее *полярность*. Если химическая связь образована между атомами с одинаковой электроотрицательностью (ЭО), то электронная пара располагается симметрично относительно обоих атомов. Такая связь называется *неполярной* (например, $\text{H} - \text{H}$). Если же ЭО атомов различные, то электроны смещаются к атому с большей ЭО. Такое смещение электронов называется *поляризацией химической связи*, а сама связь называется полярной (например, $\text{H} - \text{Cl}$). Степень полярности определяется разностью ЭО. Чем больше $\Delta\text{ЭО}$ атомов, тем выше полярность химической связи.

Поляризация химической связи приводит к появлению на атомах избыточных зарядов, равных по величине и противоположных по знаку ($\text{H}^{+\delta} \cdot \text{Cl}^{-\delta}$). Центры тяжести этих зарядов находятся на расстоянии, равном длине химической связи (l). Таким образом, возникает дипольный момент, являющийся количественной характеристикой полярности химической связи, величина которого рассчитывается по формуле:

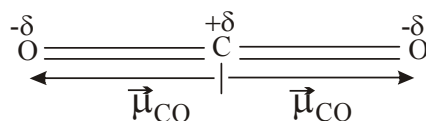
$$\vec{\mu} = l \cdot \delta$$

Здесь стрелочка указывает на векторный характер дипольного момента. Его направление по договоренности совпадает с направлением смещения электронов ($\text{H} : \text{Cl}$). Порядок величины $\vec{\mu}$ можно найти, если принять $l = 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$, а δ принять по порядку величины равной заряду электрона (10^{-19} Кл), т.е. $\vec{\mu} = 10^{-10} \cdot 10^{-19} = 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}$. Единицей измерения дипольного момента является дебай (Д): $1 \text{ Д} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$.

Дипольный момент молекулы представляет собой векторную сумму дипольных моментов всех химических связей. Результат сложения зависит от геометрии молекул.

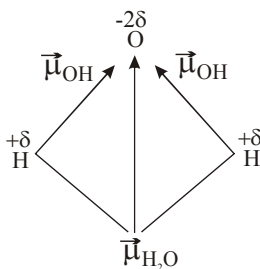
Пример 3. Полярны ли молекулы: а) CO_2 ; б) H_2O ?

Решение. а) молекула CO_2 имеет линейное строение:



И ее суммарный дипольный момент равен нулю, т.е. она неполярна. В общем случае молекулы с центром симметрии являются неполярными, т.к. их суммарный дипольный момент равен нулю ($\vec{\mu} = 0$).

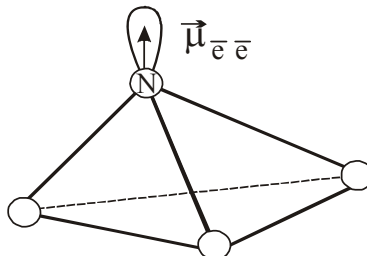
б) молекула воды имеет угловое строение и дипольные моменты двух связей О-Н, как видно из схемы, складываются векторно в значительный суммарный дипольный момент молекулы:



Таким образом, молекула H_2O полярна.

Контрольный вопрос. Верно ли утверждение, что если все связи в молекуле полярны, то и молекула полярна?

На величину дипольного момента молекулы сильно влияют неподеленные электронные пары валентной оболочки. Например, в соединениях трехвалентного азота



суммарный дипольный момент может либо увеличиваться, если суммарный дипольный момент химических связей имеет такое же направление, что и дипольный момент, связанный с неподеленной парой электронов ($\vec{\mu}_{\text{e e}}$), либо уменьшится, если направление суммарного дипольного момента химических связей имеет противоположное направление.

Контрольный вопрос. Объясните, почему дипольный момент молекулы NH_3 составляет 1,47 Д, а молекула NF_3 – 0,21 Д, хотя по величинам ЭО можно было бы ожидать большую полярность молекулы NF_3 ?

ИОННАЯ СВЯЗЬ

Ионную связь можно рассматривать как предельный случай полной поляризации ковалентной связи. Если разность электроотрицательностей по Полингу $\Delta\text{ЭО}$ атомов, образующих связь, больше 2, то можно считать, что электроны практически полностью перешли к атому с большей ЭО ($\text{Na}^+ \text{Cl}^-$) и атомы превратились в ионы ($\text{Na}^+ \text{Cl}^-$). Химическая связь в этом случае осуществляется за счет сил электростатического взаимодействия между противоположно заряженными ионами. Эта связь, в отличие от

ковалентной, не характеризуется направленностью и насыщенностью (в том смысле, какой мы вкладывали в эти термины при рассмотрении ковалентной связи). Количество ионов противоположного заряда, которое может расположиться вокруг данного иона, определяется, главным образом, размерами взаимодействующих ионов.

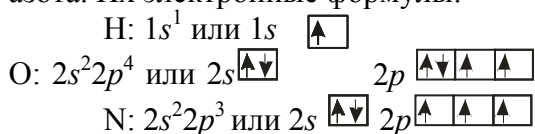
Для кристаллических ионных соединений понятие отдельных молекул, например, молекулы NaCl, теряет смысл, и весь кристалл можно рассматривать как гигантскую молекулу, состоящую из огромного числа ионов: Na_nCl_n . Используемая запись NaCl указывает только на соотношение ионов Na^+ и Cl^- в кристаллической решетке.

Конечно, электроны полностью не переходят от одного атома к другому даже в случае больших $\Delta\text{ЭО}$. Поэтому для характеристики химической связи часто используют понятие степени ионности, которая показывает (в долях единицы или процентах) степень смещения электронов от одного атома к другому. Косвенно степень ионности можно оценить по $\Delta\text{ЭО}$. Чем больше $\Delta\text{ЭО}$, тем выше степень ионности химической связи.

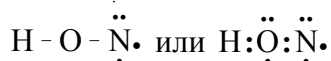
В некоторых молекулах одновременно образуются ковалентные и ионные химические связи. Общее число химических связей, образованных данным атомом, называется валентностью.

Пример 4. Рассмотрите образование химических связей и определите валентность и ковалентность азота и серы в молекулах азотной HNO_3 и серной H_2SO_4 кислоты.

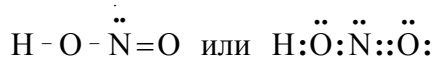
Решение. а) молекула азотной кислоты состоит из атома водорода, кислорода и азота. Их электронные формулы:



Один из атомов кислорода за счет своих неспаренных электронов образует ковалентные связи с атомом водорода и азота, которые выделяют для образования этих связей по одному неспаренному электрону:



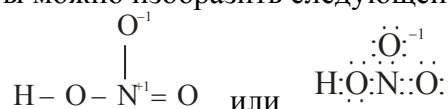
Оставшиеся неспаренные электроны азота участвуют в образовании двух ковалентных связей со вторым атомом кислорода:



Один из электронов неподеленной пары азота переходит к третьему атому кислорода. В результате атом азота становится положительно (+1), а кислорода – отрицательно (-1) заряженными. Кроме того, у этих атомов оказывается по одному неспаренному электрону

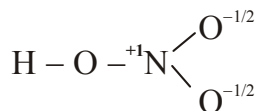


Между третьим атомом кислорода и атомом азота образуются две связи. Одна – ковалентная при обобществлении неспаренных электронов, вторая – ионная. Молекулу азотной кислоты можно изобразить следующей схемой:



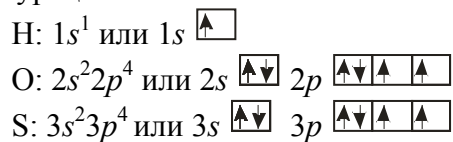
Таким образом, азот образует четыре ковалентные связи и одну ионную, и его общая валентность равна пяти.

Конечно, изображенная структура является условной. Фактически в молекуле HNO_3 отрицательный заряд и одна ковалентная π -связь равномерно распределены между двумя атомами кислорода, так что кратность каждой из двух связей азота с «концевыми» кислородами равна 1,5:



Однако описанная процедура позволяет легко определить действительную валентность центрального атома.

б) в молекуле серной кислоты в образовании химических связей принимают участие два атома кислорода и один атом серы, которые имеют следующие электронные конфигурации:



Последовательно применяя описанный выше метод, можно показать (сделайте подробно самостоятельно), что структурная формула и электронная схема молекулы серной кислоты имеют вид:



Контрольный вопрос. Определите валентность и типы химических связей фосфора в ортофосфорной кислоте H_3PO_4 и хлора в хлорной кислоте HClO_4 .

8. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Основные понятия и законы: термодинамическая система, термодинамическое состояние, параметры состояния; функция состояния; внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, энергия Гельмгольца; стандартное состояние; процесс, самопроизвольный процесс; тепловой эффект процесса, экзотермические и эндотермические реакции, термохимические уравнения; закон сохранения энергии, закон Гесса, принцип возрастания энтропии.

Основные умения: рассчитывать тепловые эффекты реакций; определять направления самопроизвольного протекания реакций и процессов; пользоваться справочной термохимической литературой.

Методы химической термодинамики в курсе общей химии применяют, главным образом, для решения задач двух типов: а) определения тепловых эффектов реакций; б) определения направления самопроизвольного протекания реакции (возможности или невозможности самопроизвольного протекания реакции в данном направлении).

Предметом рассмотрения в термодинамике является *система* – макроскопическая совокупность взаимодействующих материальных объектов, отделенная от внешнего мира реальной или воображаемой границей. Бесконечное многообразие возможных взаимодействий системы с окружающей средой может быть сведено к протекающему между ними обмену энергией и веществом.

Обмен энергией осуществляется в двух качественно различных формах – в форме теплоты и в форме работы. *Теплота* является мерой энергии, переданной в виде хаотического движения микрочастиц без преодоления внешних сил. *Работа* служит мерой энергии, переданной в результате упорядоченных перемещений частиц или тел в силовых полях (таких как гравитационное, электрическое, магнитное и др.).

Совокупность всех физических и химических свойств системы отражается понятием состояния системы. *Состояние системы* характеризуется *параметрами состояния* (такими величинами как температура T , давление P , концентрации веществ C_i и др.).

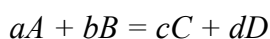
Наименьшее количество параметров, необходимое и достаточное для однозначного задания термодинамического состояния системы, относят к *независимым параметрам состояния*. Например, состояние одного моля идеального газа однозначно определяется двумя независимыми параметрами: температурой T и давлением P или температурой T и объемом V . Термодинамическое состояние считается заданным, если указаны значения всех независимых параметров состояния.

Любой *процесс* рассматривается в термодинамике как изменение состояния системы – переход ее из начального состояния (1) в конечное состояние (2). Например, когда рассматривают необратимую химическую реакцию, начальное состояние системы соответствует смеси исходных веществ, а конечное – смеси продуктов реакции, взятых при определенных температуре и давлении.

Величина, значение которой однозначно определяется для каждого состояния системы, независимо от способа его достижения, называется *функцией состояния*. Изменение любой функции состояния Φ не зависит от пути процесса, т.е. от того, через какие промежуточные состояния (стадии) он идет, а зависит только от начального (1) и конечного (2) состояний системы:

$$\Delta\Phi = \Phi_2 - \Phi_1 \quad (1)$$

Для химической реакции общего вида:



(здесь A , B , C и D – химические формулы веществ; a , b , c , и d – стехиометрические коэффициенты) *изменение некоторой функции состояния Φ равно сумме значений этой функции для продуктов реакции C и D (конечное состояние 2) минус сумму значений функции Φ для исходных веществ A и B (начальное состояние 1):*

$$\Delta\Phi = (c \cdot \Phi_C + d \cdot \Phi_D) - (a \cdot \Phi_A + b \cdot \Phi_B) \quad (2)$$

Иначе эту формулу записывают так:

$$\Delta\Phi = \sum_{\text{прод}} \nu_j \cdot \Phi_j - \sum_{\text{исх}} \nu_i \cdot \Phi_i \quad (3)$$

где

$$\Phi_1 = \sum_{\text{исх}} \nu_i \cdot \Phi_i = a \cdot \Phi_A + b \cdot \Phi_B$$

$$\Phi_2 = \sum_{\text{прод}} \nu_j \cdot \Phi_j = c \cdot \Phi_C + d \cdot \Phi_D$$

Здесь ν_i и ν_j – стехиометрические коэффициенты исходных веществ (i) и продуктов реакции (j), суммирование по исходным веществам и продуктам обозначено знаками $\sum_{\text{исх}}$ и $\sum_{\text{прод}}$ соответственно.

Контрольный вопрос. Покажите, что изменения любой функции состояния Φ для обратной (\leftarrow) и для прямой (\rightarrow) химической реакции связаны соотношением: $\Lambda \vec{O} = -\Lambda \overleftarrow{O}$.

Не все величины являются функциями состояния. Например, работа A и теплота Q таковыми не являются: они зависят от пути процесса и потому характеризуют сам процесс, а не состояние системы.

К важнейшим термодинамическим функциям состояния относятся: *внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S , энергия Гиббса G , энергия Гельмгольца F* (таблица).

Основные функции химической термодинамики

Функция	Размерность		Взаимосвязь с другими функциями	Основное применение для процессов
	для веществ	для реакций		
<i>А. Определение тепловых эффектов процессов:</i>				
1. Внутренняя энергия U	кДж/моль	кДж		а) изохорно-изотермического ($V, T - \text{const}$) $\Delta U = Q_V$
2. Энтальпия H	кДж/моль	кДж	$H = U + P \cdot V$	б) изобарно-изотермического ($P, T - \text{const}$) $\Delta H = Q_P$
<i>Б. Определение возможности самопроизвольного протекания процессов:</i>				
3. Энтропия S	Дж/(К·моль)	Дж/К	$S = k \cdot \ln W$	а) в изолированной системе $\Delta S > 0$
4. Энергия Гиббса G	кДж/моль	кДж	$G = H - T \cdot S$	б) изобарно-изотермического ($P, T - \text{const}$) $\Delta G < 0$
5. Энергия Гельмгольца F	кДж/моль	кДж	$F = U - T \cdot S$	в) изохорно-изотермического ($V, T - \text{const}$) $\Delta F < 0$

Каждая из функций состояния в зависимости от условий (термодинамического состояния) может принимать бесконечное множество значений. В справочниках приводят их значения для специально установленного стандартного состояния при стандартной температуре.

Стандартным состоянием вещества при данной температуре T называется его состояние в виде чистого вещества в точно указанных агрегатном состоянии и модификации при давлении 1 атм (101,3 кПа или 760 мм.рт.ст.). В качестве *стандартной температуры* принимают 298,15 К (25 °С). Для обозначения стандартного состояния символы величин снабжают верхним индексом $^\circ$, температуру указывают нижним индексом, например: ΔH°_T , ΔG°_{1000} , S°_{298} .

Обратите внимание, что величины ΔH , ΔU , ΔG и ΔF веществ всегда измеряют не абсолютно, а относительно некоторого условно выбранного состояния. В качестве последнего принято стандартное состояние простых веществ в их устойчивых модификациях при 298 К. В указанном состоянии простого вещества каждой из перечисленных величин приписывается нулевое значение: $\Delta U^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} = \Delta G^\circ_{298} = \Delta F^\circ_{298} = 0$.

В отличие от этого, величина энтропии S вещества измеряется не относительно, а абсолютно (поэтому в обозначении отсутствует знак приращения Δ) на основании того положения, что энтропия индивидуального кристаллического вещества при приближении к абсолютному нулю температуры стремится к нулю: $S_0 = 0$.

В химии термодинамические функции веществ относятся обычно к одному молю.

Термодинамика химических реакций характеризуется изменением термодинамических функций ΔH , ΔS , ΔG и т.д. при их протекании. Стандартной энтальпией ΔH°_T (энтропией ΔS°_T , энергией Гиббса ΔG°_T и т.д.) реакции называют изменение функции состояния при протекании реакции в стандартных условиях, когда каждое из исходных веществ и каждый из продуктов находится в стандартном термодинамическом состоянии. Обратите внимание, что энтальпия или энергия Гиббса вещества и изменения этих функций в реакциях обозначаются одинаково: ΔH или ΔG . Не путайте их!

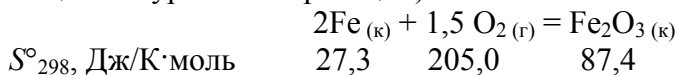
Контрольные вопросы. Верно ли следующее утверждение: стандартная энтальпия сложного вещества равна стандартной энтальпии реакции образования одного моля этого вещества из простых веществ, взятых в их устойчивых состояниях? Справедливо ли аналогичное утверждение для энтропии?

Пример 1. Рассчитайте изменение энтропии при окислении железа до Fe_2O_3 в стандартных условиях при 298 К.

Решение. Задачи такого типа решают, непосредственно используя основное свойство функции состояния. Уравнение (3) следует записать не для произвольной (Φ), а для рассматриваемой функции состояния, в нашем случае – для энтропии S ($\Phi = S$):

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \sum_{\text{прод}} n_j \cdot S_j - \sum_{\text{исх}} n_i \cdot S_i \quad (4)$$

Находим в справочных таблицах стандартные энтропии S°_{298} для всех веществ, участвующих в реакции (значения S°_{298} записываем под формулами соответствующих веществ в уравнении реакции):



Подставляем в уравнение (4) конкретные значения энтропии и стехиометрических коэффициентов для каждого из участников реакции и вычисляем изменение энтропии при протекании химической реакции (более кратко – энтропию реакции):

$$\Delta S^\circ_{298} = (1 \cdot S^\circ_{298, \text{Fe}_2\text{O}_3}) - (2 \cdot S^\circ_{298, \text{Fe}} + 1,5 \cdot S^\circ_{298, \text{O}_2}) = 87,4 - (2 \cdot 27,3 + 1,5 \cdot 205,0) = -274,7 \text{ Дж/К}$$

Ответ: $\Delta S^\circ_{298} = -274,7 \text{ Дж/К}$.

Аналогично рассчитывают для химических реакций ΔH , ΔG и изменение любой другой функции состояния, если известны значения этой функции для продуктов реакции и исходных веществ.

Сравните размерности ΔS и S . Обратите внимание, что изменения функций состояния в реакциях относятся не обязательно к одному молю, а к тем количествам веществ, что указаны в уравнении реакции. В рассмотренном примере значение $\Delta S^\circ_{298} = -274,7 \text{ Дж/К}$ относится к 1 моль образующегося Fe_2O_3 , или к 2 моль прореагировавшего Fe, или к 1,5 моль вступившего в реакцию кислорода.

Как уже отмечалось, теплота и работа не являются функциями состояния и в общем случае зависят от пути процесса. Однако если мы однозначно указываем этот путь, величины A и Q можно выразить через изменения функций состояния.

Для наиболее часто встречающихся на практике изобарно-изотермических (P , $T = \text{const}$) и изохорно-изотермических (V , $T = \text{const}$) процессов *тепловые эффекты реакций равны соответственно изменениям энтальпии и внутренней энергии:*

$$Q_p = \Delta H \quad Q_V = \Delta U$$

(если единственным видом работы, выполняемой системой, является работа расширения против сил внешнего давления).

Изобарные условия соответствуют проведению реакции в открытой или негерметичной аппаратуре – процесс осуществляется при атмосферном давлении, которое можно обычно считать постоянным за время протекания реакции. Изохорные условия реализуются при проведении реакций в герметичной аппаратуре (в автоклавах и др.).

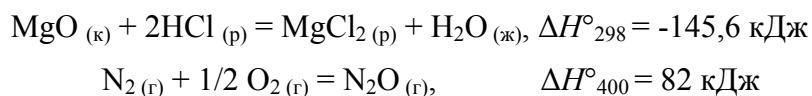
Внутренняя энергия U определяется внутренним состоянием системы и складывается из кинетической энергии движения и потенциальной энергии

взаимодействия составляющих систему частиц (молекул, атомов, ионов, электронов, протонов, нейтронов и т.д.). Из полной энергии системы во внутреннюю энергию не входят кинетическая энергия движения и потенциальная энергия во внешних силовых полях системы как целого, т.е. энергия таких взаимодействий системы с внешней средой, в которых ее можно представить материальной точкой и пренебречь ее корпускулярной структурой.

Энтальпия H – функция состояния, включающая в себя внутреннюю энергию и энергию, расходуемую на работу расширения против сил внешнего давления.

Обратите внимание на правило знаков для тепловых эффектов. Для экзотермической реакции (теплота выделяется системой, энергия ее снижается) $\Delta U < 0$ или $\Delta H < 0$. Для эндотермической реакции (система поглощает теплоту, энергия ее повышается) $\Delta U > 0$ или $\Delta H > 0$.

Химические уравнения, в которых указаны тепловые эффекты реакций ΔH или ΔU , называются *термохимическими уравнениями*. Например:



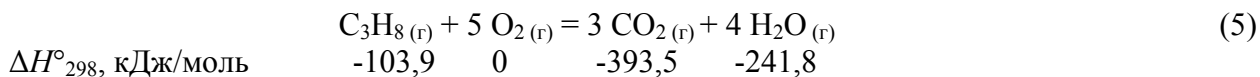
Здесь первая реакция экзотермическая, а вторая – эндотермическая.

В термохимических уравнениях важно точно указывать состояние вещества: «к» - кристаллическое, «ж» - жидкое, «р» - раствор, «г» - газообразное.

По величинам ΔH°_{298} веществ, приведенных в справочниках, можно рассчитать тепловые эффекты реакции в стандартных условиях при 298 К. Тепловые эффекты реакций сравнительно слабо зависят от температуры и при других температурах их можно приближенно принимать равными $\Delta H^\circ_T \approx \Delta H^\circ_{298}$.

Пример 2. Определите теплоту, выделяющуюся при сгорании одного кубометра (условия нормальные) пропана C_3H_8 при атмосферном давлении.

Решение. По условию требуется определить тепловой эффект при постоянном давлении, равный изменению энтальпии реакции



Взяв из справочника значения ΔH°_{298} для веществ, участвующих в реакции, вычисляем по уравнению (3) (при $\Phi = H$) изменение энтальпии в химической реакции

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{298(x.p.)} &= (3 \cdot \Delta H^\circ_{298, \text{CO}_2} + 4 \cdot \Delta H^\circ_{298, \text{H}_2\text{O}}) - (\Delta H^\circ_{298, \text{C}_3\text{H}_8} + 5 \cdot \Delta H^\circ_{298, \text{O}_2}) = \\ &= (3 \cdot (-393,5) + 4 \cdot (-241,8)) - ((-103,9) + 5 \cdot 0) = -2043,8 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Найденный экзотермический (знак минус) тепловой эффект относится к сгоранию одного моля C_3H_8 . В одном кубометре (1000 л) содержится $1000:22,4 = 44,6$ моль C_3H_8 (22,4 л – мольный объем газа при нормальных условиях). Следовательно, при сгорании $1\text{ м}^3 \text{ C}_3\text{H}_8$ выделится $2043,8 \cdot 44,6 = 91150$ кДж теплоты.

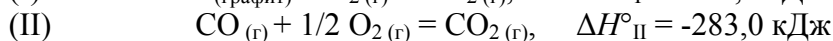
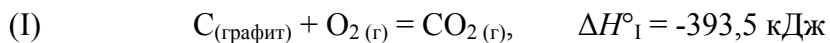
Ответ: $Q_p = -91150$ кДж.

В основе термохимии – науки, изучающей тепловые эффекты химических реакций, лежит закон Гесса (1840 г.). В современной формулировке этот закон, называемый также законом постоянства сумм теплот реакций, можно выразить так: *тепловой эффект реакций, протекающих при постоянном объеме или постоянном давлении, не зависит от числа и характера промежуточных стадий и определяется только начальным и конечным состоянием системы.*

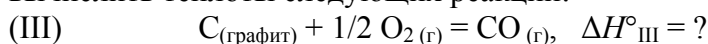
Закон Гесса позволяет относиться к термохимическим уравнениям как к алгебраическим: их можно складывать, вычитать, умножать или делить на постоянное число (в частности, изменять все знаки на обратные), переносить с изменением знака

члены из одной части уравнения в другую и т.д.. Большое практическое и историческое значение закона Гесса заключается в том, что, пользуясь им, были вычислены неизвестные теплоты многих реакций методом термохимических циклов – путем комбинирования термохимических уравнений других реакций с известными тепловыми эффектами.

Пример 3. По теплотам реакций:



вычислить теплоты следующих реакций:

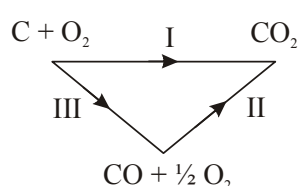


Решение. а) тепловой эффект реакции (III) невозможно измерить экспериментально, т.к. при горении графита всегда образуется то или иное количество CO_2 . Ищем, какая алгебраическая комбинация уравнений (I) и (II) дает (III):

$$(III) = (I) - (II), \text{ тогда } \Delta H^\circ_{III} = \Delta H^\circ_I - \Delta H^\circ_{II}$$

(уравнение (III) можно получить, вычитая из (I) уравнение (II); следовательно, такое же соотношение существует между теплотами реакций). Вычисляем неизвестный тепловой эффект ΔH°_{III} :

$$\Delta H^\circ_{III} = -393,5 - (-283,0) = -110,5 \text{ кДж}$$



Решение можно сделать более наглядным, изобразив графически термохимический цикл, включающий реакции (I), (II) и (III).

б) ищем, какой комбинацией уравнений (I) и (II) можно выразить уравнение (IV) и, найдя ее, вычисляем тепловой эффект ΔH°_{IV}

$$(IV) = (I) - 2 \cdot (II)$$

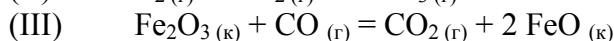
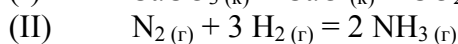
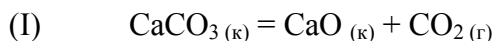
(т.е. уравнение (IV) можно получить, если из (I) вычесть удвоенное уравнение (II)). Следовательно:

$$\Delta H^\circ_{IV} = \Delta H^\circ_I - 2 \cdot \Delta H^\circ_{II} = -393,5 - 2 \cdot (-283,0) = +172,5 \text{ кДж}$$

Контрольный вопрос. Докажите с помощью закона Гесса следующее утверждение: энтальпия химической реакции равна сумме энтальпий сгорания исходных веществ за вычетом суммы энтальпий сгорания продуктов реакции.

Энтропия – функция состояния, отражающая степень беспорядка, хаотичности в движении и взаимном расположении частиц системы. Энтропия возрастает при нагревании, плавлении и испарении вещества, при смешивании и расширении газов, растворении кристаллов, при распаде сложных молекул на простые, в реакциях, приводящих к увеличению числа частиц и особенно числа частиц газообразных веществ и т.д. (объясните, в чем состоит возрастание хаотичности в каждом из этих процессов). Зная это, часто можно сделать заключение о характере изменения энтропии в процессе, не производя количественных расчетов.

Пример 4. Не производя вычислений, определите знак изменения энтропии в следующих реакциях:



Решение. а) в реакции (I) происходит разложение соединения на более простые вещества, сопровождающееся увеличением количества частиц и, что особенно

существенно, образование молекул газа; поэтому при протекании реакции (I) энтропия значительно возрастает, $\Delta S > 0$.

б) в реакции (II) уменьшается число молекул газа; при ее протекании энтропия значительно снижается, $\Delta S < 0$.

в) в реакции (III) сохраняется число молекул газа, но увеличивается общее число частиц; реакция сопровождается ростом энтропии, хотя и не очень сильным, $\Delta S \geq 0$.

В обратимом (бесконечно медленном) изотермическом процессе изменение энтропии равно $\Delta S = Q/T$.

Контрольный вопрос. Как рассчитать энтропию плавления (кипения) вещества по известной теплоте и температуре плавления (кипения)? (Ответ: $\Delta S_{\text{пл}} = Q_{\text{пл}}/T_{\text{пл}}$, $\Delta S_{\text{кип}} = Q_{\text{кип}}/T_{\text{кип}}$).

Энтропия является одной из критериальных функций, позволяющих определять возможность (направление) самопроизвольного протекания процессов. В изолированных системах возможны только такие процессы, при которых энтропия системы возрастает, $\Delta S > 0$. (Изолированными называются системы, которые не обмениваются с окружающей средой ни веществом, ни энергией). Термодинамическому равновесию изолированной системы соответствует максимум энтропии, $dS = 0$, $d^2S < 0$.

В неизолированных системах в зависимости от условий протекания процессов в качестве критериальных используются другие термодинамические функции. Широкое применение в качестве критериальных функций находят: энергия Гиббса $G = H - T \cdot S$ для изобарно-изотермических (P и $T - \text{const}$) и энергия Гельмгольца $F = U - T \cdot S$ для изохорно-изотермических (V и $T - \text{const}$) процессов.

Функции F и G являются примерами *термодинамических потенциалов* – таких термодинамических функций, при помощи которых можно однотипно выразить: а) условия термодинамического равновесия системы и б) условия самопроизвольного протекания процессов.

Критерием (условием) равновесия системы является минимум термодинамического потенциала Φ : $d\Phi = 0$, $d^2\Phi > 0$.

Критерием возможности самопроизвольного протекания процесса при данных условиях является убыль соответствующего термодинамического потенциала: $\Delta\Phi < 0$. Процесс, для которого $\Delta\Phi > 0$, не может протекать самопроизвольно (термодинамически невозможен).

Термодинамические потенциалы имеют размерность энергии. Их убыль равна максимальной полезной работе, которую можно получить в данном процессе. Все эти свойства термодинамических потенциалов аналогичны свойствам потенциальной энергии в физике, с чем и связано их название.

Изменение F и G в изотермическом процессе ($T - \text{const}$) равны:

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S, \quad \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (6)$$

Формулы (6) наглядно отражают конкуренцию двух факторов, определяющих направление самопроизвольно протекающих процессов: стремления к снижению энергии ($\Delta U < 0$ или $\Delta H < 0$) и стремления к повышению хаотичности движения и распределения частиц ($\Delta S > 0$). Роль энтропийного фактора $T \cdot \Delta S$ (стремление к хаотичности) возрастает с увеличением температуры. При низких температурах преобладающей становится роль энергетического (энтальпийного) фактора и более вероятным становится протекание экзотермических ($\Delta U < 0$ или $\Delta H < 0$) реакций. В общем же случае температурный интервал, в котором реакция термодинамически возможна, зависит от сочетания знаков и величин ΔH и ΔS .

Стандартное изменение энергии Гиббса ΔG°_{298} при протекании химической реакции можно рассчитать по справочным данным двумя способами. Первый состоит в использовании уравнения (3) при $\Phi = G$:

$$\Delta G^{\circ}_{298, \text{х.п.}} = \sum_{\text{прод}} \nu_j \cdot \Delta G^{\circ}_{298, j} - \sum_{\text{исх}} \nu_i \cdot \Delta G^{\circ}_{298, i} \quad (7)$$

Второй способ: сначала вычисляют по уравнению типа (3) ΔH°_{298} и ΔS°_{298} , затем по уравнению (6) при $T = 298 \text{ К}$ рассчитывают ΔG°_{298} :

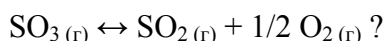
$$\Delta G^{\circ}_{298} = \Delta H^{\circ}_{298} - 298 \cdot \Delta S^{\circ}_{298} \quad (8)$$

При температурах, отличных от стандартной, ΔG°_T приближенно рассчитывают по уравнению

$$\Delta G^{\circ}_T \approx \Delta H^{\circ}_{298} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{298} \quad (9)$$

(точный расчет ΔG°_T учитывает, что ΔH° и ΔS° изменяются с температурой, и требует знания теплоемкостей всех участников реакции).

Пример 5. Прямая или обратная реакция может протекать в стандартных условиях при 298 К в системе



Решение. Выписываем из таблиц величины ΔG°_{298} веществ:

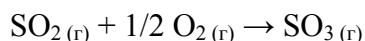
	$\text{SO}_3(\text{г})$	\leftrightarrow	$\text{SO}_2(\text{г})$	$+$	$1/2 \text{O}_2(\text{г})$	
ΔG°_{298} , кДж/моль	-371,2		-300,2	0		

Рассчитываем величину ΔG°_{298} для реакции по уравнению (7):

$$\Delta G^{\circ}_{298} = (1 \cdot (-300,2) + 1/2 \cdot 0) - (1 \cdot (-371,2)) = -300,2 + 371,2 = +71,0 \text{ кДж}$$

Т.к. $\Delta G^{\circ}_{298} > 0$, прямая реакция при 298 К термодинамически невозможна, самопроизвольно может протекать обратная реакция (для которой

$$\Delta \overset{\leftarrow}{G}^{\circ}_{298} = -\Delta \vec{G}^{\circ}_{298} = -71,0 \text{ кДж} < 0):$$



Пример 6. Определите, в каком температурном интервале возможно взаимодействие водяного пара с коксом (углеродом) с образованием водяного газа – смеси СО и Н₂, используемой как газообразное топливо? Возможна ли эта реакция при стандартной температуре?

Решение. Составляем уравнение реакции и выписываем в качестве исходных данных для расчетов величины ΔH°_{298} , S°_{298} , ΔG°_{298} для веществ, участвующих в реакции

	$\text{C}(\text{к})$	$+$	$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	$=$	$\text{CO}(\text{г})$	$+$	$\text{H}_2(\text{г})$	
ΔH°_{298} , кДж/моль	0		-241,8		-110,5		0	
S°_{298} , Дж/К·моль	5,7		188,7		197,5		130,5	
ΔG°_{298} , кДж/моль	0		-228,6		-137,1		0	

Определим изменение энергии Гиббса при $T = 298 \text{ К}$ по уравнению (7) (первым способом)

$$\Delta G^{\circ}_{298, \text{х.п.}} = (-137,1) - (-228,6) = +91,5 \text{ кДж}$$

Поскольку $\Delta G^{\circ}_{298} > 0$, реакция при 298 К термодинамически невозможна. Однако, это не означает, что она невозможна и при других температурах. Найдем температурную зависимость ΔG°_{298} , для чего рассчитаем сначала изменения ΔH°_{298} и ΔS°_{298} при 298 К

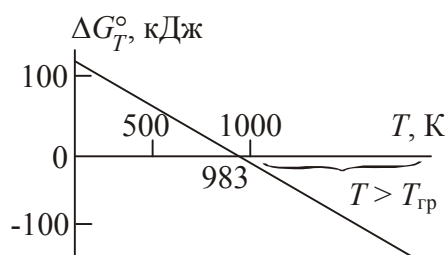
$$\Delta H^{\circ}_{298} = ((-110,5) + 0) - (0 + (-241,8)) = 131,3 \text{ кДж}$$

$$\Delta S^{\circ}_{298} = (197,5 + 130,5) - (5,7 + 188,7) = 133,6 \text{ Дж/К}$$

Подставляем рассчитанные значения ΔH°_{298} и ΔS°_{298} в уравнение (9) и находим температурную зависимость изменения энергии Гиббса:

$$\Delta G^\circ_T = 131300 - 133,6 \cdot T \quad (\text{Дж})$$

График зависимости $\Delta G^\circ_T = f(T)$ показан на рисунке.



При низких температурах $\Delta G^\circ_T > 0$ и прямая реакция невозможна. Однако с ростом T величина ΔG°_T снижается, обращается в нуль при температуре $T_{гр}$

$$0 = \Delta H^\circ_{298} - T_{гр} \cdot \Delta S^\circ_{298}$$

$$T_{гр} = \Delta H^\circ_{298} / \Delta S^\circ_{298} = 131300 / 133,6 \approx 983 \text{ K},$$

а при $T > T_{гр}$ величина ΔG°_T становится отрицательной.

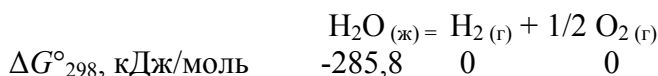
Таким образом, реакция в прямом направлении становится термодинамически возможной при $T > 983 \text{ K}$. (В промышленности водяной газ получают при температурах около 1000°C).

Контрольный вопрос. Определите, при каких сочетаниях алгебраических знаков ΔH и ΔS реакция при любых температурах: а) термодинамически возможна; б) термодинамически невозможна.

Обратите внимание, что термодинамическая невозможность ($\Delta G > 0$) протекания реакции в данном направлении носит характер абсолютного запрета: никакие технические ухищрения не в состоянии заставить такую реакцию протекать самопроизвольно. С другой стороны, термодинамическая возможность ($\Delta G < 0$) не означает автоматически, что реакция протекает с измеримой скоростью; вследствие кинетических затруднений скорость такой реакции может оказаться бесконечно малой. В этом случае повысить скорость реакции можно повышением температуры, применением катализаторов, внесением центров кристаллизации и т.д..

Пример 7. Можно ли подобрать катализатор, способный вызвать разложение воды на водород и кислород при комнатной температуре?

Решение. Для реакции разложения воды



$$\Delta G^\circ_{298}, \text{ кДж/моль} \quad -285,8 \quad 0 \quad 0$$

изменение энергии Гиббса равно, очевидно, $\Delta G^\circ_{298} = + 285,8 \text{ кДж}$ и при $T = 298 \text{ K}$ эта реакция не может протекать самопроизвольно. Следовательно, искать такой катализатор — такое же обреченное на неудачу занятие, как и попытка создать вечный двигатель.

Контрольные вопросы. Означает ли результат решения примера 7, что эту реакцию вообще невозможно осуществить технически при 298 K ? Что происходит при электролизе воды? Можно ли протекание реакции при электролизе считать самопроизвольным процессом? Какая энергия извне системы используется в этом случае?

Изменение энергии системы при постоянной температуре можно представить как сумму двух частей:

$$\Delta U = \Delta F + T \cdot \Delta S, \quad \Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$$

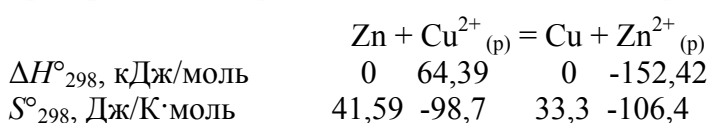
Одна из этих частей, ΔF или ΔG , представляет собой *свободную энергию*, которая может быть превращена в работу. Убыль свободной энергии (т.е. термодинамического

потенциала), $-\Delta F$ или $-\Delta G$, - это *максимальная полезная работа*, которую может выполнить система при $T = \text{const}$. Условием такого превращения является обратимость (очень малая скорость) процесса. В необратимом процессе свободная энергия частично или полностью переходит в теплоту.

Другая часть, $T \cdot \Delta S$, представляет собой меру *связанной энергии*, она в изотермических процессах передается только в форме теплоты. Никакая часть связанной энергии не может быть использована для производства работы. Тепловой эффект в изотермическом процессе может изменяться от минимальной величины $T \cdot \Delta S$ для обратимого процесса в системе, выполняющей работу, до ΔH ($P = \text{const}$) или ΔU ($V = \text{const}$) в необратимом процессе в системе, не производящей полезной работы.

Пример 8. Определите тепловой эффект при работе гальванического элемента Даниэля-Якоби.

Решение. В гальваническом элементе Даниэля-Якоби в электрическую энергию преобразуется энергия следующей химической реакции



Рассчитаем изменение энтальпии и энтропии токообразующей реакции, протекающей в гальваническом элементе

$$\Delta H^{\circ}_{298} = (0 + (-152,42)) - (0 + 64,39) = -216,81 \text{ кДж}$$

$$\Delta S^{\circ}_{298} = (33,3 + (-106,4)) - (41,59 + (-98,7)) = -16,0 \text{ Дж/К}$$

Выделяется ли при работе гальванического элемента теплота $\Delta H^{\circ}_{298} = 216,81$ кДж/моль Zn? Нет! Тепловой эффект Q_p равен изменению энтальпии ΔH°_{298} только в том случае, если система не совершает никаких видов работы, кроме работы расширения (сжатия) против (под действием) сил внешнего давления P . Таким будет тепловой эффект при непосредственном взаимодействии Zn с Cu^{2+} (например, при погружении цинка в раствор CuSO_4).

В работающем гальваническом элементе из общего количества энергии, высвобождающейся при реакции $-\Delta H = -\Delta G - T \cdot \Delta S$, основная часть преобразуется в работу электрического тока и только другая, остающаяся часть превращается в теплоту. Если гальванический элемент работает обратимо (бесконечно малый ток), выделяется теплота

$$-T \cdot \Delta S = -298 \cdot (-16,0) = 4770 \text{ Дж} = 4,8 \text{ кДж},$$

Что составляет только 2,2% от изменения ΔH°_{298} . Остальная часть ($\approx 98\%$) убыли ΔH , равная убыли термодинамического потенциала

$$-\Delta G^{\circ}_{298} = -(\Delta H^{\circ}_{298} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{298})$$

превращается в энергию электрического тока.

При увеличении силы тока, потребляемой от элемента, возрастает необратимость процесса, увеличивается расход энергии химической реакции, превращаемой в теплоту, и снижается доля энергии, превращаемой в полезную работу.

Контрольный вопрос. Работающий гальванический элемент вместе с его внешней электрической нагрузкой – резистором поместили в калориметр. Какой тепловой эффект (в расчете на моль Zn) зарегистрирует калориметр: а) ΔH°_{298} ; б) $T \cdot \Delta S^{\circ}_{298}$; в) некоторую промежуточную величину?

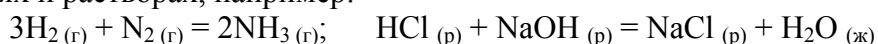
9. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Основные понятия и законы: скорость химической реакции; гомогенные и гетерогенные реакции; закон действующих масс; кинетическое уравнение; константа скорости, кинетический порядок реакций; механизм химической реакции, элементарная реакция; уравнение Аррениуса, активированный комплекс, энергия активации, температурный коэффициент реакции.

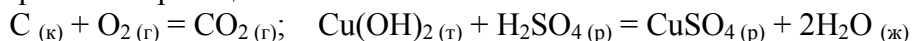
Перечень умений: составлять кинетические уравнения по заданному химическому уравнению одностадийной реакции; вычислять скорость реакций при различных концентрациях реагентов и температурах; определять графически константы скорости и энергию активации из экспериментальных данных.

Химическая кинетика – раздел химии, изучающий скорость и механизм протекания химических реакций.

Скорость реакции характеризует количество вещества, вступающего в реакцию (реагент) или образующегося в результате реакции (продукт) за единицу времени в единице реакционного пространства. Величину скорости по-разному определяют для гомогенных и гетерогенных реакций. *Гомогенными* называют реакции, протекающие в однофазной системе, *гетерогенными* – реакции в системах, состоящих из двух или большего количества фаз. (Фазой называют совокупность всех частей системы, одинаковых во всех «точках» своего объема по составу и физико-химическим свойствам и отделенных от других частей поверхностью раздела). Гомогенные реакции протекают в газовых смесях и растворах, например:



Примеры гетерогенных реакций:



Гомогенные реакции протекают во всем объеме системы, а гетерогенные – на поверхности раздела фаз, где частицы реагирующих веществ могут соприкасаться друг с другом.

Средняя скорость гомогенной реакции \bar{v} измеряется отношением изменения количества вещества (в молях) $\Delta n = n_2 - n_1$ к промежутку времени $\Delta \tau = \tau_2 - \tau_1$, за которое это изменение произошло, и к объему системы V :

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta \tau} \quad (1)$$

где знак «плюс» относится к продукту реакции (количество которого возрастает, $\Delta n > 0$), а знак «минус» - к исходному веществу ($\Delta n < 0$). (Скорость реакции всегда положительная величина).

Истинная или мгновенная скорость реакции v равна производной - пределу, к которому стремится отношение (1) при $\Delta \tau \rightarrow 0$:

$$v = \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \left(\pm \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta \tau} \right) = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{d\tau} \quad (2)$$

Если процесс протекает в изохорных условиях ($V = \text{const}$) или если изменение объема системы в результате реакции пренебрежимо мало (реакции в растворах), то V можно внести под знак дифференцирования и (т.к. n/V есть молярная концентрация C (моль/л):

$$v = \pm \frac{d(n/V)}{d\tau} = \pm \frac{dC}{d\tau} \quad (3)$$

Размерность величины скорости гомогенной реакции равна $[v] = \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ или $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Для гетерогенной реакции скорость измеряют изменением количества реагирующего вещества за единицу времени и на единицу площади S поверхности раздела фаз:

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta \tau} \quad \text{и} \quad \bar{v} = \pm \frac{1}{S} \cdot \frac{dn}{d\tau} \quad (4)$$

Величина S в большинстве случаев неизвестна, поэтому часто пользуются следующим определением скорости реакции

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta a}{\Delta \tau} \quad \text{и} \quad \bar{v} = \pm \frac{da}{d\tau} \quad (5)$$

где $a = \frac{n'}{n_0}$ – степень превращения, равная отношению количества исходного вещества n' , вступившего в реакцию, к его первоначальному количеству n_0 .

При вычислении скорости реакции по разным участвующим в ней веществам следует учитывать стехиометрические коэффициенты, с которыми эти вещества входят в уравнение реакции. Например, скорость реакции $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ в изохорных условиях может быть выражена так:

$$v = -\frac{d[\text{N}_2]}{d\tau} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{d\tau} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{d\tau}$$

Концентрации веществ (обычно молярные, в моль/л) в химии принято обозначать квадратными скобками, заключающими формулу вещества.

Кривая, изображающая изменение концентрации или степени превращения вещества во времени, называется кинетической кривой (рис. 1).

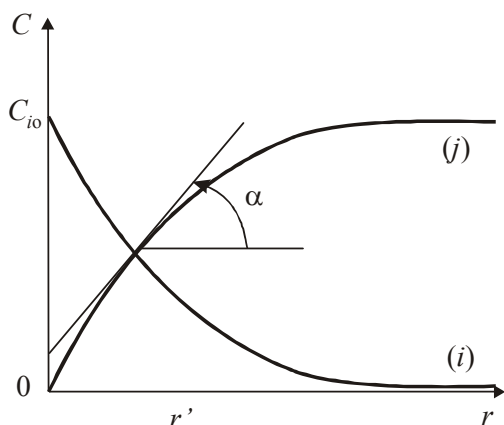


Рис.1. Кинетические кривые для исходного вещества (i) и продукта реакции (j)

Скорость реакции в момент времени t' находится как тангенс угла наклона (α) касательной к кинетической кривой, проведенной через точку с абсциссой t' :

$$v = |\text{tg}\alpha| \cdot \xi,$$

где ξ – отношение масштабов (масштаб – значение величины, приходящееся на единицу длины вдоль данной оси) по оси ординат и по оси абсцисс.

Пример 1. В двух автоклавах объемом 2 л каждый протекают реакции в газовых смесях таким образом, что за 5 секунд в первом сосуде образовалось 2 г аммиака NH_3 , а во втором израсходовано 0,5 г водорода H_2 . Чему равны средние скорости реакций в каждом из автоклавов?

Решение. В обоих сосудах протекают, судя по условию, гомогенные реакции, причем $\Delta t = 5$ с, $\Delta m(\text{NH}_3) = 2$ г, $\Delta m(\text{H}_2) = -0,5$ г.

Изменения количества молей равны: $\Delta n = \frac{\Delta m}{M}$, $\Delta n(\text{NH}_3) = \frac{2}{17} = 0,118$ моль и

$$\Delta n(\text{H}_2) = -\frac{0,5}{2} = -0,25 \text{ моль.}$$

По формуле (1) средние скорости равны: в первом сосуде

$$v_1 = +\frac{0,118}{2 \cdot 5} = 0,0118 = 1,18 \cdot 10^{-2} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с});$$

и во втором сосуде –

$$v_2 = -\frac{-0,25}{2 \cdot 5} = 0,025 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}).$$

Основными факторами, влияющими на скорость химической реакции, являются: а) концентрации реагирующих веществ; б) температура; в) катализаторы.

При заданных внешних условиях (температура, давление, и др.) скорость реакции является функцией концентраций реагирующих веществ. Вид этой функциональной зависимости устанавливает основной закон химической кинетики – закон действующих масс (К. Гульдберг и П. Ваге, 1864-1867): *скорость простой (одностадийной) химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ (в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам).*

Для одностадийной реакции $aA + bB = cC + \dots$ по закону действующих масс

$$v = k[A]^a[B]^b \quad (6)$$

Уравнение вида (6), определяющее зависимость скорости реакции от концентраций реагентов (исходных веществ), называется *кинетическим уравнением* реакции.

Коэффициент пропорциональности k в кинетическом уравнении, показывающий, с какой скоростью протекает реакция при концентрациях реагирующих веществ, равных единице (1 моль/л), называется *константой скорости*. Константа скорости не зависит от концентраций реагирующих веществ, но зависит от температуры, катализатора и других факторов.

Показатель степени, с которым концентрация данного вещества входит в кинетическое уравнение, называется *порядком* реакции по этому веществу. *Порядком реакции* в целом называют сумму порядков реакции по всем реагирующим веществам. Таким образом, кинетическое уравнение (6) относится к реакции порядка a по веществу A и порядка b по веществу B ; порядок реакции в целом равен $(a + b)$.

Лишь в редких случаях экспериментально установленный кинетический порядок совпадает со стехиометрическим коэффициентом вещества в уравнении химической реакции. Это связано с тем, что в большинстве случаев реакция протекает не путем одностадийного прямого перехода частиц исходных веществ в частицы продуктов реакции, а состоит из нескольких простых (*элементарных*) стадий.

Совокупность элементарных стадий, из которых складывается химическая реакция, называется *механизмом химической реакции*.

Скорость сложной химической реакции в целом определяется скоростью наиболее медленной элементарной реакции; последнюю называют *лимитирующей стадией* химического процесса.

Кинетический порядок сложной реакции может быть нулевым (скорость не зависит от концентрации данного реагирующего вещества), первым, вторым, третьим (реакции более высокого порядка, чем третий, неизвестны) и даже дробным или отрицательным. Например, порядок реакции $\text{H}_2(\text{г}) + \text{Br}_2(\text{г}) = 2\text{HBr}(\text{г})$ по бромоводороду равен $1/2$ (при малых концентрациях HBr). Из сказанного следует, что порядок и кинетическое уравнение химической реакции следует устанавливать экспериментально.

В учебных задачах по кинетике часто условно принимают, что рассматриваемая реакция одностадийна (элементарна) и показатели степени в кинетическом уравнении равны стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Для реакций в газовой фазе вместо концентраций в кинетическое уравнение можно подставлять пропорциональные им парциальные давления реагирующих веществ. Разумеется, в этом случае получают другую величину k по численному значению и размерности.

В гетерогенных реакциях концентрации твердых веществ обычно не изменяются в ходе реакции, поэтому их включают в константу скорости и не записывают явно в кинетическом уравнении.

Пример 2. Составьте кинетические уравнения следующих реакций, полагая их одностадийными:

- а) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{p}) = \text{H}_2\text{SO}_3(\text{p}) + \text{S}(\text{r})$;
 б) $\text{Mn}^{3+}(\text{p}) + \text{Fe}^{2+}(\text{p}) = \text{Mn}^{2+}(\text{p}) + \text{Fe}^{3+}(\text{p})$;
 в) $2\text{NO}(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r}) = 2\text{NO}_2(\text{r})$;
 г) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к}) + \text{CO}(\text{r}) = 2\text{FeO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{r})$.

Укажите кинетические порядки и размерности констант скорости.

Решение. а)) $v = k[\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3]$. Реакция первого порядка. Учитывая размерности скорости реакции $[v] = \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и концентрации $[C] = \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$, находим размерность константы скорости:

$$[k] = \frac{[v]}{[C]} = \frac{\text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с})}{\text{моль}/\text{л}} = \text{с}^{-1}.$$

б) в реакции (б) реагирующие частицы – ионы, а не молекулы. Это не препятствует применению закона действующих масс:

$$v = k[\text{Mn}^{3+}][\text{Fe}^{2+}]$$

Реакция первого порядка по каждому из ионов Mn^{3+} и Fe^{2+} и второго порядка в целом.

$$[k] = \frac{\text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с})}{(\text{моль}/\text{л})^2} = \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

в) кинетическое уравнение реакции в смеси газов можно записать через концентрации ($[]$) или через парциальные давления (P):

$$v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \quad \text{или} \quad v = k' \cdot P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}$$

Это реакция третьего порядка, в том числе – первого по кислороду O_2 и второго – по оксиду азота NO .

$$[k] = \frac{\text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с})}{(\text{моль}/\text{л})^3} = \frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}} = \text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$$

$$[k'] = \frac{\text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с})}{\text{Па}^3} = \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{Па}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}.$$

г) реакция (г) – гетерогенная, концентрации кристаллических веществ не включаются явно в кинетическое уравнение:

$$v = k[\text{CO}] \quad \text{или} \quad v = k' \cdot P_{\text{CO}}.$$

Реакция первого порядка, в том числе – первого по CO и нулевого порядка по Fe_2O_3 . $[k] = \text{с}^{-1}$.

Пример 3. Как изменится скорость реакции $2\text{NO}(\text{r}) + \text{Cl}_2(\text{r}) = 2\text{NOCl}(\text{r})$, если увеличить давление в реакционном сосуде в три раза?

Решение. Кинетическое уравнение реакции:

$$v = k[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2].$$

Вследствие увеличения давления концентрация каждого из реагирующих газообразных веществ увеличится в три раза: $[\text{NO}]_2 = 3[\text{NO}]_1$ и $[\text{Cl}_2]_2 = 3[\text{Cl}_2]_1$. Скорость реакции станет равной:

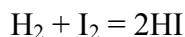
$$v_2 = k[\text{NO}]_2^2 \cdot [\text{Cl}_2]_2 = k(3[\text{NO}]_1)^2 \cdot 3[\text{Cl}_2]_1 = 27 \cdot k[\text{NO}]_1^2 [\text{Cl}_2]_1 = 27v_1,$$

т.е. возрастает в 27 раз по сравнению с первоначальной.

Если учесть, что скорость реакции изменяется пропорционально концентрации (парциальному давлению) реагентов в степени, равной порядку реакции в целом n , задачу такого типа можно решить так:

$$\frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{C_2}{C_1}\right)^n = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^n = 3^3 = 27.$$

Пример 4. Начальные концентрации H_2 и I_2 , реагирующих в газовой фазе по уравнению



Равны соответственно 0,05 и 0,08 моль/л. При 500°C константа скорости равна $2,7 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}\cdot$ с $^{-1}$. Вычислите начальную скорость реакции и скорость реакции в тот момент, когда концентрация йодоводорода HI станет равной 0,04 моль/л.

Решение. Кинетическое уравнение: $v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$, и заданные начальные концентрации позволяют сразу вычислить начальную скорость реакции v_0 (при $\tau = 0$):

$$v_0 = 2,7 \cdot 10^{-3} \cdot 0,05 \cdot 0,08 = 1,08 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$$

Далее находим концентрации реагирующих веществ в тот момент, когда $[\text{HI}] = 0,04$ моль/л. Учитывая, что согласно уравнению реакции из каждого моля H_2 и каждого моля I_2 образуется два моля HI, к этому моменту концентрации $[\text{H}_2]$ и $[\text{I}_2]$ уменьшатся на $0,04/2 = 0,02$ моль/л и станут равными: $[\text{H}_2] = 0,05 - 0,02 = 0,03$ моль/л и $[\text{I}_2] = 0,08 - 0,02 = 0,06$ моль/л. Вычисляем значение скорости реакции v в интересующий нас момент времени:

$$v = 2,7 \cdot 10^{-3} \cdot 0,03 \cdot 0,06 = 4,86 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}\cdot\text{с}.$$

Пример 5. Определите порядок и константу скорости реакции окисления хлорида железа (II) пероксидом водорода в водном растворе: $2\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2$ по следующим экспериментальным данным (20°C):

Опыт	1	2	3	4	5
$[\text{FeCl}_2]$, моль/л	0,02	0,05	0,10	0,10	0,10
$[\text{H}_2\text{O}_2]$, моль/л	0,20	0,20	0,20	0,10	0,05
v , моль/л \cdot с	0,32	0,81	1,58	0,80	0,40

Решение. При определении неизвестных параметров из экспериментальных данных удобно использовать прием линеаризации – представление зависимости между величинами в виде линейной функции $y = ax_1 + bx_2 + c$, которая на графиках зависимостей $y = f(x_1)$ и $y = f(x_2)$ изображается прямой линией. Линеаризованную форму закона действующих масс можно получить логарифмированием обеих частей уравнения (6):

$$\begin{aligned} \lg v &= \lg k + a \cdot \lg [A] + b \cdot \lg [B] \\ y &= c + a \cdot x_1 + b \cdot x_2 \end{aligned} \quad (7)$$

Для определения частного порядка a реакции по компоненту A необходимо измерить скорости реакции v при постоянной концентрации $[B]$, но разных концентрациях $[A]$, и найти a как угловой коэффициент (тангенс угла наклона) линейной зависимости $\lg v$ от $\lg [A]$ на графике:

$$a = \text{tg} \alpha \cdot \xi,$$

где α – угол наклона прямолинейного графика к оси абсцисс, ξ – отношение масштабов по оси ординат и по оси абсцисс (при одинаковых масштабах $\xi = 1$).

Аналогично при постоянной концентрации $[A]$ проводятся и обрабатываются опыты для нахождения порядка b по веществу B .

Для определения порядка интересующей нас реакции по FeCl_2 следует взять результаты опытов 1, 2 и 3, в которых концентрация H_2O_2 постоянна: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,20$ моль/л, а для определения порядка реакции по H_2O_2 – результаты опытов 3, 4 и 5 с

постоянной концентрацией $[\text{FeCl}_2] = 0,10$ моль/л. Для построения графика вычисляем логарифмы концентраций и скорости реакции в указанных опытах:

Опыт	1	2	3	4	5
$\lg [\text{FeCl}_2]$	-1,70	-1,30	-1,00		
$\lg [\text{H}_2\text{O}_2]$			-0,70	-1,00	-1,30
$\lg v$	-0,49	-0,09	0,20	-0,10	-0,40

Построив на миллиметровке графики зависимостей $\lg v$ от $\lg [\text{FeCl}_2]$ (рис.2а) и $\lg v$ от $\lg [\text{H}_2\text{O}_2]$ (рис. 2б), найдем кинетические порядки по тангенсам углов наклона прямых с учетом соотношения масштабов:

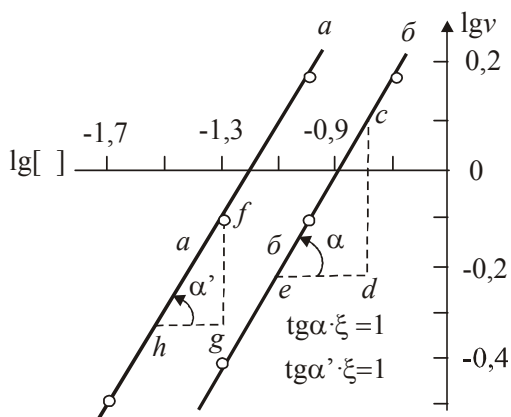


Рис.2. Зависимости логарифмов скорости реакции от логарифмов $[\text{FeCl}_2]$ (а) и $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (б)

$$\text{порядок по } \text{FeCl}_2 \quad a = \text{tg} \alpha \cdot \xi = \frac{cd}{ed} \cdot \xi = 1$$

$$\text{порядок по } \text{H}_2\text{O}_2 \quad b = \text{tg} \alpha' \cdot \xi = \frac{fg}{hg} \cdot \xi = 1$$

Следовательно, кинетическое уравнение реакции имеет вид

$$v = k[\text{FeCl}_2][\text{H}_2\text{O}_2]$$

Порядок реакции в целом равен $1 + 1 = 2$. Обратите внимание, что экспериментально найденное кинетическое уравнение не соответствует стехиометрическому уравнению реакции, в котором коэффициент при FeCl_2 равен двум, а не единице. Это свидетельствует о том, что изучаемая реакция является сложной, она состоит из нескольких элементарных реакций.

Установив кинетическое уравнение, константу скорости можно рассчитать из данных любого из опытов. Например, подставляя в кинетическое уравнение результаты опыта 4:

$$0,80 = k \cdot 0,10 \cdot 0,10$$

находим

$$k = 0,80 / (0,10 \cdot 0,10) = 80 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Константы скорости и, соответственно, скорости всех элементарных и большинства сложных, многостадийных реакций быстро увеличиваются с ростом температуры. Вид температурной зависимости константы скорости устанавливает уравнение Аррениуса (1889 г.)

$$k = A \cdot \exp(-E_A/RT) \quad (8)$$

в котором A – предэкспоненциальный множитель; E_A – энергия активации, кДж/моль; $R = 8,31$ Дж/К·моль – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, К. Символ \exp (экспонент) употребляется для более удобной записи экспоненциальной функции:

$$\exp x = e^x, \quad \exp(-E_A/RT) = e^{-E_A/RT}.$$

Физический смысл уравнения Аррениуса состоит в следующем. Элементарный акт химического взаимодействия протекает не при всяком столкновении реагирующих частиц, а лишь при столкновении тех из них, которые обладают некоторой избыточной энергией E_A (по сравнению со средней энергией молекул RT при данной температуре T), необходимой для перестройки химических связей. Такие частицы называются активными, а группировка активных частиц, находящихся в процессе перестройки химических связей, называется активированным комплексом. Для образования активированного комплекса как раз и требуется затратить энергию активации E_A .

Экспоненциальный множитель $\exp(-E_A/RT)$, называемый фактором Больцмана, показывает долю активных частиц, обладающих при данной температуре T необходимой

избыточной энергией E_A . Предэкспоненциальный множитель в уравнении (8) связан с частотой столкновения частиц и вероятностью такой их пространственной ориентации при столкновении, которая благоприятна для протекания взаимодействия (стерический фактор).

Линеаризованная форма уравнения Аррениуса получается логарифмированием уравнения (8):

$$\lg k = \lg A - 0,434(E_A/R) \cdot (1/T) \quad (9)$$

где $0,434 = \lg e$. В координатах $\lg k - 1/T$ (эти координаты называют аррениусовыми) зависимость константы скорости от температуры изображается графически прямой линией (рис. 3). Отрезок, который отсекает эта прямая на оси ординат при $1/T = 0$, равен $\lg A$, откуда можно определить предэкспоненциальный множитель A ; энергию активации можно найти как тангенс угла α наклона прямой:

$$\operatorname{tg} \alpha = -0,434 \cdot E_A/R,$$

откуда

$$E_A = 2,303 \cdot R \cdot |\operatorname{tg} \alpha| \cdot \xi \quad (10)$$

где ξ - как и ранее отношение масштабов по оси ординат и по оси абсцисс (его нужно учитывать, если эти масштабы различны).

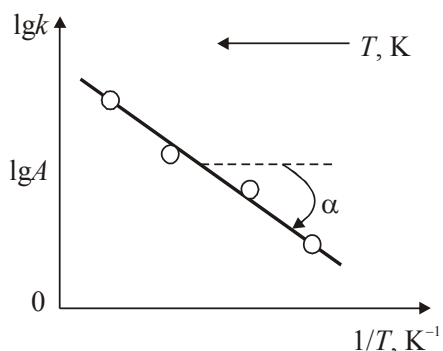
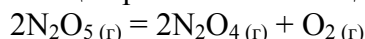


Рис.3. Аррениусовский график зависимости логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры

Контрольные вопросы. В каком случае скорость реакции быстрее возрастает при увеличении температуры: а) при меньшем значении энергии активации; б) при большем значении энергии активации? Какая реакция протекает с большей скоростью при данной температуре: а) реакция с меньшей E_A ; б) реакция с большей E_A (значения предэкспоненциального множителя одинаковы)?

Пример 6. Реакция разложения оксида азота (V)



протекает по первому порядку. Определите энергию активации по следующим экспериментальным данным:

$T, \text{К}$	273	293	313	338
$k, \text{с}^{-1}$	$7,7 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$

Решение. Для построения аррениусовского графика вычисляем значения $\lg k$ и обратной температуры $10^3/T$ (для удобства, чтобы не иметь дело с малыми величинами с несколькими нулями после десятичной запятой, умножаем $1/T$ на 10^3):

$T, \text{К}$	273	293	313	338
$10^3/T, \text{К}^{-1}$	3,66	3,41	3,19	2,96
$\lg k$	-6,11	-4,75	-3,6	-2,32

Используя эти данные, наносим на график $\lg k - 10^3/T$ четыре экспериментальные точки (рис. 4) и, соединив их прямой линией, убеждаемся, что температурная зависимость скорости изучаемой реакции описывается уравнением Аррениуса. Вычисляем угловой коэффициент (тангенс угла наклона): $\operatorname{tg} \alpha = -ab/bc = -23(\text{мм})/21(\text{мм}) = -1,10$. Отношение масштабов (в 1 см) по осям ординат и абсцисс на графике (рис. 4) равно

$$\xi = 0,5/0,1 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^3 \text{ К.}$$

Угловой коэффициент прямой:

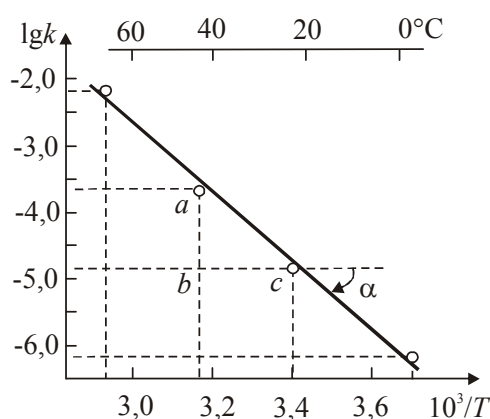


Рис.4. Аррениусовский график к решению примера 6

$$E_A = 2,303 \cdot 8,31 \cdot ((-4,75) - (-6,11)) / (3,66 - 3,41) \cdot 10^{-3} = 104 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = 104 \text{ кДж/моль}$$

Расчет энергии активации «по двум точкам» может не обеспечить достаточной точности при обработке экспериментальных данных. Для снижения погрешности рекомендуется определять E_A не менее чем по четырем значениям константы скорости при четырех различных температурах. Определение E_A можно выполнить графически, как в этом примере, а еще лучше – статистической обработкой данных на ЭВМ по методу наименьших квадратов (МНК), с чем вы познакомитесь в курсах математической статистики.

Пример 7. Некоторая реакция протекает в широком интервале температур с энергией активации 130 кДж/моль. Определите, во сколько раз возрастет скорость реакции при увеличении температуры: а) от 100 до 110°C; б) от 1300 до 1310°C.

Решение. Для удобства вычислений преобразуем уравнение (11) к следующему виду

$$\lg(k_2/k_1) = \lg k_2 - \lg k_1 = (E_A/2,303 \cdot R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2) = (E_A/2,303 \cdot R) \cdot (T_2 - T_1)/T_1 T_2$$

а) $T_1 = 100 + 273 = 373 \text{ К}$, $T_2 = 383 \text{ К}$.

$$\lg(k_2/k_1) = (130 \cdot 10^3 / (2,303 \cdot 8,31)) \cdot (383 - 373) / 373 \cdot 383 = 0,476.$$

$$k_2/k_1 = 10^{0,476} = 3,00.$$

Скорость реакции увеличивается в три раза при увеличении температуры от 100 до 110°C.

б) $T_1 = 1573 \text{ К}$, $T_2 = 1583 \text{ К}$.

$$\lg(k_2/k_1) = (130 \cdot 10^3 / (2,303 \cdot 8,31)) \cdot (1583 - 1573) / 1573 \cdot 1583 = 0,027.$$

$$k_2/k_1 = 10^{0,027} = 1,06.$$

Скорость реакции увеличивается только на 6% при увеличении температуры от 1300 до 1310°C.

Иногда для оценки влияния температуры на скорость реакции применяют эмпирическое правило Вант-Гоффа, согласно которому *скорость химической реакции возрастает в 2-4 раза при повышении температуры на каждые 10°*. Математически правило Вант-Гоффа выражается так:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}$$

$$\operatorname{tg} \alpha \cdot \xi = -1,10 \cdot 5 \cdot 10^3 = -5,50 \cdot 10^3 \text{ К}$$

По формуле (10) вычисляем энергию активации $E_A = 2,303 \cdot 8,31 \cdot 5,50 \cdot 10^3 = 105 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = 105 \text{ кДж/моль}$

Для численного (а не графического) расчета E_A достаточно знать константы скорости реакции k_1 и k_2 для двух значений температуры T_1 и T_2 . Подставляя эти две пары значений k и T в уравнение (9) и вычитая первое полученное равенство из второго, найдем:

$$E_A = 2,303 \cdot R \cdot (\lg k_2 - \lg k_1) / (1/T_1 - 1/T_2) \quad (11)$$

Рассчитываем E_A по формуле (11), приняв $T_1 = 273$ и $T_2 = 293 \text{ К}$

где k_2 и k_1 – константы скорости реакции при температурах t_2 и t_1 соответственно; γ – температурный коэффициент реакции, показывающий во сколько раз возрастает скорость реакции при увеличении температуры на каждые 10° ($\gamma = 2 - 4$).

Правило Вант-Гоффа имеет ограниченную практическую ценность ввиду его принципиальной непригодности для описания температурной зависимости скорости реакций в сколько-нибудь широком интервале температур (сравните результаты вычислений в примерах 7а и 7б).

Контрольный вопрос. Можно ли считать температурный коэффициент постоянной величиной при значительном изменении температуры?

Правило Вант-Гоффа допустимо применять лишь для приближенной оценки влияния температуры на скорость реакций (главным образом в растворах) в области температур, близких к комнатным.

Пример 8. Реакция с температурным коэффициентом $\gamma = 3$ при 20°C завершается через 18 мин. Через какой промежуток времени та же реакция завершится: а) при 40°C ; б) при 15°C ?

Решение. Под временем завершения необратимой реакции подразумевают время, по истечении которого практически полностью израсходуется, по крайней мере, один из реагентов. Очевидно, время завершения реакции связано обратно пропорциональной зависимостью со скоростью и константой скорости реакции.

Оценим изменение k , а затем и времени завершения реакции с помощью правила Вант-Гоффа.

$$\text{а) } t_1 = 20^\circ\text{C}, t_2 = 40^\circ\text{C}. \quad k_2/k_1 = 3^{(40-20)/10} = 3^2 = 9$$

$$\tau_2/\tau_1 = k_1/k_2 = 1/9; \quad \tau_2 = 18 \cdot (1/9) = 2 \text{ мин}$$

$$\text{б) } t_1 = 20^\circ\text{C}, t_2 = 15^\circ\text{C}$$

$$k_2/k_1 = 3^{(15-20)/10} = 3^{-1/2} = 1/(3)^{1/2} = 0,577$$

$$\tau_2/\tau_1 = k_1/k_2 = 1/0,577 = 1,73; \quad \tau_2 = 18 \cdot 1,73 = 31,2 \text{ мин.}$$

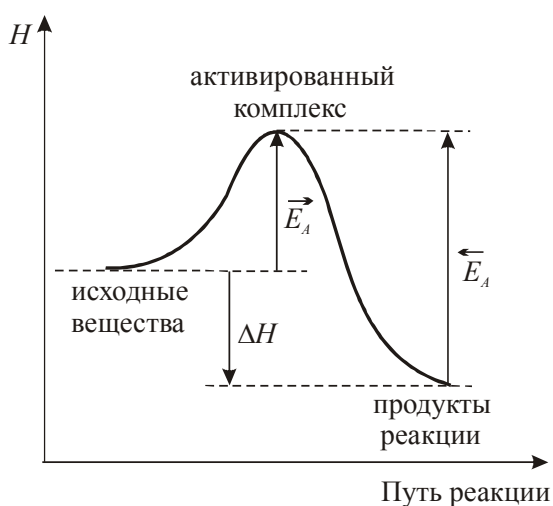


Рис.5. Энтальпийная диаграмма экзотермической реакции

Изменение энергии реакционной системы в ходе реакции отражают с помощью энергетической диаграммы (рис. 5). Активированному комплексу на диаграмме соответствует точка на вершине энергетического барьера.

Контрольные вопросы. Объясните, как определяются на графике энергия активации \vec{E}_A прямой реакции и энергия активации \overleftarrow{E}_A реакции, протекающей в обратном направлении. Докажите, что энергии активации \vec{E}_A и \overleftarrow{E}_A связаны с тепловым эффектом ΔH прямой реакции соотношением:

$$\Delta H = \vec{E}_A - \overleftarrow{E}_A \quad (12)$$

Как изменится вид диаграммы для эндотермической реакции ($\Delta H > 0$)? Изменится ли при этом соотношение (12)? Может ли энергия активации реакции быть отрицательной величиной?

Пример 9. Изучается некоторая обратимая реакция. Прямая реакция экзотермична. Скорость какой реакции быстрее растет с увеличением температуры: а) прямой; б) обратной?

Решение. Если прямая реакция экзотермична ($\Delta H < 0$), то в соответствии с соотношением (12): $\vec{E}_A - \overleftarrow{E}_A = \Delta H < 0$ и $\vec{E}_A < \overleftarrow{E}_A$.

Энергия активации обратной реакции больше и поэтому скорость ее быстрее растет с температурой, чем скорость прямой реакции. Аррениусовский график (рис. 3) для обратной реакции идет круче, чем для прямой реакции. В случае эндотермической прямой реакции получим, очевидно, обратное соотношение.

Катализом называется явление, состоящее в резком изменении скорости химической реакции в результате введения в реагирующую систему некоторого вещества (называемого *катализатором*), причем количество и состояние этого вещества по завершении реакции остаются неизменными.

Обычно термин «катализ» связывают с ускорением реакции; вещества, замедляющие реакцию («отрицательные катализаторы»), называются *ингибиторами*. Каталитическое действие могут проявлять образующиеся в ходе реакции промежуточные вещества и конечные продукты реакции – в этом случае говорят об *автокатализе*.

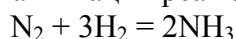
Для катализа характерно, что небольшие количества катализатора ускоряют превращение больших количеств реагирующих веществ. Поэтому к катализу не относят, например, ускоряющее действие растворителя на реакцию в растворах, т.к. количество растворителя обычно значительно превышает количество растворенных реагирующих веществ.

При *гомогенном катализе* реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе в молекулярно-дисперсном состоянии. Распространенными гомогенными катализаторами являются кислоты и основания, ионы *d*-элементов и их комплексы и биологические катализаторы, так называемые ферменты или энзимы (явление катализа было открыто в 1835 г. И. Берцелиусом именно на примере фермента диастазы, катализирующего гидролиз картофельного крахмала). При *гетерогенном катализе* катализатор образует самостоятельную фазу и реакция идет на поверхности раздела ее с фазой, в которой находятся реагирующие вещества. Часто встречающиеся гетерогенные катализаторы – переходные металлы (Ni, Mo, Pt, Pd и др.), их оксиды (V_2O_5 , MnO_2 , MoO_3 , Cr_2O_3) и сульфиды (MoS_2 , WS_2).

Во многих случаях катализ объясняется снижением величины энергии активации катализируемой реакции $A \rightarrow B$ либо в результате вхождения катализатора в активированный комплекс AK^* с пониженным энергетическим барьером, либо в результате образования относительно устойчивого промежуточного продукта AK , причем для каждой из стадий ($A + K \rightarrow AK$, $AK \rightarrow B + K$) активационные барьеры меньше энергии активации некатализируемой реакции.

Контрольный вопрос. Может ли концентрация гомогенного катализатора входить в кинетическое уравнение?

Пример 10. Энергия активации реакции синтеза аммиака по методу Габера-Боша



в присутствии катализатора снижается от $E_A = 270$ до $\Delta E' = 100$ кДж/моль NH_3 . Во сколько раз катализатор увеличивает скорость реакции при $450^\circ C$?

Решение. Величины E_A и k для катализируемой реакции обозначим штрихами: $\Delta E'$ и k' , оставив обозначения без штрихов для реакции, протекающей без катализатора. Для расчета величины константы скорости по уравнению Аррениуса необходимо знать значение A и E_A . Однако для расчета относительного изменения скорости одной и той же реакции знать значение постоянного предэкспоненциального множителя не требуется. Запишем уравнение Аррениуса в линеаризированной форме (9) для реакции, протекающей в присутствии и без катализатора:

$$\lg k' = \lg A' - \Delta E' / (2,303 \cdot RT)$$

$$\lg k = \lg A - E_A / (2,303 \cdot RT)$$

(здесь $2,303 = \ln 10 = 1/\lg e = 1/0,434$). Вычитая второе равенство из первого и принимая во внимание, что $A = A'$, получим

$$\lg k' - \lg k = \lg (k'/k) = (E_A - \Delta E') / (2,303 \cdot RT)$$

Подставляя в последнее уравнение данные задачи, выражая E_A в джоулях и учитывая, что $T = 450 + 273 = 723$ К, находим

$$\lg (k'/k) = (270 - 100) \cdot 10^3 / (2,303 \cdot 8,31 \cdot 723) = 12,3$$

$$k'/k = 10^{12,3} = 2 \cdot 10^{12}$$

Таким образом, применение катализатора увеличивает скорость реакции в $2 \cdot 10^{12}$ (два миллиона миллионов!) раз.

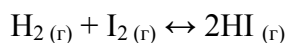
10. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Основные понятия и законы: химическое равновесие, закон действующих масс; константа равновесия; уравнения изобары и изохоры химической реакции; комбинирование равновесий; обратимые и необратимые реакции; смещение равновесия, принцип Ле-Шателье.

Перечень умений: составлять выражения для констант равновесия гомогенных и гетерогенных реакций и вычислять их из экспериментальных данных; рассчитывать константу равновесия из термодинамических данных и методом комбинирования равновесий; рассчитывать равновесные концентрации реагентов и выход продукта реакции; определять направления смещения равновесий при различных воздействиях на реакцию систему.

Химическая реакция, как и все процессы в природе, протекает самопроизвольно до тех пор, пока реакция система не достигает состояния равновесия. При равновесии все термодинамические параметры не изменяются во времени и одинаковы (в отсутствие внешних полей) во всех точках объема каждой из фаз. Термодинамическим условием равновесия является минимум соответствующего термодинамического потенциала. Например, для реакции, которую проводят в изобарно-изотермических условиях, состоянию равновесия соответствует минимум энергии Гиббса: $dG = 0$, $d^2G > 0$; а для реакции в изохорно-изотермических условиях – минимум энергии Гельмгольца: $dF = 0$, $d^2F > 0$.

Химическое равновесие (как и всякое термодинамическое равновесие) является подвижным или динамическим. Это означает, что при равновесии элементарные акты прямой и обратной реакции не прекращаются, но их результаты точно «компенсируют» друг друга и макроскопических изменений в реакционной системе не происходит. Прямой считают реакцию, протекающую согласно записанному химическому уравнению слева направо, а обратной – реакцию, протекающую справа налево. Например, равновесие реакции



Наступает тогда, когда в единицу времени образуется по прямой реакции ровно столько же молекул йодоводорода, сколько их распадается по обратной реакции на йод и

водород. Способность реакции протекать в противоположных направлениях называется кинетической обратимостью и обозначается двумя противоположными стрелками вместо знака равенства между левой и правой частями химического уравнения.

Контрольный вопрос. Как вы понимаете следующее утверждение: состояние химического равновесия может быть достигнуто с любой стороны – со стороны как прямой, так и обратной реакции?

Кинетическим условием химического равновесия является, таким образом, равенство скоростей прямой и обратной реакций. Для реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ скорости прямой (\vec{v}) и обратной (\overleftarrow{v}) реакций равны соответственно

$$\vec{v} = \vec{k}[A]^a[B]^b \quad \text{и} \quad \overleftarrow{v} = \overleftarrow{k}[C]^c[D]^d$$

При равновесии $\vec{v} = \overleftarrow{v}$ и, следовательно,

$$\vec{k}[A]^a[B]^b = \overleftarrow{k}[C]^c[D]^d$$

Отсюда находим, что *отношение произведений равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, есть постоянная величина K , равная отношению констант скорости прямой \vec{k} и обратной \overleftarrow{k} реакций*

$$K = \vec{k} / \overleftarrow{k} = [C]^c[D]^d / ([A]^a[B]^b) \quad (1)$$

Константа K называется *константой равновесия*. Выражение (1) является математической записью *закона действующих масс* для химического равновесия.

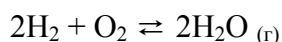
Обратите внимание, что приведенный кинетический вывод выражения константы равновесия корректен только для одностадийных, т.е. элементарных реакций, для которых кинетические порядки совпадают со стехиометрическими коэффициентами. Тем не менее, выражение (1) полностью применимо и для сложных, многостадийных реакций. В отличие от кинетического уравнения, концентрации участвующих в реакции веществ всегда входят в выражение константы равновесия в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Это связано с тем, что состояние равновесия определяется термодинамическими свойствами исходных и конечных веществ и не зависит от пути его достижения, т.е. механизма прямой или обратной реакции.

Константа равновесия не зависит от концентраций веществ, участвующих в реакции, но зависит от температуры. Катализатор не влияет на величину константы равновесия, т.к. он в равной степени увеличивает скорость как прямой, так и обратной реакции.

Размерность константы равновесия равна размерности концентрации в степени, равной разности сумм стехиометрических коэффициентов продуктов реакции и исходных веществ: $(c + d) - (a + b)$. В частности, если $(c + d) - (a + b) = 0$, величина K – безразмерная.

Контрольные вопросы. Можно ли записать константу равновесия с помощью выражения (1) после того как все стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции были предварительно умножены на одно и то же число (например, удвоены)? Как соотносятся между собой константы равновесия прямой и обратной реакций?

Для реакций в газовых смесях константу равновесия можно записывать как через концентрации (K_C), так и через парциальные давления (K_p). Например, для реакции



$$K_C = \frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2 [O_2]} \quad \text{и} \quad K_P = \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2 \cdot P_{O_2}}$$

В выражение для константы равновесия гетерогенных реакций не включают концентрации твердых и однокомпонентных (чистых, не образующих растворов) жидких фаз, т.к. они остаются постоянными при протекании реакции. Для реакций в растворах в выражение для константы равновесия обычно не включают концентрацию растворителя, которая практически не изменяется в ходе реакции. По этой же причине в константу равновесия окислительно-восстановительной системы или электродного процесса не включают концентрацию электронов, участвующих в процессе, - она ничтожно мала по сравнению с общей концентрацией электронов в металлическом электроде, которая остается практически постоянной.

Пример 1. Составьте выражения для констант равновесия следующих реакций и укажите размерности констант:

- а) $4NH_3 (г) + 3O_2 (г) \rightleftharpoons 2N_2 (г) + 6H_2O (г)$;
 б) $2H_2 (г) + O_2 (г) \rightleftharpoons 2H_2O (ж)$;
 в) $Fe_2O_3 (к) + CO (г) \rightleftharpoons 2FeO (к) + CO_2 (г)$;
 г) $BiCl_3 (р) + H_2O (ж) \rightleftharpoons BiOCl (г) + 2HCl (р)$;
 д) $CH_3COOH (р) \rightleftharpoons H^+ (р) + CH_3COO^- (р)$;
 е) $Mn^{2+} (р) + 4H_2O (р) \rightleftharpoons MnO_4^- (р) + 8H^+ (р) + 5\bar{e}$.

Решение. а) хотя стехиометрические коэффициенты этой реакции явно не соответствуют кинетическим порядкам, выражение (1) даст правильный результат для констант равновесия:

$$K_C = \frac{[N_2]^2 \cdot [H_2O]^6}{[NH_3]^4 \cdot [O_2]^3} \quad \text{и} \quad K_P = \frac{P_{N_2}^2 \cdot P_{H_2O}^6}{P_{NH_3}^4 \cdot P_{O_2}^3}$$

Находим размерности констант равновесия

$$[K_C] = [C]^{(2+6)-(4+3)} = [C]^1 = \text{моль/л.}$$

Размерность K_P равна размерности давления в той же степени:

$$[K_P] = [P]^{2+6-4-3} = [P]^1 = \text{Па} = \text{Н/м}^2$$

б) в этой реакции газообразные исходные вещества образуют однокомпонентную жидкую фазу – воду, концентрацию которой не следует включать в K_C и K_P

$$K_C = \frac{1}{[H_2]^2 \cdot [O_2]} \quad \text{и} \quad K_P = \frac{1}{P_{H_2}^2 \cdot P_{O_2}}$$

Обратите внимание: $D_{i,j}$ не входит в выражение для K_P не потому, что парциальное давление водяного пара над жидкой водой пренебрежительно мало, а потому, что оно постоянно при данной температуре. Находим размерности констант равновесия:

$$[K_C] = [C]^{-2-1} = [C]^{-3} = \text{л}^3/\text{моль}^3, \\ [K_P] = [P]^{-3} = \text{Па}^{-3} = \text{м}^6/\text{Н}^3.$$

в) для этой гетерогенной реакции концентрации кристаллических веществ не включаем в выражение для константы равновесия:

$$K_C = \frac{[CO_2]}{[CO]} \quad \text{и} \quad K_P = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}.$$

Поскольку стехиометрические коэффициенты газообразных веществ в левой и правой частях уравнения одинаковы, константы равновесия в этом случае безразмерны. (Покажите, что в этом случае они, кроме того, равны друг другу численно: $K_C = K_P$).

г) эта реакция представляет собой пример реакции гидролиза соли. В ней вода играет роль не только участника реакции, но и растворителя. Поэтому концентрацию воды, так же как и образующейся при гидролизе твердой фазы BiOCl не включаем в выражение константы равновесия:

$$K_C = \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{BiCl}_3]} \quad [K_C] = [C]^{2-1} = \text{моль/л.}$$

Константа равновесия реакции гидролиза носит специальное название – константа гидролиза.

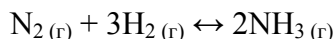
д) в константу равновесия диссоциации уксусной кислоты на ионы (она имеет специальное название – константа диссоциации) входят концентрации как ионов H^+ и CH_3COO^- , так и молекул CH_3COOH :

$$K_C = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}; \quad [K_C] = [C]^{1+1-1} = [C]^1 = \text{моль/л.}$$

е) в выражение константы равновесия окислительно-восстановительной системы (в данном случае ион Mn^{2+} окисляется до состояния окисления + 7 в перманганат-ионе MnO_4^-) не включаем концентрации электронов \bar{e} и воды (как растворителя):

$$K_C = \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}; \quad [K_C] = [C]^{1+8-1} = [C]^8 = \text{моль}^8/\text{л}^8.$$

Пример 2. В реакционном сосуде объемом 5 л смешали 2,5 моль азота и 7,5 моль водорода при 430°C и давлении 100 атм (≈ 10 МПа). После достижения состояния равновесия в системе



В сосуде осталось 2 моль азота. Рассчитайте константы равновесия K_C и K_P , равновесные концентрации компонентов и выход аммиака.

Решение. Зная исходные количества веществ $n_{\text{исх}}$, рассчитываем изменения количеств веществ Δn к моменту достижения равновесия и их количества $n_{\text{р/в}} = (n_{\text{исх}} + \Delta n)$ при равновесии:

	$\text{N}_{2(\text{г})}$	+	$3\text{H}_{2(\text{г})}$	\rightleftharpoons	$2\text{NH}_{3(\text{г})}$
$n_{\text{исх}}$, моль	2,5		7,5		-
Δn , моль	-0,5		-1,5		1
$n_{\text{р/в}}$, моль	2		6		1
$C_{\text{р/в}}$, моль/л	0,4		1,2		0,2
$P_{\text{р/в}}$, атм	22,2		66,7		11,1

При расчете принимаем во внимание, что согласно условию, к моменту достижения равновесия осталось 2 моль N_2 , а прореагировало $2,5 - 2 = 0,5$ моль азота ($\Delta n(\text{N}_2) = -0,5$ моль). В соответствии со стехиометрией реакции к этому моменту образовалось $2 \cdot 0,5 = 1$ моль NH_3 (т.к. из каждого моля N_2 образуется два моля NH_3) и вступило в реакцию $3 \cdot 0,5 = 1,5$ моль H_2 (т.к. с каждым молем N_2 реагирует три моля H_2) – осталось $7,5 - 1,5 = 6$ моль H_2 .

Равновесные концентрации рассчитываются теперь по найденным величинам $n_{\text{р/в}}$ и известному объему сосуда $V = 5$ л: $C_{\text{р/в}} = n_{\text{р/в}}/V$. Например, $C_{\text{р/в}}(\text{N}_2) = 2/5 = 0,4$ моль/л и т.д.

Парциальные давления, необходимые для расчета K_p , находим как произведение общего давления ($P = 100$ атм) на мольную долю компонента (отношение числа молей данного компонента к сумме молей всех компонентов)

$$P_{N_2} = 100 \cdot 2 / (2 + 6 + 1) = 22,2 \text{ атм};$$

$$P_{H_2} = 100 \cdot 6 / (2 + 6 + 1) = 66,7 \text{ атм};$$

$$P_{NH_3} = 100 \cdot 1 / (2 + 6 + 1) = 11,1 \text{ атм}.$$

Теперь у нас есть все данные, чтобы рассчитать константы равновесия K_C и K_p :

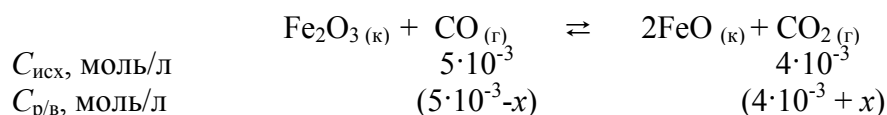
$$K_C = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3} = \frac{0,2^2}{0,4 \cdot 1,2^3} = 0,058 \text{ л}^2/\text{моль}^2;$$

$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3} = \frac{11,1^2}{22,2 \cdot 66,7^3} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ атм}^{-2} \approx 1,9 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-10} = 1,9 \cdot 10^{-15} \text{ Па}^{-2} \text{ (1 атм} \approx 10^5 \text{ Па)}.$$

Рассчитаем выход аммиака. *Выход продукта реакции характеризует полноту протекания реакции и численно равен отношению реально полученного количества продукта к тому количеству, которое должно быть получено по стехиометрии реакции.* В нашем случае из 2,5 моль N_2 и 7,5 моль H_2 должно быть получено $2 \cdot 2,5 = (2/3) \cdot 7,5 = 5$ моль NH_3 . (Если реагенты взяты в соотношении, отличном от стехиометрического, расчет следует вести по тому реагенту, который взят в недостатке). Однако по достижении равновесия образуется не 5, а всего 1 моль NH_3 . Следовательно, равновесный выход аммиака при заданных условиях составляет $1/5 = 0,2 = 20\%$.

Пример 3. При заданных условиях константа равновесия реакции восстановления оксида железа (III) оксидом углерода (II) до оксида железа (II) равна 2,0. Начальные концентрации CO и CO_2 были соответственно $5 \cdot 10^{-3}$ и $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Найдите их равновесные концентрации.

Решение. Эта задача обратна по отношению к рассмотренной в примере 2 – требуется рассчитать равновесные концентрации по известному значению константы равновесия. Записываем уравнение реакции и исходные концентрации:



Выразим неизвестные равновесные концентрации $C_{р/в}$ CO и CO_2 через их исходные концентрации $C_{исх}$ и неизвестную величину x . В качестве x примем снижение концентрации CO к моменту достижения системой равновесия. Равновесная концентрация CO станет равной $(C_{исх} - x)$. В соответствии со стехиометрией реакции (1 моль CO превращается в 1 моль CO_2), к моменту достижения равновесия концентрация CO_2 увеличится на x и станет равной $(C_{исх} + x)$. (Почему стехиометрические расчеты в данном случае можно производить не только с числами молей, но и с молярными концентрациями?).

Уравнение для определения x получаем из выражения для константы равновесия:

$$K_C = \frac{[CO_2]}{[CO]} = \frac{4 \cdot 10^{-3} + x}{5 \cdot 10^{-3} - x} = 2,0$$

Решаем уравнение

$$\begin{aligned} 4 \cdot 10^{-3} + x &= 10 \cdot 10^{-3} - 2x \\ 3x &= 6 \cdot 10^{-3} \\ x &= 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Следовательно, равновесные концентрации составляют

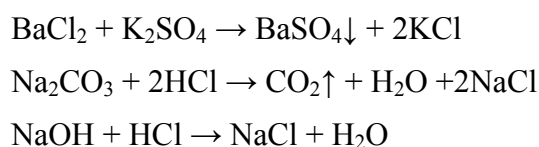
$$[\text{CO}] = 5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{CO}_2] = 4 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Контрольный вопрос. Объясните ситуацию, которая бы возникла при получении в ходе решения последней задачи отрицательного значения x : $x < 0$.

Чем больше константа равновесия K_C или K_P по сравнению с единицей, тем сильнее равновесие реакции смещено вправо, в сторону продуктов реакции. Это означает, что концентрации продуктов в состоянии равновесия больше концентраций исходных веществ. Наоборот, чем меньше K по сравнению с единицей, тем сильнее равновесие смещено влево, в сторону исходных веществ (их концентрации больше концентраций продуктов реакции). Если в реакционной смеси после установления равновесия не обнаруживается хотя бы одно из исходных веществ (т.е. оно расходуется полностью), реакцию считают практически необратимой и говорят, что она протекает до конца. Если же в равновесной реакционной смеси не обнаруживается ни один из продуктов реакции, считают, что реакция практически не идет (необратимо протекает обратная реакция).

К практически необратимым относят обменные реакции между веществами в растворах, в результате которых образуются осадки и газы (покидающие сферу реакции – раствор), а также малодиссоциирующие вещества. Например:



Необратимость подчеркивается одной стрелкой в уравнении реакции, показывающей, в каком направлении реакция «идет до конца».

Обратите внимание, что различие между кинетически обратимыми и необратимыми реакциями носит условный характер. Оно определяется, например, чувствительностью имеющихся химических или инструментальных средств анализа малых количеств (следов) вещества. Фактически, необратимыми называют обратимые реакции с очень большими значениями констант равновесия ($K \gg 1$). Теоретически все гомогенные, а часто и гетерогенные реакции следует считать обратимыми. Например, реакции, обратные по отношению к приведенным выше «необратимым» реакциям, имеют важное значение в химии и рассматриваются в соответствующих ее разделах («Произведение растворимости», «Углекислотное равновесие», «Ионное произведение воды»).

Равновесие – центральное понятие термодинамики. Поэтому константа равновесия однозначно связана с соответствующими термодинамическими функциями. Такая связь выражается следующими уравнениями:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_P \quad \text{и} \quad \Delta F_T^0 = -RT \ln K_C \quad (2)$$

где ΔG_T^0 и ΔF_T^0 – стандартные изменения соответственно энергии Гиббса G и энергии Гельмгольца F реакции при температуре T .

Контрольный вопрос. Что можно сказать о величине K_P и направлении смещения равновесия реакции, для которых: а) $\Delta G_T^0 < 0$; б) $\Delta G_T^0 > 0$; в) $\Delta G_T^0 = 0$?

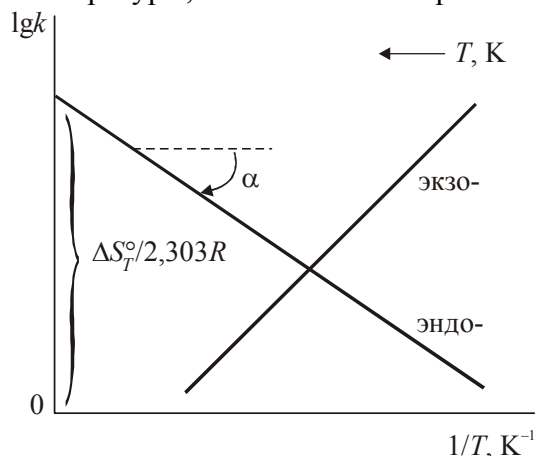
Поскольку $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0$ и $\Delta F_T^0 = \Delta U_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0$, где ΔH_T^0 , ΔU_T^0 , ΔS_T^0 – стандартные изменения соответственно энтальпии, внутренней энергии и энтропии при протекании реакции, из уравнения (2) легко получить зависимость константы равновесия от температуры при постоянном давлении ($P = \text{const}$), которая называется *уравнением изобары химической реакции*:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^\circ}{R \cdot T} = -\frac{\Delta H_T^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_T^\circ}{R} \quad (3)$$

а также аналогичную зависимость при постоянном объеме ($V = \text{const}$) – уравнение изохоры химической реакции:

$$\ln K_C = -\frac{\Delta F_T^\circ}{R \cdot T} = -\frac{\Delta U_T^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_T^\circ}{R} \quad (4)$$

Величины ΔH_T° , ΔU_T° и ΔS_T° для большинства реакций слабо зависят от температуры, и во многих расчетах их можно с достаточной точностью считать постоянными в некотором интервале температур. В таком приближении зависимость константы равновесия от температуры в системе координат $\lg K - 1/T$ (рис. 1, сравните с аррениусовским графиком) изображается прямой линией с наклоном:



$$\operatorname{tg} \alpha \cdot \xi = -\frac{\Delta H^\circ}{2,303R} \quad (P = \text{const}) \quad (5)$$

или

$$\operatorname{tg} \alpha \cdot \xi = -\frac{\Delta U^\circ}{2,303R} \quad (V = \text{const}) \quad (6)$$

Рис.1. Зависимости константы равновесия от обратной температуры различны). Отрезок, отсекаемый прямой линией на оси ординат при $1/T = 0$, равен $\frac{\Delta S^\circ}{2,303R}$.

Зависимости (3) используются для определения тепловых эффектов реакций по экспериментально найденным значениям констант равновесия в некотором интервале температур.

Как следует из формул (3, 4), если прямая реакция экзотермична ($\Delta H_T^\circ < 0$ или $\Delta U_T^\circ < 0$), константа равновесия K при повышении температуры (влево на графике!) уменьшается. Наоборот, если прямая реакция эндотермична ($\Delta H_T^\circ > 0$ или $\Delta U_T^\circ > 0$), величина K при повышении температуры увеличивается. Таким образом, характер влияния температуры на равновесие химической реакции определяется знаком ее теплового эффекта ($Q_p = \Delta H$, $Q_v = \Delta U$).

Контрольный вопрос. Можно ли вывести уравнение изобары химической реакции из уравнения Аррениуса? (Запишите уравнение Аррениуса для прямой и обратной реакции, подставьте их в выражение для константы равновесия (1) и примите во внимание соотношение между энергиями активации прямой и обратной реакции).

Пример 4. Вычислите K_p реакции окисления угарного газа CO при 423°C по следующим термодинамическим данным:

	2CO	+	O ₂	⇌	2CO ₂
ΔH_{298}° , кДж/моль	-110,5		0		-393,5
S_{298}° , Дж/К·моль	197,5		205,0		213,7

Решение. Чтобы рассчитать величину K_P из уравнения (3), нужно сначала найти стандартное изменение энергии Гиббса ΔG_T° при $T = 423 + 273 = 700$ К. Вычисляем величины ΔH_{298}° и S_{298}° для реакции

$$\Delta H_{298}^\circ = 2 \cdot (-393,5) - (2 \cdot (-110,5) + 1 \cdot 0) = -566,0 \text{ кДж},$$

$$\Delta S_{298}^\circ = 2 \cdot 213,7 - (2 \cdot 197,5 + 1 \cdot 205,0) = -172,6 \text{ Дж/К}.$$

Величину ΔG_{298}° для реакции рассчитываем по приближенной формуле

$$\Delta G_T^\circ \approx \Delta H_{298}^\circ - T \cdot \Delta S_{298}^\circ \text{ при } T = 700 \text{ К:}$$

$$\Delta G_{700}^\circ \approx \Delta H_{298}^\circ - 700 \cdot \Delta S_{298}^\circ = -566,0 \cdot 10^3 - 700 \cdot (-172,6) = -45180 \text{ Дж}$$

Теперь используем найденное значение ΔG_{700}° для вычисления $\lg K_P$ по уравнению (3) ($1/2,303$ – модуль перехода от десятичных логарифмов к натуральным)

$$\lg K_P = (1/2,303) \ln K_P = -\Delta G_T^\circ / (2,303 \cdot RT)$$

$$\lg K_{P, 700} = -\Delta G_{700}^\circ / (2,303 \cdot R \cdot 700) = -(-45180) / (2,303 \cdot 8,31 \cdot 700) \approx 3,37.$$

Находим антилогарифм и, тем самым, величину K_P

$$K_{P, 700} = 10^{3,37} = 2,36 \cdot 10^3 \text{ атм}^{-1}.$$

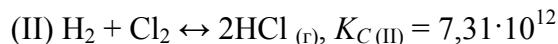
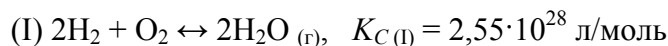
Величина K_P при расчетах по уравнению (3) имеет размерность $\text{атм}^{\Delta n}$ (где $\Delta n = \sum_{\text{прод}} n_j - \sum_{\text{вих}} n_i$ – изменение числа молей газообразных веществ при протекании реакции), т.к. стандартное состояние относится к давлению 1 атм (а не 1 Па).

Таким образом, по значению основных термодинамических функций веществ, приводимых в справочниках, можно рассчитать константы равновесия многих химических реакций.

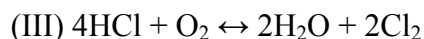
С другой стороны, экспериментальное изучение констант химического равновесия является одним из трех основных источников получения термодинамических данных. (Двумя другими являются калориметрия и изучение электродвижущих сил, связанных с химическими реакциями).

Из взаимосвязи констант равновесия с термодинамическими функциями состояния вытекает возможность расчетов величин K методом *комбинирования равновесий*, аналогичного расчетам термодинамических функций из термодинамических циклов (см. раздел «Химическая термодинамика»). Вследствие логарифмической зависимости между ΔG° и K_P , сложению и вычитанию величины ΔG° при комбинировании реакций соответствуют действия умножения и деления величин K_P , а умножению реакции на постоянное число соответствует возведение величины K_P в эту степень.

Пример 5. Исходя из известных значений констант равновесия при 800 К реакций



вычислите константу равновесия $K_{C(III)}$ реакции



при той же температуре.

Решение. Находим алгебраическую комбинацию уравнений (I) и (II), которая дает уравнение (III): (III) = (I) – 2·(II).

Отсюда определяем по приведенным выше правилам выражение для $K_{C(III)}$:

$$K_{C(III)} = K_{C(I)} / K_{C(II)}^2$$

$$K_{C(III)} = 2,55 \cdot 10^{28} / (7,31 \cdot 10^{12})^2 = 4,78 \cdot 10^2 \text{ л/моль}.$$

Контрольный вопрос. Покажите, что константа равновесия реакции, протекающей в стадий, равна $K = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$, где K_i ($i = 1, 2, \dots, n$) – константа равновесия i -той стадии.

Состояние химического равновесия сохраняется до тех пор, пока остаются неизменными термодинамические параметры, при которых оно установилось. При изменении условий (температуры, давления, концентраций участвующих в реакции веществ) скорости прямой и обратной реакций изменяются, как правило, неодинаково и равновесие нарушается. В результате в системе через некоторое время устанавливается состояние нового химического равновесия, характеризующегося новыми равновесными концентрациями всех веществ.

Процесс перехода от одного равновесного состояния к другому называется *смещением химического равновесия*. Направление этого смещения подчиняется *принципу Ле-Шателье* (1884 г.):

Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать какое-либо воздействие (т.е. изменить какое-либо из условий равновесия), то равновесие смещается в том направлении, которое приводит к ослаблению оказанного воздействия.

Система не может полностью свести на нет воздействие внешнего фактора, но она стремится уменьшить это воздействие.

Пример 6. В каком направлении сместится равновесие в системе



при следующих воздействиях: а) увеличение температуры при постоянном давлении; б) повышение давления при постоянной температуре; в) внесение в систему катализатора; г) ввод в систему при постоянном объеме дополнительного количества оксида азота (II)?

Решение. а) Судя по знаку ΔH^0 , прямая реакция экзотермическая, а обратная – эндотермическая. При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, ослабляющей эффект внешнего воздействия за счет поглощения некоторого количества теплоты, т.е. в сторону исходных веществ (влево). Это означает, что при переходе к новому равновесному состоянию некоторое количество хлорида нитрозила NOCl разложится на NO и Cl₂.

б) Эффект повышения давления будет ослаблен, если равновесие сместится в сторону меньшего количества молекул в газовой фазе (объясните подробнее, почему?), т.е. для данной реакции – в сторону продукта реакции (вправо). Это означает, что при переходе к новому равновесию после повышения давления некоторое количество оксида азота и хлора прореагирует с образованием дополнительного количества хлористого нитрозила.

в) Внесение в систему катализатора не смещает равновесия, т.к. катализатор в равной мере ускоряет как прямую, так и обратную реакции.

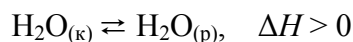
г) После ввода в систему дополнительного количества одного из исходных веществ – оксида азота (II), равновесие сместится в сторону прямой реакции (вправо), т.к. при этом прореагирует часть введенного оксида азота и тем самым будет ослаблен эффект произведенного воздействия.

Контрольный вопрос. Каким условиям должна удовлетворять химическая реакция, чтобы изменение давления не приводило к смещению ее равновесия? Приведите примеры таких реакций. Для каких реакций изменение температуры не приводит к смещению равновесия? Часто ли встречаются такие реакции?

Принцип Ле-Шателье применим не только к химическим реакциям, но и к любым физико-химическим процессам в системах, способных находиться в состоянии термодинамического равновесия.

Пример 7. Как влияет повышение давления на температуру замерзания воды?

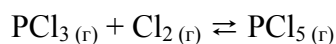
Решение. В данном случае речь идет о смещении равновесия фазового перехода лед \rightleftharpoons вода:



Плотность льда меньше плотности воды (лед плавает на воде; в этом отношении вода – одно из редких исключений среди других веществ, у которых обычно твердая фаза имеет большую плотность, чем жидкая). Повышение давления смещает равновесие в сторону фазы с большей плотностью, занимающей меньший объем, что ослабляет эффект внешнего воздействия. Таким образом, повышение давления смещает равновесие в сторону плавления (вправо), и чтобы компенсировать это смещение, необходимо понизить температуру (для смещения равновесия влево). В результате при повышении давления температура замерзания воды снижается.

Принцип Ле-Шателье указывает количественно направления смещения равновесий. Для количественных расчетов новых равновесий следует использовать постоянство константы равновесия (изменение давления или концентраций при постоянной температуре), а также уравнения изобары или изохоры химической реакции (при изменении температуры).

Пример 8. В сосуде емкостью 5 л химическое равновесие реакции



установилось при следующих концентрациях (моль/л) реагирующих веществ: $[\text{PCl}_3] = 2 \cdot 10^{-2}$; $[\text{Cl}_2] = 2,5 \cdot 10^{-2}$; $[\text{PCl}_5] = 1 \cdot 10^{-2}$. Определите новые равновесные концентрации всех веществ после смещения равновесия в результате следующих воздействий: а) введения в сосуд дополнительно 0,05 моль хлора; б) понижения давления в два раза.

Решение. а) Вычислим константу равновесия:

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_5]}{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]} = \frac{1 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-2} \cdot 2,5 \cdot 10^{-2}} = 20 \text{ л/моль}$$

После введения дополнительного количества хлора его концентрация стала равной $[\text{Cl}_2] = 2,5 \cdot 10^{-2} + 0,05/5 = 3,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. В соответствии с принципом Ле-Шателье равновесие сместится в сторону прямой реакции и вызовет снижение концентрации PCl_3 и Cl_2 и увеличение концентрации PCl_5 . Обозначим изменение концентрации хлора к моменту наступления нового равновесия через x и найдем (с учетом стехиометрии реакции) выражения для новых равновесных концентраций:

$$[\text{Cl}_2] = 3,5 \cdot 10^{-2} - x; \quad [\text{PCl}_3] = 2 \cdot 10^{-2} - x; \quad [\text{PCl}_5] = 1 \cdot 10^{-2} + x.$$

Поскольку константа равновесия сохраняется постоянной, получаем уравнение для нахождения x :

$$\frac{(1 \cdot 10^{-2} + x)}{(2 \cdot 10^{-2} - x) \cdot (3,5 \cdot 10^{-2} - x)} = 20,$$

$$1 \cdot 10^{-2} + x = 1,4 \cdot 10^{-2} - 1,1 \cdot x + 20 \cdot x^2,$$

$$x^2 - 0,15 \cdot x + 2 \cdot 10^{-4} = 0,$$

$$x_{1,2} = 0,0525 \pm \sqrt{(0,0525)^2 - 2 \cdot 10^{-4}} = 0,0525 \pm 0,0505$$

$$x_1 = 0,103, \quad x_2 = 0,002.$$

Из двух корней квадратного уравнения первый $x_1 = 0,103$ не имеет физического смысла, т.к. уменьшение концентрации Cl_2 и PCl_3 не может быть больше их первоначальных концентраций. Получаем окончательно величины концентраций при новом равновесии (моль/л):

$$[\text{Cl}_2] = 3,5 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-3} = 3,3 \cdot 10^{-2};$$

$$[\text{PCl}_3] = 2 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-3} = 1,8 \cdot 10^{-2};$$

$$[\text{PCl}_5] = 1 \cdot 10^{-2} + 2 \cdot 10^{-3} = 1,2 \cdot 10^{-2}.$$

б) Поскольку концентрация газа пропорциональна его парциальному давлению, неравновесные концентрации в первый момент после понижения давления в два раза окажутся в два раза меньше начальных равновесных значений (моль/л):

$$[\text{Cl}_2] = 1 \cdot 10^{-2}; \quad [\text{PCl}_3] = 1,25 \cdot 10^{-2}; \quad [\text{PCl}_5] = 0,5 \cdot 10^{-2}.$$

Понижение давления вызовет смещение равновесия в сторону обратной реакции. Обозначив изменение концентрации к моменту достижения нового равновесия через x и, используя постоянство константы равновесия K_C , получаем

$$\frac{(0,5 \cdot 10^{-2} - x)}{(1 \cdot 10^{-2} + x) \cdot (1,25 \cdot 10^{-2} + x)} = K_C = 20$$

$$0,6 \cdot 10^{-2} - x = 2,5 \cdot 10^{-2} + 0,45 \cdot x + 20 \cdot x^2,$$

$$x^2 + 7,25 \cdot 10^{-2} x - 1,25 \cdot 10^{-4} = 0,$$

$$x_{1,2} = -3,625 \cdot 10^{-2} \pm \sqrt{(3,625 \cdot 10^{-2})^2 + 1,25 \cdot 10^{-4}} = -3,625 \cdot 10^{-2} \pm 3,789 \cdot 10^{-2}$$

$$x_1 = 1,64 \cdot 10^{-3}, \quad x_2 = -7,41 \cdot 10^{-2}.$$

Отбрасывая отрицательное решение как не имеющее физического смысла, находим новые равновесные концентрации (моль/л):

$$[\text{PCl}_3] = 1 \cdot 10^{-2} + 1,64 \cdot 10^{-3} = 1,164 \cdot 10^{-2};$$

$$[\text{Cl}_2] = 1,25 \cdot 10^{-2} + 1,64 \cdot 10^{-3} = 1,41 \cdot 10^{-2};$$

$$[\text{PCl}_5] = 5 \cdot 10^{-2} - 1,64 \cdot 10^{-3} = 3,36 \cdot 10^{-2}.$$

Закономерности, управляющие химическим равновесием, важны для понимания механизма многих сложных реакций. Большинство сложных реакций протекает через последовательный ряд промежуточных стадий и нередко скорость одной из них (лимитирующей) на много порядков величины меньше скоростей других стадий. В таком случае между частицами, участвующими в нелимитирующих стадиях, устанавливается химическое равновесие.

Пример 9. Для реакции разложения озона $2\text{O}_3 \text{ (г)} \rightarrow 3\text{O}_2 \text{ (г)}$ экспериментально найдено следующее кинетическое уравнение:

$$v = k \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}.$$

Покажите, что этот экспериментальный результат соответствует следующему механизму реакции:

1. $O_3 \rightleftharpoons O_2 + O$ (очень быстрая стадия);
2. $O + O_3 \rightarrow 2O_2$ (медленная стадия).

Решение. Скорость сложной реакции в целом определяется скоростью лимитирующей элементарной стадии, для которой в соответствии с законом действующих масс:

$$v = v_2 = k_2 \cdot [O] \cdot [O_3]$$

В то же время для первой, быстрой стадии устанавливается равновесие и, следовательно:

$$K_1 = \frac{[O_2] \cdot [O]}{[O_3]}$$

Из последнего выражения находим концентрацию промежуточного вещества – атомарного кислорода

$$[O] = K_1 \frac{[O_3]}{[O_2]}$$

и, подставляя в кинетическое уравнение лимитирующей стадии, получаем

$$v = k_2 \frac{K_1 [O_3]}{[O_2]} [O_3] = k \frac{[O_3]^2}{[O_2]},$$

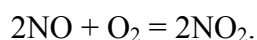
где $k = k_2 \cdot K_1$.

Таким образом, обсуждаемый двухстадийный механизм действительно соответствует экспериментально найденному кинетическому уравнению.

Пример 10. Существуют ли реакции, скорость которых уменьшается с ростом температуры?

Решение. Скорость любой одностадийной (элементарной) реакции может только возрастать – в соответствии с уравнением Аррениуса – с ростом температуры. Однако ситуация может измениться для сложной, многостадийной реакции! В предыдущем примере показано, что константа скорости двухстадийной реакции распада молекул озона равна произведению двух величин: $k = k_2 \cdot K_1$. Константа скорости k_2 с ростом температуры, конечно, возрастает (как и всякая константа скорости элементарной реакции). Но второй сомножитель – константа равновесия K_1 , которая может либо возрастать (для эндотермической элементарной реакции, такой как стадия 1, в реакции разложения O_3), либо уменьшаться (для экзотермической элементарной стадии) с ростом температуры. В последнем случае, если K_1 с температурой снижается быстрее, чем растет k_2 , константа скорости сложной реакции в целом k снижается при увеличении температуры. Покажите, что необходимое условие для этого состоит в том, чтобы тепловой эффект быстрой стадии был по модулю больше энергии активации лимитирующей стадии: $-\Delta H_1 > E_{A_2}$.

Примером сложной реакции, скорость которой снижается с температурой, является газофазное окисление монооксида азота до диоксида



ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Основные физико-химические константы

Скорость света	c	$2,997925 \cdot 10^8$ м/с
Постоянная Планка	h	$6,6262 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Атомная единица массы	$a.e.m.$	$1,6606 \cdot 10^{-27}$ кг
Масса покоя электрона	m_e	$9,1095 \cdot 10^{-31}$ кг
Масса покоя протона	m_p	$1,6726 \cdot 10^{-27}$ кг
Масса покоя нейтрона	m_n	$1,6750 \cdot 10^{-27}$ кг
Заряд электрона	e	$1,60219 \cdot 10^{-19}$ Кл
Число Авогадро	N_A	$6,022 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Газовая постоянная	R	8,3144 Дж/(К·моль)
Постоянная Больцмана	k	$1,3807 \cdot 10^{-23}$ Дж/К ($k = R/N_A$)
Постоянная Фарадея	F	96485 Кл/моль ($F = e \cdot N_A$)
Молярный объем идеального газа при нормальных условиях	V_M	$2,2414 \cdot 10^{-2}$ м ³ /моль (22,4 л/моль)
Абсолютный нуль температуры	$0 K$	-273,15°С

Соотношения между единицами физических величин

Единицы длины:

$$1 \text{ (ангстрем)} = 10^{-10} \text{ м}$$

$$1 \text{ мкм (микрон)} = 10^{-6} \text{ м}$$

Единицы силы:

$$1 \text{ кгс (килограмм-сила)} = 9,8066 \text{ Н}$$

$$1 \text{ дин (дина)} = 10^{-5} \text{ Н}$$

Единицы дипольного момента:

$$1 \text{ Д (дебай)} = 3,3356 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$$

Единицы давления:

$$1 \text{ атм (физическая атмосфера)} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

$$1 \text{ кгс/м}^2 = 9,8066 \text{ Па}$$

$$1 \text{ Торр} = 1 \text{ мм рт. ст.} = 133,32 \text{ Па}$$

$$1 \text{ мм вод. ст.} = 9,8066 \text{ Па}$$

$$1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.}$$

$$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$$

Единицы энергии:

$$1 \text{ кал}_{\text{T/Х}} \text{ (термохимическая калория)} = 4,1840 \text{ Дж}$$

$$1 \text{ кал}_{\text{М/Н}} \text{ (международная калория)} = 4,1868 \text{ Дж}$$

$$1 \text{ эрг} = 10^{-7} \text{ Дж}$$

$$1 \text{ эВ (электрон-вольт)} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

$$1 \text{ кгм} = 9,8066 \text{ Дж}$$

$$1 \text{ кВт} \cdot \text{ч} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ Дж}$$

$$1 \text{ л} \cdot \text{атм} = 1,01325 \cdot 10^2 \text{ Дж}$$

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII				
1	H 1 1,0079 Водород											He 2 4,0026 Гелий
2	Li 3 6,941 Литий	Be 4 9,012 Бериллий	B 5 10,811 Бор	C 6 12,011 Углерод	N 7 14,0067 Азот	O 8 15,999 Кислород	F 9 18,998 Фтор					Ne 10 20,179 Неон
3	Na 11 22,990 Натрий	Mg 12 24,305 Магний	Al 13 26,982 Алюминий	Si 14 28,086 Кремний	P 15 30,974 Фосфор	S 16 32,066 Сера	Cl 17 35,453 Хлор					Ar 18 39,948 Аргон
4	K 19 39,098 Калий	Ca 20 40,078 Кальций	21 Sc 44,956 Скандий	22 Ti 47,88 Титан	23 V 50,942 Ванадий	24 Cr 51,996 Хром	25 Mn 54,938 Марганец	26 Fe 55,847 Железо	27 Co 58,933 Кобальт	28 Ni 58,69 Никель		
	29 Cu 63,546 Медь	30 Zn 65,39 Цинк	31 Ga 69,723 Галлий	32 Ge 72,59 Германий	33 As 74,922 Мышьяк	34 Se 78,96 Селен	35 Br 79,904 Бром					Kr 36 83,80 Криптон
5	Rb 37 85,468 Рубидий	Sr 38 87,62 Стронций	39 Y 88,906 Иттрий	40 Zr 91,224 Цирконий	41 Nb 92,906 Ниобий	42 Mo 95,94 Молибден	43 Tc [99] Технеций	44 Ru 101,07 Рутений	45 Rh 102,905 Родий	46 Pd 106,42 Палладий		
	47 Ag 107,868 Серебро	48 Cd 112,41 Кадмий	49 In 114,82 Индий	50 Sn 118,71 Олово	51 Sb 121,75 Сурьма	52 Te 127,60 Теллур	53 I 126,904 Йод					Xe 54 131,29 Ксенон
6	Cs 55 132,91 Цезий	Ba 56 137,33 Барий	57 La* 138,905 Лантан	72 Hf 178,49 Гафний	73 Ta 180,948 Тантал	74 W 183,85 Вольфрам	75 Re 186,207 Рений	76 Os 190,20 Осмий	77 Ir 192,22 Иридий	78 Pt 195,08 Платина		
	79 Au 196,967 Золото	80 Hg 200,59 Ртуть	81 Tl 204,38 Таллий	82 Pb 207,20 Свинец	83 Bi 208,98 Висмут	84 Po [209] Полоний	85 At [210] Астат					Rn 86 [222] Радон
7	Fr 87 [223] Франций	Ra 88 226,025 Радий	89 Ac** [227] Актиний	104 Rf [261] Резерфордий	105 Db [262] Дубний	106 Sg [263] Сиборгий	107 Bh [262] Борий	108 Hs [265] Хассий	109 Mt [266] Мейтнерий	110 Uun [272] Унунний		

*Лантано-иды	58 Ce 140,12 Церий	59 Pr 140,908 Празеодим	60 Nd 144,24 Неодим	61 Pm [147] Прометий	62 Sm 150,36 Самарий	63 Eu 151,96 Европий	64 Gd 157,25 Гадолиний	65 Tb 158,925 Тербий	66 Dy 162,50 Диспрозий	67 Ho 164,93 Гольмий	68 Er 167,26 Эрбий	69 Tm 168,934 Тулий	70 Yb 173,04 Итербий	71 Lu 174,967 Лютеций
**Актиноиды	90 Th 232,04 Торий	91 Pa 231,036 Протактиний	92 U 238,029 Уран	93 Np 237,048 Нептуний	94 Pu [244] Плутоний	95 Am [243] Америций	96 Cm [247] Кюрий	97 Bk [247] Берклий	98 Cf [251] Калифорний	99 Es [252] Эйнштейний	100 Fm [257] Фермий	101 Md [258] Менделеевский	102 No [259] Нобелий	103 Lr [260] Лоуренсий

Приложение 4

ЭЛЕКТРОННЫЕ СТРУКТУРЫ АТОМОВ

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8b			1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	8a
H $1s^1$																	He $1s^1$
Li $2s^1$	Be $2s^2$											B $2s^2 2p^1$	C $2s^2 2p^2$	N $2s^2 2p^3$	O $2s^2 2p^4$	F $2s^2 2p^5$	Ne $2s^2 2p^6$
Na $3s^1$	Mg $3s^2$											Al $3s^2 3p^1$	Si $3s^2 3p^2$	P $3s^2 3p^3$	S $3s^2 3p^4$	Cl $3s^2 3p^5$	Ar $3s^2 3p^6$
K $4s^1$	Ca $4s^2$	Sc $4s^2 3d^1$	Ti $4s^2 3d^2$	V $4s^2 3d^3$	Cr $4s^1 3d^5$	Mn $4s^2 3d^5$	Fe $4s^2 3d^6$	Co $4s^2 3d^7$	Ni $4s^2 3d^8$	Cu $4s^1 3d^{10}$	Zn $4s^2 3d^{10}$	Ga $4s^2 4p^1$	Ge $4s^2 4p^2$	As $4s^2 4p^3$	Se $4s^2 4p^4$	Br $4s^2 4p^5$	Kr $4s^2 4p^6$
Rb $5s^1$	Sr $5s^2$	Y $5s^2 4d^1$	Zr $5s^2 4d^2$	Nb $5s^2 4d^3$	Mo $5s^1 4d^5$	Tc $5s^1 4d^6$	Ru $5s^1 4d^7$	Rh $5s^1 4d^8$	Pd $5s^0 4d^{10}$	Ag $5s^1 4d^{10}$	Cd $5s^2 4d^{10}$	In $5s^2 5p^1$	Sn $5s^2 5p^2$	Sb $5s^2 5p^3$	Te $5s^2 5p^4$	I $5s^2 5p^5$	Xe $5s^2 5p^6$
Cs $6s^1$	Ba $6s^2$	La* $6s^2 5d^1$	Hf $6s^2 5d^2$	Ta $6s^2 5d^3$	W $6s^2 5d^4$	Re $6s^2 5d^5$	Os $6s^2 5d^6$	Ir $6s^2 5d^7$	Pt $6s^1 5d^9$	Au $6s^1 5d^{10}$	Hg $6s^2 5d^{10}$	Tl $6s^2 6p^1$	Pb $6s^2 6p^2$	Bi $6s^2 6p^3$	Po $6s^2 6p^4$	At $6s^2 6p^5$	Rn $6s^2 6p^6$
Fr $7s^1$	Ra $7s^2$	Ac** $7s^2 6d^1$	Rf $7s^2 6d^2$	Db $7s^2 6d^3$	Sg $7s^2 6d^4$	Bh $7s^2 6d^5$	Hn $7s^2 6d^6$	Mt $7s^2 6d^7$	Uun $7s^1 6d^9$								

*Лантаноиды	Ce $6s^2 4f^2$	Pr $6s^2 4f^3$	Nd $6s^2 4f^4$	Pm $6s^2 4f^5$	Sm $6s^2 4f^6$	Eu $6s^2 4f^7$	Gd $6s^2 5d^1 4f^7$	Tb $6s^2 4f^9$	Dy $6s^2 4f^{10}$	Ho $6s^2 4f^{11}$	Er $6s^2 4f^{12}$	Tm $6s^2 4f^{13}$	Yb $6s^2 4f^{14}$	Lu $6s^2 4f^2$
**Актиноиды	Th $7s^2 6d^2$	Pa $7s^2 6d^1 5f^2$	U $7s^2 6d^1 5f^3$	Np $7s^2 6d^1 5f^4$	Pu $7s^2 5f^6$	Am $7s^2 5f^7$	Cm $7s^2 6d^1 5f^7$	Bk $7s^2 6d^1 5f^8$	Cf $7s^2 5f^{10}$	Es $7s^2 5f^{11}$	Fm $7s^2 5f^{12}$	Md $7s^2 5f^{13}$	No $7s^2 5f^{14}$	Lr $7s^2 6d^1 5f^{14}$

Приложение 5

АТОМНЫЕ РАДИУСЫ (Å)

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8b			1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	8a
H 0,46																	He 1,22
Li 1,55	Be 1,13											B 0,91	C 0,77	N 0,71	O 0,66	F 0,64	Ne 1,60
Na 1,89	Mg 1,60											Al 1,43	Si 1,34	P 1,30	S 1,04	Cl 0,99	Ar 1,92
K 2,36	Ca 1,97	Sc 1,64	Ti 1,46	V 1,34	Cr 1,27	Mn 1,30	Fe 1,26	Co 1,25	Ni 1,24	Cu 1,28	Zn 1,39	Ga 1,39	Ge 1,39	As 1,48	Se 1,60	Br 1,14	Kr 1,98
Rb 2,48	Sr 2,15	Y 1,81	Zr 1,60	Nb 1,45	Mo 1,39	Tc 1,36	Ru 1,34	Rh 1,34	Pd 1,37	Ag 1,44	Cd 1,56	In 1,66	Sn 1,58	Sb 1,61	Te 1,70	I 1,33	Xe 2,18
Cs 2,68	Ba 2,21	La* 1,87	Hf 1,59	Ta 1,46	W 1,40	Re 1,37	Os 1,35	Ir 1,35	Pt 1,39	Au 1,44	Hg 1,60	Tl 1,71	Pb 1,75	Bi 1,82	Po –	At –	Rn –
Fr 2,80	Ra 2,35	Ac** 2,03	Rf –	Db –	Sg –	Bh –	Hn –	Mt –	Uun –								

*Лантаноиды	Ce 1,83	Pr 1,82	Nd 1,82	Pm –	Sm 1,81	Eu 2,02	Gd 1,79	Tb 1,77	Dy 1,77	Ho 1,76	Er 1,75	Tm 1,74	Yb 1,93	Lu 1,74
**Актиноиды	Th 1,80	Pa 1,62	U 1,53	Np 1,50	Pu 1,50	Am –	Cm –	Bk –	Cf –	Es –	Fm –	Md –	No –	Lr –

Приложение 6

ЭНЕРГИИ ИОНИЗАЦИИ АТОМОВ (эВ)

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8b			1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	8a
H 13,6																	He 24,58
Li 5,39	Be 9,32											B 8,30	C 11,26	N 14,54	O 13,61	F 17,42	Ne 21,56
Na 5,14	Mg 7,64											Al 5,98	Si 8,15	P 10,55	S 10,36	Cl 13,01	Ar 15,75
K 4,40	Ca 6,11	Sc 6,56	Ti 6,83	V 6,74	Cr 6,76	Mn 7,43	Fe 7,90	Co 7,86	Ni 7,63	Cu 7,72	Zn 9,39	Ga 6,00	Ge 7,88	As 9,81	Se 9,75	Br 11,84	Kr 14,00
Rb 4,18	Sr 5,69	Y 6,38	Zr 6,84	Nb 6,88	Mo 7,13	Tc 7,23	Ru 7,36	Rh 7,46	Pd 8,33	Ag 7,57	Cd 8,99	In 5,78	Sn 7,33	Sb 8,64	Te 9,01	I 10,44	Xe 12,13
Cs 3,89	Ba 5,81	La* 5,61	Hf 5,50	Ta 7,70	W 7,98	Re 7,87	Os 8,70	Ir 9,20	Pt 8,96	Au 9,22	Hg 10,43	Tl 6,11	Pb 7,42	Bi 7,29	Po 8,43	At 9,50	Rn 10,74
Fr 3,98	Ra 5,28	Ac** 6,89	Rf —	Db —	Sg —	Bh —	Hn —	Mt —	Uun —								

*Лантаноиды	Ce 6,91	Pr 5,76	Nd 6,31	Pm —	Sm 5,60	Eu 5,67	Gd 6,16	Tb 6,74	Dy 6,82	Ho —	Er 6,08	Tm 5,81	Yb 6,20	Lu 6,15
**Актиноиды	Th 6,95	Pa —	U 6,08	Np —	Pu 5,80	Am 6,00	Cm —	Bk —	Cf —	Es —	Fm —	Md —	No —	Lr —

Приложение 7

ЭНЕРГИЯ СРОДСТВА АТОМОВ К ЭЛЕКТРОНУ (эВ)

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8b			1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	8a
H 0,75																	He –
Li 0,82	Be -0,19											B 0,33	C 1,12	N -0,27	O 1,47	F 3,45	Ne -0,57
Na 0,78	Mg -0,32											Al 0,52	Si 1,39	P 0,78	S 2,07	Cl 3,61	Ar –
K 0,92	Ca -1,60	Sc -0,14	Ti 0,40	V 0,94	Cr 0,98	Mn -1,07	Fe 0,58	Co 0,94	Ni 1,28	Cu 1,50	Zn –	Ga –	Ge –	As –	Se 3,70	Br 3,54	Kr –
Rb 0,60	Sr -0,50	Y 0,30	Zr 1,00	Nb 1,30	Mo 1,30	Tc 1,00	Ru 1,45	Rh 1,35	Pd 1,40	Ag 2,00	Cd –	In –	Sn –	Sb –	Te 3,60	I 3,29	Xe –
Cs –	Ba –	La* –	Hf –	Ta –	W –	Re –	Os –	Ir –	Pt –	Au 2,80	Hg 1,54	Tl 2,10	Pb –	Bi –	Po –	At –	Rn –
Fr –	Ra –	Ac** –	Rf –	Db –	Sg –	Bh –	Hn –	Mt –	Uun –								

*Лантаноиды	Ce –	Pr –	Nd –	Pm –	Sm –	Eu –	Gd –	Tb –	Dy –	Ho –	Er –	Tm –	Yb –	Lu –
**Актиноиды	Th –	Pa –	U –	Np –	Pu –	Am –	Cm –	Bk –	Cf –	Es –	Fm –	Md –	No –	Lr –

Приложение 8

ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ (по Л.Полингу)

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8b			1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	8a
H 2,1																	He –
Li 1,0	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne –
Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Ar –
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	Kr –
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5	Xe –
Cs 0,7	Ba 0,9	La* 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2	Rn –
Fr 0,7	Ra 0,9	Ac** 1,1	Rf –	Db –	Sg –	Bh –	Hn –	Mt –	Uun –								

*Лантаноиды	Ce (1,15)	Pr (1,15)	Nd (1,15)	Pm (1,15)	Sm (1,15)	Eu (1,15)	Gd (1,15)	Tb (1,15)	Dy (1,15)	Ho (1,15)	Er (1,15)	Tm (1,15)	Yb (1,15)	Lu (1,15)
**Актиноиды	Th 1,3	Pa 1,4	U 1,4	Np (1,3)	Pu (1,3)	Am (1,3)	Cm (1,3)	Bk (1,3)	Cf (1,3)	Es (1,3)	Fm (1,3)	Md (1,3)	No (1,3)	Lr (1,3)

Приложение 9

ИОННЫЕ РАДИУСЫ (Å)

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8b			1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	8a
H 1 ⁺ 0,00 1 ⁻ 1,36																	He 0 1,22
Li 1 ⁺ 0,68	Be 2 ⁺ 0,34											B 3 ⁺ 0,21	C 4 ⁺ 0,20 4 ⁻ 2,60	N 5 ⁺ 0,15 3 ⁻ 1,48	O 6 ⁺ 0,09 2 ⁻ 1,32	F 7 ⁺ 0,07 1 ⁻ 1,33	Ne 0 1,00
Na 1 ⁺ 0,98	Mg 2 ⁺ 0,74											Al 3 ⁺ 0,57	Si 4 ⁺ 0,30	P 5 ⁺ 0,35 3 ⁻ 1,86	S 6 ⁺ 0,34 2 ⁻ 1,34	Cl 7 ⁺ 0,26 1 ⁻ 1,81	Ar 0 1,92
K 1 ⁺ 1,33	Ca 2 ⁺ 1,04	Sc 3 ⁺ 0,83	Ti 2 ⁺ 0,87 4 ⁺ 0,64	V 2 ⁺ 0,72 5 ⁺ 0,4	Cr 2 ⁺ 0,83 5 ⁺ 0,35	Mn 2 ⁺ 0,91 7 ⁺ 0,46	Fe 2 ⁺ 0,80 3 ⁺ 0,67	Co 2 ⁺ 0,78 3 ⁺ 0,64	Ni 2 ⁺ 0,74 3 ⁺ 0,72	Cu 1 ⁺ 0,98 2 ⁺ 0,80	Zn 2 ⁺ 0,83	Ga 3 ⁺ 0,62	Ge 2 ⁺ 0,65 4 ⁺ 0,44	As 5 ⁺ 0,47 3 ⁻ 1,91	Se 6 ⁺ 0,35 2 ⁻ 1,91	Br 7 ⁺ 0,39 1 ⁻ 1,96	Kr 0 1,98
Rb 1 ⁺ 1,49	Sr 2 ⁺ 1,20	Y 3 ⁺ 0,97	Zr 4 ⁺ 0,82	Nb 4 ⁺ 0,6 5 ⁺ 0,66	Mo 4 ⁺ 0,68 6 ⁺ 0,65	Tc 7 ⁺ 0,56	Ru 2 ⁺ 0,85 4 ⁺ 0,71	Rh 3 ⁺ 0,78 4 ⁺ 0,71	Pd 2 ⁺ 0,88 4 ⁺ 0,73	Ag 1 ⁺ 1,13	Cd 2 ⁺ 0,99	In 1 ⁺ 1,30 3 ⁺ 0,92	Sn 2 ⁺ 1,02 4 ⁺ 0,67	Sb 5 ⁺ 0,62 3 ⁻ 2,08	Te 6 ⁺ 0,56 2 ⁻ 2,22	I 7 ⁺ 0,50 1 ⁻ 1,33	Xe 0 2,18
Cs 1 ⁺ 1,65	Ba 2 ⁺ 1,38	La* 3 ⁺ 1,04	Hf 4 ⁺ 0,82	Ta 5 ⁺ 0,66	W 4 ⁺ 0,68 6 ⁺ 0,65	Re 4 ⁺ 0,72 7 ⁺ 0,56	Os 2 ⁺ 0,89 4 ⁺ 0,75	Ir 2 ⁺ 0,89 4 ⁺ 0,75	Pt 2 ⁺ 0,90 4 ⁺ 0,76	Au 1 ⁺ 1,37 3 ⁺ 0,85	Hg 2 ⁺ 1,12	Tl 1 ⁺ 1,36 3 ⁺ 1,05	Pb 2 ⁺ 1,26 4 ⁺ 0,76	Bi 3 ⁺ 1,20 5 ⁺ 0,74	Po —	At 7 ⁺ 0,62	Rn
Fr 1 ⁺ 1,75	Ra 2 ⁺ 1,44	Ac** 3 ⁺ 1,11	Rf —	Db —	Sg —	Bh —	Hn —	Mt —	Uun —								

*Лантаноиды	Ce 3 ⁺ 1,00 4 ⁺ 0,93	Pr 3 ⁺ 1,00 4 ⁺ 0,92	Nd 3 ⁺ 0,99 4 ⁺ 0,90	Pm 3 ⁺ 0,98	Sm 2 ⁺ 1,11 3 ⁺ 0,97	Eu 2 ⁺ 1,09 3 ⁺ 0,96	Gd 3 ⁺ 0,94	Tb 3 ⁺ 0,92 4 ⁺ 0,84	Dy 3 ⁺ 0,91	Ho 3 ⁺ 0,89	Er 3 ⁺ 0,87	Tm 3 ⁺ 0,86	Yb 3 ⁺ 0,85	Lu 3 ⁺ 0,84
**Актиноиды	Th 3 ⁺ 1,08 4 ⁺ 0,99	Pa 3 ⁺ 1,05 5 ⁺ 0,90	U 3 ⁺ 1,03 4 ⁺ 0,93 6 ⁺ 0,83	Np 3 ⁺ 1,01 4 ⁺ 0,92 6 ⁺ 0,82	Pu 3 ⁺ 1,00 4 ⁺ 0,90 6 ⁺ 0,81	Am 3 ⁺ 0,99 4 ⁺ 0,89 6 ⁺ 0,80	Cm —	Bk —	Cf —	Es —	Fm —	Md —	No —	Lr —

Приложение 10

Термодинамические свойства веществ в стандартном состоянии при 298,15 К

Вещество	$\Delta H_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S_{298}^0, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\Delta G_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
Ag (к)	0	42,71	0
AgCl (к)	-127,04	96,11	-109,72
Al (к)	0	28,3	0
AlCl ₃ (к)	-695,3	167,4	-631,18
Al ₂ O ₃ (к)	-1676,0	50,9	-1582,0
BaO (к)	-582,0	70,3	-552,0
BaCO ₃ (к)	-1235,0	112,0	-1136,0
C (графит)	0	5,7	0
CCl ₄ (г)	-106,7	309,41	-64,0
CCl ₄ (ж)	-135,4	214,4	-64,6
CH ₄ (г)	-74,9	186,2	-50,8
C ₂ H ₂ (г)	226,8	200,8	209,2
C ₂ H ₄ (г)	52,3	219,4	68,1
C ₂ H ₆ (г)	-89,7	229,5	-32,9
C ₃ H ₈ (г)	-103,9	269,9	-107,2
C ₆ H ₆ (ж)	49,03	172,8	124,5
C ₂ H ₅ OH (ж)	-277,6	160,7	-174,8
C ₆ H ₁₂ O ₆ (ж)	-1273,0	-	-919,5
CO (г)	-110,5	197,5	-137,1
CO ₂ (г)	-393,5	213,7	-394,4
Ca (к)	0	41,63	0
CaCO ₃ (к)	-1207,0	92,8	-1128,7
CaO (к)	-635,6	39,7	-604,2
Ca(OH) ₂ (к)	-986,6	76,1	-896,8
Cl ₂ (г)	0	222,9	0
Cr (к)	0	23,8	0
Cr ₂ O ₃ (к)	-1440,6	81,2	-1050,0
Cu (к)	0	33,3	0
CuO (к)	-162,0	46,2	-129,9
Cu ₂ S (к)	-79,5	120,0	-86,1
CuSO ₄ (к)	-771,2	113,3	-681,9
F ₂ (г)	0	202,9	0
Fe (к)	0	27,52	0
FeO (к)	-266,5	54,0	-244,3
Fe ₂ O ₃ (к)	-822,2	87,4	-740,3
Fe ₃ O ₄ (к)	-1117,1	146,2	-1014,2
H ₂ (г)	0	130,6	0
HBr (г)	-36,24	198,6	-53,3
HCN (г)	135,0	113,1	125,5
HCl (г)	-92,3	186,8	-95,2
HF (г)	-270,7	178,7	-272,8
HI (г)	26,6	206,5	1,8
H ₂ O (г)	-241,8	188,7	-228,6
H ₂ O (ж)	-285,8	70,1	-237,3
H ₂ S (г)	-21,0	205,7	-33,8

Вещество	$\Delta H_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$	$S_{298}^0, \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}}$	$\Delta G_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$
I ₂ (г)	62,24	260,5	19,37
I ₂ (к)	0	116,7	0
Mg (к)	0	32,51	0
MgCO ₃ (к)	-894,96	85,7	-817,5
MgCl ₂ (к)	-641,1	89,9	-591,6
MgO (к)	-601,8	26,9	-569,6
N ₂ (г)	0	191,5	0
NH ₃ (г)	-46,2	192,6	-16,7
NH ₄ NO ₃ (к)	-385,4	151,0	-183,8
N ₂ O (г)	82,0	219,9	104,1
NO (г)	90,3	210,6	86,6
N ₂ O ₃ (г)	83,3	307,0	140,5
NO ₂ (г)	33,5	240,46	51,5
N ₂ O ₄ (г)	9,6	304,3	98,4
N ₂ O ₅ (г)	-42,7	178,0	114,1
Ni (к)	0	30,12	0
NiO (к)	-239,7	38,0	-211,6
O (г)	247,52	160,95	230,1
O ₂ (г)	0	205,0	0
O ₃ (г)	142,3	237,6	163,43
PCl ₃ (г)	-306,35	311,66	-286,27
PCl ₅ (г)	-398,94	352,71	-324,63
P ₂ O ₅ (к)	-1492,0	114,5	-1348,8
Pb (к)	0	64,9	0
PbO (к)	-219,3	66,1	-189,1
PbO ₂ (к)	-276,6	74,9	-218,3
S (ромбич.)	0	31,9	0
SO ₂ (г)	-296,9	248,1	-300,2
SO ₃ (г)	-395,2	256,2	-370,4
Si (к)	0	18,7	0
SiF ₆ (г)	-1506,2	284,5	-1468,6
SiO ₂ (кварц)	-910,9	41,8	-856,7
Sn (к)	0	51,5	0
SnO (к)	-286,0	56,5	-256,9
SnO ₂ (к)	-580,8	52,3	-519,3
Sr (к)	0	54,4	0
SrO (к)	-604,0	55,6	-575,0
SrCO ₃ (к)	-1176,0	98,3	-1138,0
Ti (к)	0	30,6	0
TiCl ₄ (к)	-804,2	252,4	-737,4
TiO ₂ (к)	-943,9	50,3	-888,6
Zn (к)	0	41,63	0
ZnCO ₃ (к)	-812,6	82,4	-731,4
ZnO (к)	-350,6	43,6	-320,7
ZnSO ₄ (к)	-978,2	124,6	-871,2

Тривиальные названия некоторых веществ

Название	Химическая формула
Бертолетова соль	KClO_3
Гипосульфит	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Глауберова соль	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Глинозем	Al_2O_3
Едкий барит	$\text{Ba}(\text{OH})_2$
Едкий натр (каустическая сода)	NaOH
Едкое кали	KOH
Жженая магнезия	MgO
Известь	
Негашеная	CaO
Гашеная	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Кальцинированная сода	Na_2CO_3
Карборунд	SiC
Квасцы	
Алюмокалиевые	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Железоаммонийные	$(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Хромокалиевые	$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Купорос	
железный	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
медный	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Нашатырный спирт	Конц.розчин NH_3 у воді
Нашатырь	NH_4Cl
Питьевая сода	NaHCO_3
Поташ	K_2CO_3
Селитра	
Аммонийная	NH_4NO_3
известковая (норвежская)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
индийская	KNO_3
чилийская	NaNO_3
Синильная кислота	HCN
Соляная кислота	HCl
Сулема	HgCl_2
Сухой лед	CO_2 (тв.)
Угарный газ	CO
Цементит	Fe_3C

Названия важнейших кислот и их солей

Формула кислоты	Название	
	кислоты	соли
HAlO_2	Матаалюминиевая	Метаалюминат
H_3AlO_3	Ортоалюминиевая	Ортоалюминат
HBO_2	Метаборная	Метаборат
H_3BO_3	Ортоборная	Ортоборат
$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Тетраборная	Тетраборат
HBr	Бромоводородная	Бромид
HCOOH	Муравьиная	Формиат
CH_3COOH	Уксусная	Ацетат
HCN	Цианоководородная	Цианид
H_2CO_3	Угольная	Карбонат
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Щавелевая	Оксалат
HCl	Хлороводородная	Хлорид
HClO	Хлорноватистая	Гипохлорит
HClO_2	Хлористая	Хлорит
HClO_3	Хлорноватая	Хлорат
HClO_4	Хлорная	Перхлорат
H_2CrO_4	Хромовая	Хромат
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Дихромовая	Дихромат
HI	Йодоводородная	Йодид
HMnO_4	Марганцовая	Перманганат
H_2MnO_4	Марганцовистая	Манганат
HNO_2	Азотистая	Нитрит
HNO_3	Азотная	Нитрат
HPO_3	Метафосфорная	Метафосфат
H_3PO_4	Ортофосфорная	Ортофосфат
H_3PO_3	Фосфористая	Фосфит
H_2S	Сероводородная	Сульфид
HSCN	Родановодородная	Роданид
H_2SO_3	Сернистая	Сульфит
H_2SO_4	Серная	Сульфат
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Тиосерная	Тиосульфат
H_2SiO_3	Метакремниевая	Метасиликат
H_4SiO_4	Ортокремниевая	Ортосиликат

Общие названия бинарных соединений

Название	Соединение	Пример
Антимониды	Сурьма + металл	Mg ₃ Sb ₂
Арсениды	Мышьяк + металл	Mg ₃ As ₂
Бориды	Бор + металл	Mg ₃ B ₂
Висмутиды	Висмут + металл	Mg ₃ Bi ₂
Галогениды	Галоген + элемент	CdI ₂ , SbCl ₃
Гидриды	Водород + элемент	LiH, SiH ₄
Карбиды	Углерод + металл	CaC ₂ , Al ₄ C ₃
Нитриды	Азот + металл	Mg ₃ N ₂ , Li ₃ N
Оксиды	Кислород + элемент	K ₂ O, Al ₂ O ₃ , SO ₃
Пероксиды	Кислород + металл	Na ₂ O ₂ , BaO ₂
Селениды	Селен + элемент	Al ₂ Se ₃ , Cu ₂ Se
Силаны	Кремний + водород	SiH ₄ , Si ₂ H ₆
Силициды	Кремний + металл	Mg ₂ Si
Сульфиды	Сера + элемент	BaS, Sb ₂ S ₃
Теллуриды	Теллур + элемент	Al ₂ Te ₃
Фосфи́ды	Фосфор + металл	Ca ₃ P ₂

Кинетические константы гомогенных реакций

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

Реакция	$A, \text{с}^{-1}$	$E_A, \text{кДж/моль}$
$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 0,5\text{O}_2$	$4,6 \cdot 10^{13}$	104
$\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$	$1,0 \cdot 10^{16}$	54
$2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2 (\text{г})$	$6,0 \cdot 10^{12}$	119
$2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	$4,0 \cdot 10^9$	53
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	$1,6 \cdot 10^{14}$	166
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	$9,0 \cdot 10^{13}$	186
$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	$9,4 \cdot 10^{13}$	113
$\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$	$1,5 \cdot 10^{10}$	48
$2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NOBr}$	$3,0 \cdot 10^{10}$	5
$2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$	$5,0 \cdot 10^{10}$	16
$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	$5,0 \cdot 10^{10}$	-1