

Федеральное агентство по образованию  
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального  
образования  
«Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет»

**В. А. Яблоков**

# Х И М И Я

Теоретические основы курса

Нижний Новгород  
ННГАСУ  
2009

ББК 24.1  
Я 71

## Рецензенты

чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, проф. Гришин Д.Ф. (Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского); доктор хим. наук, проф. Карташов В.Р. (Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева).

## Яблоков В. А.

**Я 71** Химия. Теоретические основы курса [Текст]: учебное пособие /В. А. Яблоков, Нижегород. гос. архитектур.-строит. ун-т. – Н. Новгород: ННГАСУ, 2009. – 148 с.

**ISBN 978-5-8114-0829-0**

Теоретические основы курса химии являются первой частью учебного пособия, посвященного химическим знаниям. В нем изложены представления о строении атомов, молекул, кристаллических веществ, о типах химических связей. Рассмотрены физико-химические превращения вещества с позиций термодинамики и кинетики. Универсальность рассмотренных знаний – прекрасный инструмент применения теоретических основ химии в решении практических вопросов в различных сферах науки и техники.

Книга рассчитана на студентов технических специальностей.

**ББК 24.1**

*Охраняется законом об авторском праве. Воспроизведение всей книги или любой ее части запрещается без письменного разрешения издателя.*

© ННГАСУ, 2009  
© В.А. Яблоков, 2009

## ВВЕДЕНИЕ

Учебный материал пособия выстроен с использованием принципов системного анализа. Выделяются уровни организации вещества. Характеристики микро- (атомы, молекулы) и макросистем (твердые тела, жидкости, газы) рассматриваются в периодически повторяющейся последовательности (рис. 1).

В основе системного построения материала лежит идея о системности нашего мира и мыслительной деятельности человека.

*Системой* называется совокупность взаимосвязанных частей, выделенных из окружающей среды и выступающих по отношению к ней как целое.

Это одно из многих определений системы. В нашем случае курс химии является системой, выполняющей функцию средства достижения учебной цели.

Человек как мыслящая биосистема воспринимает и эффективно усваивает системно выстроенные знания, части которого находятся в определенных связях и отношениях. Чем подробнее представлены эти связи и отношения, тем выше уровень системности, тем полнее усваиваются знания. Достигается основная цель: формирование системы знаний, умений, навыков обучаемого, необходимых в профессиональной деятельности.

Приведенная на рис. 1 структура курса химии напоминает информационную паутину, в которой периодически наращиваются знания и по горизонтали и по вертикали от уровня к уровню. Связи и отношения существуют не только между блоками знаний, обозначенных в квадратах. Внутри каждого блока знаний имеются свои связи и отношения.

В каждом блоке предлагаются вопросы для проверки знаний и упражнения. Если возникают затруднения при ответах на вопросы, следует читать материал данной темы снова. Повторение имеет определенную направленность. Вы осознаете необходимость восстановления в памяти некоторых понятий и определений для формулировки ответов.

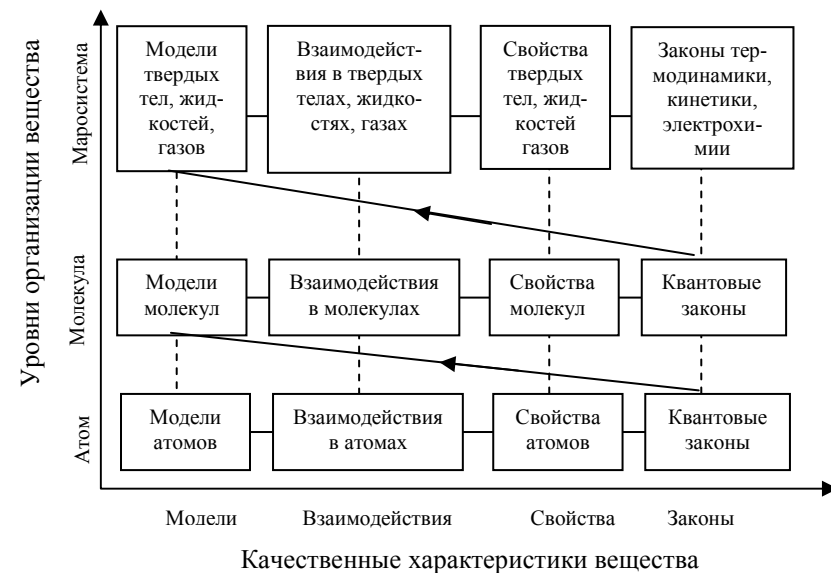


Рис. 1. Структура знаний высокого уровня системности

*Химия* – наука, изучающая состав, свойства и превращения вещества, а также явления, которые сопровождают эти превращения. Подразумеваются изменения, происходящие с множеством атомов и молекул в газе, жидкости или твердом теле. Химические превращения сопровождаются изменением физических свойств веществ. Изучением физико-химических превращений мы займемся в данном курсе.

## ТЕМА 1 АТОМНЫЙ УРОВЕНЬ ОРГАНИЗАЦИИ ВЕЩЕСТВА

Все химические превращения в неживой и живой природе происходят на уровне атомов и молекул.

Атом состоит из заряженных частей. Подобно солнечной системе, он имеет центральную часть и окружение. Практически вся масса атома сосредоточена в ядре. Непрерывно движущиеся электроны охватывают громадную по сравнению с ядром область пространства. Если представить ядро атома водорода с горошину, то область движения электрона будет охватывать сферу радиусом более 100 м.

*Атом – это микросистема, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, движущихся в поле ядра.*

Атом – микросистема, потому что реальный размер любого атома имеет порядок  $10^{-10}$  м.

### 1.1. Модели атомов

Наши знания существуют в виде моделей. *Модель есть объект-заменитель объекта-оригинала, сохраняющий некоторые его свойства.* Существенными преимуществами модели перед оригиналом являются её доступность, обозримость, удобство в обращении.

Первой моделью атома можно считать *модель* греческого натурфилософа *Демокрита* (ок. 460 – 370 г. до н. э.). В его представлении атом – предел делимости всего существа [др.-греч. ατομος неделимый]. Атомы невидимы из-за своих ничтожных размеров, не разрушаются и не гибнут, а по естественной необходимости образуют отдельные тела и весь мир с его множеством свойств.

Так силой ума, воображения была представлена умо-зрительная модель, которая просуществовала более двух

тысячелетий и послужила хорошим основанием для поиска количественных характеристик неделимых микрочастиц.

Именно свойство неделимого атома было положено в основу определения относительных атомных масс химических элементов. Такое представление об атомах просуществовало вплоть до конца XIX в.

Первый шаг в раскрытии тайны строения атомов сделал английский физик Дж.Дж. Томсон (1856-1940), который в 1897 г. открыл электрон. Его масса оказалась в 1837 раз меньше массы атома водорода. Следовательно, атом делится на части, причем эти части заряжены. Электроны – отрицательно заряженные частицы. Положительно заряженная часть атома делает в целом атом электронейтральным.

Дальнейшие исследования вещества привели нобелевского лауреата, английского физика Э. Резерфорда (1871-1937) к созданию планетарной (ядерной) модели атома.

Экспериментальные доказательства такой модели у Э.Резерфорда были. Его молодой сотрудник Э. Марсден изучал движение потока положительно заряженных α-частиц сквозь тончайшую фольгу из золота и других металлов. Он обнаружил, что очень редко α-частицы отклонялись от прямолинейного движения сквозь фольгу, «отскакивали» от нее. Отскоки означали, что α-частицы «налетают» на массивные тела. Редкие отскоки означали, что массивные тела имеют ничтожно малые размеры и находятся на большом расстоянии друг от друга. Следовательно, атомы в металле устроены так, что их масса неравномерно распределена по всему объему атома. Положительно заряженные α-частицы могут отклоняться при своем движении только при сближении с положительно заряженной частью атома – ядром.

Но как удерживаются на расстоянии и не падают на ядро в результате притяжения отрицательно заряженные

электроны? Ответа на этот вопрос Э. Резерфорд не знал. Вот что он писал в статье, опубликованной в 1911 г.: «Вопрос об устойчивости предлагаемого атома на этой стадии не следует подвергать рассмотрению. Устойчивость окажется, очевидно, зависящей от тонких деталей структуры атома и движения составляющих его заряженных частей».

По законам электростатики, чтобы сохранить устойчивость, электроны должны двигаться. По законам электродинамики, ускоренно двигаясь вокруг ядра, электроны должны излучать энергию и упасть на ядро. Получался замкнутый круг: движение электронов обеспечивает устойчивость, но оно же делает атом неустойчивым.

Теоретическое обоснование устойчивости атома дал в 1913 г. датский физик-теоретик Нильс Бор (1885-1962). Сущность его идеи заключалась в следующем. Спектры излучения возбужденных атомов (они по внешнему виду напоминают штрих-код на товаре) натолкнули его на идею о дискретности энергетических состояний атомов [*лат. discretus разделенный, прерывистый*]. Электроны «заселяют» энергетические уровни подобно тому, как это делают жильцы, заселяя квартиры на этажах многоквартирного дома (заметим, что между этажами никто не живет).

Законы, такого заселения еще не известны. Так рассуждал Бор. Если законы не известны – их следует искать. А пока можно сформулировать постулаты (утверждения, принимаемые за истинные, хотя и не доказанные), которые соответствуют тому факту, что атомы – устойчивые микросистемы. Постулаты Бора соответствовали квантовой модели водородоподобного атома и совершенно не согласовывались с представлениями классической физики:

*в атоме существуют стационарные, разрешенные орбиты, двигаясь по которым, электроны не излучают энергию и не падают на ядро;*

*поглощение (или излучение) энергии атомом происходит только при переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую.*

Двадцатисемилетний Нильс Бор говорил о движении электронов по орбитам в поле ядра без потери энергии. Чем дальше от ядра расположены электроны, тем больше должна быть энергия движения электрона, противодействующая притяжению ядра. На вопрос, почему такие свойства проявляют движущиеся противоположно заряженные заряды, тогда можно было дать только один ответ: «так устроен мир микрочастиц».

В настоящее время доказано, что в атоме не существует траекторий, где чаще или реже можно обнаружить движущиеся электроны. Это **не орбита, а орбиталь** – *отрицательно заряженная область атома, в которой вероятность обнаружить движущийся электрон (или электроны) уменьшается по мере удаления от ядра.*

На рис. 2 представлены модели атомов водорода и гелия, а стрелками обозначено количество электронов на орбитали. Точками обозначено «электронное облако». **Электронное облако** – *это не наглядный образ самого электрона или электронов, «размытых» в пространстве, а наглядное изображение области возможного местонахождения электронов по отношению к ядру.* Пунктиром отмечена сферическая область – орбиталь, где сосредоточена подавляющая часть электронной плотности. Центральная точка – атомное ядро, стрелками обозначены *спины электронов.*

Электронное облако характеризует состояние движения электрона. Такое состояние движения напоминает движение футбольного вратаря. Чаще всего он находится в штрафной площадке, и чем дальше от ворот, тем меньше вероятность встретить его там. Но если движение вратаря во время матча все-таки можно изобразить некоторой тра-

екторией, то для электрона такой возможности не существует в принципе.

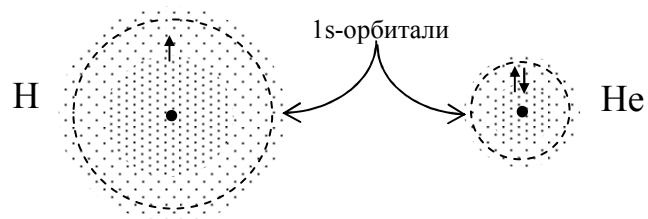


Рис. 2. Модели атомов водорода и гелия

Уже будучи нобелевским лауреатом, Н. Бор часто с улыбкой вспоминал, как в 1950-х гг. к нему подошел после лекции студент и спросил: «Неужели действительно были такие идиоты, которые думали, что электрон вращается по орбите?».

В многоэлектронных атомах, кроме сферической  $s$ -орбитали, существуют  $p$ -орбитали (рис. 3), а также  $d$ - и  $f$ -орбитали, отличающиеся по форме и пространственному расположению.

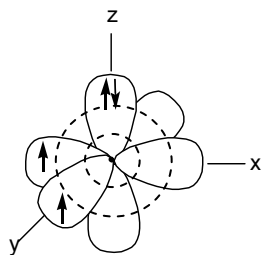


Рис. 3. Модель атома кислорода. Указаны  $2p_x$ ,  $2p_y$  и  $2p_z$ -орбитали и спины электронов. Пунктиром обозначены  $1s$ - и  $2s$ -орбитали, но электронные пары на них не изображены

Итак, **атом** – это микросистема, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, движущихся в поле ядра.

Любое определение, включая и приведенное выше, отражает лишь ограниченное число свойств оригинала. Например, следует принять во внимание структуру ядра атома.

**Ядро атома** – это тоже микросистема, которая состоит из протонов и нейтронов. Число протонов определяет заряд ядра ( $Z_{я}$ ), а число нейтронов ( $N$ ) в сумме с числом протонов выражают массовое число атома ( $A$ ):

$$A = Z_{я} + N$$

## 1.2. Взаимодействия в атомах

Энергия притяжения электронов к ядру, а также энергия движения электронов, стремящаяся оторвать электрон от атома, уравновешены, и атом сохраняет устойчивое состояние. Только воздействие внешней среды способно вывести атом из этого состояния. В роли внешней среды выступают микрочастицы вещества (атомы, молекулы, электроны) и поля (фотоны).

Рассмотрим атом водорода. По законам классической механики и электродинамики атом водорода – неустойчивая система. По законам квантовой механики, это устойчивая система, и сближение электрона с ядром не должно привести к его «падению» на ядро.

В 1927 г. В. Гейзенберг сформулировал действующий в квантовой механике **принцип неопределенности**: *объект микромира невозможно одновременно с наперед заданной точностью характеризовать координатой и импульсом*. Если неопределенность в определении координаты  $x$  составляет  $\Delta x$ , а неопределенность в определении импульса  $mv$  составляет  $\Delta(mv)$ , то неопределенности этих величин удовлетворяют условию (1.1)

$$\Delta x \cdot \Delta(mv) \geq \frac{h}{2\pi}, \quad (1.1)$$

где  $m$  – масса;  $v$  – скорость микрочастицы, движущейся вдоль координаты  $x$ ;  $h$  – постоянная Планка.

Уравнение (1.1) получило название **соотношения неопределенности Гейзенберга**.

Потенциальная энергия ( $E$ ) атома водорода складывается из кинетической энергии электрона ( $U$ ):

$$U = \frac{mv^2}{2}$$

и энергии притяжения электрона ядром ( $V$ ). Заряды ядра (в данном случае протона) и электрона равны по величине и противоположны по знаку (заряд  $e$ ):

$$V = -\frac{e^2}{r}$$

$$E = U + V = \frac{mv^2}{2} - \frac{e^2}{r}, \quad (1.2)$$

где  $v$  – скорость движения электрона массой  $m$ ;  $r$  – радиус орбитали.

Состояние электрона с точно установленными значениями координаты  $r$  и импульса  $mv$  означало бы нарушение соотношения неопределенности Гейзенберга. Допустим, что неопределенность в определении координаты имеет порядок самой координаты ( $\Delta r \approx r$ ), а неопределенность в определении импульса имеет порядок самого импульса ( $\Delta mv \approx mv$ ). Согласно соотношению неопределенности получим:

$$r \cdot mv = \frac{h}{2\pi} \quad (1.3)$$

Подставляя значение  $v$  из уравнения (1.3) в выражение потенциальной энергии (1.2), получим:

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 \cdot m \cdot r^2} - \frac{e^2}{r} \quad (1.4)$$

Устойчивому состоянию атома соответствует минимум потенциальной энергии  $\frac{dE}{dr} = 0$ . Продифференцировав выражение (1.4) по  $r$  и приравняв  $\frac{dE}{dr} = 0$ , получим:

$$\frac{dE}{dr} = -\frac{h^2}{4\pi^2 \cdot m \cdot r^3} + \frac{e^2}{r^2} = 0.$$

Отсюда 
$$r_{\min} = \frac{h^2}{4\pi^2 \cdot m \cdot e^2} \quad (1.5)$$

Полученное значение  $r_{\min}$  совпадает с радиусом первой боровской орбиты атома водорода. Подставив  $r_{\min}$  из уравнения (1.5) в уравнение (1.4), найдем энергию основного состояния атома водорода:

$$E_{\min} = -\frac{2\pi^2 \cdot me^4}{h^2}$$

Эта величина соответствует минимальной энергии атома водорода (рис. 4).

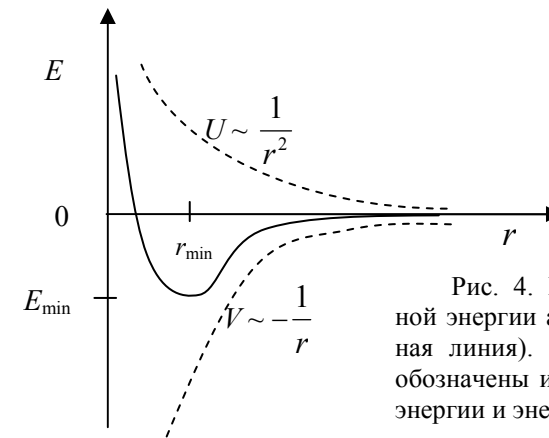


Рис. 4. Изменение потенциальной энергии атома водорода (сплошная линия). Пунктирными линиями обозначены изменения кинетической энергии и энергии притяжения

### 1.3. Свойства атомов

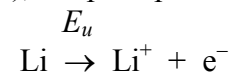
**Свойство** – это качество, постоянно присущее объекту. Это качество проявляется не само по себе, а в отношении данного объекта с другим. Например, для того, чтобы атом проявлял свойство отдавать электроны, необходим партнер, способный принимать электроны. Такая картина повторяется при описании любых свойств. Поэтому свойство иногда называют «свернутым отношением», подразумевая, что результат отношения объектов приписываем одному из них в качестве свойства, «забывая» о другом объекте.

Атомы проявляют свойство обмениваться энергией с окружающей средой. Рассмотрим изменения энергетического состояния атома водорода при взаимодействии с электромагнитным излучением. Стационарное состояние атома соответствует положению электрона на низшем энергетическом уровне  $E_1$ . Переход электрона на более высокий энергетический уровень  $E_2$  означает поглощение фотона (кванта электромагнитного излучения  $\varepsilon = h \frac{c}{\lambda}$ ) и переход атома в возбужденное состояние. В возбужденном состоянии атом пребывает крайне короткое время ( $\sim 10^{-8}$  с). В соответствии с законом сохранения энергии возбужденный атом излучает квант поглощенной энергии и возвращается в устойчивое состояние. Квантовые переходы фиксируются приборами в виде линейчатых спектров атома водорода. Один из них представлен на рис. 5.

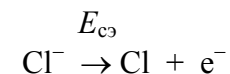


Рис. 5. Спектральная серия Бальмера в спектре атома водорода

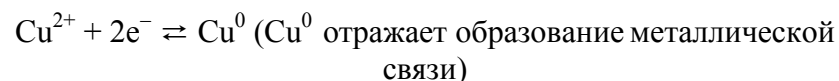
Атомы проявляют свойство отдавать и присоединять электроны. Энергия, которую необходимо затратить, чтобы оторвать электрон от атома, называется энергией ионизации ( $E_u$ , кДж/моль), например:



Сродство атомов к электрону ( $E_{cs}$ , кДж/моль) характеризуется энергией, необходимой для отрыва электрона от соответствующего отрицательного иона (аниона), например:



Способность атомов участвовать в образовании химических связей включает в себя реакции образования и разрыва между атомами ковалентных, ионных или металлических связей:



### 1.4. Периодический закон Д.И. Менделеева. Квантовые законы

В современной интерпретации **периодический закон** может быть сформулирован так: *свойства элементов и образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов элементов.* Закон был открыт Д. И. Менделеевым в 1869 г, когда о строении атомов и квантовой механике ученые ничего не знали. Периодическая система элементов есть табличное выражение квантовых законов.

В 1926 г. австрийский физик-теоретик Э. Шредингер разработал теорию движения микрочастиц – волновую механику, в основу которой положил уравнение, играющее такую же фундаментальную роль, как законы И. Ньютона в классической физике. Решением волнового уравнения Шредингера является функция  $\psi$ , которая удовлетворяет волновому уравнению при условии, что квантовые числа  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ , физический смысл которых рассматривается ниже, принимают определенные значения.

С позиций квантовой механики **период** – это горизонтальный ряд элементов, в атомах которых электроны последовательно заполняют  $ns$ - и завершают заполнение  $np$ -орбиталей ( $n$  – главное квантовое число, определяющее порядковый номер внешнего энергетического уровня и одновременно номер периода) (рис. 6). **Группа** – это вертикальный ряд, в котором объединены атомы химических элементов с одинаковым числом электронов на внешней орбитали.

Что такое квантовые числа?

**Квантовыми** называют целые или дробные числа, которые определяют значения физических величин, характеризующих атом, ядро атома, молекулу или элементарные частицы.

Параметр, с помощью которого можно вычислить энергию электрона в атоме, называется **главным квантовым числом  $n$** . Оно принимает значения 1, 2, 3, 4.... Чем больше  $n$ , тем больше энергия электрона в атоме. Обратимся к атому водорода. Для него значение  $E$  энергетического (электронного) уровня вычисляется по уравнению:

$$E = - \text{const}/n^2,$$

где  $\text{const}$  – постоянная величина. Чем больше отрицательное значение  $E$ , тем меньше энергия энергетического уровня. И, наоборот, по мере роста  $n$  отрицательное значение  $E$  уменьшается и, соответственно, растет энергия уровня.

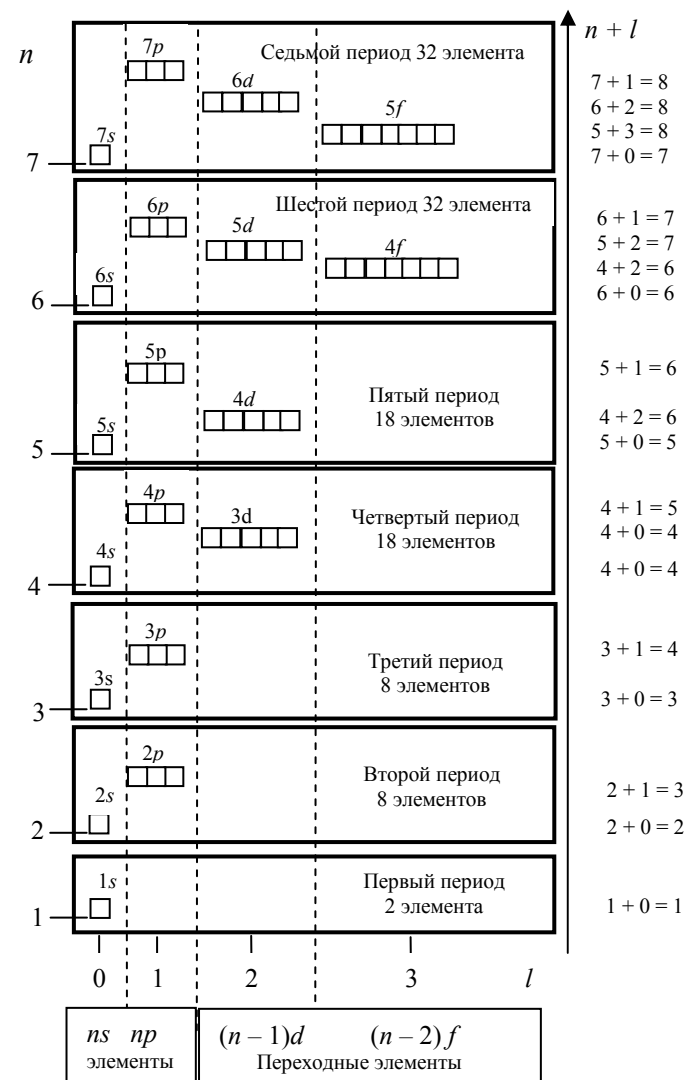


Рис. 6. Порядок заполнения электронами энергетических уровней в многоэлектронных атомах. За исключением первого периода, каждый период начинается и заканчивается заполнением  $ns$ - и  $np$ -орбиталей.



Форма орбитали и энергия подуровня определяется **орбитальным квантовым числом  $l$** .

Значения  $l$  зависят определенным образом от главного квантового числа. Каждому значению  $n$  соответствует одно или несколько значений  $l$ :

значения $n$ :	1	2	3	4
значения $l$ :	0	0, 1	0, 1, 2	0, 1, 2, 3

Из сравнения  $n$  и  $l$  следует, что орбитальное квантовое число принимает целые значения от 0 до  $n - 1$  для данного значения  $n$ . Квантовое число  $l$  определяет конфигурацию орбиталей. Если  $l$  равно 0, орбиталь имеет сферическую форму, это  $s$ -орбиталь. По мере увеличения значения главного квантового числа увеличиваются размеры орбиталей и возникает разнообразие форм орбиталей. Орбитальному квантовому числу  $l = 1$  соответствуют  $p$ -орбитали. Форма орбиталей усложняется по мере роста орбитального квантового числа.

**Число орбиталей для данного значения  $l$  определяется магнитным квантовым числом  $m_l$** : Для каждого значения  $l$  получается ряд значений  $m_l$ , изменяющихся в интервале  $-l \dots 0 \dots +l$ . Значение  $m_l$ , равное 0, соответствует одной  $s$ -орбитали на любом энергетическом уровне, определяемом главным квантовым числом  $n$ . Три значения  $m_l$  ( $-1, 0, +1$ ) соответствуют трем  $p$ -орбиталям, пять значений  $m_l$  ( $-2, -1, 0, +1, +2$ ) соответствуют пяти  $d$ -орбиталям и т. д. Магнитное квантовое число указывает также положение орбиталей в пространстве.

Начиная со второго энергетического уровня, кроме  $s$ -орбитали, появляются три  $p$ -орбитали ( $p_x, p_y$  и  $p_z$ ), расположенные под углом  $90^\circ$ . На третьем энергетическом уровне появляются пять  $3d$ -орбиталей. Такая последовательность увеличения числа орбиталей продолжается вплоть до седьмого периода. *Электроны обладают собственным моментом количества движения – спином.* Это движение

позволяет отличить электроны, находящиеся на одной орбитали. Характеристикой спина электрона является спиновое квантовое число  $m_s$ , которое принимает значения  $+1/2$  и  $-1/2$ . На атомных орбиталях или в квантовых ячейках различие спинов наглядно изображают стрелками  $\uparrow\downarrow$ .

Таким образом, четыре квантовых числа  $n, l, m_l, m_s$  определяют следующие характеристики атома:

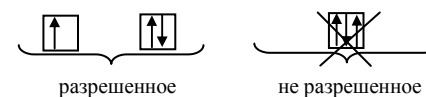
- число энергетических уровней ( $n$ );  $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$ ;
- численное значение энергии уровня и подуровня ( $n, l$ );  $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ ;
- форму и пространственное расположение орбиталей ( $l, m_l$ ),  $m_l = -l \dots -2, -1, 0, +1, +2, \dots, +l$ ;
- число орбиталей на подуровне ( $m_l$ );
- число электронов на орбитали ( $m_s = \pm 1/2$ ).

Использование квантовых чисел и квантовых правил позволяет определить, как заполняются электронами энергетические уровни в многоэлектронном атоме (рис. 6). Квантовых правил три:





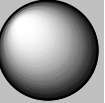
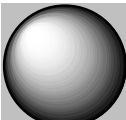
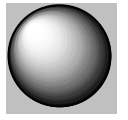

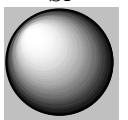
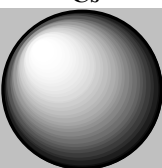
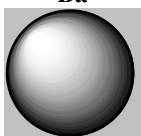
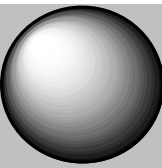
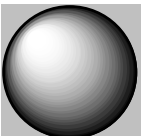
**-принцип наименьшей энергии** (правило Клечковского): электроны заполняют орбитали в порядке возрастания энергии от низшего к высшему энергетическому уровню. Другими словами, заполнение происходит по мере роста суммы квантовых чисел ( $n + l$ ); если сумма ( $n + l$ ) имеет одинаковые значения, то сначала заполняется уровень с меньшим  $n$ ;

**-принцип запрета Паули**: на одной орбитали не может быть больше двух электронов, причем их спины должны быть противоположны ( $m_s = +1/2$  и  $-1/2$ ).

Ниже показано разрешенное и не разрешенное заполнение квантовых ячеек (орбиталей):



































### АТОМНЫЕ

	<b>1</b>	<b>2</b>						
<b>1</b>	<b>H</b> 							
<b>2</b>	<b>Li</b> 	<b>Be</b> 						
<b>3</b>	<b>Na</b> 	<b>Mg</b> 						
			<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
<b>4</b>	<b>K</b> 	<b>Ca</b> 	<b>Sc</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>
<b>i</b>	<b>Rb</b> 	<b>Sr</b> 	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>
<b>6</b>	<b>Cs</b> 	<b>Ba</b> 	<b>La</b>	<b>Hf</b>	<b>Ta</b>	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os</b>
<b>7</b>	<b>Fr</b> 	<b>Ra</b> 	<b>Ac</b>	<b>Rf</b>	<b>Db</b>	<b>Sg</b>	<b>Bh</b>	<b>Hs</b>

### РАДИУСЫ

Таблица 1

				<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>
									<b>He</b> 
				<b>B</b> 	<b>C</b> 	<b>N</b> 	<b>O</b> 	<b>F</b> 	<b>Ne</b> 
				<b>Al</b> 	<b>Si</b> 	<b>P</b> 	<b>S</b> 	<b>Cl</b> 	<b>Ar</b> 
<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>						
<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Ga</b> 	<b>Ge</b> 	<b>As</b> 	<b>Se</b> 	<b>Br</b> 	<b>Kr</b> 
<b>Rh</b>	<b>Pd</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	<b>In</b> 	<b>Sn</b> 	<b>Sb</b> 	<b>Te</b> 	<b>I</b> 	<b>Xe</b> 
<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>Au</b>	<b>Hg</b>	<b>Tl</b> 	<b>Pb</b> 	<b>Bi</b> 	<b>Po</b> 	<b>At</b> 	<b>Rn</b> 
<b>Mt</b>									<b>118</b> 

**-правило Гунда:** устойчивому состоянию атома соответствует такое распределение электронов в пределах энергетического подуровня, при котором сумма спиновых чисел максимальна ( $\sum m_s = \max$ )



$\sum m_s = +1/2 \quad +1 \quad +3/2 \quad +1 \quad +1/2 \quad 0$

Квантовым ячейкам  $\square \square \square$  соответствует три взаимно перпендикулярные  $p$ -орбитали. Сила электростатического отталкивания между электронами, заполняющими  $p$ -орбитали, будет наименьшей, когда первые три электрона располагаются на удаленных друг от друга трех  $p$ -орбиталях. Четвертый и последующие электроны «вынуждены» располагаться на орбиталях, уже содержащих электроны. Их спины противоположны по знаку, поэтому сумма спинов уменьшается

В соответствии с квантовыми правилами заполняются электронные уровни в многоэлектронных атомах. На рис. 7 представлен график изменения атомного радиуса ( $r$ ) от заряда ядра ( $Z_{\text{я}}$ ).

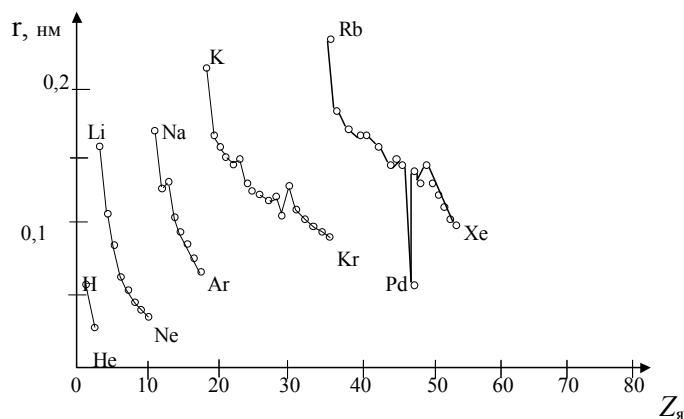


Рис. 7. Периодическое изменение радиусов атомов от заряда ядра

Атомы проявляют свойство изменять геометрическую конфигурацию и размеры. Радиусы атомов уменьшаются с ростом заряда ядра в периоде и увеличиваются в группе. Это наглядно показано в табл. 1. Завершается 7-й период 118 элементом, синтез которого был осуществлен уже в этом столетии. Период полураспада его ничтожен. Размеры атома данного элемента теоретически должны быть больше размеров атома радона.

### Краткий итог темы

1. Крайне важно знать, что атом представляет собой систему зарядов, противоположных по знаку (ядро и электроны).
2. Атом – чрезвычайно устойчивая динамическая система.
3. Электронное облако характеризует не образ «размытых» в пространстве электронов или электрона, а область вероятного местонахождения электронов относительно ядра.
4. Форма, пространственное расположение орбиталей и последовательность заполнения электронами энергетических уровней определяется квантовыми числами и квантовыми правилами.
5. Носителем свойств атомов является атомное ядро. Заряд ядра определяет количество электронов в электронейтральном атоме и, следовательно, характер распределения электронов по энергетическим уровням. Отсюда вытекают такие свойства атомов, как энергия ионизации, сродство к электрону, валентность, способность образовывать различные типы химических связей и их количество.

### **Термины для запоминания**

Следует ориентироваться в физических и химических терминах и понятиях. Запоминание (знание) всегда должно следовать за пониманием. Если понятен смысл терминов и определений, их легче запомнить и применить в смежных областях знаний.

Проверьте свои знания. Лучший способ сделать это – записать определение термина или понятия своими словами, не заглядывая в текст. Термины и понятия не нужно заучивать наизусть, но передать их смысл близко к тексту необходимо. Если вы затрудняетесь в написании определения терминов и понятий – прочитайте соответствующий раздел темы еще раз.

**Атом** – это микросистема, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, движущихся в поле ядра.

**Главное квантовое число ( $n$ )** – параметр, с помощью которого можно вычислить энергию электрона в атоме.

**Группа** – вертикальный ряд периодической системы, в котором объединены атомы химических элементов с одинаковым числом электронов на внешней орбитали.

**Квантовые числа** определяют значения физических величин, характеризующих атом, ядро атома, молекулу или элементарные частицы.

**Магнитное квантовое число ( $m_l$ )** определяет число орбиталей для данного значения орбитального квантового числа  $l$ .

**Модель** есть объект-заменитель объекта-оригинала, сохраняющий некоторые его свойства.

**Орбиталь** – отрицательно заряженная область атома, в которой вероятность обнаружить движущийся электрон (или электроны) уменьшается по мере удаления от ядра.

**Орбитальное квантовое число ( $l$ )** – параметр, с помощью которого можно определить форму орбитали и энергию подуровня.

**Период** – это горизонтальный ряд элементов, в атомах которых электроны последовательно заполняют  $ns$ - и завершают заполнение  $pr$ -орбиталей.

**Периодический закон:** свойства элементов и образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов элементов.

**Правило Гунда:** устойчивому состоянию атома соответствует такое распределение электронов в пределах энергетического подуровня, при котором сумма спиновых чисел максимальна ( $\sum m_s = \max$ ).

**Принцип запрета Паули:** на одной орбитали не может быть больше двух электронов, различающихся спиновыми числами  $m_s = +1/2$  и  $-1/2$ .

**Принцип наименьшей энергии:** электроны заполняют орбитали в порядке возрастания энергии от низшего к высшему энергетическому уровню.

**Принцип неопределенности:** объект микромира невозможно одновременно с наперед заданной точностью характеризовать координатой и импульсом.

**Свойство** – это качество, постоянно присущее объекту.

**Система** есть совокупность взаимосвязанных частей, выделенных из окружающей среды и выступающих по отношению к ней как целое.

**Соотношение неопределенности:**  $\Delta x \cdot \Delta(mv) \geq \frac{h}{2\pi}$ .

**Спин электрона** – собственный момент количества движения электрона. В моделях атомов спин обозначается  $\uparrow$ .

**Химия** – наука, изучающая состав, свойства и превращения вещества, а также явления, которые сопровождают эти превращения.

*Электронное облако характеризует не образ «размытых» в пространстве электронов или электрона, а область вероятного местонахождения электронов относительно ядра.*

*Ядро атома – микросистема, которая состоит из протонов и нейтронов.*

#### Вопросы для проверки знаний

1. Объясните, почему модель Демокрита считают умозрительной?
2. Что подразумевается под моделью атома Э. Резерфорда?
3. В чем сильные и слабые стороны постулатов Н. Бора?
4. Каким образом заряд ядра атома влияет на свойства атома?
5. Что подразумевается под понятием «электронная орбиталь»?
6. Что такое атом?
7. В чем смысл квантовых чисел?
8. Согласны ли вы с утверждением, что «электронным клеем», соединяющим атомы, являются электрические силы притяжения?
9. Согласны ли вы с утверждением, что по мере увеличения заряда ядра атомные орбитали сокращаются в размере?
10. По какому признаку атомы элементов объединены в периоды, в группы?
11. В чем физический смысл номера периода, номера группы, порядкового номера элемента?
12. Согласны ли вы с утверждением, что даже современная формулировка периодического закона имеет недостатки?

#### Упражнения

1. Сколько электронов входит в состав атомов с зарядом ядра:  
а) +2, б) +6, в) +9?
2. Сколько протонов в ядре атома, если число электронов: а) 4; б) 10; в) 30?
3. Какова форма орбиталей в атомах с зарядом ядра +1 и +2?
4. Какой из атомов проявляет большую склонность отрывать электроны от соседних атомов: кислород или фтор? Ответ обоснуйте.
5. Ядро атома содержит 6 протонов и 7 нейтронов. Сколько электронов содержит электронейтральный атом? Напишите его химический символ с указанием массового числа и заряда ядра.
6. Сколько электронов в электронейтральном атоме, если заряд ядра равен: а) +3, б) +7, в) +10?

7. Как называется частица, заряд ядра которой равен +3, а электронная оболочка представлена двумя электронами?

8. Обоснуйте существование трех *p*-орбиталей на каждом энергетическом уровне, начиная со второго.

9. Какой заряд ядра имеет химический элемент, у которого: а) завершено заполнение электронами *2p*-орбиталей; б) заполнена одним электроном *3p*-орбиталь.

10. Сколько элементов в 1, 2 и 3 периодах? Объясните число элементов в периоде, пользуясь значениями квантовых чисел и правилами заполнения орбиталей.

11. Структура внешних орбиталей атомов выражается электронными формулами: а)  $2s^2$ ; б)  $5s^25p^4$ ; в)  $3s^23p^5$ ; г)  $4s^1$ . Определите порядковые номера и названия элементов.

12. Определите: а) число энергетических уровней; б) число внешних электронов у атомов с зарядом ядра: 1) +35, 2) +17, 3) +20, 4) +15.

## ТЕМА 2

### МОЛЕКУЛЯРНЫЙ УРОВЕНЬ ОРГАНИЗАЦИИ ВЕЩЕСТВА. КРИСТАЛЛЫ С ИОННОЙ И МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗЬЮ

Часто можно услышать: «молекула состоит из атомов» или «в состав молекулы входят атомы», и далее пишется формула органического или неорганического соединения. Например,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Общее, что объединяет соединения с молекулярной структурой, – это наличие в них ковалентных связей. В молекулах ковалентная связь образуется в результате перекрывания атомных орбиталей при участии пары электронов с противоположными спинами. В ионных кристаллах действуют силы электростатического притяжения между положительно и отрицательно заряженными ионами. В металлах положительно заряженные ионы удерживаются в узлах кристаллической решетки отрицательно заряженным «электронным газом». Такую функцию выполняют валентные электроны внешней оболочки атомов металлов.

*Химическая связь обусловлена электромагнитным взаимодействием, удерживающим систему ядер и электронов в молекулах или кристаллах.*

В молекулярных образованиях и кристаллических телах действуют не только силы притяжения противоположно заряженных частей системы (ядро – электрон) и силы отталкивания одинаковых по знаку заряженных частей (ядро – ядро, электрон – электрон). Уменьшение энергии системы при образовании химической связи не может быть описано только электростатической моделью и требует учета так называемых квантовых эффектов системы. С учетом квантовых эффектов силы притяжения и отталкивания уравновешены и обеспечивают устойчивость молекулярной и кристаллической системы.

#### 2.1. Модели молекул. Ковалентная химическая связь

Рассмотрим молекулярные структуры с присущими им ковалентными связями.

*Ковалентная связь обусловлена электромагнитным взаимодействием, удерживающим положительно заряженные ядра отрицательным зарядом, сосредоточенным в области перекрывания атомных орбиталей.*

В атомах число атомных орбиталей, принимающих участие в образовании ковалентных связей, ограничено, следовательно для образования ковалентных связей характерна *насыщаемость*. Так, в молекуле  $\text{H}_2$  (H–H) одна ковалентная связь между атомами водорода, и невозможно молекулярное образование  $\text{H}_4$  в силу того обстоятельства, что пара электронов, участвующая в образовании ковалентной связи, заняла две  $s$ -орбитали, а в соответствии с принципом запрета Паули больше двух электронов с противоположными спинами на перекрывающихся орбиталях быть не может.

В атоме кислорода во внешней электронной оболочке две орбитали содержат по одному неспаренному электрону. Они принимают участие в образовании двух расположенных под некоторым углом друг к другу ковалентных связей в молекуле воды. Следовательно, ковалентные связи характеризуются не только насыщенностью, но и направленностью.

*Молекула – микросистема, состоящая из двух или большего числа ядер и электронов, движущихся в поле ядер, и содержащая ковалентные связи.*

На рис. 8 представлены структурные модели молекул.

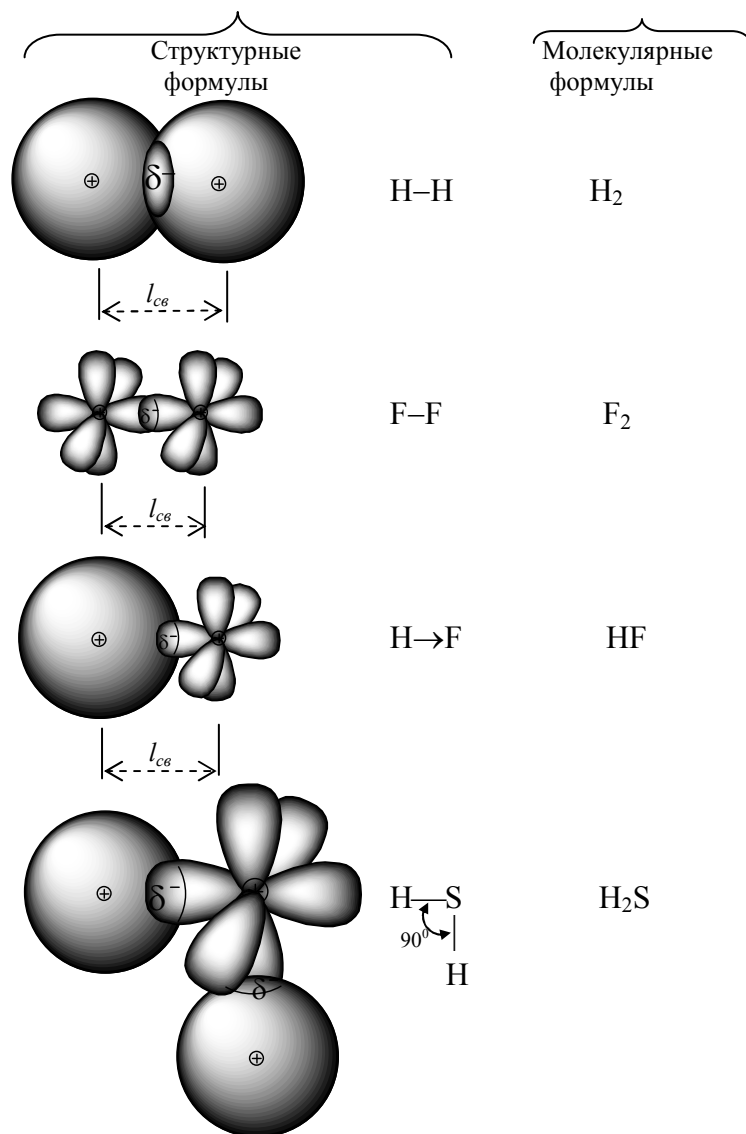


Рис. 8. Модели молекул H<sub>2</sub> и F<sub>2</sub> с неполярными ковалентными связями и HF и H<sub>2</sub>S с полярными ковалентными связями. В атомах фтора и серы изображены соответственно только внешние 2p и 3p-орбитали

Область перекрывания атомных орбиталей несет отрицательный заряд ( $\delta^-$ ), удерживающий положительно заряженные ядра на расстоянии, соответствующем длине химической связи ( $l_{ce}$ ).

**Длина ковалентной связи** – это расстояние между ядрами ковалентно связанных атомов молекулы.

Пара электронов  $\uparrow\downarrow$ , участвующая в образовании ковалентной связи (*валентные электроны* от лат. *valentia* – сила), принадлежит обоим атомам.

В молекулах водорода H<sub>2</sub> и фтора F<sub>2</sub> распределение электронной плотности симметрично относительно ядер. Зона перекрывания атомных орбиталей расположена между ядрами атомов. В них электронная пара в равной степени принадлежит обоим атомам. Такую ковалентную связь называют неполярной. Центры тяжести положительных и отрицательных зарядов таких молекул совпадают. Это молекулы недиполи.

В молекулах фтороводорода HF и сероводорода H<sub>2</sub>S зоны перекрывания атомных орбиталей несимметрично расположены между ядрами атомов. Электронная плотность в большей степени смещена к ядру атома фтора в HF и к ядру атома серы в H<sub>2</sub>S. Такие ковалентные связи называют полярными.

## 2.2. Гибридизация, $\sigma$ - и $\pi$ -связи

На рис. 9 представлена молекула метана CH<sub>4</sub> с ковалентными  $\sigma$ -связями. **Ковалентная  $\sigma$ -связь** образуется между атомами при перекрывании орбиталей вдоль линии, проходящей через ядра атомов.

Рассмотрим структуру пятиатомной молекулы метана CH<sub>4</sub>. Четыре ковалентных связи (темные линии) расположены в пространстве симметрично (рис. 9). Если атом углерода поместить в центре тетраэдра, то химические связи, соединяющие атом углерода с атомами водорода, направ-

ленны к его вершинам. Как могли образоваться четыре равноценные связи в метане при наличии в атоме углерода двух электронов, расположенных на  $2p$ -орбиталях, напоминающих по форме спортивные гантели, и двух электронов на сферической  $2s$ -орбитали?

Это возможно, если атом углерода переходит из основного  $1s^2 2s^2 2p^2$  в возбужденное состояние  $1s^2 2s^1 2p^3$ , перестраивая внешние электронные оболочки (рис. 10). На рис. 11 показано  $sp^3$  гибридное состояние атома углерода в молекуле метана.

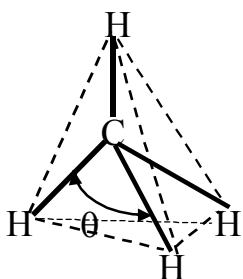


Рис. 9. Модель молекулы метана. Угол  $\theta$  между C—H связями составляет  $109.28^\circ$

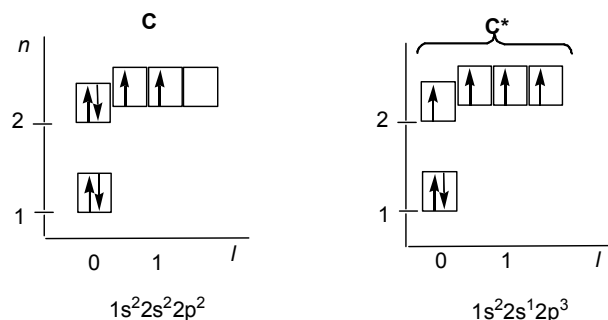


Рис. 10. Распределение электронов по энергетическим уровням (квантовым ячейкам) в атоме углерода: основное состояние C и возбужденное состояние C\*

**Гибридизация** представляет собой способ описания перестройки атомных орбиталей в молекуле по сравнению со свободным атомом. Эта идея принадлежит выдающимся физикам Л. Полингу и Д. Слэтеру.

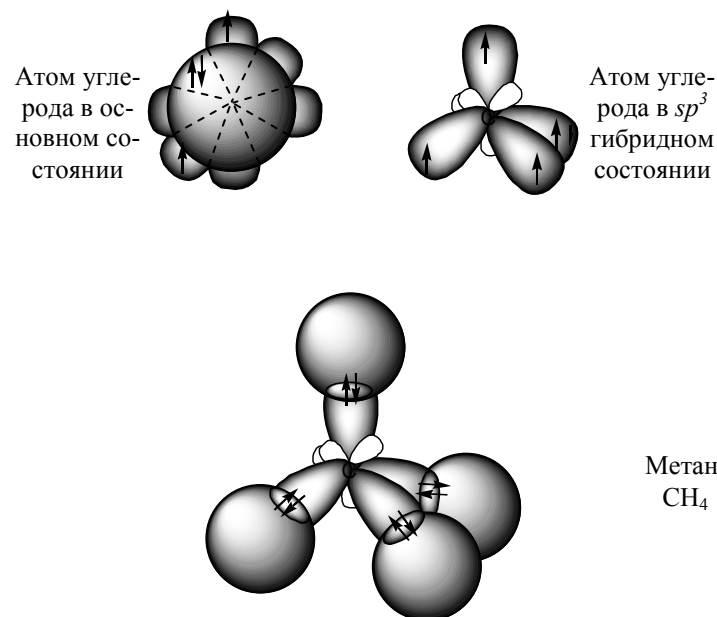


Рис. 11. Состояние атома углерода ( $sp^3$  гибридизация) в молекуле метана

Гибридизация позволяет объяснить существование не только одинарных, но двойных и тройных связей между атомами. В молекуле метана (рис. 11 и 12 а)  $sp^3$ -гибридизация атома углерода обеспечивает расположение ковалентных  $\sigma$ -связей под углом  $109.28^\circ$ .

В молекуле этилена атом углерода существует в  $sp^2$  гибридном состоянии. Три  $sp^2$ -гибридные орбитали углерода расположены в одной плоскости под углом  $120^\circ$  и одна  $p$ -орбиталь перпендикулярна плоскости. В молекуле



этилена  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  между атомами углерода образуется двойная связь: одна –  $\sigma$  (сигма)-связь, вторая –  $\pi$  (пи)-связь (рис. 12, б).  $\pi$ -Связь между атомами осуществляется таким образом, что образуются две области перекрывания  $p$ -орбиталей по обе стороны от оси  $\sigma$ -связи.

В молекуле ацетилена  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ , имеющей тройную химическую связь, атомы углерода находятся в состоянии  $sp$ -гибридизации. В атомах углерода ацетилена существуют две взаимно перпендикулярные  $p$ -орбитали и две  $sp$ -гибридных орбитали, находящиеся под углом  $180^\circ$  (рис. 12, в).

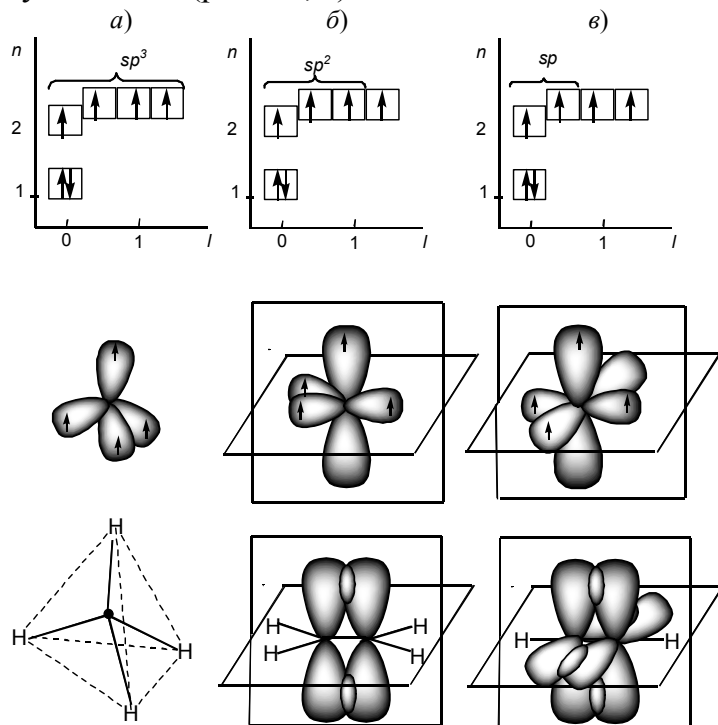


Рис. 12. Положение  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей в молекулах метана, этилена и ацетилена;  $\sigma$ -связи представлены линиями,  $\pi$ -связи – перекрыванием  $p$ -орбиталей

### 2.3. Донорно-акцепторная связь

Взаимодействия молекул с образованием донорно-акцепторной ковалентной связи широко распространены. Такие связи еще называются координационными.

**Донор** электронов располагает атомом, одна из орбиталей которого содержит пару электронов. **Акцептор** электронов располагает атомом, одна из орбиталей которого вакантна, т.е. не заселена электронами.

Когда взаимодействуют молекулы электроноакцепторы и электронодоноры, перекрывание орбиталей приводит к образованию донорно-акцепторной ковалентной связи. **Донорно-акцепторная ковалентная связь** образуется между атомами при участии пары электронов электронодонора и вакантной орбитали электроноакцептора.

На рис. 13 представлено образование донорно-акцепторной связи при взаимодействии газообразного аммиака и хлороводорода. Атом водорода с вакантной орбиталью соединяется с молекулой аммиака донорно-акцепторной связью, оставляя при этом свой электрон атому хлора.

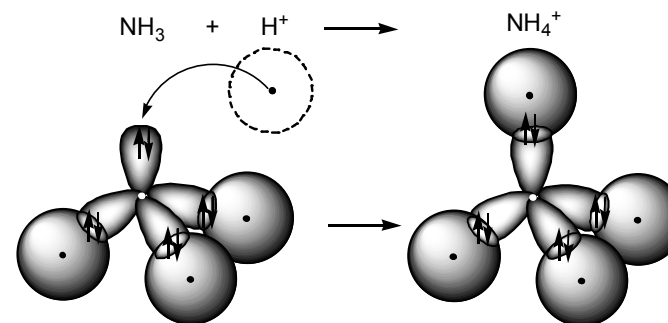


Рис. 13. Механизм образования донорно-акцепторной связи

Азот в аммиаке выполняет функцию донора, а ион водорода – акцептора электронов. Переход водорода от хлороводорода без электрона компенсируется парой электронов атома азота. В образовавшемся ионе  $\text{NH}_4^+$  все связи ковалентные и равноценные.

#### 2.4. Ионная связь

Случаю предельной поляризации ковалентной связи отвечает ионная связь. Ионная связь отличается от ковалентной тем, что при её образовании практически отсутствует перекрывание атомных орбиталей. Например, при сближении иона лития  $\text{Li}^+$  с ионом фтора  $\text{F}^-$  происходит их объединение в *ионную пару* за счет электростатического притяжения (рис. 14).

*Ионная связь обусловлена взаимодействием противоположно заряженных сферических ионов, удерживающая их на расстоянии длины химической связи.*

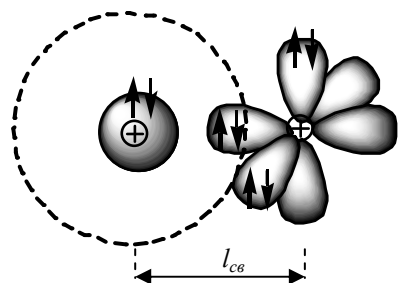


Рис. 14. Ионная связь во фториде лития  $\text{Li}^+\text{F}^-$ . Пунктиром обозначена  $2s$ -орбиталь, электрон с которой перешел на  $2p$ -орбиталь атома фтора;  $2s$ -орбиталь фтора не обозначена

*Длина ионной связи соответствует расстоянию между центрами ионов.*

Ионная связь образуется между атомами, существенно отличающимися по электроотрицательности. *Электроотрицательность атома – параметр, характеризующий способность атома притягивать к себе электрон.* Расчеты электроотрицательности (ЭО) были выполнены Л. Полингом и Р. Малликеном. Большинство химиков пользуется шкалой электроотрицательности Полинга (табл. 2). Чем выше разность электроотрицательностей химически связанных атомов, тем полярнее связь, достигающая в пределе состояния ионной пары. Существует качественная оценка ионности связи ( $i$ ):

Таблица 2

Электроотрицательность атомов, по Полингу

H 2.1						
Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0	Ga 1.5	Ge 1.7	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8

Неполярная ковалентная связь  $\Delta(\text{ЭО}) = 0$ ,  $i = 0$

Полярная ковалентная связь  $0 < \Delta(\text{ЭО}) < 2$ ,  $i = \Delta(\text{ЭО})/2$

Ионная связь  $\Delta(\text{ЭО}) > 2$ ,  $i = 1$

Для  $\text{LiF}$  значение  $\Delta(\text{ЭО}) = 4 - 1 = 3$  свидетельствует о ионном характере связи этого соединения.

Ионная связь в кристаллах солей, оксидов, оснований не обладает свойством насыщаемости и направленности. Силы электростатического притяжения (при практически полном отсутствии перекрывания атомных орбиталей) удерживают ионы на расстоянии ( $l_{ce}$ ), соединяющем центры ионов.

Ионные пары в кристалле выстраиваются в определенной последовательности, представленной на рис. 15. Изображена только одна грань объемного ионного кристалла

кубической формы. Размеры такого кристалла ничем не ограничены.

Цвет и форма *ионных кристаллов* зависит от их состава и от природы химических элементов (рис. 16).

Разнообразие кристаллических структур ионных (не только ионных, как мы увидим далее) соединений позволяет использовать их свойства (цвет, твердость, прозрачность) в практических целях: для изготовления лазерных устройств, в виде украшений и многих других интересных и нужных вещей.

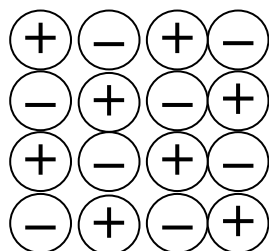


Рис. 15. Модель одной из граней ионного кристалла кубической формы

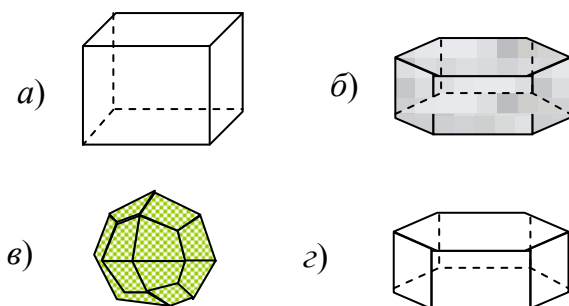


Рис. 16. Ионные кристаллы: а) фторид лития  $\text{LiF}$ ; б) рубин  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (примесь  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ); в) гранат  $\text{Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$ ; з) корунд  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Поверхность ионной кристаллической решетки доступна для её наращивания, и увеличение объема кристалла не имеет ограничений. Например, кристаллы рубина получают в промышленности следующим образом. Порошок гидроксида алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в смеси с незначительной добавкой оксида хрома (III)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  медленно, крупинка за крупинкой, ссыпается сквозь жерло электропечи, нагретой до температуры плавления гидроксида алюминия. В расплавленной капле гидроксид алюминия превращается в оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и воду. Вода испаряется, а оксид алюминия вместе с оксидом хрома кристаллизуются на подложке в форме темно-красного «пальца». Это и есть синтетический рубин.

### 2.5. Металлическая связь

Кристалл металла (например, железа, меди, алюминия и т.д.) содержит в узлах кристаллической решетки положительно заряженные ионы, а валентные электроны, осуществляющие химическую связь, принадлежат не определенным атомам, а всему кристаллу металла в целом (рис. 17).

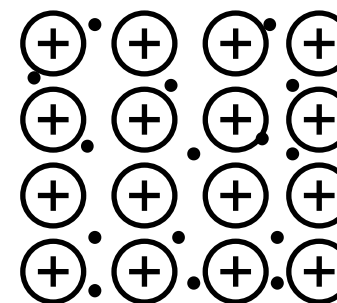


Рис. 17. Модель металлической кристаллической решетки; черными точками обозначены электроны

Электроны свободно перемещаются в объеме кристалла. За подвижность их называют «электронным газом».

«Электронный газ» прочно удерживает положительно заряженные ионы в узлах кристаллической решетки.

*Металлическая связь обусловлена электромагнитным взаимодействием, удерживающим положительно заряженные ионы в узлах кристаллической решетки подвижными электронами («электронным газом»).* Металлическая связь характерна для металлов и сплавов.

*Длина металлической связи – это расстояние между узлами металлической кристаллической решетки, в которых расположены положительно заряженные ионы.*

## 2.6. Квантовые правила образования химических связей

Для характеристики трех типов химических связей – ковалентной, ионной и металлической используются методы валентных связей (ВС) и молекулярных орбиталей (МО). На заре использования квантовой механики в химии (В. Гейтлер и Ф. Лондон, 1927 г.) было доказано, что волновое уравнение (его называют уравнением Шредингера) справедливо для описания как свойств атомов, так и молекул. В молекулах, ионных соединениях и металлах действуют электрические силы притяжения и отталкивания, которые взаимно уравновешены и обеспечивают их устойчивость.

Теоретические расчеты квантовой механики позволили сформулировать следующие положения метода валентных связей:

1. в образовании связи участвуют валентные электроны, т. е. электроны внешней электронной оболочки атома;
2. каждая химическая связь образуется при участии пары электронов с противоположными спинами;
3. химическая связь образуется при перекрывании атомных орбиталей. Между ядрами появляется об-

ласть повышенной электронной плотности, удерживающая ядра на расстоянии, соответствующем длине химической связи.

В методе, предложенном Гейтлером и Лондоном, образование химической связи рассматривается как результат перекрывания *атомных орбиталей* (АО), заселенных электронами с противоположными спинами.

Но это не единственный подход к объяснению химической связи. Существует метод *молекулярных орбиталей* (МО). Он основан на допущении, что электроны, участвующие в образовании химической связи, образуют молекулярные орбитали, как в атоме атомные орбитали.

Принцип запрета Паули, правило Гунда, принцип наименьшей энергии (правило Клечковского) справедливы и для молекулярных орбиталей. Основы метода МО разработаны Р. Малликеном и Ф. Гундом в 1928–1930 гг. и сводятся к следующим положениям:

1. молекула – это единая система ядер и электронов, а не совокупность атомов, сохраняющих некоторую индивидуальность;
2. электроны в молекулах располагаются на молекулярных орбиталях (МО);
3. число образовавшихся *связывающих* и *разрыхляющих* МО равно числу АО исходных атомов;
4. устойчивость молекулы определяется разностью числа электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях. Эта разность выражает *порядок связи*.

Для описания электронного состояния молекулы в методе МО используются *энергетические диаграммы*, аналогичные диаграммам энергетических уровней в атомах.

Если в поле ядер двухатомной молекулы, например молекулы водорода, электроны движутся так, что «мешают» друг другу (отталкиваются), образуется *разрыхляющая молекулярная орбиталь*. Разрыхляющая орбиталь препят-

ствуется образованию химической связи и располагается на более высоком энергетическом уровне по сравнению с энергетическими уровнями атомных орбиталей.

Если два электрона движутся в поле ядер так, что они «помогают» друг другу удерживать ядра на расстоянии длины химической связи, образуется *связывающая молекулярная орбиталь*. Она обеспечивает образование химической связи, располагаясь на более низком энергетическом уровне по сравнению с энергетическими уровнями атомных орбиталей.

Продemonстрируем применение метода МО на примере двухатомных молекул. В молекуле  $H_2$  атомы  $H$  теряют свою индивидуальность. Два электрона, расположенные на атомных орбиталях, заполняют лишь *связывающую*  $\sigma_{1s}$  молекулярную орбиталь, *разрыхляющую*  $\sigma_{1s}^*$  молекулярная орбиталь остается незаполненной (рис. 18).

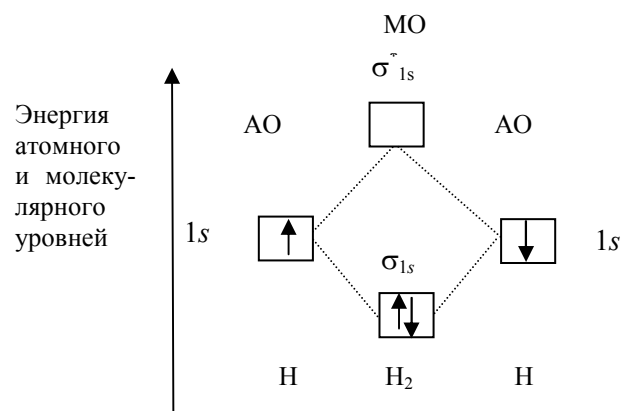


Рис. 18. Энергетическая диаграмма молекулы водорода:  $\sigma_{1s}$ —связывающая молекулярная орбиталь,  $\sigma_{1s}^*$ —разрыхляющая молекулярная орбиталь

Последовательность заполнения  $\sigma_{1s}$  и  $\sigma_{1s}^*$  молекулярных орбиталей электронами происходит в соответствии с

квантовыми правилами: от низших к высшим энергетическим уровням при соблюдении принципа запрета Паули и правила Гунда.

Устойчивость молекулярного образования оценивается по значению порядка связи. **Порядок связи ( $W$ )** — это число, равное разности между количеством электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях, поделенное на 2.

$$W = \frac{2 - 0^*}{2} = 1$$

В молекуле водорода порядок связи равен 1. Чем больше порядок связи, тем устойчивее молекула. Если порядок связи равен нулю, это означает, что химическое связывание атомов невозможно.

Молекула  $He_2$  не существует. Порядок связи в такой молекуле равен 0 (рис. 19).

$$W = \frac{2 - 2^*}{2} = 0$$

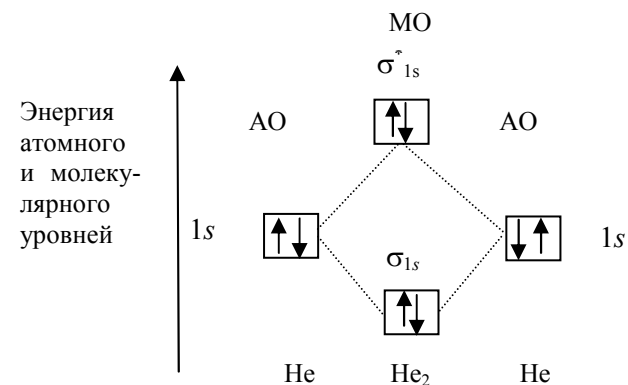


Рис. 19. Энергетическая диаграмма, подтверждающая, что гипотетическая двухатомная молекула гелия  $He_2$  не существует

В молекуле кислорода порядок связи равен 2.

$$W = \frac{6 - 2^*}{2} = 2.$$

Рис. 20 свидетельствует о более высокой прочности химического связывания атомов в молекуле кислорода по сравнению с молекулой водорода.

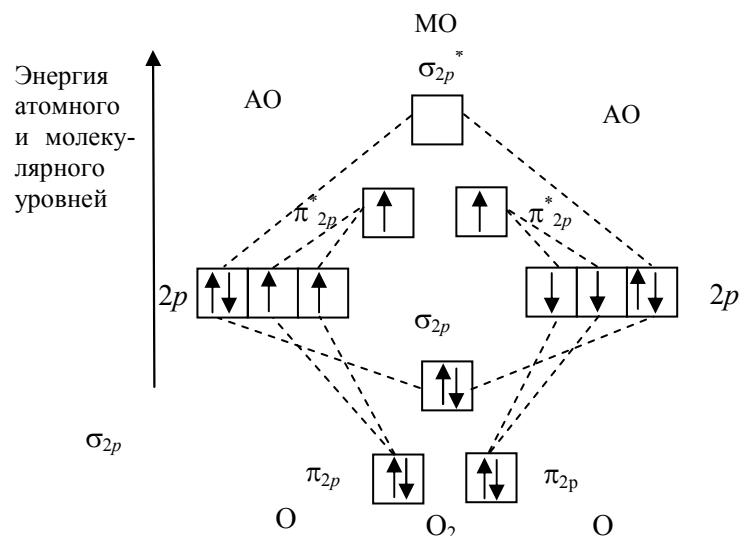


Рис. 20 Энергетическая диаграмма молекулы кислорода; разрыхляющие молекулярные орбитали помечены звездочкой

### Краткий итог темы

1. Существует три типа химических связей между атомами: ковалентная, ионная и металлическая.
2. Химические связи в молекулах, ионных и металлических соединениях имеют электрическую природу. Силы притяжения удерживают атомы, ионы на расстояниях, соответствующих длине химической связи.
3. Длина связи в молекулах есть расстояние между ядрами ковалентно связанных атомов. В ионных соединениях длина связи соответствует расстоянию между центрами

ионов. В металлах длина связи соответствует расстоянию между узлами кристаллической решетки металла.

4. С позиций метода валентных связей (ВС) ковалентная связь между атомами в молекуле осуществляется парой электронов при перекрывании атомных орбиталей.

5. С позиций метода молекулярных орбиталей (МО) молекула представляет собой многоядерный «атом», в котором существуют молекулярные орбитали. Движение электронов на молекулярных орбиталях подчиняется законам и правилам квантовой механики.

6. Ионная связь существует между катионами и анионами в ионных кристаллах.

7. Металлическая связь осуществляется подвижными электронами, удерживающими положительно заряженные ионы в узлах кристаллической решетки металла.

### Термины для запоминания

*Все навыки мышления неразрывно связаны со способностью запоминать информацию. Если возникают трудности в понимании сущности понятий и определений, следует прочитать еще раз раздел, в котором они обсуждаются и произнести вслух или написать определения, понятия и кратко изложить в нескольких фразах главную идею темы. Через несколько дней следует, не заглядывая в учебник, воспроизвести то, что необходимо запомнить.*

**Акцептор** электронов располагает атомом, одна из орбиталей которого вакантна, т.е. не содержит электронов.

**Гибридизация** представляет собой способ описания перестройки атомных орбиталей в молекуле по сравнению со свободным атомом.

**Длина ионной связи** соответствует расстоянию между центрами ионов.

**Длина ковалентной связи** – это расстояние между ядрами ковалентно связанных атомов молекулы.

**Длина металлической связи** – это расстояние между узлами металлической кристаллической решетки, в которых расположены положительно заряженные ионы.

**Донор** электронов располагает атомом, одна из орбиталей которого содержит свободную пару электронов.

**Донорно-акцепторная ковалентная связь** – связь между атомами, образующаяся при участии пары электронов электронодонора и вакантной орбитали электроноакцептора.

**Ионная связь** обусловлена взаимодействием противоположно заряженных сферических ионов, удерживающая их на расстоянии длины химической связи.

**Ковалентная  $\sigma$ -связь** – связь между атомами, образующаяся при перекрывании атомных орбиталей вдоль линии, проходящей через ядра атомов.

**Ковалентная связь** обусловлена электромагнитным взаимодействием, удерживающим положительно заряженные ядра отрицательным зарядом, сосредоточенным в области перекрывания атомных орбиталей.

**Металлическая связь** обусловлена электромагнитным взаимодействием, удерживающим положительно заряженные ионы в узлах кристаллической решетки подвижными электронами («электронным газом»).

**Молекула** – микросистема, состоящая из двух или большего числа ядер и электронов, движущихся в поле ядер, и содержащая ковалентные связи.

**Порядок связи ( $W$ )** в методе МО – есть число, равное разности между количеством электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях, поделенной на 2.

**$\pi$ -Связь** – связь между атомами осуществляется так, что образуются две области перекрывания  $p$ -орбиталей по обе стороны от оси  $\sigma$ -связи.

**Химическая связь** обусловлена электромагнитным взаимодействием, удерживающим систему ядер и электронов в молекулах или кристаллах.

**Электроотрицательность** – параметр, характеризующий способность атома притягивать к себе электрон.

#### Вопросы для проверки знаний

1. Что подразумевается под молекулой?
2. В чем различие и сходство между ковалентной и ионной связью?
3. В чем разница между  $\sigma$  и  $\pi$  ковалентными связями?
4. Что, на ваш взгляд, явилось причиной введения представления о гибридизации атомных орбиталей?
5. Какой физический смысл вкладывается в понятия «направленность» и «насыщаемость» ковалентных связей?
6. В чем различие и сходство между ионной и металлической связями?
7. Согласны ли вы с утверждением, что «химическая связь обусловлена электрическими силами притяжения и отталкивания»?
8. В чем сильные и слабые стороны методов валентной связи и молекулярных орбиталей?
9. Что подразумевается под структурной и молекулярной формулами?
10. В чем различие и сходство между ковалентной полярной и неполярной связями?
11. Можно ли назвать ионное соединение LiF молекулой?
12. Какой механизм образования ковалентной связи называется донорно-акцепторным?
13. Какая связь называется металлической?

#### Упражнения

1. Химическая связь в молекуле изменяет свою длину в результате колебательного движения атомов. Согласуется ли этот факт с тем, что в справочниках дается единственное значение длины химической связи?
2. Можно ли утверждать, что кристалл хлорида натрия состоит из молекул NaCl?
3. С позиций метода ВС  $O_2$  не имеет неспаренных электронов. Докажите, что с позиций метода МО  $O_2$  имеет два неспаренных электрона.

4. Постройте энергетические диаграммы молекул  $N_2$ ,  $F_2$  и определите порядок связей.
5. Докажите, существует ли ион  $H_2^+$  с позиций: а) метода ВС; б) метода МО?

### ТЕМА 3 ТВЕРДЫЕ ВЕЩЕСТВА, ЖИДКОСТИ И ГАЗЫ

Химия изучает превращения веществ, находящихся в различных агрегатных состояниях.

В отличие от такой микросистемы, как индивидуальный атом, молекула или ион, *макросистема представляет собой твердое, жидкое или газообразное тело, состоящее из взаимосвязанных атомов, молекул или ионов*. Например, 18 г воды содержат  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул  $H_2O$ .

Свойства макросистемы не сводятся к сумме свойств атомов, молекул или ионов, входящих в её состав. Нельзя сказать, что изолированная молекула  $H_2O$  есть частица твердая, жидкая или газообразная. У нее нет этих свойств. Она не обладает теплопроводностью, теплоемкостью – свойствами, присущими множеству молекул кристалла льда, капле жидкости или пузырьку пара. Но кристалл льда, капля жидкости или пузырек пара «наследуют» химические свойства, проявляемые молекулой воды.

*Все химические превращения – это превращения атомов, молекул или ионов, из которых тела состоят.*

Атомы, молекулы, ионы обладают способностью взаимодействовать между собой. Благодаря этому свойству они образуют конденсированные продукты, жидкие или твердые. Нет ни одного газа, который при понижении температуры и увеличении давления не переходил бы в конденсированное состояние. Для полноты представлений о строении вещества рассмотрим особенности строения конденсированных сред.

#### 3.1. Модели кристаллических и аморфных веществ

В кристаллическом веществе атомы, ионы или молекулы располагаются в строгом порядке в узлах кристаллической решетки. По типу химической связи и межмолеку-



лярного взаимодействия кристаллические решетки делятся на ковалентные (атомные), ионные, металлические и молекулярные. Мы уже приводили модели ионных и металлических кристаллических веществ. Далее представлены все возможные модели кристаллических веществ, классифицированные по типу химической связи и межмолекулярному взаимодействию.

### Кристаллы

**Кристаллы с ковалентными связями** представляют собой структуры химически связанных атомов. Примером кристалла с ковалентными связями может служить алмаз (рис. 21). Кристаллическая решетка алмаза гранецентрированная кубическая. Кристаллы обычно имеют форму октаэдра, ромбододекаэдра, куба или тетраэдра.

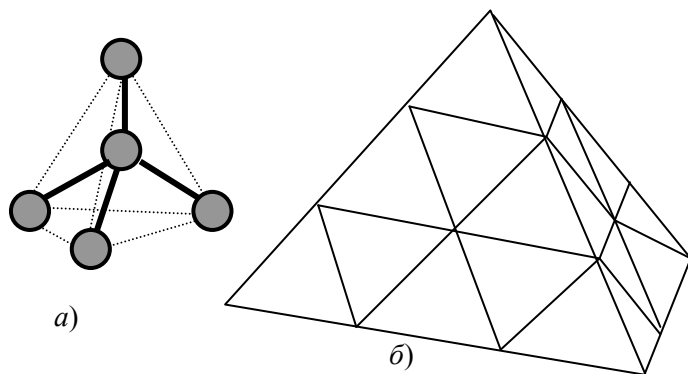


Рис. 21. Модель структуры кристалла алмаза: а) фрагмент кристаллической решетки: центральный атом углерода окружен четырьмя равноудаленными атомами углерода, находящимися в углах тетраэдра; б) кристалл, построенный из тетраэдрических фрагментов

**Кристаллы с ионными связями** – это твердые тела, состоящие из химически связанных положительно и отрицательно заряженных ионов.

Их кристаллическая решетка построена так, что силы электростатического притяжения и отталкивания разноименно и одноименно заряженных ионов уравновешены.

Ионную кристаллическую решетку имеют соли, оксиды металлов, основания, комплексные соединения. Структура кристаллической решетки зависит от размеров и природы катионов и анионов. Например, на рис. 22 представлена кубическая кристаллическая решетка хлорида натрия.

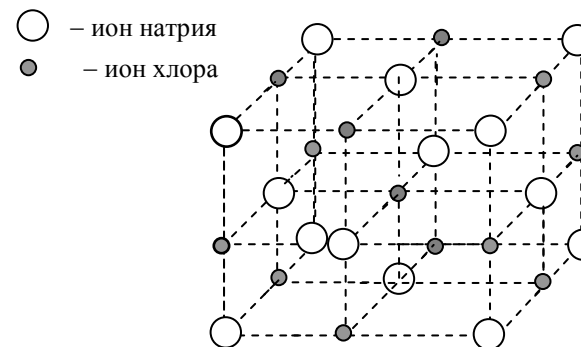


Рис. 22. Модель ионной кристаллической решетки хлорида натрия. Пунктирные линии приведены для того, чтобы показать объемность кристалла

**Молекулярные кристаллы** содержат в узлах кристаллической решетки молекулы, которые удерживаются между собой силами электростатического притяжения.

Например, такую кристаллическую решетку образуют диполи молекулы воды (рис. 23). **Диполь** – совокупность двух равных по величине разноименных зарядов ( $\delta$ ), находящихся на некотором расстоянии ( $l$ ) друг от друга. Заметим, что  $\delta$  указывает на долю от целого заряда, которая приходится на участок электронейтральной молекулы.

Диполи воды располагаются в кристалле льда (рис. 24) в виде прочной тетраэдрической кристаллической решетки.

Центры тяжести положительных и отрицательных зарядов в молекулах не совпадают.

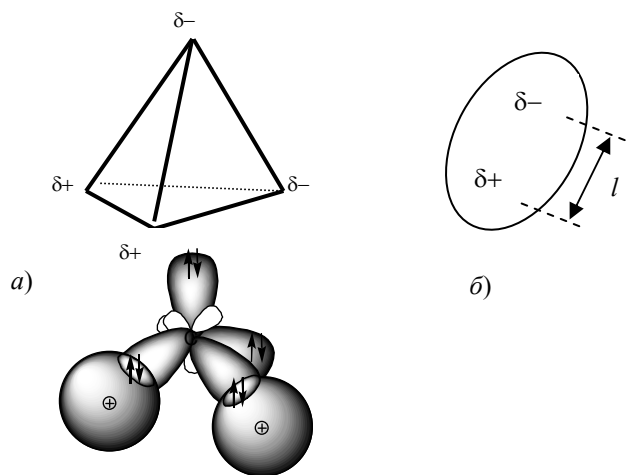


Рис. 23. Модели молекулы воды: а) атом кислорода в молекуле воды находится в  $sp^3$  гибридном состоянии; б) диполь

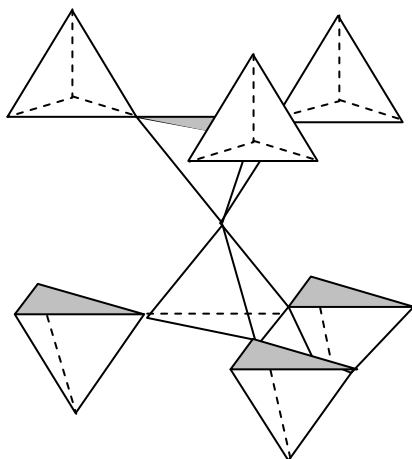


Рис. 24. Фрагмент кристалла льда

Дипольный момент  $\mu$  такой молекулы вычисляется по уравнению  $\mu = \delta \cdot l$ , где  $\delta$  – величина заряда;  $l$  – расстояние между центрами тяжести положительного и отрицательного зарядов молекулы (рис.23 б).

Один из способов объяснения природы металлической связи основывается на представлении об электронном газе.

**Кристаллы с металлическими связями** представляют собой упорядоченные структуры положительно заряженных ионов, удерживающихся в кристаллической решетке подвижными электронами («электронным газом») (рис.17). При ударе металл не раскалывается подобно льду, алмазу или кристаллу соли, а лишь изменяет форму. Электроны благодаря своей подвижности успевают в момент удара переместиться и удержать ионы в новом положении. Именно поэтому металлы ковкие и пластичны, легко изгибаются без разрушения. Кристаллическая решетка металла становится хрупкой только при очень низкой температуре, например при температуре жидкого азота ( $-210^{\circ}\text{C}$ ). Связано это с появлением некоторой доли ковалентно связанных атомов металла (рис. 25).

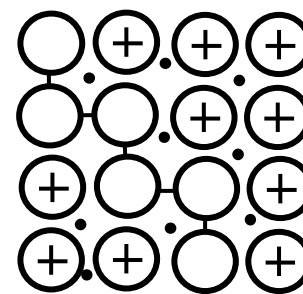


Рис. 25. Модель кристаллической решетки металла с некоторой долей ковалентных связей. Точками обозначены электроны

Модели возможных типов кристаллических решеток представлены на рис. 26.

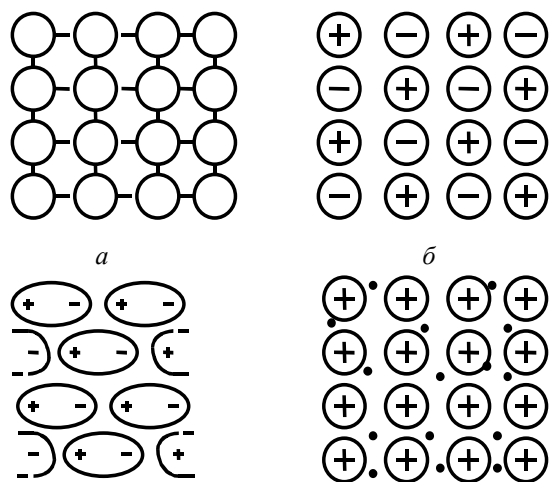


Рис. 26. Модели кристаллических решеток (показана одна плоскость объемного кристалла): а) ковалентная или атомная; б) ионная; в) молекулярная; г) металлическая

### Аморфные тела

По разным причинам, например при быстрой кристаллизации жидкости (расплава), порядок расположения микрочастиц в узлах кристаллической решетки может нарушаться. Отсутствие упорядоченной кристаллической структуры характерно для твердых аморфных веществ. **Аморфные вещества не имеют строго упорядоченной кристаллической структуры.**

Например, кварц  $\text{SiO}_2$ , существует в кристаллическом и аморфном состояниях (рис. 27). В кристалле решетка имеет геометрически правильное строение в любой его части (рис. 27, а). В аморфном теле геометрически правильная решетка сохраняется в небольших по объему участках. Один из таких участков выделен пунктирной линией (рис. 27, б). По мере удаления от таких участков строгий порядок расположения атомов нарушается, т. е. отсутствует дальний порядок

расположения атомов, нарушается трехмерная периодичность структуры, характерная для кристаллического состояния.

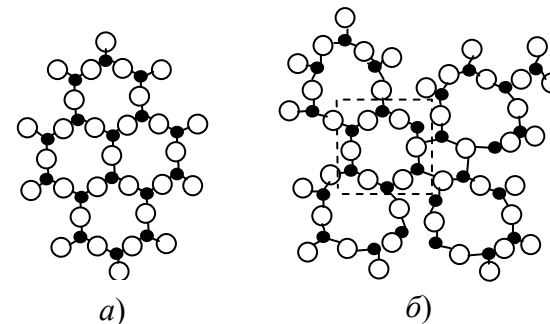


Рис. 27. Строение оксида кремния: а) кристаллического; б) аморфного. Черными кружками обозначены атомы кремния, светлыми – атомы кислорода. Изображена одна плоскость кристалла, поэтому четвертая связь у атома кремния не показана. Пунктирной линией выделен ближний порядок в беспорядке аморфного вещества

### Жидкие кристаллы

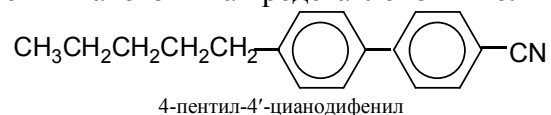
Индивидуальные кристаллические химические соединения плавятся при определенной постоянной температуре. Например, лед плавится при  $0^\circ\text{C}$  ( $p = 1$  атм), и температура остается постоянной до тех пор, пока не расплавится весь кристалл льда. Для аморфных веществ не существует определенной постоянной температуры плавления. Это характерно для стекол и полимеров. Аморфное вещество постепенно размягчается, появляются капельки жидкости, но температурной остановки плавления не наблюдается.

Существуют **жидкие кристаллы** – *текущие вещества, молекулы которых частично упорядочены в одном направлении*. По своим физико-химическим свойствам жидкие кристаллы занимают промежуточное положение между жидким и кристаллическим веществом.

Известно, что жидкости *изотропны*, т.е. в декартовой системе координат оптические свойства, плотность вещества и многие другие свойства жидкости не меняются, не зависят от направления. Кристаллы представляют собой *анизотропную среду*, физические свойства которой различны в различных направлениях.

Жидкие кристаллы сохраняют некоторые свойства жидкостей, например текучесть. Но в отсутствие внешнего воздействия в жидких кристаллах анизотропны электропроводность, теплопроводность, оптические и другие характеристики, присущие твердым кристаллам.

Такая особенность обусловлена молекулярной структурой соединений, составляющих жидкий кристалл. Одно из соединений такого типа представлено ниже:



Обозначим удлиненную молекулу жидкого кристалла прямой линией. Такие удлиненные молекулы стремятся выстроиться в определенном дальнем порядке, распространяющемся по всему объему (рис. 28).

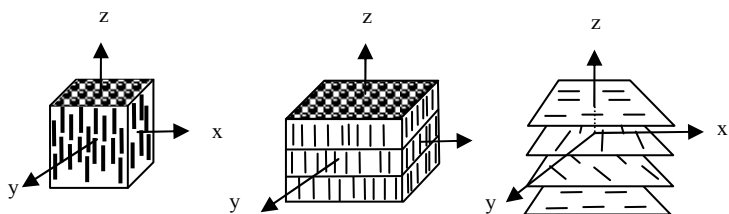


Рис. 28. Модели жидких кристаллов: а) нематическая; б) смектическая; в) холестерическая

В нематическом жидком кристалле молекулы проявляют упорядоченность – они ориентированы по оси  $Z$ , но,

как в обычной жидкости, молекулы характеризуются хаотическим распределением центров тяжести. Такие жидкости выглядят как мутная непрозрачная жидкость. Под воздействием электрического поля напряжением порядка 1 В изменяется структура жидкого кристалла и его оптические свойства.

В смектическом жидком кристалле молекулы расположены слоями, которые скользят относительно друг друга, проявляя текучесть, свойственную жидкости, однако по оси  $Z$  проявляются свойства твердого тела под воздействием внешнего давления.

Холестерический жидкий кристалл в плоскости  $XU$  обладает текучестью подобно смектическому жидкому кристаллу. А вдоль оси  $Z$  молекулы в слоях изменяют свою ориентацию при переходе от слоя к слою по восходящей (или нисходящей) спирали.

Жидкие кристаллы используются в термометрах, в электронных часах, микрокалькуляторах для отражения цифровой и буквенной информации и многих других приборах.

### 3.2. Жидкости и газы

Жидкости отличаются от кристаллических и аморфных тел хаотическим перемещением атомов, молекул или ионов. Так ведут себя расплавы металлов, жидкая вода, расплавы солей. В жидкостях силы притяжения в состоянии удерживать микрочастицы относительно друг друга на расстояниях, соизмеримых с расстояниями в твердом теле. Компактное размещение молекул жидкости при их подвижности обеспечивает высокую плотность и малую сжимаемость. Вода, например, имеет плотность выше, чем такие металлы, как натрий или калий, хотя плотность большей части металлов превосходит плотность воды и органических жидкостей. Свободное перемещение молекул жид-

кости позволяет молекулам совершать колебательное, вращательное, поступательное и деформационное движения, в то время как в кристалле движение частиц ограничено колебанием в узлах кристаллической решетки.

Плавление твердого тела есть следствие разрушения ионных, металлических связей или ослабления межмолекулярного взаимодействия в молекулярных кристаллах. Для того чтобы расплавить кристалл, требуется энергия, которая должна поступать от нагревателя.

Газообразное состояние вещества характеризуется большими расстояниями между частицами (атомами и/или молекулами) по сравнению с расстояниями между частицами твердого тела или жидкости. Поэтому взаимодействие между частицами газа (притяжение и отталкивание) практически отсутствует. Хаотическое движение частиц позволяет молекулам газа занимать весь предоставленный им объем. Для жидкостей и твердых веществ это не характерно.

Насколько взаимодействие между молекулами газа ослаблено по сравнению с взаимодействием в жидкостях, можно судить по таким расчетам: 1 моль жидкой воды при 100 °С занимает объем 18,7 см<sup>3</sup>, а 1 моль насыщенного пара воды при этой же температуре занимает объем 30 000 см<sup>3</sup>.

Состояние идеального газа подчиняется уравнению:

$$PV = n \cdot RT.$$

**Идеальный газ** – это предельное состояние реального газа при бесконечно малом давлении. Чем выше температура, тем ближе состояние реального газа к идеальному.

Уравнение состояния идеального газа позволяет рассчитать объем  $V$  [м<sup>3</sup>], давление  $P$  [Па] и температуру  $T$  [К] для любого количества вещества  $n$  [моль], используя значение **газовой постоянной**  $R = 8,314$  [Дж/моль·К].

**Пример.** В стеклянном сосуде объемом 1 л содержится газообразная вода при 120<sup>0</sup> С. Давление газа равно 190 мм рт. ст. Сколько моль воды содержится в сосуде?

**Решение**

В соответствии с уравнением состояния идеального газа

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}; 1 \text{ мм рт. ст.} = 133,3 \text{ Па}$$

$$n = 190 \cdot 133,3 \text{ [Па]} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ [м}^3\text{]} / 8,314 \text{ [Дж/моль К]} \cdot 393 \text{ [К]} = 7,75 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

### 3.3. Взаимодействия в макросистемах

Представления о межмолекулярном взаимодействии впервые были введены нидерландским физиком Ван дер Ваальсом в 1873 г.

В современной интерпретации составляющие макросистему молекулы испытывают притяжение и отталкивание в силу того, что они состоят из заряженных частей. На рис. 29 представлены взаимодействия диполей и не диполей между собой. В не диполе  $l = 0$ . Сближение и взаимодействие молекул-диполей (рис. 29, а) изменяет их взаимное расположение. Такое взаимодействие называется **ориентационным или диполь-дипольным**.

При взаимодействии диполя и не диполя проявляется **индукционное взаимодействие** (рис. 29, б). Диполь своим электрическим полем смещает электронную плотность в неполярной молекуле так, что центры тяжести положительных и отрицательных зарядов в ней также смещаются. Образуется наведенный диполь, который существует, пока молекулы находятся в тесном контакте. Достаточно немного нагреть смесь веществ, чтобы энергия движения молекул существенно ослабила межмолекулярное притяжение.

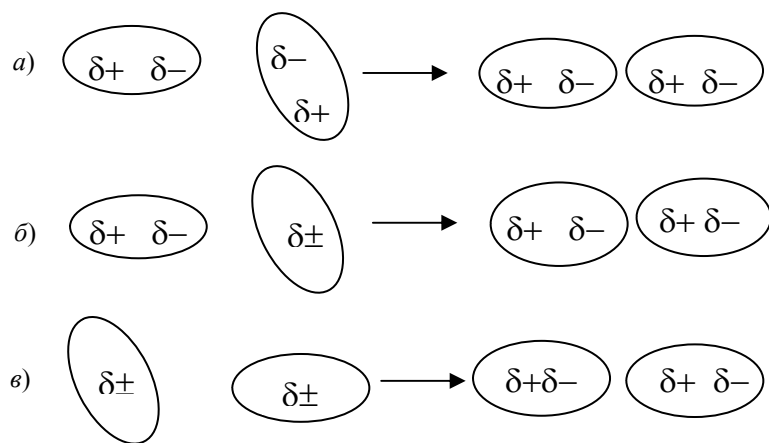


Рис. 29. Модель межмолекулярных взаимодействий: а) ориентационное (диполь–диполь); б) индукционное (диполь–наведенный диполь); в) дисперсионное (наведенный диполь–наведенный диполь)

Взаимодействие двух неполярных молекул приводит к возникновению еще одного типа межмолекулярного взаимодействия. Благодаря непрерывному движению электронов и колебательному движению ядер в каждой из неполярных молекул происходит временное смещение электронной плотности относительно ядер и возникновение наведенных диполей. Каждый из таких диполей влияет своими зарядами на ориентацию соседней молекулы и способствует возникновению в ней наведенного диполя. Так возникает **дисперсионное взаимодействие** или **взаимодействие наведенных диполей** (рис. 29, в).

### Водородная связь

**Водородная связь** представляет собой межмолекулярное взаимодействие, в котором атом водорода одной молекулы притягивается к электроотрицательному атому другой молекулы. Водородная связь не является химиче-

ской связью, тем не менее она так называется, потому что удерживает молекулы рядом, не дает им легко разойтись. Водородная связь слабее ковалентной примерно в десять раз.

Модель водородной связи между молекулами воды представлена на рис. 30.

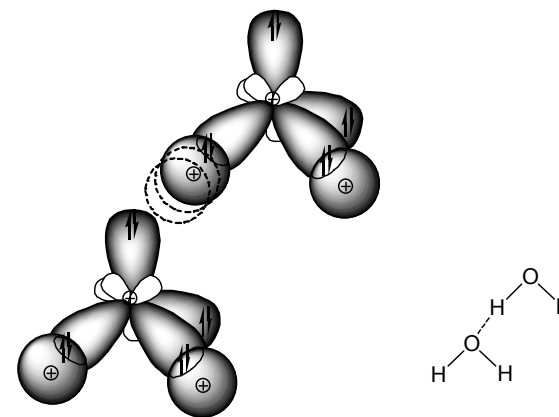


Рис. 30. Модель водородной связи: атом водорода одной молекулы смещается в направлении неподеленной электронной пары атома кислорода другой молекулы

Смещение водорода наблюдается в направлении неподеленной электронной пары таких электроотрицательных атомов, как фтор, кислород, азот.

Образование водородной связи обязано, главным образом, электрическим силам. В воде водород располагается между электронными парами двух атомов кислорода, с одним из которых он непосредственно связан ковалентной полярной связью, а около другого удерживается неподеленной электронной парой кислорода, принадлежащего соседней молекуле.

«Полимерная» сеть межмолекулярных водородных связей (рис. 31) ставит воду в ряд высококипящих и высоко-

плавящихся веществ по сравнению с другими водородными соединениями IV A (14) группы (рис. 32).

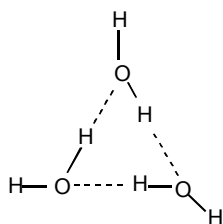
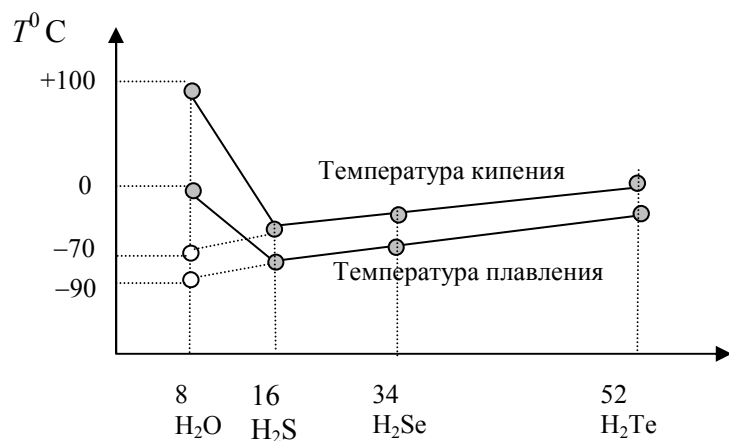


Рис. 31. Водородные связи в тримере воды

Требуется затратить значительную энергию, чтобы оторвать молекулы воды с поверхности жидкости (кипение) или разрушить межмолекулярное взаимодействие в кристаллической решетке льда (плавление).



Атомная масса химического элемента IV а группы в гидриде

Рис. 32. Аномально высокая температура плавления и кипения воды среди гидридов элементов IVA (14) группы

Водородные связи, удерживающие вместе молекулы H<sub>2</sub>O или HF, влияют на физико-химические свойства веществ.

Молекулы органических кислот также проявляют свойство димеризоваться за счет водородных связей. Водородные связи в молекулах белков, ДНК и ряда других органических соединений обеспечивают прочность их структурных образований.

### Краткий итог темы

1. Химическое соединение может находиться в твердом, жидком или газообразном состоянии. Переход из газообразного в конденсированное состояние (жидкое или твердое) определяется энергией притяжения и энергией движения микрочастиц. Понижение температуры означает уменьшение скорости движения. Энергия межмолекулярного притяжения способна удерживать молекулы на расстоянии, характерном для жидкостей или твердых тел.

2. Структура кристаллической решетки определяется структурой микрочастиц. Выделяют четыре типа кристаллов, классифицированных по типу химической связи: ковалентные, ионные, молекулярные и металлические.

3. Для твердых аморфных тел не характерна строгая упорядоченность микрочастиц. Геометрически правильная решетка сохраняется в небольших по объему участках. По мере удаления от таких участков порядок расположения микрочастиц нарушается, т. е. в аморфных телах отсутствует дальний порядок в расположении микрочастиц. Нарушается трехмерная периодичность структуры, характерная для кристаллического состояния.

4. Жидкие кристаллы занимают промежуточное положение между кристаллами и жидкостями.

5. Водородная связь представляет собой межмолекулярное взаимодействие, в котором атом водорода одной

молекулы притягивается к электроотрицательному атому другой молекулы. Межмолекулярные водородные связи обеспечивают структурирование таких химических соединений, как вода, органические кислоты, белки, ДНК. Аномальные физико-химические свойства воды обусловлены водородными связями и диполь-дипольным взаимодействием.

6. Все химические превращения макросистем – это превращения атомов, молекул или ионов, из которых они состоят.

7. В современной интерпретации составляющие макросистему молекулы участвуют в ориентационном (диполь–диполь), индукционном (диполь–не диполь) и дисперсионном (не диполь–не диполь) взаимодействии.

#### Термины для запоминания

Следует запомнить определения нижеследующих терминов и понятий. Если какой-то термин вызывает затруднения, необходимо заново просмотреть тот раздел, в котором он обсуждается.

**Аморфные вещества** не имеют строго упорядоченной кристаллической структуры.

**Водородная связь** представляет собой межмолекулярное взаимодействие, в котором атом водорода одной молекулы притягивается к электроотрицательному атому другой молекулы.

**Диполь** – совокупность двух равных по величине разноименных зарядов  $\delta$ , находящихся на некотором расстоянии  $l$  друг от друга.

**Дипольный момент  $\mu$**  численно равен произведению заряда  $\delta$  на расстояние  $l$  между зарядами:  $\mu = \delta \cdot l$

**Жидкий кристалл** – это текучее непрозрачное вещество, молекулы которого частично упорядочены в одном направлении.

**Идеальный газ** – это предельное состояние реального газа при бесконечно малом давлении.

**Кристаллы с ионными связями** представляют собой структуры прочно связанных положительно и отрицательно заряженных ионов.

**Кристаллы с ковалентными связями** представляют собой структуры прочно связанных атомов.

**Кристаллы с металлическими связями** представляют собой структуры прочно связанных «электронным газом» положительно заряженных ионов.

**Макросистема** представляет собой твердое, жидкое или газообразное тело, состоящее из взаимосвязанных атомов, молекул или ионов.

**Молекулярные кристаллы** содержат в узлах кристаллической решетки молекулы, удерживаемые между собой силами электростатического притяжения.

#### Вопросы для проверки знаний

1. Приведите конкретный пример макросистемы.
2. В чем различие между: а) металлической и ионной кристаллическими решетками; б) ковалентной и молекулярной кристаллическими решетками?
3. В чем сходство аморфных и кристаллических тел?
4. Какие вещества называются жидкими кристаллами?
5. В чем различие и сходство межмолекулярных взаимодействий в жидкой воде и кристаллах льда?
6. В чем различие и сходство межмолекулярных взаимодействий в жидкой воде и в парах воды?
7. Какие межмолекулярные взаимодействия называются: а) ориентационными, б) индукционными, в) дисперсионными?
8. Чем водородная связь отличается от ковалентной или ионной связи?

#### Упражнения

1. Какое положение при сдвиге слоев ионной кристаллической решетки они должны занять, чтобы произошло растрескивание кристалла?



2. Какое положение при сдвиге слоев молекулярной кристаллической решетки они должны занять, чтобы произошло растрескивание кристалла?
3. Сопоставим ли сдвиг слоев ковалентной кристаллической решетки с длиной химической связи или для этого требуется значительно большее смещение слоев, чтобы кристалл раскололся?
4. Известно, что только металлическая кристаллическая решетка обладает пластичностью (ковкостью). При ударе металл деформируется, но не раскалывается в отличие от кристаллов других типов. Обоснуйте указанный факт.
5. Из двух молекул ( $\text{CCl}_4$  и  $\text{CHCl}_3$ ) выберите молекулу, дипольный момент которой не равен нулю, и докажите, что наличие полярных связей еще не означает, что молекула будет представлять собой диполь.
6. Чтобы получить кристаллический водород  $\text{H}_2(\text{т})$  или хлороводород  $\text{HCl}(\text{т})$ , необходимо газообразный водород охладить до  $-259,1^{\circ}\text{C}$ , а газообразный хлороводород до  $-114,2^{\circ}\text{C}$ . Объясните физическую природу различия температур кристаллизации с позиций межмолекулярного взаимодействия.
7. Усилие, прикладываемое к тормозной педали автомобиля ногой, передается на тормозные колодки колес посредством жидкости, перемещающейся по трубопроводу. Обоснуйте указанное техническое решение с позиций межмолекулярного взаимодействия.

## ТЕМА 4 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАКРОСИСТЕМ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика [др.-греч. θερμος теплый, жаркий, горячий и δυναμικος имеющий силу] – область физики, исследующая общие свойства систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, а также процессы обмена систем энергией в форме теплоты и работы.

**Термодинамическая система** – это конкретный объект исследования, выделенный из окружающего мира реально существующими или воображаемыми поверхностями раздела. Например, сосуд, в котором происходит химическая реакция, газ в замкнутом сосуде или кусок плавящегося льда в стакане.

Под **состоянием термодинамического равновесия** следует понимать такое состояние системы, свойства которой не обнаруживают заметных изменений в течение времени.

**Окружающая среда** есть то, что находится вне границ системы и взаимодействует с ней.

Три закона или начала термодинамики лежат в основе всех расчетов свойств систем. К ним добавляют так называемый нулевой закон или закон термического равновесия, опирающийся на понятие «температура» системы. Понятие «температура» господствует над всем учением о теплоте, поэтому, прежде чем давать формулировку закона термического равновесия, рассмотрим физический смысл понятия «температура». Для этого обратимся к разработке метода, позволившего характеризовать термодинамическую температуру числом.

#### 4.1. Закон термического равновесия

Для одноатомных газов кинетическая энергия есть энергия поступательного движения. Из классической механики известно, что энергия поступательного движения частицы определяется её скоростью и массой.

$$E_{кин} = E_{пост} = \frac{mv^2}{2}, \quad (4.1)$$

где  $m$  – усредненная масса и  $v$  – средняя скорость движения атомов.

Из статистической физики следует, что средняя кинетическая энергия частицы, обладающей только поступательным движением, прямо пропорциональна свойству системы – температуре  $T$ .

$$E_{кин} = \frac{3}{2} kT, \quad (4.2)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура.

Совместное решение уравнений (4.1) и (4.2) приводит к выражению абсолютной температуры как величины, прямо пропорциональной средней кинетической энергии микрочастиц системы

$$T = \frac{2}{3k} \cdot \left( \frac{mv^2}{2} \right). \quad (4.3)$$

Для таких объектов, как атомы, например атомы инертных (благородных) газов, температура определяется энергией поступательного движения. В случае многоатомных молекул кинетическая энергия включает энергию различных видов движения. Представим модель трехатомной молекулы в виде шариков, связанных пружинками. Для такой молекулы характерна энергия поступательного, колебательного движения атомов в молекуле, а также вращательного и деформационного движения (рис. 33).

$$E_{кин} = E_{пост.} + E_{колеб.} + E_{вращ.} + E_{деформ.}$$

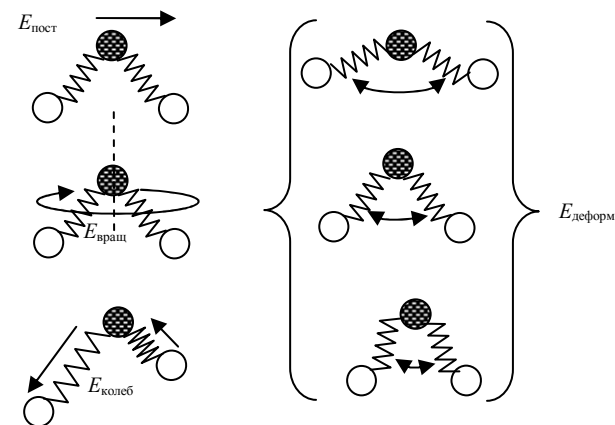


Рис. 33. Формы движения трехатомной молекулы

Для системы, состоящей из громадного числа микрочастиц разной массы и совершающих разнообразные движения, а не только поступательное движение, температура системы является отражением всех форм движения частиц и **абсолютная температура системы  $T$  определяется средней кинетической энергией микрочастиц.**

Рассмотрим построение термометрической шкалы на примере расширения – сжатия газа. Для идеального газа характерны два свойства: 1) объем молекул газа, много меньше объема, занятого всем газом; 2) радиус взаимодействия двух молекул значительно меньше среднего расстояния между ними.

Идеальных газов как таковых не существует, но можно взять инертный газ или молекулярный азот. Они с успехом выполняют функцию идеального газа.

Заполним газом сосуд постоянного объема ( $V = \text{const}$ ). Измерим давление газа ( $p_2$ ) в сосуде при температуре кипящей воды ( $T_2$ ) и давление газа ( $p_1$ ) при температуре таящего льда ( $T_1$ ). При постоянном атмосферном давлении

( $p = 1$  атм) эксперимент всегда дает одно и то же отношение давлений газа в кипящей воде и плавящемся льду:

$$\frac{p_2}{p_1} = 1.3661 .$$

Сделаем первое допущение, примем, что отношение давлений прямо пропорционально отношению температур

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1} ,$$

тогда

$$\frac{T_2}{T_1} = 1.3661 . \quad (4.4)$$

Введем второе допущение, примем, что разность температур  $T_1$  и  $T_2$  равна 100

$$T_2 - T_1 = 100. \quad (4.5)$$

Совместное решение уравнений (4.4) и (4.5) позволяет установить численное значение температуры кипения воды и плавления льда по так называемой абсолютной шкале температур. Температура кипения воды  $T_2 = 373.15$  К, а температура плавления льда  $T_1 = 273.15$  К. Абсолютная шкала температур всегда положительна. Она введена английским физиком У. Томсоном (лордом Кельвином).

Закон термического равновесия утверждает, что *две системы, находящиеся в термическом равновесии с третьей системой, состоят в термическом равновесии друг с другом* (рис. 34).

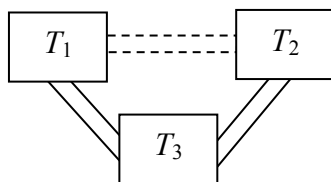


Рис. 34. Термическое равновесие между телами. Если  $T_1 = T_3$  и  $T_2 = T_3$ , то  $T_1 = T_2$

## 4.2. Первый закон термодинамики

Любая система обладает энергией. *Энергия – есть качественная и количественная характеристика движения и взаимодействия объектов материального мира.*

Твердые тела, жидкости и газы проявляют разнообразные свойства, зависящие от природы атомов и молекул, составляющих эти тела. Они способны обмениваться энергией с окружающей средой, изменять агрегатное состояние в результате фазовых переходов или химический состав в результате реакций, проявлять (или не проявлять) ионную и электронную проводимость, разную степень теплопроводности, теплоемкости и бесчисленное число других физико-химических свойств. Процесс изменения физико-химического состояния вещества подчиняется фундаментальному *закону сохранения энергии*: *энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно; она лишь превращается из одних видов в другие в строго эквивалентных количествах.* Закон есть результат многовековых наблюдений, подтверждается экспериментальными данными и не имеет исключений.

Первый закон термодинамики есть частный случай закона сохранения энергии. Он применим к тепловым процессам, в которых обмен системы энергией с окружающей средой осуществляется в форме теплоты  $Q$  и работы  $A$ .

Рассмотрим систему, представляющую собой идеальный газ в цилиндре под поршнем (рис. 35). Внешним источником энергии для такой системы выступает нагреватель. Пусть нагреватель передает идеальному газу некоторое количество энергии в форме теплоты  $Q$  [Дж]. В результате такого воздействия увеличивается внутренняя энергия системы  $\Delta U$  (поднимается температура газа) и совершается работа  $A$  перемещения груза на некоторую высоту. В соответствии с законом сохранения энергии получаем:

$$Q = \Delta U + A \quad (4.6)$$

Уравнение (4.6) является аналитическим выражением **первого закона термодинамики**: энергия, полученная (отданная) системой в форме теплоты, равна алгебраической сумме изменения её внутренней энергии и совершенной ею (над ней) работы.

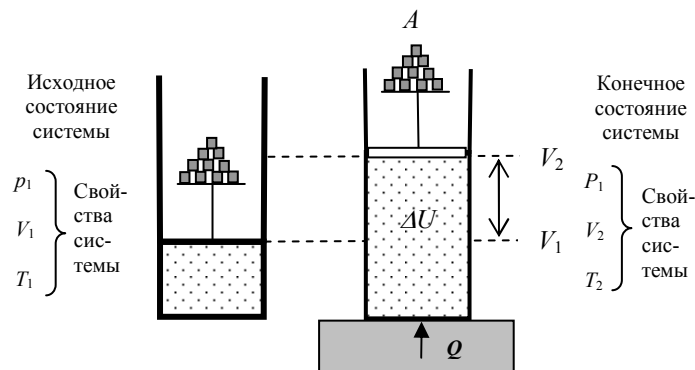


Рис. 35. Изменение энергетического состояния системы (газ в цилиндре под поршнем) при нагревании

Формулировка первого закона указывает, что движение энергии возможно в любых направлениях и к системе, и от неё. На рис. 36 демонстрируются принятые в термодинамике знаки для работы, теплоты и внутренней энергии.

**Пример.** При сгорании 10 л бензина в автомобильном двигателе выделилось энергии в форме теплоты  $Q_{\text{горение}} = 460 \cdot 10^3$  кДж. На нагревание окружающей среды (раскаленные выхлопные газы) затрачено энергии в форме теплоты  $Q_{\text{окр. среда}} = 345 \cdot 10^3$  кДж. Часть энергии сгоревшего бензина израсходована на увеличение внутренней энергии  $\Delta U = 10 \cdot 10^3$  кДж (нагревание двигателя). Вычислить количество бензина, израсходованное на движение автомобиля. И определить коэффициент полезного действия машины, работающей на бензине.

### Решение

Согласно первому закону термодинамики

$$Q = \Delta U + A$$

$$460 \cdot 10^3 + (-345 \cdot 10^3) = 10 \cdot 10^3 + A$$

$$A = 105 \cdot 10^3 \text{ кДж.}$$

Коэффициент полезного действия  $\eta$  равен:

$$\eta = \frac{A}{Q} = \frac{105 \cdot 10^3}{460 \cdot 10^3} 100 \cong 22.8\% .$$

Из 10 л бензина на движение автомобиля расходуется  $V = 10 \cdot 0,228 = 2.28$  л, а 7.72 л израсходованы на нагревание окружающей среды, включая нагревание двигателя, который при остывании также нагревает воздух.

В термодинамике принята следующая система знаков для оценки направления процессов обмена энергией системы с окружающей средой (рис. 36).

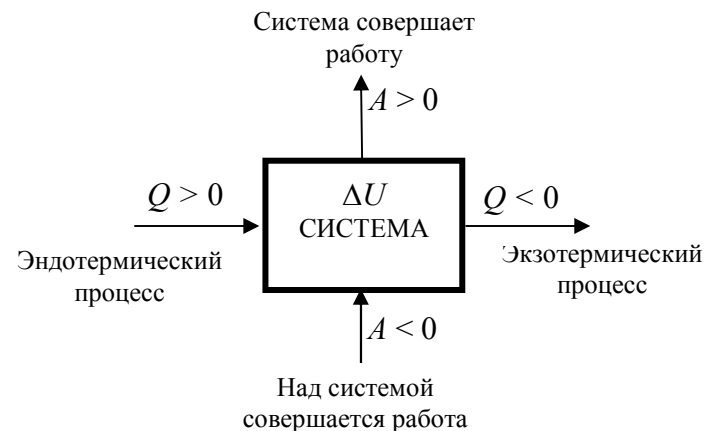


Рис. 36. Модель возможных маршрутов обмена энергией системы с окружающей средой в форме теплоты и работы

Эндотермический [ др.-греч ενδον внутри, θερμη тепло] процесс – есть процесс, происходящий с поглощением системой энергии в форме теплоты ( $Q$ ) из окружающей среды. Численное значение ( $Q$ ) берется со знаком плюс, например, ( $Q$ ) = + 100 кДж.

Экзотермический [др.-греч. εξω снаружи, вне] процесс – есть процесс, происходящий с выделением системой энергии в форме теплоты ( $Q$ ) в окружающую среду. Численное значение берется со знаком минус, например, ( $Q$ ) = – 100 кДж.

Для работы знаки выбираются иначе. Если система совершает работу, она считается положительной. Например, автомобиль (система) везет пассажиров. Но если приходится пассажирам толкать машину, у которой заглох двигатель, то эта работа считается отрицательной.

### 4.3. Свойства термодинамической системы

Системе присущи такие *свойства*, как объем  $V$ , давление  $p$ , температура  $T$ , концентрация  $c_i$ , теплоемкость  $C_p$  или  $C_v$ , внутренняя энергия  $U$ , а совокупность свойств определяет *состояние системы*. Если изменилось состояние системы, изменяются её свойства. *Изменение состояния системы называется процессом*. Подчеркнем, что изменение свойств не зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное.

Между свойствами системы существуют определенные функциональные связи. Например, уравнение состояния идеального газа  $pV = nRT$  связывает свойства таким образом, что любое из них можно определить, если известны другие.

Важнейшими понятиями в термодинамике являются *внутренняя энергия, теплота, теплоемкость, работа*. Обмен внутренней энергией  $U$  термодинамической системы (в дальнейшем термодинамическую систему будем на-

зывать просто системой) с окружающей средой осуществляется либо в форме работы  $A$ , либо в форме теплоты  $Q$ , либо одновременно в обеих формах. Подчеркнем, что термодинамика рассматривает только две формы передачи энергии – теплоту и работу и не рассматривает, например, обмен системы энергией с окружающей средой посредством электромагнитного излучения.

### Внутренняя энергия

Полная энергия системы включает:

- 1) энергию направленного перемещения системы в пространстве как целого;
- 2) энергию системы в гравитационном и электромагнитном полях;
- 3) внутреннюю энергию системы  $U$ .

В химии рассматривают неподвижные системы в постоянном внешнем поле. В таких условиях изменение энергетического состояния системы определяется изменением её внутренней энергии  $U$ .

*Внутренняя энергия  $U$  есть сумма кинетической  $\Sigma E_{\text{кин}}$  и потенциальной  $\Sigma E_{\text{пот}}$  энергии всех микрочастиц системы.*

$$U = \Sigma E_{\text{кин}} + \Sigma E_{\text{пот}}$$

*Кинетическая энергия как составляющая часть внутренней энергии* – это энергия различного вида движения микрочастиц системы. *Потенциальная энергия как составляющая внутренней энергии* – это энергия межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействия.

Например, нагревание жидкой воды до температуры кипения увеличивает кинетическую энергию системы (скорость движения молекул). Когда жидкость кипит при постоянной температуре и давлении ( $p, T = \text{const}$ ), кинетическая энергия не увеличивается, несмотря на то, что нагреватель продолжает передавать энергию в форме теплоты

системе (жидкость – пар). Энергия нагревателя расходуется на увеличение потенциальной энергии  $\Sigma E_{\text{пот.}}$  пара, равной теплоте испарения  $Q_{\text{исп.}}$ . Для отрыва молекул с поверхности жидкости требуется затратить энергию нагревателя, чтобы преодолеть силы межмолекулярного сцепления в жидкой воде. Температура не будет изменяться, пока не испарится последняя капля жидкости.

Химическая реакция, например реакция горения водорода в кислороде в калориметрической бомбе, позволяет превратить потенциальную энергию (энергию притяжения и отталкивания химически связанных атомов в молекулах) в кинетическую энергию (энергию движения молекул продуктов реакции).

Важным свойством идеального газа является независимость его внутренней энергии от объема и давления

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ и } \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0.$$

Этот факт экспериментально был доказан Джоулем. Из опытов Джоуля следует, что внутренняя энергия идеального газа является функцией только температуры:

$$U = f(T). \quad (4.7)$$

Если система в начальном состоянии обладала внутренней энергией  $U_1$  при температуре  $T_1$  и перешла в конечное состояние  $U_2$  при температуре  $T_2$ , то изменение внутренней энергии будет определяться разностью:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (4.8)$$

### Теплота

Теплота  $Q$  есть форма передачи энергии от одного тела другому посредством соударения микрочастиц, составляющих тела (рис. 37).

Интенсивное движение микрочастиц от горячего к холодному телу распространяется через границу прижатых друг к другу тел. Теплота является микрофизической ха-

рактеристикой процесса передачи энергии. Если контакта между телами нет и нет никакого посредника для передачи кинетической энергии, следовательно нет соударений между микрочастицами тел и  $Q = 0$ .

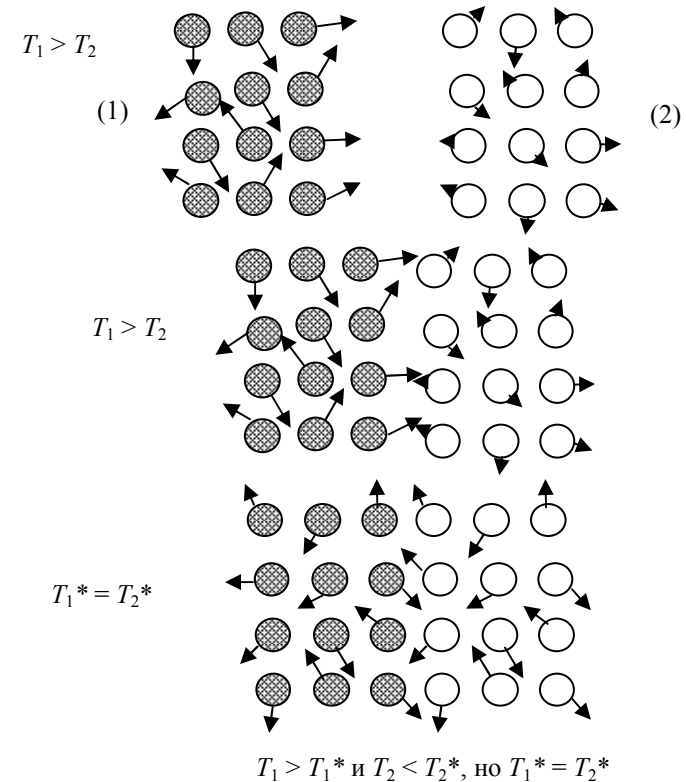


Рис. 37. Модель обмена энергией в форме теплоты (соударения микрочастиц) горячего (система 1) и холодного (система 2) тел

Несложно вычислить теплоту  $Q$ , которая необходима для нагревания тела от температуры  $T_1$  до температуры  $T_2$ . Для этого необходимо иметь сведения о средней теплоемкости тела. **Средняя теплоемкость  $C$**  – это количество энергии в форме теплоты, затраченное на нагревание од-

ного моля или одного грамма вещества на 1 К. Из определения следует

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} \text{ или } Q = \bar{C}(T_2 - T_1)$$

### Теплоемкость

Запишем уравнение первого закона термодинамики для бесконечно малого изменения состояния системы

$$\delta Q = dU + \delta A \quad (4.9)$$

$dU$  является функцией состояния, а  $\delta Q$  и  $\delta A$  не являются функциями состояния системы. Они являются характеристиками процесса. Если нет процесса, то работа и теплота равны нулю.

В термодинамике большую роль играют круговые процессы – циклы. В двигателе внутреннего сгорания, в паровой машине совершаются такие циклы, позволяющие получить работу в тепловом процессе сжигания топлива.

Если единственной работой является работа расширения идеального газа, вычисляемая по уравнению

$$dA = p dV, \quad (4.10)$$

то уравнение первого закона термодинамики примет вид

$$\delta Q = dU + pdV. \quad (4.11)$$

Введем понятие *истинная теплоемкость* при постоянном объеме и постоянном давлении.

При постоянном объеме ( $V = \text{const}$ )  $dV=0$  и

$$dQ_V = dU, \quad (4.12)$$

и мы получим выражение теплоемкости при постоянном объеме

$$C_V = \frac{dQ_V}{dT} = \frac{dU}{dT}. \quad (4.13)$$

Запишем уравнение первого закона термодинамики при  $p = \text{const}$

$$\begin{aligned} dQ_p &= dU + pdV \\ dQ_p &= d(U + pV) \end{aligned} \quad (4.14)$$

$$dQ_p = dH, \quad (4.15)$$

где  $H$  – энтальпия химической реакции  $H = (U + pV)$ . Из уравнения (4.15) выражение теплоемкости при постоянном давлении

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT} = \frac{dH}{dT}. \quad (4.16)$$

Отметим, что единственный случай, когда теплота физико-химического процесса является функцией состояния, то есть определяется начальным и конечным состояниями системы, отражена в уравнениях (4.12) и (4.15).

Величины удельной и мольной теплоемкости индивидуальных соединений имеют размерности [Дж/г·К] и [Дж/моль·К] соответственно. Между мольными теплоемкостями идеального газа при постоянном давлении и объеме существует связь. Её можно получить из уравнения (4.16):

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT} = \frac{dH}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Поскольку внутренняя энергия идеального газа не зависит от давления и объема,

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p \text{ и } C_p = C_V + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Используя уравнение состояния идеального газа, найдем, что  $p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = R$ , тогда

$$C_p = C_V + R. \quad (4.17)$$

Газовая постоянная  $R = 8.314$  Дж/моль К имеет ту же размерность, что и мольная теплоемкость.

**Пример.** Вычислим количество энергии, которое необходимо для нагревания 1 г воды ( $C_p = 4.18$  Дж/г К) и 1 г железа ( $C_p = 0.448$  Дж/г К) – от 25 до 100 °С.

### Решение

$$dQ = C_p \cdot dT$$

$$\int_0^Q dQ = \int_{298}^{373} C_p \cdot dT$$

$$Q = C_p (T_2 - T_1)$$

$$Q (\text{H}_2\text{O}) = 4.18 (373 - 298) = 313.5 \text{ [Дж/г}\cdot\text{К]}$$

$$Q (\text{Fe}) = 0.448 (373 - 298) = 33.6 \text{ [Дж/г}\cdot\text{К]}.$$

Не случайно в жаркий солнечный день одинаковые по площади и массе водные и металлические поверхности по-разному нагреваются.

### Работа

Работа  $A$  – это форма обмена энергией системы с окружающей средой посредством направленного движения макросистемы как целого.

Например, газ в цилиндре под поршнем расширяется и совершает работу, поднимает груз на некоторую высоту. (рис. 35). Работа совершается за счет энергии нагревателя, передаваемой в форме теплоты. Газ совершает направленное движение, перемещая поршень с грузом, поэтому *работа является макрофизической формой обмена энергией системы и окружающей среды.*

Рассмотрим работу расширения (или сжатия), совершаемую идеальным газом.

#### Работа изобарного расширения ( $p = \text{const}$ )

Работа изобарного расширения  $n$  моль идеального газа (работа подъема груза на некоторую высоту) осуществляется за счет внешнего источника энергии (нагревателя) в соответствии с уравнением

$$\delta Q_p = dU + pdV.$$

Газ, находящийся в цилиндре под поршнем, изменяет внутреннюю энергию (нагревается) и совершает работу. При  $p = \text{const}$  нагревание газа сопровождается изменением

объема от  $V_1$  до  $V_2$ . Модель такого процесса представлена на рис. 35. Интегрируем уравнение  $dA = p dV$

$$\int_0^A dA = p \int_{V_1}^{V_2} dV$$
$$A = p (V_2 - V_1). \quad (4.18)$$

Графически в координатах  $p - V$  работа изобарного расширения представлена площадью (рис. 38).

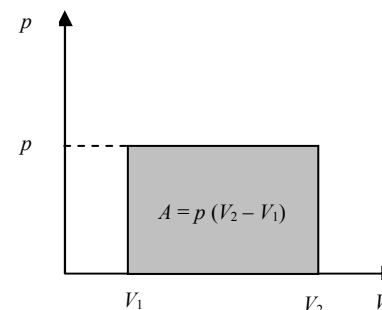


Рис. 38. Работа изобарного расширения

Для  $n$  моль исходное и конечное состояния идеального газа выражаются уравнениями.

$$pV_1 = nRT_1 \text{ и } pV_2 = nRT_2.$$

Заменим объемы в уравнении (4.18), тогда

$$A = \frac{nR}{p} (T_2 - T_1). \quad (4.19)$$

Из уравнений (4.18) и (4.19) следует, что работа расширения идеального газа при постоянном давлении есть функция состояния. Она определяется только начальным и конечным состояниями системы. В данном случае начальное и конечное состояния определяются значениями  $V$  и  $T$ .

#### Работа изотермического расширения ( $T = \text{const}$ )

Работа изотермического расширения  $n$  моль идеального газа также осуществляется за счет внешнего источника энергии (нагревателя, или термостата), но при этом изме-



няется давление в системе так, как это представлено на рис. 39. Внутренняя энергия идеального газа является функцией температуры. При  $T = \text{const}$   $dU = 0$ , и уравнение первого закона термодинамики принимает вид:

$$\delta Q = pdV$$

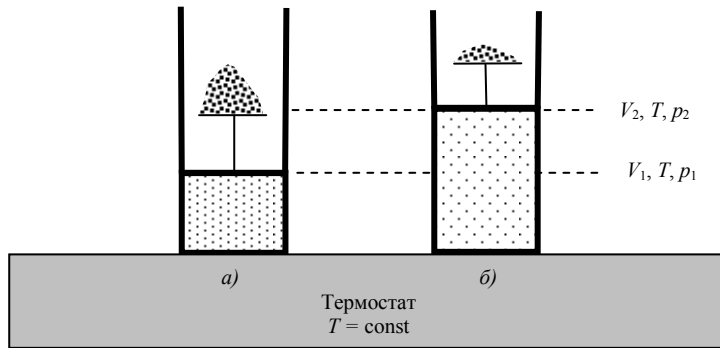


Рис. 39. Расширение газа по мере уменьшения груза (количества песчинок) на поршне: а) исходное состояние; б) конечное состояние системы

Интегрируем уравнение  $dA = p dV$

$$\int_0^A dA = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V}$$

$$A = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4.20)$$

Графически в координатах  $p - V$  работа изотермического расширения представлена площадью, показанной на рис. 40.

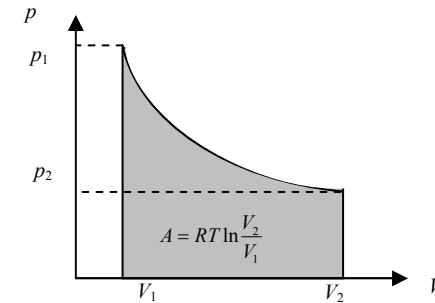


Рис. 40. Работа изотермического расширения

### Работа адиабатического расширения ( $\delta Q = 0$ )

В адиабатическом процессе система обменивается с окружающей средой энергией только в форме работы ( $\delta Q = 0$ ), поэтому работа адиабатического расширения осуществляется за счет внутренней энергии  $n$  моль идеального газа (рис. 41).

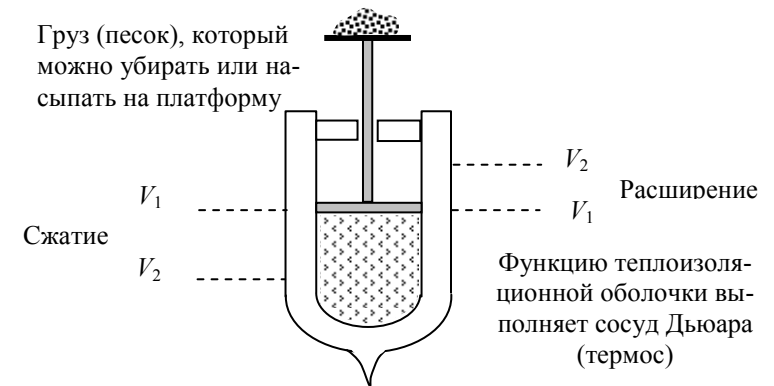


Рис. 41. Адиабатическое расширение (сжатие) идеального газа

При  $\delta Q = \text{const}$  уравнение первого закона термодинамики принимает вид:

$$0 = dU + dA.$$

Так как работа расширения в адиабатическом процессе происходит за счет уменьшения внутренней энергии системы, то при расширении газ охлаждается, при сжатии – разогревается.

Из уравнения (4.13)  $dU = n C_V dT$ , тогда

$$dA = -n C_V dT$$

$$\int_0^A dA = -n C_V \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$A = n C_V (T_1 - T_2) \quad (4.21)$$

В координатах  $p - V$  уравнения изотермы и адиабаты имеют вид  $pV = \text{const}$  и  $pV^\gamma = \text{const}$  соответственно, где  $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ . Графически в координатах  $p - V$  работа адиабатического расширения представлена площадью, изображенной на рис. 42.

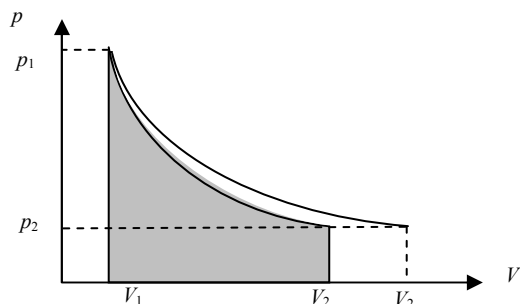


Рис. 42. Работа адиабатического расширения (закрашенная область) меньше, чем работа изотермического расширения в одной и той же области изменений давления

Для **изохорного процесса** ( $V = \text{const}$ ) работа расширения равна  $A = 0$ .

#### 4.4. Применение первого закона термодинамики к химическим процессам

Любая химическая реакция сопровождается выделением или поглощением энергии. Потенциальная энергия, скрытая в химических связях, и кинетическая энергия (поступательного и других видов движения атомов и молекул) изменяются в ходе химической реакции.

Химическая реакция как система получает энергию извне на разрыв химических связей исходных реагентов и выделяет энергию в окружающую среду при образовании новых химических связей в молекулах – продуктах реакции (табл. 3).

Представим энергетические изменения на примере горения водорода в кислороде (рис. 43).

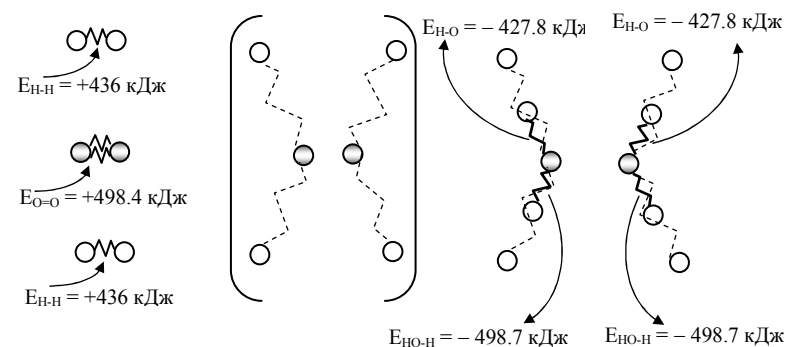
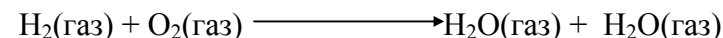


Рис. 43. Модель превращения потенциальной энергии, скрытой в химических связях, в кинетическую энергию на примере появления интенсивного колебательного движения молекул – продуктов реакции

При образовании новых химических связей энергия выделяется. Это кинетическая энергия движения молекул – продуктов реакции. Часть внутренней энергии, которая была скрыта в химических связях молекул водорода и ки-

слорода, превратилась в энергию поступательного и других видов движения молекул воды:

$$\Delta H = 2 \cdot (+436) + 498.4 + 2 \cdot (-427.8) + 2 \cdot (-498.7) = -482,6 \text{ кДж.}$$

Величина  $\Delta H = -482,6$  кДж эквивалентна энергии движущихся молекул воды. Именно эта кинетическая энергия определяет рост температуры в процессе горения водорода в среде кислорода.

Т а б л и ц а 3

**Энергии связей некоторых двух- и трехатомных молекул**

Молекула	Разрываемая связь	Образующиеся частицы	Энергия связи $E$ , кДж/моль
H <sub>2</sub>	H–H	H + H	436
F <sub>2</sub>	F–F	F + F	159
HF	H–F	H + F	568,5
H <sub>2</sub> O	H–OH	H + OH	498,7
OH	O–H	O + H	427,8
O <sub>2</sub>	O=O	O + O	498,4
CO <sub>2</sub>	O=CO	O + CO	532,2
CO	C≡O	C + O	1076,4
N <sub>2</sub>	N≡N	N + N	945,3
NO	N=O	N + O	632

### Термохимические расчеты

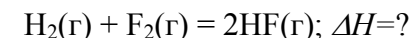
Различают экзо- и эндотермические реакции. Химические реакции, сопровождающиеся выделением или поглощением энергии в форме теплоты, называются соответственно экзотермическими и эндотермическими реакциями.

**Энтальпия реакции**  $\Delta_r H_T^0$  равна количеству энергии в форме теплоты, выделяющейся или поглощающейся в результате химического процесса при постоянных  $p = 1$  атм и температуре  $T$ .

**Пример.** Чему равна энтальпия реакции образования фтороводорода, если известны энергии связей исходных веществ и продукта реакции.

### Решение

Энтальпия  $\Delta H$  реакции вычисляется по термохимическому уравнению:



Форма уравнения химической реакции, указывающая агрегатные состояния участников процесса и его энтальпию, называется **термохимическим уравнением**.

Для разрыва химических связей в молекулах H<sub>2</sub> и F<sub>2</sub> требуется затратить (согласно табл. 3) 436 и 159 кДж энергии соответственно. Это эндотермический процесс. Значения энергии берутся со знаком (+).

При образовании химических связей в молекулах HF выделяется энергия. Это экзотермический процесс. Перед значениями энергии связи ставится знак (–) (–568,5 кДж).

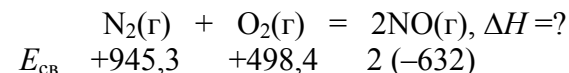
$$\Delta H = E(\text{H} - \text{H}) + E(\text{F} - \text{F}) + 2E(\text{H} - \text{F})$$

$$\Delta H = [436 + 159] + 2[-568,5] = -542 \text{ кДж.}$$

Образование двух молекул HF приводит к выделению 542 кДж энергии. Реакция экзотермическая.

**Пример.** Оксид азота NO образуется при грозовых электрических разрядах в облаках. Чему равна энтальпия реакции окисления 84 г азота атмосферным кислородом?

### Решение



Используются данные, приведенные в табл.3.

$$\Delta H_1 = [945,3 + 498,4] + 2[-632] = 179,7 \text{ кДж.}$$

При окислении 84 г N<sub>2</sub> (3 моль азота):

$$\Delta H_2 = 3 \cdot 179,7 = 539,1 \text{ кДж.}$$

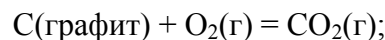
Окисление 84 г азота в избытке кислорода сопровождается поглощением из окружающей среды 539,1 кДж энергии. Реакция эндотермическая.

Приведенные в примерах расчеты  $\Delta H$  по энергиям химических связей имеют ограниченное применение и используются в основном для двух- и трехатомных молекул.

В термодимии основными данными для проведения термодимических расчетов служат энтальпии образования сложных соединений из простых веществ  $\Delta_f H_T^0$  (*f* – formation). **Энтальпия образования**  $\Delta_f H_T^0$  сложного вещества есть энтальпия реакции синтеза его из простых веществ, взятых в наиболее устойчивых физических состояниях при заданном внешнем давлении  $p = 1$  атм и температуре  $T$ .

Под простыми веществами подразумеваются все химические элементы периодической системы в кристаллической форме, характерной для металлов (за исключением ртути), и молекулярной форме для неметаллов (за исключением благородных газов) в том агрегатном состоянии, которое для них характерно при внешнем давлении 1 атм.

Для внешнего давления, равного 1 атм и температуре  $T = 298.15$  К, в справочных таблицах термодинамических величин (см. приложение) даются стандартные энтальпии образования соединений разной степени сложности. Например, энтальпия образования  $\Delta_f H_{298}^0 \text{CO}_2(\text{г}) = -393.51$  кДж/моль относится к реакции



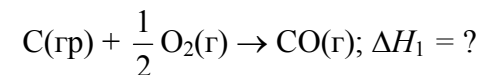
$\text{C(графит)}$  и  $\text{O}_2(\text{газ})$  – простые вещества.

Энтальпия образования всех простых веществ принята за начало отсчета и равна нулю.

Задачей термодимии является расчет энтальпий химических реакций  $\Delta_r H_{298}^0$  по табличным значениям  $\Delta_f H_{298}^0$ , опираясь на закон Гесса.

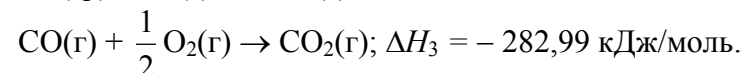
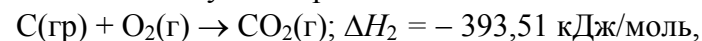
Основной закон термодимии (закон Гесса, 1836 г.) в современной интерпретации утверждает, что **энтальпия**

**реакций**, протекающих либо при  $V, T = \text{const}$ , либо  $p, T = \text{const}$  не зависят от промежуточных стадий, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы. Например, экспериментально невозможно определить значение  $\Delta H_1$  реакции:

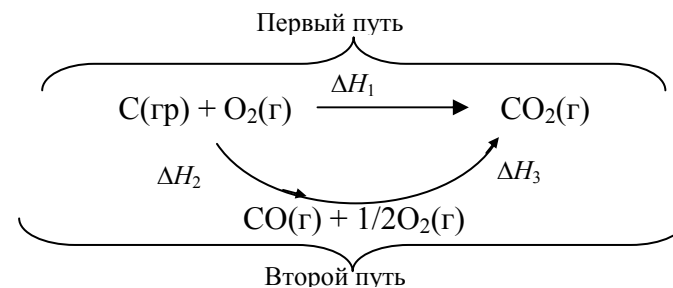


так как при сжигании графита, как правило, образуется смесь оксидов ( $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ ).

В соответствии с законом Гесса можно преодолеть это затруднение, измерив экспериментально (в калориметре) энтальпии следующих реакций:



Представим возможные пути превращений исходных соединений.



Поскольку  $\Delta H$  есть функция состояния системы, в которой происходят реакции, то в соответствии с законом Гесса независимо от того, идет реакция по первому или второму пути:

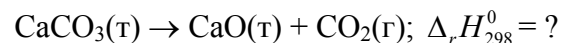
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 \text{ или}$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 = (-393,51) - (-282,99) = -110,52 \text{ кДж}.$$

Именно столько энергии выделяется (экзотермический процесс) при образовании 1 моль CO из C(г) и 1/2O<sub>2</sub>(г). Эта величина вычислена теоретически.

В соответствии с законом Гесса с термохимическими уравнениями можно обращаться как с алгебраическими. Их можно складывать друг с другом или вычитать из одного уравнения другое. Именно эти операции используют при вычислении энтальпии реакции  $\Delta_r H_{298}^0$  (*r* – reaction), используя табличные данные энтальпий образования  $\Delta_f H_{298}^0$  участников термохимической реакции.

Воспользуемся табличными данными термохимических величин, приведенных в приложении, для вычисления энтальпии реакции разложения карбоната кальция:



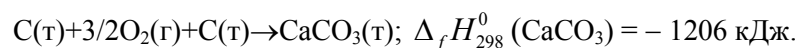
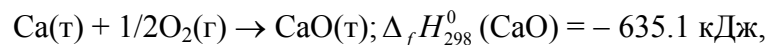
$$\Delta_f H_{298}^0 \text{ кДж/моль: } -1206 \quad -635.1 \quad -393.51$$

Для того чтобы вычислить  $\Delta_r H_{298}^0$  указанной реакции, необходимо из суммы энтальпий образования продуктов реакции вычесть сумму энтальпий образования исходного вещества:

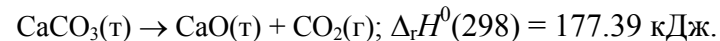
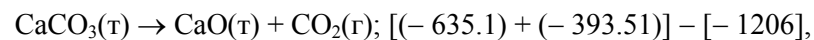
$$\Delta_r H_{298}^0 = [\sum \Delta_f H_{298}^0 \text{ прод.}] - [\sum \Delta_f H_{298}^0 \text{ исх.}],$$

$$\Delta_r H_{298}^0 = [(-635.1) + (-393.51)] - [-1206] = 177.39 \text{ кДж.}$$

В том, что именно такую алгебраическую операцию нужно совершить, можно убедиться, если записать реакции образования участников процесса:



При вычитании из алгебраической суммы первых двух уравнений третьего и выполнении необходимых сокращений и переносов получим:



#### 4.5. Второй закон термодинамики

Движущей силой любого процесса, совершающегося в системе, является ее неустойчивость. Только в этом случае система самопроизвольно переходит из неустойчивого в устойчивое состояние. Брусок, расположенный на определенной высоте, самопроизвольно падает на поверхность пола, но никогда не вернется в исходное положение самопроизвольно. Заметим, что потенциальная энергия падающего бруска спонтанно уменьшается. Возможно, направление самопроизвольного процесса связано со стремлением системы к минимуму энергии? Но в соответствии с первым законом термодинамики в окружающей среде происходит самопроизвольное возрастание энергии на ту же величину. Другими словами, изменение энергии системы и окружающей среды не может служить критерием направления самопроизвольного процесса.

В конце XIX и начале XX вв. два выдающихся физика-теоретика Р. Клаузиус и В. Томсон в своих исследованиях установили, что *полное количество энергии в любом процессе должно сохраняться в соответствии с первым законом термодинамики, а распределение имеющейся энергии осуществляется необратимым образом*. Последняя фраза означает, что энергия превращается самопроизвольно в менее ценные формы. Одна из многих формулировок второго закона термодинамики утверждает: *невозможен круговой (циклический) процесс, имеющий единственным своим результатом превращение теплоты в работу*. Поршни в двигателе автомобиля должны совершать циклически по-

вторяющиеся движения, чтобы заставить вращаться коленчатый вал. При этом в атмосферу выбрасываются горячие выхлопные газы. Следовательно, часть энергии, выделяющаяся при сжигании топлива, расходуется не на движение автомобиля, а на нагревание окружающей среды. И эта энергия не может быть превращена в работу.

В начале XIX в. французский инженер С. Карно доказал, что идеальная тепловая машина, действующая циклически (цикл Карно), не может полностью превратить теплоту в работу. Позже математическое выражение коэффициента полезного действия машины  $\eta$ , работающей по циклу Карно, дал соотечественник Карно, инженер Б. Клапейрон:

$$\eta = \frac{A}{Q} \text{ или } \eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}.$$

В двигателе современного автомобиля температура сгорания топлива достигает  $1400^{\circ}\text{C}$  ( $1673\text{ K}$ ). Выхлопные газы, выбрасываемые в атмосферу, имеют температуру около  $1000^{\circ}\text{C}$  ( $1273\text{ K}$ ). Коэффициент полезного действия такого двигателя составляет:  $\eta = (1673 - 1273) / 1673 = 0,24$  или 24%.

### Энтропия

Обратимся к модели самопроизвольного необратимого превращения энергии на примере механической модели, предложенной Эткинсом (рис. 44).

Потенциальная энергия падающего тела превращается в энергию движения микрочастиц поверхности пола. Энергия системы остается постоянной, происходит лишь ее перераспределение. Обратный процесс перемещения тела из состояния 2 в состояние 1 невозможен. Тело самопроизвольно не вернется в исходное состояние, т.к. частицы, расположенные на поверхности пола, рассеяли получен-

ную энергию по всей поверхности пола в результате межмолекулярных соударений.

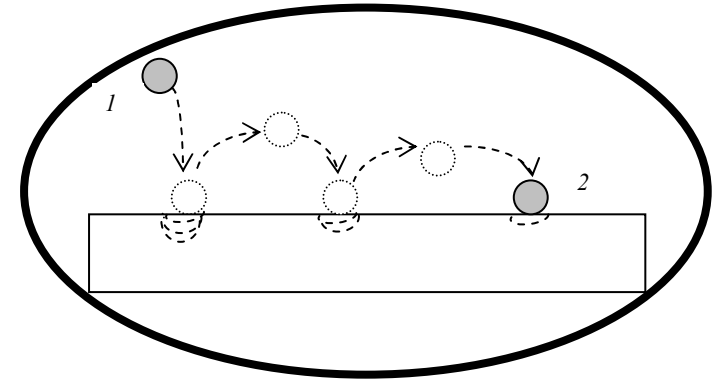


Рис. 44. Модель рассеяния энергии (увеличения беспорядка) в результате падения шарика на поверхность пола. Цифрами обозначены: 1 – начальное, 2 – конечное состояние системы. Стрелки указывают направление самопроизвольного (необратимого) процесса. Система изолирована от окружающей среды

Обычно математическое выражение второго закона термодинамики дается на примере цикла Карно или выводится с использованием принципа Каратеодори.

Мы ограничимся следующим уравнением второго закона термодинамики

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (4.22)$$

принимая его как закон, который, как и любой фундаментальный закон, не выводится.

Для термодинамически равновесного (обратимого) процесса уравнение (4.22) принимает вид:

$$dS_{\text{обр.}} = \frac{\delta Q}{T} \quad (4.23)$$

В термодинамически неравновесном (необратимом) процессе

$$dS_{\text{необр.}} > \frac{\delta Q}{T}. \quad (4.24)$$

Изменение энтропии как критерий направления процесса применим к изолированным системам. Так как изолированная система не обменивается энергией с окружающей средой, для нее  $\delta Q = 0$  и, соответственно, для *состояния термодинамического равновесия в изолированной системе*

$$dS_{\text{сист.}} = 0 \quad (4.25)$$

для *необратимого процесса, протекающего в изолированной системе*

$$dS_{\text{сист.}} > 0. \quad (4.26)$$

Одна из формулировок второго закона термодинамики гласит: *любой необратимый процесс характеризуется увеличением энтропии изолированной системы ( $dS_{\text{сист.}} > 0$ ) и любой обратимый процесс характеризуется неизменностью энтропии изолированной системы ( $dS_{\text{сист.}} = 0$ ).*

На примере изолированной системы, состоящей из горячего и холодного тел (рис. 45), покажем, что процессы обмена энергией в форме теплоты между телами сопровождаются ростом энтропии. Изменение энтропии системы равно сумме изменений энтропии входящих в состав данной системы тел.

$$dS_{\text{сист.}} = dS_1 + dS_2 \quad \text{или} \\ dS_{\text{сист.}} = \frac{\delta Q}{T_1} + \frac{\delta Q}{T_2}. \quad (4.27)$$

Горячее тело при  $T_1$  обменивается с холодным телом, находящимся при температуре  $T_2$ , бесконечно малое количество энергии. Количество теплоты  $\delta Q$  настолько малое, что температура тел практически не меняется и  $T_1 \gg T_2$ .

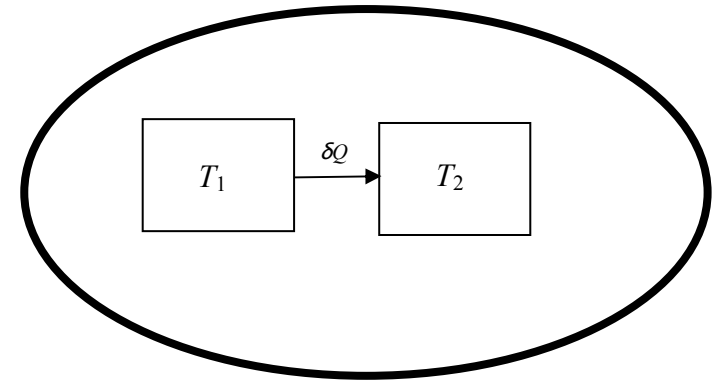


Рис. 45. Обмен энергией горячего ( $T_1$ ) и холодного ( $T_2$ ) тел в изолированной системе

В соответствии с принятой в термодинамике шкалой  $\delta Q < 0$  для горячего тела и  $\delta Q > 0$  для холодного. Следовательно, в уравнении (4.27) отношение  $\frac{\delta Q}{T_1} < 0$ , а  $\frac{\delta Q}{T_2} > 0$ . По

абсолютной величине  $\frac{\delta Q}{T_1} < \frac{\delta Q}{T_2}$ , следовательно

$$dS_{\text{сист.}} = \frac{\delta Q}{T_1} + \frac{\delta Q}{T_2} > 0.$$

Таким образом, только самопроизвольные процессы передачи тепла от горячего тела к холодному протекают в изолированной системе.

### Функция Гиббса

Второй закон термодинамики, опирающийся на концепцию энтропии как критерий самопроизвольного процесса в изолированной системе, применим к любым системам, при условии учета всех без исключения внешних объектов, которые обмениваются с системой энергией. Фактически это означает рассмотрение изолированной совокуп-

ности тел *система – окружающая среда*. При этом приведенный ниже расчет позволяет судить о направлении самопроизвольного процесса только по параметрам системы.

$$dS = dS_{\text{окр. среда}} + dS_{\text{сист.}} = \delta Q_{\text{окр. среда}}/T_{\text{окр. среда}} + dS_{\text{сист.}} \geq 0 \quad (4.28)$$

В соответствии с законом сохранения энергии количество энергии в форме теплоты, поступившее из окружающей среды в систему, равно теплоте, полученной системой:

$$-\delta Q_{\text{окр. среда}} = \delta Q_{\text{сист.}} \quad (4.29)$$

Если процесс в системе (например, химическую реакцию в сосуде) проводят при постоянной температуре, равной температуре окружающей среды, то

$$T_{\text{окр. среда}} = T_{\text{сист.}} = T. \quad (4.30)$$

Преобразуем уравнение (4.28), учитывая уравнения (4.29) и (4.30)

$$(dS_{\text{сист.}} - \delta Q_{\text{сист.}}/T) \geq 0. \quad (4.31)$$

Получили уравнение (4.31), не содержащее параметров, относящихся к окружающей среде. Оно отражает направление самопроизвольного процесса или состояние термодинамического равновесия только через свойства системы, поэтому, отбросив индексы (все они относятся к системе), запишем:

$$(dS - \delta Q/T) \geq 0. \quad (4.32)$$

Если процесс проводят при постоянной температуре и давлении ( $T, p = \text{const}$ ), а это наиболее часто встречающийся случай проведения физико-химических процессов, то выражение первого закона термодинамики  $\delta Q = dU + pdV$  примет вид  $\delta Q_p = d(U + pdV)$  или  $\delta Q_p = dH$ . Соответственно уравнение (4.32) запишется:

$$(dH - TdS) \leq 0.$$

Поскольку энтропия и энтальпия являются функциями состояния системы, их разность также является функцией состояния.

$$d(H - TS) \leq 0,$$

разность  $H - TS$  обозначим символом  $G$ . Функция состояния системы  $G = H - TS$ , впервые введенная Гиббсом, носит название функции Гиббса.

По изменению функции Гиббса

$$dG = dH - TdS \leq 0 \quad (4.33)$$

можно судить о течении самопроизвольного процесса в исследуемой системе, происходящего при  $p, T = \text{const}$ .

Интегрируем уравнение (4.33)

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{H_1}^{H_2} dH - T \int_{S_1}^{S_2} dS, \\ G_2 - G_1 = (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1), \\ \Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (4.34)$$

Для любой химической реакции изменение функции Гиббса служит критерием направления химического превращения.

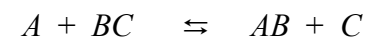
Если  $\Delta G < 0$ , самопроизвольный процесс происходит в направлении: *исходные вещества* → *продукты реакции*.

Если  $\Delta G > 0$ , процесс идет в направлении: *продукты реакции* → *исходные вещества*.

Если  $\Delta G = 0$ , система находится в состоянии термодинамического равновесия.

Ответ на вопрос, почему идут химические реакции, очевиден, – *реакционная система стремится перейти в устойчивое состояние*.

Достижение химического равновесия между реагентами  $A, BC$  и продуктами реакции  $AB$  и  $C$



подобно движению шарика по склону ложбины (рис. 46). Движение может осуществляться самопроизвольно со стороны веществ ( $A + BC$ ) или со стороны веществ ( $AB + C$ ).



Для определения направления смещения равновесия рассчитывают значения  $\Delta_r H_T^0$  и  $\Delta_r S_T^0$ , подставляют в уравнение

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0, \quad (4.35)$$

и по знаку  $\Delta_r G_T^0$  устанавливают направление термодинамически разрешенной реакции.

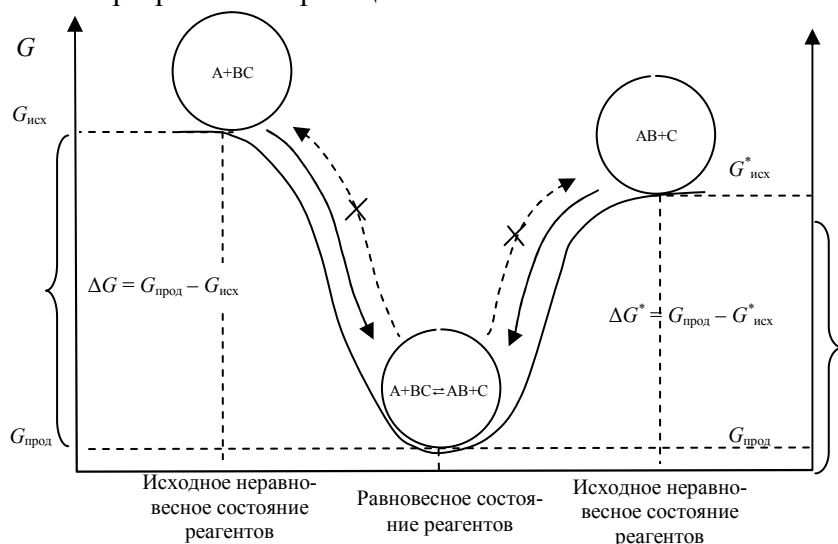


Рис. 46. Модель, демонстрирующая направление термодинамически разрешенного процесса, аналогична скатыванию шара в ложбину (самопроизвольный процесс)

### Приближенное вычисление функции Гиббса.

#### Третий закон термодинамики

В зависимости от требуемой точности вычисление изменения функции Гиббса (в дальнейшем будем это изменение называть просто функцией Гиббса) по уравнению 4.35 может быть сделано в трех классических приближениях. Мы ограничимся приближенным расчетом. Будем считать, что  $\Delta_r H_{298}^0$  и  $\Delta_r S_{298}^0$  не зависят от температуры, т.е.

сохраняют свои значения, определенные при 298 К, и при других значениях температуры  $T$ , тогда

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \cdot \Delta_r S_{298}^0. \quad (4.36)$$

Для вычисления  $\Delta_r G_T^0$  используют термодинамические данные (табл. 4).

Обратим внимание на абсолютные значения энтропии химических соединений  $S_{298}^0$ , приведенные в табл. 4.

Согласно уравнению второго закона термодинамики

$$dS = \frac{dQ}{T} \text{ или } dS = \frac{c_p dT}{T}. \quad (4.37)$$

Интегрируем уравнение (4.37) в пределах от 0 до  $T$

$$\int_{S_{T=0}^0}^{S_T^0} dS = \int_0^T \frac{c_p dT}{T},$$

$$S_T^0 = S_{T=0}^0 + \int_0^T \frac{c_p dT}{T}. \quad (4.38)$$

Т а б л и ц а 4

#### Стандартные энтальпии образования и абсолютные энтропии некоторых веществ

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/моль К
С(графит)	0	5.74
С(алмаз)	1.897	2.38
CO <sub>2</sub> (г.)	- 393.51	213.6
CaCO <sub>3</sub> (кальцит)	- 1206	92.9
CaO(кр.)	- 635.1	39.7
Ca(OH) <sub>2</sub> (кр)	- 986.2	83.4
H <sub>2</sub> O(г.)	- 241.84	188.74
H <sub>2</sub> O(ж.)	- 285.84	69.96
H <sub>2</sub> O(кр.)	- 291.84	39.33

Согласно статистической термодинамике, энтропия является мерой беспорядка. М. Планк предложил постулат: *энтропия правильно сформированного твердого тела при абсолютном нуле равна нулю.*

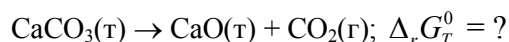
Это формулировка третьего закона термодинамики. При температуре  $T=0\text{ K}$  все вещества находятся в твердом состоянии, а кристалл с идеальной упорядоченностью должен иметь  $S_{T=0}^0 = 0$ .

В соответствии с третьим законом термодинамики абсолютная энтропия индивидуального вещества при температуре  $T\text{ K}$  определяется по формуле:

$$S_T^0 = \int_0^T \frac{c_p dT}{T}. \quad (4.39)$$

На пути перехода кристаллического вещества от 0 до  $T$  встречаются фазовые переходы кристалл – жидкость и жидкость – газ. Энтропия фазовых переходов учитывается при вычислении абсолютного значения энтропий.

**Пример.** Для получения негашеной извести используют минерал  $\text{CaCO}_3$ . Определим температуру разложения карбоната кальция. Считаем, что процесс идет при постоянном давлении  $p = 1$  атм (давление углекислого газа).



Для расчета температуры разложения  $\text{CaCO}_3$  воспользуемся функцией Гиббса  $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$  и рассчитаем

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \cdot \Delta_r S_{298}^0,$$

делая допущение, что  $\Delta_r H^0$  и  $\Delta_r S^0$  не зависят от температуры. Величины  $\Delta_r H_{298}^0$  и  $\Delta_r S_{298}^0$  для вышеуказанной реакции найдем, используя закон Гесса и данные табл. 4.

$$\Delta_r H_{298}^0 = -635,1 - 393,51 - [-1206] = 177,4 \text{ кДж.}$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = 39,7 + 213,6 - 92,9 = 160,4 \text{ Дж} = 0,1604 \text{ кДж/моль.}$$

Находим температуру разложения  $\text{CaCO}_3$ , при которой достигается термодинамическое равновесие, т. е.  $\Delta_r G_T^0 = 0$ .

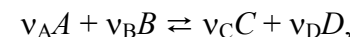
$$\Delta_r G_T^0 = 177,4 - T \cdot 0,1604 = 0,$$

$$T = \frac{177,4}{0,1604} = 1106\text{ K} \text{ или } \approx 833\text{ }^\circ\text{C}.$$

Выше  $833\text{ }^\circ\text{C}$  реакция разложения карбоната кальция с образованием углекислого газа и оксида кальция (негашеной извести) термодинамически разрешена.

#### 4.6. Термодинамический взгляд на химическое равновесие. Химический потенциал индивидуального соединения

Рассмотрим обратимую химическую реакцию



где  $\nu_i$  – стехиометрические коэффициенты.

Общее условие химического равновесия можно получить, используя химические потенциалы  $\mu_A, \mu_B, \mu_C, \mu_D$  участников процесса.

Выведем уравнение, выражающее химический потенциал индивидуального соединения. В основном химические процессы проводят в условиях, определяемых внешним давлением и температурой. В этом случае критерием направления процесса является функция Гиббса.

$$G = f(p, T)$$

или

$$G = U + pV - TS.$$

Полный дифференциал функции Гиббса

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT. \quad (4.40)$$

Согласно первому и второму законам термодинамики  $\delta Q = dU + pdV$  и  $\delta Q = TdS$ . Отсюда следует обобщенное уравнение:

$$dU + pdV = TdS \text{ или } dU + pdV - TdS = 0. \quad (4.41)$$

Подставляя уравнение (4.41) в (4.40), получаем:

$$dG = Vdp - SdT. \quad (4.42)$$

При  $p = \text{const}$  уравнение (4.42) преобразуется в

$$dG = -SdT \text{ или } \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S, \quad (4.43)$$

а при  $T = \text{const}$

$$dG = Vdp \text{ или } \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V. \quad (4.44)$$

Для одного моль ( $n = 1$ ) чистого газообразного вещества, проявляющего свойства идеального газа,

$$V = \frac{RT}{p}. \quad (4.45)$$

Комбинируя уравнения (4.44) и (4.45), получим при  $T = \text{const}$

$$dG = RT \frac{dp}{p}.$$

Интегрирование последнего уравнения в пределах от  $p = 1$  атм до  $p$  приводит к уравнению, выражающему зависимость химического потенциала от температуры и давления.

$$\int_{G^0}^G dG = RT \int_1^p \frac{dp}{p}$$

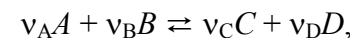
$$G = G^0 + RT \ln p \quad \text{или}$$

$$\mu = \mu^0 + RT \ln p.$$

*Функция Гиббса, рассчитанная на моль индивидуального вещества, есть мольный химический потенциал индивидуального вещества.*

### Общее условие химического равновесия

В случае смеси веществ, а таковой является, например, смесь исходных веществ и продуктов химической реакции



функция Гиббса будет зависеть не только от давления и температуры, но и от количества веществ  $n_A, n_B, n_C, n_D$  участников реакции

$$G = f(p, T, n_A, n_B, n_C, n_D). \quad (4.46)$$

Полный дифференциал функции Гиббса

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT - \left( \frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{p, T, n_j} dn_A - \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_j} dn_B + \left( \frac{\partial G}{\partial n_C} \right)_{p, T, n_j} dn_C + \left( \frac{\partial G}{\partial n_D} \right)_{p, T, n_j} dn_D. \quad (4.47)$$

Знак (-) в уравнении (4.47) означает, что количество  $n_A$  и  $n_B$  моль исходных веществ в процессе достижения химического равновесия уменьшается, а продуктов реакции  $n_C$  и  $n_D$  увеличивается.

При постоянном составе системы, согласно уравнениям (4.43) и (4.44), частные производные равны энтропии и объему системы в целом

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} = -S,$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} = V,$$

а частные производные функции Гиббса

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j}$$

есть химические потенциалы компонентов смеси (символ  $i$  обозначает компоненты  $A, B, C$  и  $D$ , а символ  $j$  обозначает

компоненты, концентрация которых не меняется при изменении концентрации компонента  $i$ ).

Выражение (4.47) можно представить в виде:

$$dG = Vdp - SdT - \mu_A dn_A - \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D.$$

Если химическое равновесие устанавливается при постоянной температуре и давлении ( $p, T = \text{const}$ ), то

$$dG = -\mu_A dn_A - \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D. \quad (4.48)$$

Условимся считать, что химические потенциалы  $\mu_i$  не зависят от количества моль компонентов смеси. Тогда интегрирование функции Гиббса от  $G_1$  до  $G_2$ , а количества моль реагентов и продуктов реакции от 0 до  $v_i$  дает:

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = -\mu_A \int_0^{v_A} dn_A - \mu_B \int_0^{v_B} dn_B + \mu_C \int_0^{v_C} dn_C + \mu_D \int_0^{v_D} dn_D,$$

$$\Delta G = -v_A \mu_A - v_B \mu_B + v_C \mu_C + v_D \mu_D,$$

$$\Delta G = \sum v_i \mu_i. \quad (4.49)$$

При достижении равновесия  $\Delta G = 0$ , и уравнение (4.49) примет вид:

$$\sum v_i \mu_i = 0. \quad (4.50)$$

Уравнение (4.50) в общей форме выражает условие химического равновесия. Зная, что  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$ , получаем

$$\sum v_i \mu_i = -v_A \mu_A^0 - v_A RT \ln p_A - v_B \mu_B^0 - v_B RT \ln p_B + v_C \mu_C^0 + v_C RT \ln p_C + v_D \mu_D^0 + v_D RT \ln p_D = 0$$

или

$$\ln \frac{p_C^{v_C} \cdot p_D^{v_D}}{p_A^{v_A} \cdot p_B^{v_B}} = \frac{\sum v_i \mu_i^0}{RT}. \quad (4.51)$$

В правую часть уравнения (4.51) входят постоянные параметры, если принять во внимание, что процесс проводят при постоянной температуре ( $T = \text{const}$ ). Тогда из уравнения (4.51) следует

$$\frac{p_C^{v_C} \cdot p_D^{v_D}}{p_A^{v_A} \cdot p_B^{v_B}} = K_p. \quad (4.52)$$

$K_p$  – константа равновесия химической реакции,  $p_A, p_B, p_C, p_D$  – парциальные давления компонентов смеси.

Уравнение (4.52) является одной из форм выражения закона действующих масс.

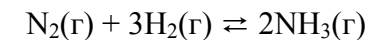
В случае неравновесного состояния системы следует пользоваться уравнением (4.49). Если подставить в уравнение  $\Delta G = \sum v_i \mu_i$  химические потенциалы участников реакции, то получим **уравнение изотермы реакции Вант-Гоффа:**

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{p_C^{v_C} \cdot p_D^{v_D}}{p_A^{v_A} \cdot p_B^{v_B}}. \quad (4.53)$$

В уравнении изотермы реакции (4.53) даны произвольные неравновесные парциальные давления участников реакции. В случае равенства всех неравновесных давлений единице (стандартное условие) уравнение изотермы приобретает вид:

$$-\Delta G_T^0 = RT \ln \frac{p_C^{v_C} \cdot p_D^{v_D}}{p_A^{v_A} \cdot p_B^{v_B}} \quad \text{или} \quad \Delta G_T^0 = -RT \ln K_p. \quad (4.54)$$

Рассмотрим выражения константы равновесия гомогенной и гетерогенной реакций. Для гомогенной реакции образования аммиака, протекающей в газовой фазе,



$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3}.$$

В случае гетерогенной реакции, наряду с газообразными веществами, участвуют конденсированные фазы, каждая из которых состоит только из одного компонента (чистого вещества). Например,



в газовой фазе отсутствуют пары твердых веществ  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaO}$ . Тогда, согласно уравнению (4.50), условие химического равновесия запишется следующим образом:

$$\sum v_i \mu_i = -v_{\text{CaCO}_3} \cdot \mu_{\text{CaCO}_3}^0 + v_{\text{CaO}} \mu_{\text{CaO}}^0 + v_{\text{CO}_2} \mu_{\text{CO}_2}^0 + v_{\text{CO}_2} RT \ln p_{\text{CO}_2} = 0$$

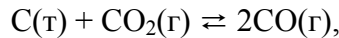
или

$$-v_{\text{CaCO}_3} \cdot \mu_{\text{CaCO}_3}^0 + v_{\text{CaO}} \mu_{\text{CaO}}^0 + v_{\text{CO}_2} \mu_{\text{CO}_2}^0 + RT \ln p_{\text{CO}_2}^{v_{\text{CO}_2}} = 0,$$

$$\ln p_{\text{CO}_2}^{v_{\text{CO}_2}} = \frac{\sum v_i \mu_i^0}{RT} = \ln K_p \quad \text{или}$$

$$K_p = p_{\text{CO}_2} \quad (v_{\text{CO}_2} = 1).$$

Аналогично для равновесной реакции



выражение константы химического равновесия примет вид:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}}.$$

Таким образом, в случае гетерогенной реакции в выражение константы равновесия входят парциальные давления только газообразных участников реакции.

### Влияние температуры на смещение химического равновесия

Химическое равновесие при заданных  $p, T, c_i = \text{const}$  есть динамическое равновесие. Изменение условий проведения реакции влечет за собой изменение функции Гиббса и, соответственно, смещение химического равновесия до нового устойчивого состояния, которому будет соответствовать  $\Delta G = 0$ .

Для термодинамического уравнения



будем считать в первом приближении, что  $\Delta_r H_{298}^0$  и  $\Delta_r S_{298}^0$  не зависят от температуры. Они сохраняют свои постоянные значения не только при 298 K, но и при любой другой температуре  $T$ . Тогда  $\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \cdot \Delta_r S_{298}^0$ .

Вспомним, что для индивидуального вещества справедливо уравнение

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S.$$

Для химической реакции оно имеет вид

$$\left( \frac{\partial \Delta_r G_T^0}{\partial T} \right)_p = -\Delta_r S_{298}^0.$$

Следовательно,

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + T \left( \frac{\partial \Delta_r G_T^0}{\partial T} \right)_p.$$

При  $p = \text{const}$  функция Гиббса зависит только от температуры:

$$-T \cdot d \Delta_r G_T^0 + \Delta_r G_T^0 \cdot dT = \Delta_r H_{298}^0 \cdot dT$$

При умножении левой и правой частей на  $1/T^2$  получим:

$$\frac{1}{T} \frac{d \Delta_r G_T^0}{dT} - \frac{\Delta_r G_T^0}{T^2} = -\frac{\Delta_r H_{298}^0}{T^2} \quad \text{или}$$

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta_r G_T^0}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H_{298}^0}{T^2}.$$

Так как  $\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_p$  (см. уравнение 4.54),

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H_{298}^0}{RT^2}. \quad (4.55)$$

Уравнение (4.55) выражает зависимость константы химического равновесия от температуры и носит название *уравнения изобары химической реакции*.

Неопределенное интегрирование уравнения (4.55) приводит к выражению (4.56)

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H_{298}^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const.} \quad (4.56)$$

Графическая зависимость  $\ln K_p$  от  $1/T$  представлена на рис. 47. Графическое и аналитическое выражения зависимости константы равновесия от температуры свидетельствуют о смещении равновесия при повышении температуры реагирующих веществ в направлении понижения температуры, т.е. в направлении эндотермической реакции.

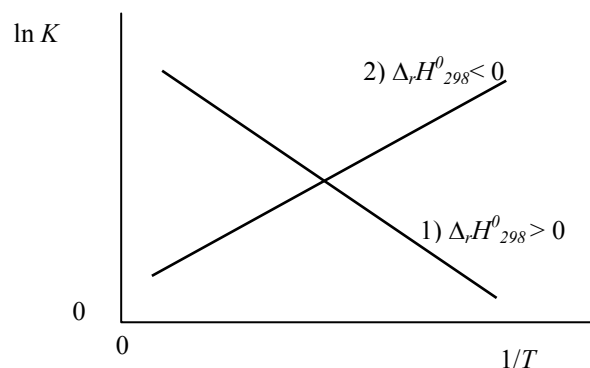


Рис. 47. Зависимость константы равновесия химической реакции от температуры ( $1/T$  уменьшается): 1) ( $\Delta_r H_{298}^0 > 0$ ) – эндотермическая реакция. Константа равновесия возрастает с ростом температуры; 2) ( $\Delta_r H_{298}^0 < 0$ ) – экзотермическая реакция. Константа равновесия уменьшается с ростом температуры

### Влияние концентрации участников реакции на смещение химического равновесия

Модель смещения химического равновесия  $A \rightleftharpoons B$

напоминает механическую модель смещения равновесия жидкостей в сообщающихся сосудах (рис. 48).

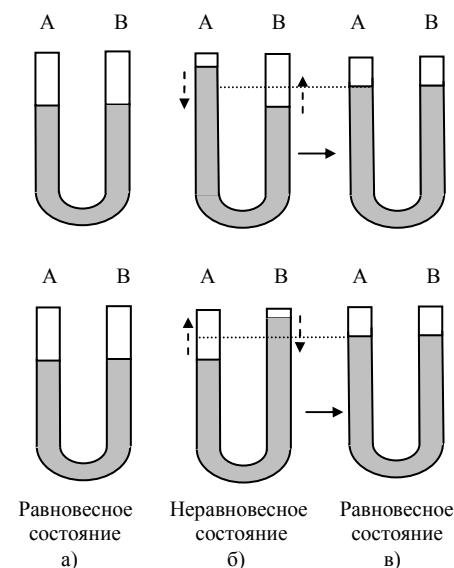


Рис. 48. Механическая модель равновесия: а – равновесное состояние; б – нарушение равновесного состояния, в левое (или правое) колено добавлена жидкость; система стремится ослабить внешнее воздействие, оно указано стрелками; в – новое равновесное состояние: система уменьшила внешнее воздействие

*Процесс изменения концентраций, вызванный нарушением равновесия, называется сдвигом или смещением равновесия. Равновесие смещается вправо, так как добавленные в избытке исходные вещества реагируют между собой и дают дополнительное количество продукта реакции. В этом случае концентрации исходных веществ в левой части уравнения возросли подобно тому, как увеличился столб жидкости в левом (или правом) колене сообщающихся сосудов (рис. 48).*

В общем случае при увеличении концентрации (парциального давления) какого-либо из веществ в равновесной системе равновесие смещается в сторону расходования этого вещества.

Смещение равновесия происходит в соответствии с **принципом подвижного равновесия**: если на систему, находящуюся в равновесии, оказать воздействие (изменить концентрацию, температуру, давление), то произойдет смещение равновесия в том направлении, которое ослабит внешнее воздействие. Принцип сформулирован в 1884 г Ле-Шателье и назван его именем.

### Краткий итог темы

1. Термодинамика исследует общие свойства систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и переход из одного состояния в другое сопровождается преобразованием теплоты в работу и другие виды энергии.

2. Важнейшими понятиями в термодинамике являются внутренняя энергия, теплота и работа. Внутренняя энергия включает кинетическую и потенциальную энергию микрочастиц системы.

3. В соответствии с первым законом термодинамики полное количество энергии должно сохраняться в любом процессе. Перераспределение энергии системы осуществляется необратимым образом в соответствии со вторым законом термодинамики.

4. Температура тела определяется средней кинетической энергией микрочастиц. Чем выше скорость движения микрочастиц, тем выше температура тела.

5. Термическое равновесие между телами устанавливается при достижении одной и той же средней кинетической энергии микрочастиц контактирующих тел.

6. Работа является макрофизической формой обмена энергией системы и окружающей среды. Теплота – микро-

физическая форма передачи энергии. Человек научился превращать потенциальную энергию (скрытую в химических связях и межмолекулярных взаимодействиях) в кинетическую энергию движения микрочастиц. При горении топлива в теплогенерирующих установках получают энергию в форме теплоты и работы.

7. Термодинамические расчеты позволяют теоретически по знаку изменения функции Гиббса  $\Delta_r G^0(T)$  предсказать направление самопроизвольного процесса.

8. Константа равновесия химической реакции является функцией температуры, следовательно только температура изменяет её численное значение. Изменение концентрации или давления в системе при постоянной температуре не изменяет константу равновесия, а смещает равновесие так, что изменившееся соотношение концентраций остается неизменным.

### Термины для запоминания

Следует помнить определения и термины. Необязательно воспроизводить их дословно. Можно выразить своими словами, но без искажения смысла. Если возникают затруднения при усвоении материала, следует прочитать еще раз тот раздел, в котором он обсуждается. Воспроизведение понятий и определений лучше выполнять в письменной форме.

**Абсолютная температура системы  $T$  определяется средней кинетической энергией (энергией движения) микрочастиц.**

**Внутренняя энергия  $U$  есть сумма кинетической и потенциальной энергии всех видов микрочастиц, составляющих систему:**  $U = \Sigma E_{\text{кин.}} + \Sigma E_{\text{пот.}}$

**Второй закон термодинамики:** 1) невозможен круговой (циклический) процесс, имеющий своим единственным ре-

зультатом превращение теплоты в работу; 2) в изолированной системе самопроизвольно идут процессы в сторону рассеяния энергии и увеличения беспорядка.

**Закон сохранения энергии:** энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно; она лишь превращается из одних видов в другие в строго эквивалентных количествах.

**Закон термического равновесия:** две системы, находящиеся в термическом равновесии с третьей системой, состоят в термическом равновесии друг с другом.

**Окружающая среда** есть то, что находится вне границ системы и взаимодействует с ней.

**Основной закон термохимии (закон Гесса):** энтальпия реакций, протекающих либо при  $V, T = \text{const}$ , либо  $p, T = \text{const}$ , не зависит от промежуточных стадий, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы.

**Первый закон термодинамики:** энергия, полученная (отданная) системой в форме теплоты, равна алгебраической сумме изменений её внутренней энергии и совершенной ею (над ней) работы.

**Под кинетической составляющей внутренней энергии** подразумевается энергия поступательного, вращательного, колебательного, деформационного и других видов движения микрочастиц системы.

**Принцип подвижного равновесия:** если на систему, находящуюся в равновесии, оказать воздействие (изменить концентрацию, температуру, давление), то произойдет смещение равновесия в направлении ослабления внешнего воздействия.

**Работа  $A$**  – это форма обмена энергией системы с окружающей средой посредством направленного движения микрочастиц, составляющих макросистему.

**Теплоемкость** – количество энергии в форме теплоты, затраченное на нагревание одного моля или одного грамма вещества на 1 К.

**Теплота  $Q$**  есть форма передачи энергии от одного тела другому посредством соударения микрочастиц, составляющих тела.

**Термодинамика** – область физики, изучающая общие свойства систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, а также процессы обмена систем энергией в форме теплоты и работы.

**Термодинамическая система** – это конкретный объект исследования, выделенный из окружающего мира реально существующими или воображаемыми поверхностями раздела. Например, сосуд, в котором происходит химическая реакция, газ в замкнутом сосуде или кусок плавящегося льда в стакане.

**Термодинамическое равновесие** – такое состояние системы, свойства которой не обнаруживают заметных изменений в течение времени.

**Термохимическое уравнение** – уравнение химической реакции, указывающее агрегатные состояния участников процесса и энтальпию процесса.

**Третий закон термодинамики:** энтропия правильно сформированного твердого тела при абсолютном нуле равна нулю.

**Энергия** – есть качественная и количественная характеристика движения и взаимодействия материи.

**Энтальпия образования  $\Delta_f H^0$**  сложного вещества есть энтальпия реакция синтеза его из простых веществ, взятых в наиболее устойчивых физических состояниях, при заданных внешнем давлении ( $p = 1 \text{ атм}$ ) и температуре  $T$ .

**Энтальпия реакции  $\Delta_r H^0$**  равна количеству энергии в форме теплоты, выделяющаяся или поглощающаяся в результате реакции при постоянных давлении ( $p = 1 \text{ атм}$ ) и температуре  $T$ .



**Энтропия** – есть мера рассеяния энергии и беспорядка системы.

#### Вопросы для проверки знаний

1. В чем различие между химической и термохимической реакциями?
2. Приведите примеры экзотермической и эндотермической реакций.
3. В чем различие между энтальпией реакции и энтальпией образования вещества?
4. Что подразумевается под внутренней энергией системы?
5. Объясните, почему и теплота и работа относятся к процессу, а внутренняя энергия к состоянию системы?
6. Что, на ваш взгляд, является причиной самопроизвольного химического процесса и почему?
7. Согласны ли вы с утверждением, что если горячее и холодное тела вступают в контакт, то одинаковыми становятся не только температуры тел, но и внутренние энергии тел?
8. Что подразумевается под температурой тела?
9. Каким образом можно использовать энергии связей для расчета энтальпии химической реакции?
10. Согласны ли вы с утверждением, что передача энергии в форме тепла от горячего тела к холодному не противоречит первому закону термодинамики?
11. Как вы думаете, противоречит ли работа домашнего холодильника, в котором морозильная камера отдает энергию (еще больше охлаждаясь) задней горячей стенке, расположенной снаружи, второму закону термодинамики?
12. Согласуется ли со вторым законом термодинамики тот факт, что при росте из желудя дуба происходит наращивание количества вещества и, соответственно, концентрирование энергии в химических соединениях дерева?

#### Упражнения

1. В табл.4 приведены термодинамические данные для графита и алмаза. Докажите, что реакция  $C(\text{алмаз}) \rightarrow C(\text{графит})$  термодинамически разрешена.
2. Воспользуйтесь термодинамическими данными и установите, возможна ли самопроизвольная реакция  $CaO(\text{кр.}) + H_2O(\text{ж.}) \rightarrow Ca(OH)_2(\text{кр.})$ .

3. Воспользуйтесь термодинамическими данными и установите, возможна ли самопроизвольная реакция  $Ca(OH)_2(\text{кр.}) + CO_2(\text{г.}) \rightarrow CaCO_3(\text{кр.}) + H_2O(\text{ж.})$ .

4. Воспользуйтесь термодинамическими данными и докажите, что плавление льда и испарение жидкой воды сопровождаются возрастанием энтропии вещества.

## ТЕМА 5 СКОРОСТЬ И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В предыдущей главе мы рассматривали законы, которые позволяют ответить на важные для химии вопросы: разрешена ли данная реакция с позиции второго закона термодинамики? сколько энергии выделяется или поглощается в результате химической реакции в соответствии с первым законом термодинамики?

Указанных выше ответов недостаточно, чтобы быть уверенным в реальном осуществлении процесса. Если реакция термодинамически разрешена, то возникает следующий вопрос: как быстро протекает химическая реакция? В термодинамике на этот вопрос нет ответа, она не рассматривает развитие процессов во времени. На этот вопрос дает ответ химическая кинетика, которая изучает скорость и механизм химических процессов.

Химическая реакция должна быть разрешена не только термодинамически, но и кинетически. Под последним условием подразумевается скорость процесса. Может оказаться, что скорость реакции в условиях проведения эксперимента практически равна нулю. В этом случае бессмысленно ожидать реализации процесса. Приходится изменять условия проведения реакции, например повышать температуру, вводить катализатор, изменять концентрации реагентов, фазовое состояние или давление.

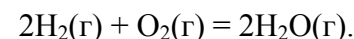
### 5.1. Кинетика химических процессов

Все химические процессы протекают в пространстве и во времени. Под пространством подразумевается объем, занимаемый реагентами. Желательное время реакции, не бесконечное, но и не мгновенное, со взрывом, достигается,

если мы знаем, какие факторы влияют на развитие процесса, знаем механизм реакции.

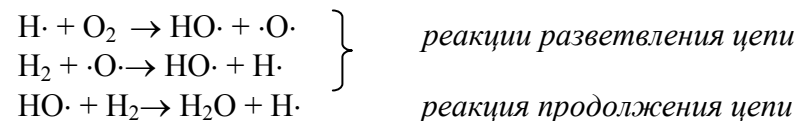
### Механизм реакции

Рассмотрим реакцию горения водорода в смеси с кислородом.



Это сложная химическая реакция. В уравнении стехиометрические коэффициенты указывают лишь соотношение между участниками процесса. Сложная реакция включает несколько простых разнотипных реакций.

#### Простые реакции



Символ химического элемента с точкой означает, что атом или радикал содержит неспаренный электрон. Символами М и М\* обозначены невозбужденные и возбужденные атомы, молекулы, которые обмениваются энергией с реагентами, но сами не претерпевают химических превращений.

Смесь водорода с кислородом может находиться сколько угодно долго без каких-либо химических изменений. Такие случаи соответствуют метастабильному состоянию реагентов (рис. 49). Для выхода смеси водорода с кислородом из метастабильного состояния бывает достаточно искры или открытого пламени. Такое воздействие вызывает появление реакционноспособных атомов водорода  $\cdot\text{H}$  и малоактивных пероксирадикалов  $\text{HO}\cdot$  в реакции зарождения це-

пи. Атомы  $\cdot\text{H}$  инициируют развитие процесса горения, т.е. вызывают поток превращений исходных веществ в реакциях разветвления и продолжения цепи. Горение идет до тех пор, пока не израсходуются реагенты. Реакция обрыва цепи представляет собой реакцию рекомбинации атомов и радикалов. Выше представлен один из вероятных путей «гибели» активных частиц.

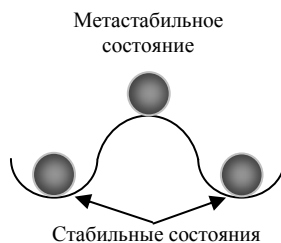
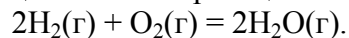


Рис. 49. Механическая модель метастабильного и стабильных состояний системы

Для инициирования цепной разветвленной реакции достаточно в идеальном случае одного элементарного химического акта образования активной частицы на стадии зарождения цепи. Последующие реакции разветвления и продолжения цепи становятся самоподдерживающимися. В этих реакциях свободные атомы и радикалы не просто воспроизводятся. Количество атомов и радикалов нарастает в пространстве и во времени (рис. 50). Сложение простых реакций разветвления, продолжения и обрыва цепи приводит к результирующей сложной реакции:



Горение водорода демонстрирует сложность химических реакций.

*Механизм химической реакции* есть совокупность последовательно и параллельно протекающих элементарных химических актов. Они обеспечивают превращение исходных веществ в конечные продукты. На рис. 50 представле-

ны элементарные химические акты, в ходе которых «перерабатываются» молекулы водорода и кислорода в продукты реакции.

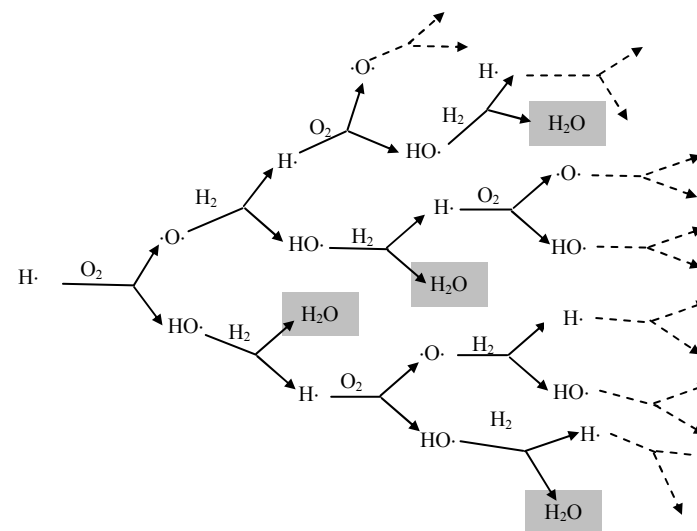
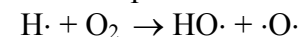


Рис. 50. Модель разветвленной цепной реакции окисления водорода кислородом

*Элементарный химический акт* совершается в один акт, в одно действие. Результатом столкновения микрочастиц является химическое превращение. Например, реакция  $\text{H}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}\cdot + \cdot\text{O}$  есть элементарный химический акт.

*Простая реакция* состоит из одних и тех же элементарных химических актов. Например, в приведенном на рис. 49 механизме элементарный химический акт

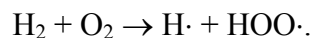


повторяется бесчисленное число раз, пока не израсходуются исходные реагенты – водород и кислород.

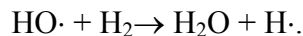
*Сложная реакция* включает несколько простых разнотипных реакций. Такой сложной реакцией является реакция горения водорода в кислороде.

*Цепная реакция* осуществляется путем многократного чередования элементарных актов с участием свободных радикалов и атомов. Конечным результатом цепной реакции является превращение исходных веществ в продукты. Горение водорода в кислороде – цепная разветвленная реакция.

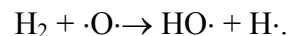
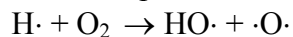
*Инициирование или зарождение цепи* происходит при появлении атомов и радикалов из молекул. Например, реакция



*Продолжение цепи* обусловлено реакциями атомов и радикалов с молекулами исходных веществ (реагентов). При этом образуются не только продукты реакции, но генерируются новые атомы и радикалы. Например, так происходит в элементарной реакции



*Разветвление цепи* отличается от реакции продолжения цепи тем, что в элементарном акте разветвления цепи активная частица (атом или радикал) генерирует несколько активных частиц (атомов или радикалов). Например, к разветвленным относятся такие реакции:



*Обрыв цепи* означает «гибель» активных частиц. Обычно это происходит в результате реакций между атомами и радикалами. Например, в реакции тройного столкновения



Когда мы говорим о цепной химической реакции, то подразумеваем в качестве механического аналога металлическую цепь, состоящую из взаимосвязанных звеньев. Дей-

ствительно, химическое звено цепи напоминает замкнутый цикл.

*Звено цепи* есть последовательность элементарных химических актов продолжения цепи, заканчивающаяся на исходном атоме или радикале. Например, исходным атомом, лежащим в основе развития цепного процесса окисления водорода кислородом, является активный атом водорода·H (рис. 48). В одном элементарном акте атом водорода «гибнет», в другом – возрождается:



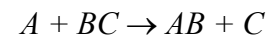
Следующее звено повторяет ту же последовательность реакций.

### Скорость реакции

Ограничимся описанием скорости *гомогенных химических реакций, т.е. реакций, протекающих в газовой фазе или растворе.*

Для гомогенных смесей реагентов *скорость реакции* определяется изменением концентрации реагента или продукта реакции во времени.

В качестве модели рассмотрим необратимую простую реакцию, элементарным химическим актом которой является превращение частиц *A* и *BC* в продукты реакции *AB* и *C*.



Скорость химической реакции по условию есть положительная величина. Согласно определению:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_{BC}}{dt} = \frac{dc_{AB}}{dt} = \frac{dc_C}{dt} \quad [\text{моль/л}\cdot\text{с}], \quad (5.1)$$

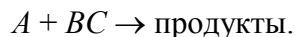
где *v* – скорость реакции [моль/л·с]; *c* – концентрация исходного вещества (реагента) или продукта реакции [моль/л]; *t* – время реакции в секундах [с].

В расчетах следует учитывать, что за бесконечно малый промежуток времени (*dt* > 0) концентрации исходных

веществ уменьшаются ( $dc_A < 0$  и  $dc_{BC} < 0$ ), а концентрации продуктов реакции увеличиваются, поэтому в уравнении (5.1) вводится знак (-) при расчете скорости реакции по любому из исходных веществ.

### Теория столкновений. Закон действия масс

Простая бимолекулярная реакция представляет собой совокупность однотипных элементарных реакций:



Сосредоточим внимание на реагентах элементарной химической реакции. Стрелка указывает, что реакция односторонняя (необратимая). *Необратимая реакция* завершается количественным превращением исходных веществ в продукты реакции.

Между собой частицы  $A$  не реагируют. Это же условие выполняется и для частиц  $BC$ . *Теория соударений* опирается на положение о том, что реакция происходит только тогда, когда частицы одного реагента ( $A$ ) сталкиваются с частицами другого реагента ( $BC$ ).

Число столкновений, которое может привести к элементарному химическому акту, прямо пропорционально произведению концентраций реагирующих веществ (рис. 51).

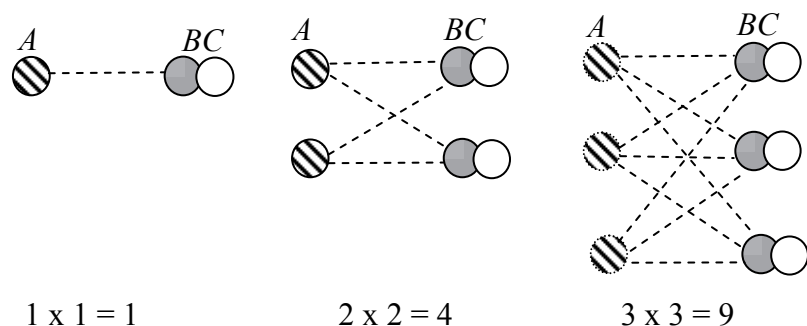


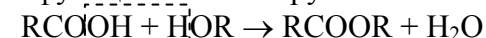
Рис. 51. Модель подсчета числа столкновений реагентов  $A$  и  $BC$ , способных привести к химической реакции

Сущность *основного закона химической кинетики (закона действия масс)* заключается в том, что *скорость простой бимолекулярной реакции в каждый момент времени прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.*

$$v = k \cdot c_A \cdot c_{BC}, \quad (5.2)$$

где  $k$  – константа скорости реакции, учитывающая то обстоятельство, что не все соударения реагентов  $A$  и  $BC$  приводят к химическому превращению.

Соударение частиц-реагентов есть лишь первое необходимое условие осуществления химической реакции. Из всех возможных соударений между частицами  $A$  и  $BC$  участвуют в превращении только такие пары реагентов, энергия столкновения которых (кинетическая энергия, энергия движения), переходя в потенциальную (разрыв химических связей), равна или превышает энергию активации  $E$ . Кроме того, реагирующие частицы при столкновении с достаточной энергией (энергией активации  $E$ ) должны быть определенным образом ориентированы. Лишь столкновение реакционными центрами приведет к результату. Под **реакционным центром** подразумевается химическая связь, разрывающаяся и образующаяся в ходе превращения реагентов. Например, взаимодействие спирта и органической кислоты приведет к результату, если сблизятся их реакционные центры – функциональные группы  $-\text{COOH}$  и  $-\text{OH}$ .



Таким образом, *теория соударений* выделяет три условия, обеспечивающие химическое превращение реагентов:

- 1) столкновение реагентов;
- 2) столкновение с энергией активации  $E$ ;
- 3) столкновение реакционными центрами.

Если кинетической энергии (энергии движения) сталкивающихся частиц недостаточно для химического превращения, приходится нагревать смесь реагентов, ис-

пользуя внешний источник энергии (нагреватель). При повышении температуры все большее число молекул реагентов движутся со скоростью, достаточной для разрыва и образования химических связей. О таких сталкивающихся молекулах реагентов мы говорим, что они преодолевают активационный барьер  $E$ .

Шведский физико-химик Сванте Аррениус эмпирически установил (1889 г.) зависимость константы скорости химической реакции  $k$  от температуры.

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (5.3)$$

где  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель.

Введем в уравнение (5.2) выражение константы скорости реакции из уравнения (5.3):

$$v = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot c_A \cdot c_{BC}. \quad (5.4)$$

В уравнении (5.4) произведение концентраций реагентов  $c_A \cdot c_{BC}$  учитывает число возможных соударений (первый

фактор теории соударений), множитель  $e^{-\frac{E}{RT}}$  позволяет вычислить долю сталкивающихся молекул, которые преодолевают при данной температуре  $T$  активационный барьер  $E$  (второй фактор теории соударений). Остается предэкспоненциальный множитель  $k_0$ , учитывающий долю молекул, которые должным образом ориентируются относительно друг друга, т.е. сталкиваются реакционными центрами (третий фактор теории соударений). Из уравнения (5.4) следует, что при постоянной температуре скорость конкретной реакции определяется концентрацией реагентов.

Для оценки влияния температуры на скорость реакции используют также эмпирическое **правило Вант-Гоффа**: при увеличении температуры на  $10^\circ\text{C}$  скорость реакции увеличивается в 2 – 4 раза. Несложно подсчитать, насколько примерно возрастет скорость реакции по уравнению

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}.$$

И уравнение Аррениуса, и правило Вант-Гоффа свидетельствуют о том, что с ростом температуры константа скорости реакции возрастает экспоненциально (рис. 52).

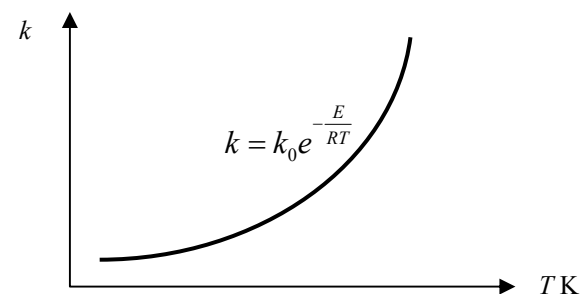


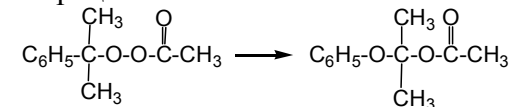
Рис. 52. Экспоненциальный характер зависимости константы скорости реакции от температуры

По мере увеличения температуры скорость реакции может достигать таких величин, что становится неконтролируемой, и это может привести к тепловому взрыву.

*Простая мономолекулярная реакция* представляет собой совокупность однотипных элементарных актов:



Реакция односторонняя, необратимая. Между собой частицы  $A$  при столкновении не реагируют, но способны обмениваться кинетической энергией. Примером простой мономолекулярной реакции может служить перегруппировка кумилперацетата:



Для элементарной мономолекулярной реакции, так же как и для бимолекулярной реакции, выполняются условия:

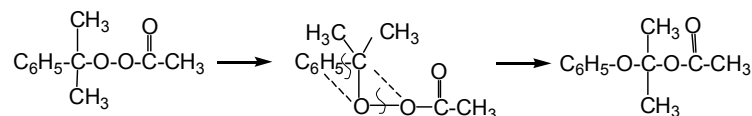
1) столкновение частиц  $A$  с молекулами растворителя или между собой;

2) столкновение, обеспечивающее получение реагентом энергии, равной энергии активации  $E$ ;

3) сосредоточение энергии движения на тех связях, которые должны быть разорваны (реакционный центр).

Столкновение молекул реагента  $A$  между собой или с молекулами нагретого до высокой температуры растворителя ( $M^*$ ) являются источником энергии активации  $E$ . Энергия движения атомов в молекуле реагента должна быть сосредоточена на тех химических связях, которые подвергаются разрыву для образования новых связей.

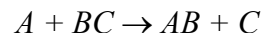
Механизм такого процесса на примере перегруппировки кумилперацетата показан ниже:



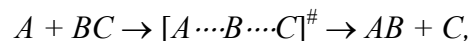
Реакция перегруппировки идет в один акт, в одно действие с количественным выходом конечного продукта реакции.

### Теория активированного комплекса

В отличие от теории соударений теория активированного комплекса исходит из простой идеи о том, что разрыв существовавших и образование новых связей при взаимодействии реагентов происходит в результате непрерывного изменения межатомных расстояний. Например, реакцию



можно представить в виде следующей последовательности превращений



где  $[A \cdots B \cdots C]^\ddagger$  есть переходное (активированное) состояние системы реагентов, в котором возникает связь между  $A$  и  $B$ , но еще полностью не разорвалась связь  $BC$  (рис. 53).

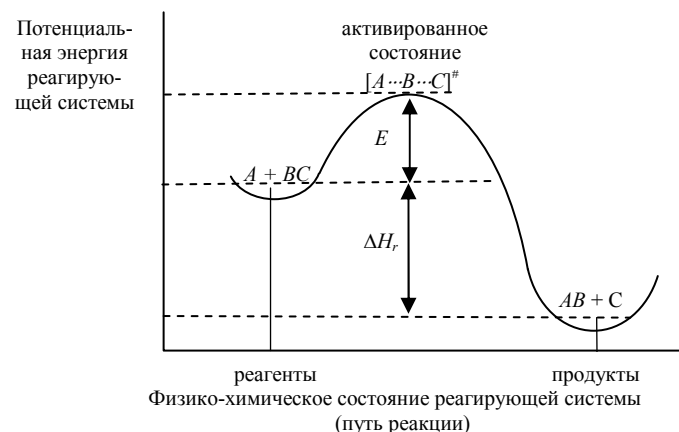


Рис. 53. Энергетический профиль реагирующей системы;  $E$  – энергия активации;  $\Delta H_r$  – энтальпия химической реакции

### Каталитические реакции

*Каталитическая реакция* происходит с более высокой скоростью при введении вещества – катализатора.

*Катализатор* – химическое соединение, обладающее замечательным качеством. Катализатор участвует в химических превращениях и увеличивает скорость реакции, но после завершения процесса остается в неизменном состоянии и количестве.

В человеческом организме насчитывается несколько тысяч белков – катализаторов (ферментов). Каждый из них катализирует определенную химическую реакцию. Заметим, что при температуре  $36.6 - 37.0^\circ\text{C}$  в человеческом организме протекает с высокой скоростью громадное количество каталитических реакций. Ни один химический реак-

тор, созданный руками человека, не обладает такой уникальностью.

Различают гомогенные и гетерогенные химические реакции. В первом случае реагенты и катализатор находятся в одной фазе. Так осуществляются реакции в растворах. Во втором случае реагенты находятся в жидкой или газовой фазе, а катализатор – твердое вещество.

Рассмотрим гомогенную каталитическую реакцию. Основная причина ускорения химической реакции в присутствии катализатора состоит в том, что он снижает энергию активации реакции (рис. 54).

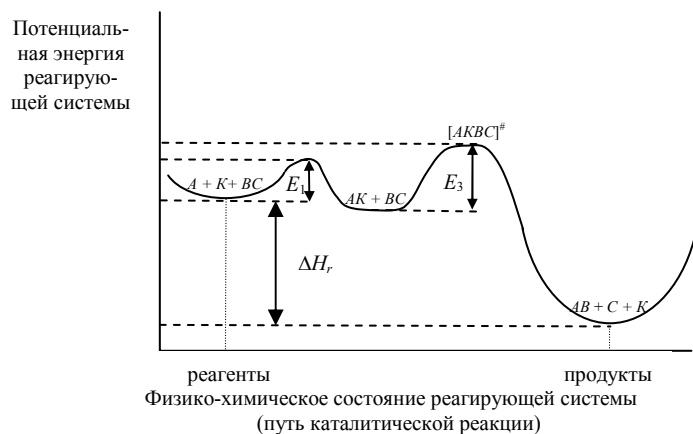
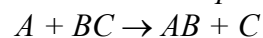


Рис. 54. Энергетический профиль реагирующей системы;  $E$  – энергия активации;  $\Delta H_r$  – энтальпия химической реакции

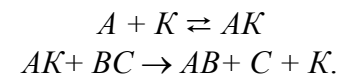
Сравним последовательность превращений без катализатора и с участием катализатора.

Реакция в отсутствие катализатора:



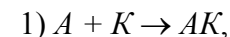
$$v = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \cdot c_A \cdot c_{BC}$$

Каталитическая реакция ( $K$  – катализатор) может идти в несколько стадий, например

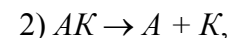


За быстрой обратимой реакцией  $A + K \rightleftharpoons AK$  следует медленная, реакция  $AK + BC \rightarrow AB + C + K$ , ограничивающая скорость всего процесса.

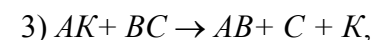
Запишем скорости элементарных стадий каталитической реакции



$$v_1 = k_{0,1} e^{-\frac{E_1}{RT}} \cdot c_A \cdot c_K = k_1 c_A \cdot c_K.$$



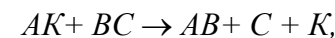
$$v_2 = k_{0,2} e^{-\frac{E_2}{RT}} \cdot c_{AK} = k_2 c_{AK}.$$



$$v_3 = k_{0,3} e^{-\frac{E_3}{RT}} \cdot c_{AK} \cdot c_{BC} = k_3 c_{AK} \cdot c_{BC}.$$

Энергия активации ( $E$ ) некаталитической реакции (рис. 53) существенно выше энергий активации каталитических реакций (рис. 54). Это обстоятельство объясняет высокую скорость каталитической реакции по сравнению с некаталитической.

Лимитирующей стадией каталитической реакции является реакция (3):



$$v_3 = k_3 \cdot c_{AK} \cdot c_{BC}. \quad (5.5)$$

В установившемся стационарном каталитическом процессе скорость образования и расходования промежуточного комплекса  $AK$  не меняется

$$k_1 c_A c_K - k_2 c_{AK} - k_3 c_{AK} c_{BC} = 0,$$

$$c_{AK} = \frac{k_1 c_A c_K}{k_2 + k_3 c_{BC}}. \quad (5.6)$$



Концентрацию комплекса  $c_{AK}$  из уравнения (5.6) подставим в уравнение (5.5):

$$v = \frac{k_1 k_3 c_A c_{BC}}{k_2 + k_3 c_{BC}} \cdot c_K \quad (5.7)$$

Возможны два предельных варианта течения каталитического процесса. Если скорость разложения промежуточного продукта  $AK$  во много раз больше скорости каталитического образования продуктов  $AB$  и  $C$ , т.е.  $k_2 \gg k_3 c_{BC}$ , то уравнение (5.7) примет вид:

$$v = \frac{k_1 k_3}{k_2} c_K c_A c_{BC}.$$

Примем во внимание, что концентрация катализатора есть величина постоянная, тогда скорость реакции выразится уравнением

$$v = k c_A c_{BC}, \text{ где } k = \frac{k_1 k_3}{k_2} c_K.$$

Если скорость разложения промежуточного продукта  $AK$  во много раз меньше скорости каталитического образования продуктов  $AB$  и  $C$ , т.е.  $k_2 \ll k_3 c_{BC}$ , то уравнение (5.7) примет вид:

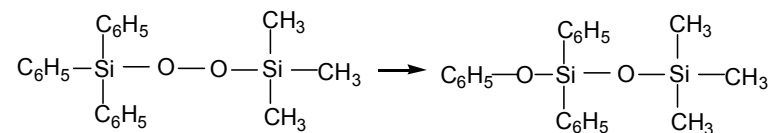
$$v = \frac{k_1 k_3 c_A c_{BC}}{k_3 c_{BC}} \cdot c_K \text{ или}$$

$$v = k c_A, \text{ где } k = k_1 c_K.$$

Полученные уравнения демонстрируют, каким образом скорость реакции зависит от концентрации катализатора.

### Молекулярность и порядок реакции

*Молекулярность реакции* есть число частиц (атомов, молекул, ионов, радикалов), участвующих в элементарном акте. Например, реакция перегруппировки трифенил(триметилперокси)силана является мономолекулярной реакцией:



При горении водорода реакции зарождения, продолжения и разветвления цепи соответствуют бимолекулярным реакциям. В каждом элементарном акте участвуют две частицы, например



Реакция обрыва цепи – тримолекулярная реакция. В каждом элементарном акте такой простой реакции участвуют три частицы ( $\text{HO} \cdot$ ,  $\cdot\text{H}$  и  $\text{M}$ ):



Роль третьей частицы  $\text{M}$  выполняет атом или молекула в стенке реактора или молекула в объеме реактора. Функция частицы  $\text{M}$  сводится к дезактивации образующейся молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . В результате тройного столкновения уменьшается кинетическая энергия, энергия колебательного движения атомов, способная разорвать связь в образовавшейся молекуле воды  $\text{HO}-\text{H}$ . Часть колебательной энергии принимает на себя молекула  $\text{M}$ . Она переходит в возбужденное состояние  $\text{M}^*$ , обеспечивая устойчивость молекулы воды.

В соответствии с законом действия масс уравнения скорости элементарных химических реакций записываются следующим образом:

*для мономолекулярной реакции*



*для бимолекулярной реакции*



*для тримолекулярной реакции*



В общем виде для элементарной химической реакции



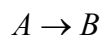
где  $\nu_i$  – стехиометрические коэффициенты уравнения химической реакции, а  $n_i$  – показатели степени, с которыми концентрации реагентов входят в уравнение закона действия масс.

Для элементарных химических реакций стехиометрические коэффициенты и показатели степени, с которыми концентрации реагентов входят в уравнение скорости реакции, совпадают, т.е.  $\nu_A = n_A$  и  $\nu_B = n_B$ .

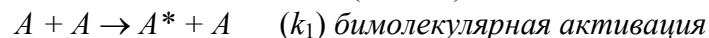
*Показатель степени  $n_i$ , с которым концентрация реагента входит в уравнение скорости реакции, обозначает порядок реакции по данному реагенту.*

**Общий порядок реакции** равен сумме показателей степеней концентраций всех реагентов, которые входят в кинетическое уравнение скорости реакции. Например, для бимолекулярной простой реакции общий порядок равен двум:  $n_A + n_B = 1 + 1 = 2$ .

Для мономолекулярной реакции превращения  $A$  в продукт реакции  $B$ :



должно выполняться условие соударений как источник активационной энергии. Общепринятой схемой активирования молекул  $A$  в результате бимолекулярных соударений является схема Линдемана (1922 г.):



Бимолекулярные процессы активации и дезактивации обеспечивают некоторую стационарную концентрацию активированных молекул  $A^*$ . Энергия столкновения превращается в колебательную энергию активированной молекулы  $A^*$ . Через некоторое время молекула  $A^*$  либо дезакти-

вируется, либо распадется с образованием продукта реакции  $B$ .

Скорость расщепления и образования активированных молекул в соответствии с принципом стационарности выражается уравнением:

$$-\frac{dc_{A^*}}{dt} = k_1 \cdot c_A^2 - k_2 \cdot c_{A^*} c_A - k_3 c_{A^*} = 0 \quad (5.8)$$

или 
$$c_{A^*} = \frac{k_1 c_A^2}{k_3 + k_2 c_A}. \quad (5.9)$$

Скорость превращения  $A$  в  $B$  определяется скоростью реакции  $A^* \rightarrow B$ :

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_3 c_{A^*}.$$

Подставляя в это уравнение концентрацию  $c_{A^*}$  из уравнения (5.9), получим выражение для скорости мономолекулярной реакции:

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{k_1 k_3 c_A^2}{k_3 + k_2 c_A} = \left( \frac{k_1 k_3 c_A}{k_3 + k_2 c_A} \right) \cdot c_A. \quad (5.10)$$

При большой концентрации вещества  $A$ , когда скорость дезактивации во много раз больше скорости распада, т.е.  $k_2 c_A c_{A^*} \gg k_3 c_{A^*}$  или  $k_2 c_A c_{A^*} \gg k_3 c_A$ , первым слагаемым в знаменателе уравнения (5.10) можно пренебречь по сравнению со вторым. В результате получим:

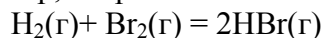
$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2} c_A \quad (5.11)$$

или 
$$v = k c_A, \quad \text{где } \frac{k_1 k_3}{k_2} = k.$$

Мономолекулярное превращение вещества подчиняется уравнению реакции первого порядка.

Тримолекулярные элементарные реакции встречаются чрезвычайно редко. Вероятность тройного столкновения мала по сравнению со столкновениями двух частиц.

Не имеет смысла говорить о молекулярности сложной реакции. Она включает главным образом элементарные моно- и бимолекулярные реакции. Для сложных реакций частный и общий порядок реакции выражается как целыми, так и дробными числами, которые находят экспериментально. Например, скорость сложной реакции

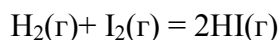


описывается уравнением:

$$v = kc_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{Br}_2}^{\frac{1}{2}} \cdot (1 + k' \cdot \frac{c_{\text{HBr}}}{c_{\text{Br}_2}})^{-1},$$

включающим целочисленные и дробные частные порядки.

Сложная реакция



является реакцией второго порядка

$$v = kc_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}.$$

Формально наблюдается совпадение стехиометрических коэффициентов и частных порядков в уравнении скорости реакции. Но это лишь совпадение. Исследование механизма этой реакции показало, что образование HI включает моно- и тримолекулярные элементарные реакции.

### Реакции первого порядка

Рассмотрим применение основного закона кинетики к простым односторонним (необратимым) реакциям.

Для реакции первого порядка

$A \rightarrow$  продукты реакции

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A.$$

Разделим переменные и интегрируем уравнение в пределах от начальной концентрации  $c_A = c_0$  (при  $t = 0$ ) до  $c_A = c$ , соответствующей моменту времени  $t$ .

$$\begin{aligned} -\frac{dc_A}{c_A} &= kdt, \\ -\int_{c_0}^c \frac{dc_A}{c_A} &= \int_0^t kdt, \\ k &= \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}. \end{aligned} \quad (5.12)$$

Введем понятие *период полураспада*  $t_{1/2}$  – время, за которое превращается половина исходного реагента. К моменту времени  $t_{1/2}$  концентрация исходного вещества  $A$  уменьшается наполовину  $c_A = c_0/2$ . Подставим в уравнение (5.12) время, соответствующее периоду полураспада вещества  $A$ :

$$\begin{aligned} k &= \frac{1}{t_{1/2}} \ln \frac{c_0}{c_0/2}, \\ t_{1/2} &= \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Как видно, период полураспада мономолекулярной реакции не зависит от концентрации реагирующего вещества и определяется значением константы скорости реакции. За промежуток времени, равный периоду полураспада, превращается половина текущей концентрации реагента (рис. 55).

Если  $t_{1/2}$  вещества  $A$  равен 5 мин, то при любой концентрации вещества  $A$  за отрезок времени, равный 5 мин, эта концентрация уменьшится вдвое.

Воспользовавшись уравнением (5.12), представим зависимость текущей концентрации реагента  $A$  от времени

$$c = c_0 e^{-kt}. \quad (5.14)$$

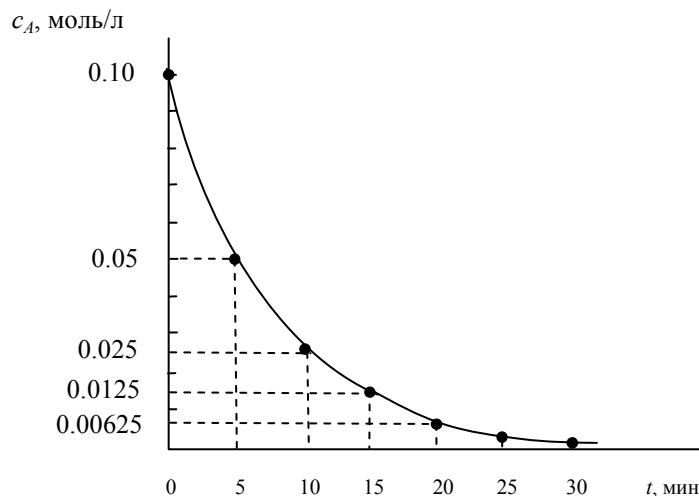
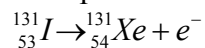


Рис. 55. График изменения концентрации вещества  $A$  от времени реакции

**Пример.** Классическим процессом, подчиняющимся уравнению реакции первого порядка, является радиоактивный распад. Например, известно, что радиоактивный йод  $^{131}_{53}I$  распадается с выделением из ядра атома электрона ( $\beta$ -распад) и образованием инертного газа – ксенона-131:



Период полураспада йода-131 равен 8.06 дня. Вычислим время, которое потребуется, чтобы относительное содержание йода-131, оказавшееся в щитовидной железе человека, уменьшилось в 1000 раз.

**Решение.** Вычислим константу скорости радиоактивного распада по уравнению (5.13):

$$8.06 = \frac{0.693}{k},$$

$$k = \frac{0.693}{8.06} = 85.98 \cdot 10^{-3} \text{ д}^{-1}.$$

Подставим значение константы скорости превращения радиоактивного йода-131 в уравнение (5.12)

$$85.98 \cdot 10^{-3} = \frac{1}{t} \ln \frac{1000}{1},$$

$$t = \frac{6.91}{85.98 \cdot 10^{-3}} = 80.3 \text{ дня}$$

В течение 80 дней человек, в щитовидную железу которого попал радиоактивный йод-131, подвергается опасному облучению, прежде чем концентрация его уменьшится в 1000 раз.

### Краткий итог темы

1. Все химические процессы протекают в пространстве и во времени. Под пространством подразумевается объем, занимаемый реагентами. Время реакции зависит от скорости превращения исходных веществ в продукты реакции.
2. Следует различать сложные реакции (совокупность последовательно и параллельно протекающих простых реакций) и простые реакции, идущие в один акт, в одно действие.
3. Знание механизма реакции позволяет определить, какая элементарная реакция является наиболее медленной, подобрать условия, изменяющие её скорость, и, следовательно, скорость реакции в целом.
4. Теория соударений выделяет три условия, выполнение которых обеспечивает химическое превращение реагентов:
  - 1) столкновение реагентов;
  - 2) столкновение с энергией активации  $E$ ;
  - 3) столкновение реакционными центрами.

5. Теория активированного состояния сосредоточивает внимание на том, что разрыв и образование химических связей при взаимодействии реагентов происходит в результате непрерывного изменения межатомных расстояний.

6. С увеличением концентрации реагентов скорость реакции увеличивается в соответствии с законом действия масс.

7. С увеличением температуры на 10 градусов скорость реакции увеличивается в 2 – 4 раза (правило Вант-Гоффа). Если известна энергия активации реакции  $E$ , изменение скорости реакции с температурой можно рассчитать по уравнению Аррениуса.

8. Введение катализатора увеличивает скорость реакции. Роль катализатора сводится к понижению активационного барьера реакции. Катализатор участвует в химических реакциях. После завершения процесса катализатор сохраняется в неизменном виде.

9. Имеет смысл говорить о порядке и молекулярности простых реакций, включающих однотипные элементарные химические превращения. Сложная реакция включает главным образом моно-, бимолекулярные реакции, реже тримолекулярные реакции.

#### Термины для запоминания

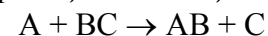
Речь взаимосвязана с мышлением. Она отражает нашу способность мыслить и качество мышления (как говорим, так и думаем). Поэтому старайтесь воспроизводить главное из прочитанного лучше всего письменно (черновики). Ваша речь при объяснении материала должна сочетать ясность изложения с грамматически правильным построением фраз.

$$v = k \cdot c_A \cdot c_{BC}$$

1) столкновение реагентов;

2) столкновение с энергией активации  $E$ ;

3) столкновение реакционными центрами.



**Звено цепи** есть последовательность элементарных химических актов продолжения цепи, заканчивающаяся на исходном атоме или радикале.

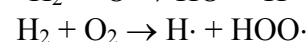
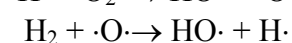
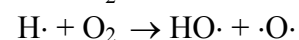
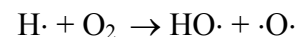
**Иницирование или зарождение цепи** – реакция образования активных частиц, атомов и радикалов из молекул.

**Катализатор** – вещество, участвующее в химических превращениях и увеличивающее скорость реакции, но после завершения процесса остающееся в неизменном состоянии и количестве.

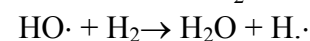
**Каталитической называется реакция**, скорость которой возрастает при введении катализатора.

**Механизм химической реакции** есть совокупность последовательно и параллельно протекающих элементарных химических актов, обеспечивающих превращение исходных веществ в конечные продукты.

**Молекулярность реакции** определяется числом частиц (атомов, молекул, ионов, радикалов), участвующих в элементарном акте.



**Необратимая реакция** – это реакция количественного превращения исходных веществ в продукты.



**Обрыв цепи** – гибель атома или радикала в результате реакции между ними.

**Общий порядок реакции** равен сумме показателей степеней концентраций всех реагентов, которые входят в кинетическое уравнение скорости реакции. Например, для

простой бимолекулярной реакции общий порядок равен двум:  $n_A + n_B = 1 + 1 = 2$ .

**Основной закон химической кинетики (закон действия масс)** утверждает, что скорость простой реакции в каждый момент времени прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

**Период полураспада**  $t_{1/2}$  – время, за которое превращается половина исходного реагента.

**Порядок реакции по данному реагенту** – это показатель степени  $n_i$ , с которым концентрация реагента входит в уравнение скорости реакции.

**Правило Вант-Гоффа** утверждает: при увеличении температуры на  $10^\circ\text{C}$  скорость реакции увеличивается в 2 – 4 раза.

**Продолжение цепи** – реакция атомов и радикалов с молекулами исходных веществ с образованием продуктов реакции и сохранением атомов и радикалов.

**Простая реакция** состоит из одних и тех же элементарных химических актов.

**Разветвление цепи** – образование нескольких активных частиц (атомов и радикалов) из одной активной частицы (атома или радикала).

**Сванте Аррениус** эмпирически установил зависимость константы скорости химической реакции  $k$  от темпера-

туры  $k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ , где  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $E$  – энергия активации реакции.

**Скорость гомогенной химической реакции** определяется изменением концентрации реагента или продукта реакции во времени.

**Сложная реакция** складывается из нескольких разнотипных простых реакций.

**Теория соударений** выделяет три условия, выполнение которых обеспечивает химическое превращение реагентов.

**Химическая кинетика** – раздел физической химии, изучающий скорость и механизм химических процессов.

**Ценная реакция** – процесс, в котором превращение исходных веществ в продукты осуществляется путем многократного чередования элементарных актов с участием свободных радикалов и атомов.

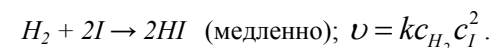
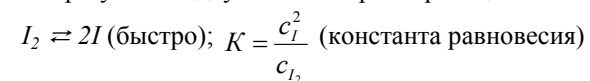
**Элементарный химический акт** – столкновение микрочастиц, результатом которого является химическое превращение, совершающееся в один акт, в одно действие.

#### Вопросы для проверки знаний

1. В чем различие между простой и сложной реакцией?
2. Чем похожи простая и элементарная реакции?
3. Согласны ли вы с утверждением, что порядок и молекулярность сложной реакции совпадают?
4. Согласны ли вы с утверждением, что скорость реакции соответствует изменению массы реагента в единицу времени?
5. Объясните, почему скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентраций, а не сумме концентраций реагирующих веществ?
6. Дайте определение каталитической реакции.
7. Какой из факторов с позиции теории активированного комплекса изменяет катализатор?
8. Изменяет ли катализатор константу химического равновесия?

#### Упражнения

1. Реакция между водородом и йодом  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$  является сложной и осуществляется при участии двух элементарных реакций



Докажите, что скорость сложной реакции между водородом и йодом подчиняется уравнению реакции второго порядка  $v = k * c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2}$ .

2. Во сколько раз возрастет скорость простой реакции  $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{продукты реакции}$ ,

если концентрацию реагента  $A$  увеличили в 2 раза, а концентрацию реагента  $B$  в 4 раза?

3. Для простой необратимой реакции первого порядка



концентрация реагента  $A$  изменяется со временем следующим образом:

$t, \text{ мин}$	0	5	10	15	20	25	30
$c_A$ моль/л	0.4	0.2	0.1	0.05	0.025	0.0125	0.0062
$c_B$ моль/л							

Вставьте в таблицу численные значения концентрации продукта  $B$  за этот отрезок времени.

4. Для простой необратимой реакции первого порядка  $A \rightarrow 2B$

концентрация реагента  $A$  изменяется со временем следующим образом:

$t, \text{ мин}$	0	5	10	15	20	25	30
$c_A$ моль/л	0.4	0.2	0.1	0.05	0.025	0.0125	0.0062
$c_B$ моль/л							

Вставьте в таблицу численные значения концентрации продукта  $B$  за этот отрезок времени.

**Приложение**  
**Энтальпии образования и абсолютные значения энтропии**  
**некоторых простых и сложных веществ**

№	Вещество	$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/моль К
<b>I Простые вещества</b>			
1	C (кр.) алмаз	1,897	2,38
2	C (кр.) графит	0	5,74
3	Ca – $\alpha$ (кр.)	0	41,62
4	F <sub>2</sub> (г.)	0	202,9
5	Fe – $\alpha$ (кр.)	0	27,15
6	H (г.)	217,9	114,6
7	H <sub>2</sub> (г.)	0	130,6
8	N <sub>2</sub> (г.)	0	191,5
9	O (г.)	247,4	160,95
10	O <sub>2</sub> (г.)	0	205,03
11	O <sub>3</sub> (г.)	142,3	238,8
12	S (монокл.)	0,30	32,55
13	S (ромбич.)	0	31,88
<b>II Неорганические соединения</b>			
14	CO (г.)	–110,5	197,4
15	CO <sub>2</sub> (г.)	–393,51	213,6
16	CaCO <sub>3</sub> (кр.) кальцит	–1206	92,9
17	CaO (кр.)	–635,1	39,7
18	Ca(OH) <sub>2</sub> (кр.)	–986,2	83,4
19	FeO (кр.)	–263,68	58,79
20	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр.)	–821,32	89,96
21	FeS <sub>2</sub> (кр.)	–177,40	53,14
22	HF (г.)	–268,61	173,51
23	H <sub>2</sub> O (г.)	–241,84	188,74
24	H <sub>2</sub> O (ж.)	–285,84	69,96
25	H <sub>2</sub> O (кр.)	–291,85	39,33
26	H <sub>2</sub> S (г.)	–20,15	205,64
27	NH <sub>3</sub> (г.)	–46,19	192,50

28	NO (г.)	-90,37	210,62
29	NO <sub>2</sub> (г.)	-33,89	240,45
30	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (кр.)	-1518	113,8
31	Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (кр.)	-2398	164,8
32	SO <sub>2</sub> (г.)	-296,9	248,1
33	SO <sub>3</sub> (г.)	-395,2	256,23
34	SiO <sub>2</sub> (кварц-α)	-859,3	42,09
III Органические соединения (углеводороды)			
35	CH <sub>4</sub> (г.) метан	-74,85	186,19
36	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г.) этан	-84,67	229,5
37	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г.) этилен	52,28	219,4
38	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г.) ацетилен	226,75	200,8
39	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (г.) бутан	-124,7	310,0
40	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (г.) бензол	82,93	269,2
41	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (ж.) бензол	49,04	173,2
42	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (г.) циклогексан	-123,1	298,2
43	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (г.) n-гексан	-167,19	386,8
44	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (ж.) n-гексан	-198,8	296,0
45	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (ж.) толуол	50,00	319,7
46	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (г.) толуол	8,08	219
47	n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> (г.) n-гептан	-187,82	425,3
48	n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (г.) n-октан	-208,4	463,7
Кислородсодержащие соединения			
49	CH <sub>4</sub> O(г.) метанол	-201,2	239,7
50	CH <sub>4</sub> O(ж.) метанол	-238,7	126,7
51	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O(г.) этанол	-235,3	282,0
52	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O(ж.) этанол	-277,6	160,7
53	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (г.) уксусная кислота	-437,4	282,5

54	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (ж.) уксусная кислота	-484,9	159,8
55	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> (ж.) глицерин	-659,4	207,9
56	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> (кр.) сахароза	-2221	360

### СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

#### Основная

1. Глинка, Н.Л. Общая химия: учебн. пособие. /Под ред. В.А. Рабинович. – Л.: Химия, 1985. – 704 с.
2. Вольхин, В. В. Общая химия. Основной курс: учебн. пособие, 2-е изд., перераб. и доп. /В. В. Вольхин. – СПб.: Лань, 2008. – 464 с.
3. Еремин, Е. Н. Основы химической кинетики в газах и растворах /Е. Н. Еремин. – М.: МГУ, 1971. – 384 с.
4. Карякин, Н. В. Основы химической термодинамики: учебн. пособие для вузов /Н. В. Карякин. – М.: Изд. центр «Академия», 2003. – 464 с.
5. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник для вузов /Ю.А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд и др.; под ред. Ю. А. Ершова. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Высш. шк., 2000. – 560 с.
6. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии /под ред. В.А. Рабинович. – М.: Интеграл – Пресс, 2003. – 240 с.

#### Дополнительная

1. Вольхин, В. В. Общая химия. Избранные главы: учебн. пособие, 2-е изд., перераб. и доп. /В. В. Вольхин. – СПб.: Лань, 2008. – 384 с.
2. Вольхин, В. В. Общая химия. Специальный курс: учебн. пособие, 2-е изд., перераб. и доп. /В. В. Вольхин. – СПб.: Лань, 2008. – 448 с.
3. Коровин, Н.В. Общая химия. / Н.В. Коровин. – М.: Высш. шк., 2003. – 557 с.
4. Байрамов, Р.М. Химическая кинетика и катализ /Р.М. Байрамов. М.: Изд. центр «Академия», 2003. – 320 с.
5. Бажин, Н.М. Термодинамика для химиков / Н.М. Бажин. – М.: Изд. центр «Академия», 2004. – 416 с.





## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3	Внутренняя энергия.....	74
Тема 1. Атомный уровень организации вещества.....	5	Теплота.....	75
1.1. Модели атомов.....	5	Теплоемкость.....	77
1.2. Взаимодействия в атомах.....	10	Работа.....	79
1.3. Свойства атомов.....	13	4.4. Применение первого закона термодинамики	
1.4. Периодический закон Д.И. Менделеева.		к химическим процессам.....	84
Квантовые законы.....	14	Термохимические расчеты.....	85
Краткий итог темы.....	22	4.5. Второй закон термодинамики.....	90
Термины для запоминания.....	23	Энтропия.....	91
Вопросы для проверки знаний.....	25	Функция Гиббса.....	94
Упражнения.....	25	Приближенное вычисление функции Гиббса	
Тема 2. Молекулярный уровень организации вещества.		Третий закон термодинамики.....	97
Кристаллы с ионной и металлической связью.....	27	4.6. Термодинамический взгляд на химическое	
2.1. Модели молекул. Ковалентная химическая связь.....	28	равновесие. Химический потенциал	
2.2. Гибридизация, $\sigma$ - и $\pi$ -связи.....	30	индивидуального вещества.....	100
2.3. Донорно-акцепторная связь.....	34	Общее условие химического равновесия.....	101
2.4. Ионная связь.....	35	Влияние температуры на смещение	
2.5. Металлическая связь.....	38	химического равновесия.....	105
2.6. Квантовые правила образования химической связи.....	39	Влияние концентрации участников реакции	
Краткий итог темы.....	43	на смещение химического равновесия....	107
Термины для запоминания.....	44	Краткий итог темы.....	109
Вопросы для проверки знаний.....	46	Термины для запоминания.....	110
Упражнения.....	46	Вопросы для проверки знаний.....	113
Тема 3. Твердые вещества, жидкости, газы.....	48	Упражнения.....	113
3.1. Модели кристаллических и аморфных веществ.....	48	Тема 5. Скорость и механизм химической реакции.....	115
Кристаллы.....	49	5.1. Кинетика химических процессов.....	115
Аморфные тела.....	53	Механизм реакции.....	116
Жидкие кристаллы.....	54	Скорость реакции.....	120
3.2. Жидкости и газы.....	56	Теория столкновений. Закон действия масс.....	121
3.3. Взаимодействия в макросистемах.....	58	Теория активного комплекса.....	125
Водородная связь.....	59	Каталитические реакции.....	126
Краткий итог темы.....	62	Молекулярность и порядок реакции.....	129
Термины для запоминания.....	63	Реакции первого порядка.....	133
Вопросы для проверки знаний.....	64	Краткий итог темы.....	136
Упражнения.....	64	Термины для запоминания.....	137
Тема 4. Термодинамические свойства макросистем.		Вопросы для проверки знаний.....	140
Законы термодинамики.....	66	Упражнения.....	140
4.1. Закон термического равновесия.....	67	Приложение.....	142
4.2. Первый закон термодинамики.....	70	Список рекомендуемой литературы.....	144
4.3. Свойства термодинамических систем.....	73		