

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**им. М.В.Ломоносова**

**Л.С.Гузей**

**Лекции по общей химии**

**Издательство Московского университета**

**1984**

Гузей Л. С. Лекции по общей химии. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984. — 77 с.

Печатается по постановлению  
Редакционно-издательского совета  
Московского университета

Рецензенты:

канд. хим. наук О. С. Зайцев,  
канд. хим. наук Л. Г. Ганяченко

Сведения о появлении атомной концепции строения вещества носят противоречивый характер. По-видимому, первые атомистические воззрения возникли в Древней Греции и принадлежат Левкиппу (У в. до н.э.) и Демокриту (470–357 гг. до н.э.), которые считали все атомы подобными, неделимыми, несжимаемыми и различающимися размерами, а, следовательно, массой. Эти представления основывались не на фактах, которых тогда не было, а на логике и имеют для нас значение только с точки зрения развития человеческого познания природы.

Первой атомистической гипотезой, опирающейся на реальные факты, а именно, на массовые соотношения веществ в химических реакциях, была гипотеза Д. Дальтона (1805), который ввел и термин "атом" для обозначения мельчайших частиц различного вида, принадлежащих различным элементам.

Изучение прохождения электрического тока через растворы и газы, открытие каналовых (1886) и катодных (1896) лучей, доказательство существования электрона (1897), явление радиоактивности (1896) доказали сложность строения атома, в состав которого входят электрически заряженные частицы.

В 1904 г. В. Томсон и Д. Д. Томсон предложили рассматривать атом как положительный заряд, равномерно распределенный во всем объеме атома и нейтрализуемый вкрапленными в него и равномерно распределенными электронами.

Однако уже в 1911 г. появляется новая модель строения атома — планетарная, предложенная Э. Резерфордом на основании экспериментального исследования прохождения  $\alpha$ -излучения через вещество. Резерфорд установил, что положительный заряд и практически вся масса атома сосредоточены в ядре, которое имеет объем около  $10^{-15}$  от объема, занимаемого атомом. Планетарная модель атома противоречила электромагнитной теории, согласно которой электрон, движущийся ускоренно в поле положительного заряда, должен непрерывно излучать энергию, т.е. атом Резерфорда не может существовать.

Следующий шаг был сделан Н. Бором (1913), который, основываясь на линейчатом спектре излучения атомов и наличии в них серий линий, на уже известном квантованном характере электромагнитного излучения (М. Планк, 1900), а также результатах экспериментов Ре-

зерфорда, ввел понятие о стационарных орбитах (энергетических уровнях), по которым электрон может двигаться, не излучая энергии.

Бор постулировал, что энергия электрона, движущегося вокруг ядра, может иметь не любые значения, а только кратные величине  $\hbar = h/2\pi$  ( $h$  - постоянная Планка, равная  $6,626176 \cdot 10^{-34}$  Дж·с), т.е. момент количества движения электрона на стационарной орбите

$$m v r = n \hbar \quad (1)$$

Здесь  $m$  - масса электрона ( $0,9109534 \cdot 10^{-30}$  кг),  $v$  - его скорость,  $r$  - радиус орбиты и  $n$  - ее номер. Промежуточных между этими значениями энергий электрон не имеет. Он может занимать лишь определенные уровни (I) энергетические уровни. В этом состоит первый постулат Бора. Он позволяет вычислить энергию электрона и радиус его орбиты.

Учитывая равенство центробежной силы и силы притяжения электрона ядром, получаем второе уравнение

$$m v^2 / r = e^2 Z / r^2, \quad \text{или} \quad m v^2 = e^2 Z / r. \quad (2)$$

$$\text{Отсюда} \quad r = (\hbar^2 / e^2 m Z) n^2 = (0,53 / Z) n^2 \text{ \AA}, \quad (3)$$

где  $e$  - заряд электрона, равный  $1,6021892 \cdot 10^{-19}$  Кл,  $Z$  - заряд ядра, вокруг которого движется электрон.

Для водорода ( $Z = 1$ ) наименьший радиус (радиус первой орбиты, так называемый боровский радиус)  $0,53 \text{ \AA}$ , второй -  $2,12$  и т.д. Теперь рассчитаем энергию электрона по Бору. Движущийся электрон имеет энергию

$$E = E_{\text{кинетич}} + E_{\text{потенц}} = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{e^2 Z}{r} = - \frac{1}{2} \frac{e^2 Z}{r}.$$

Подставляя сюда значение  $r$  из (3), получаем

$$E = - \frac{1}{n^2} \cdot \frac{e^2 m Z^2}{2 \hbar^2} = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ эВ}. \quad (4)$$

Следовательно, на первом уровне атома водорода электрон имеет энергию  $-13,6$  эВ, на втором -  $-3,4$  и т.д. При переходе с более высокого (с меньшей энергией по абсолютной величине, но большей алгебраически) на более низкий энергетический уровень электрон теряет энергию, излучая ее в виде электромагнитных волн. При возбуждении атома (например, повышением температуры) электроны переходят с низких на более высокие уровни.

Квантовое состояние с наименьшей энергией называется основным, а с другими энергиями - возбужденным. В возбужденном состоянии атом существует, как правило, около  $10^{-8}$  с, а затем переходит в основное.

Второй постулат Бора утверждает, что при таком переходе из-

лучается, а при обратном поглощается каждый раз только I квант (энергия одного кванта по Планку  $E = h\nu$ , где  $\nu$  - частота данного излучения) с энергией, равной разности энергий между соответствующими уровнями:

$$h\nu = E_{n_2} - E_{n_1}. \quad (5)$$

Например, при переходе со второго уровня ( $n_2 = 2$ ) на первый ( $n_1 = 1$ ) энергия кванта равна  $10,2$ , а с четвертого ( $n_2 = 4$ ) на второй ( $n_1 = 2$ ) -  $2,6$  эВ и т.д. (рис.1).

Соответствующие таким переходам длины волн электромагнитного излучения (положение линий в эмиссионном спектре атома) можно вычислить по формуле (5), учитывая, что для электромагнитного излучения длина волны  $\lambda = c/\nu$  ( $c$  - скорость света), а энергия электрона на данном уровне  $E_n$  определяется уравнением (4):

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{hc} (E_{n_2} - E_{n_1}) = \frac{e^2 m}{4\pi \hbar^2 c} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R_{\infty} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (6)$$

Здесь  $n_2$  обозначает номер более низкого уровня, а  $n_1$  - более высокого, так что  $n_2 \geq 1$  и  $n_1 > n_2$ .

При переходе электронов с более высоких уровней на первый ( $n_1 = 1$ ) в атоме водорода возникает серия спектральных линий (серия Лаймана), расположенная в ультрафиолетовой части спектра. При переходе на второй уровень ( $n_1 = 2$ ) возникает серия Балмера в видимой области, а при  $n_1 \geq 3$  (серия Пашена и следующие) - в инфракрасной.

Коэффициент  $R_{\infty}$  (называемый постоянной Ридберга, который эмпирически получил уравнение (5) в 1890 г.) очевидно может быть вычислен из известных величин  $e$ ,  $m$ ,  $\hbar$  и  $c$ , т.е. спектр атома водорода рассчитывается теоретически. В табл. I сопоставлены результаты расчета длин некоторых волн серии Балмера с измеренными на опыте (см. также рис.1).

Т а б л и ц а I

$n_2$	3	4	5	6	7
Вычислено	6561	4860	4339	4101	3969 \AA
Измерено	6562	4861	4340	4141	3970

Замечательное совпадение вычисленных и действительных длин волн, казалось бы, полностью подтверждало теорию Бора.

Однако повышение точности спектроскопических измерений показало, что линии серии Балмера состоят, по крайней мере, из двух

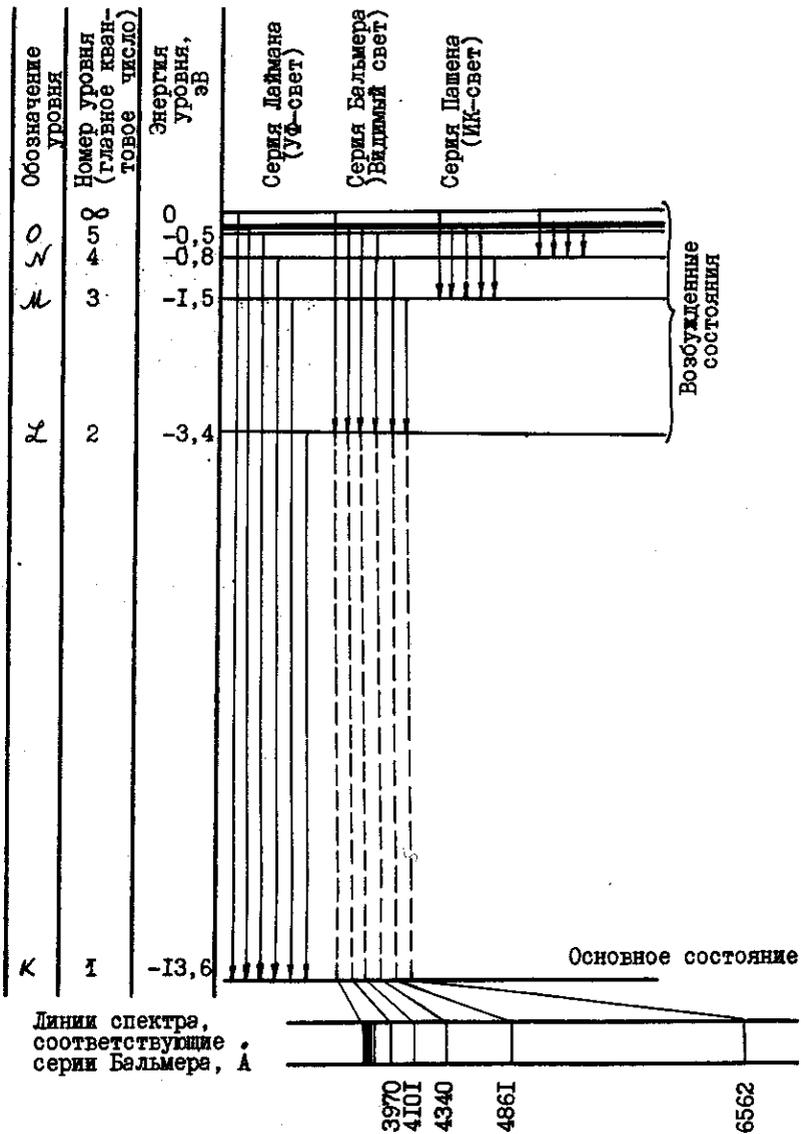


Рис. I. Схема энергетических уровней в атоме водорода и возникновение спектральных линий и серий

близко расположенных линий, т.е. на втором уровне возможно более одного энергетического состояния электрона. В 1916 г. А. Зоммерфельд пытался выйти из этого положения, предположив эллиптичность некоторых орбит. Тем не менее количественное согласие теории с практикой нарушилось.

Развитие волновой механики позволило в 20-х гг. прийти к заключению, что не только каждая электромагнитная волна обладает свойствами частицы, имеет массу (М. Планк:  $E = h\nu$ ; А. Эйнштейн:  $E = mc^2$ . Следовательно,  $\lambda = c/\nu = h/mc$ ), но и каждая движущаяся частица обладает свойствами волны (Де Бройль, 1924):

$$\lambda = h/mv. \quad (7)$$

Это конечно же относится и к движущемуся электрону. Для трехмерного волнового движения одного электрона в поле ядра справедливо волновое уравнение Шредингера (1926):

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E + \frac{e^2 Z}{r}) \psi = 0. \quad (8)$$

Здесь  $\psi$  - волновая функция и  $E$  - полная энергия электрона. Дифференциальное уравнение (8) имеет бесконечное количество решений, каждому из которых отвечает своя волновая функция, описывающая положение электрона в пространстве, и соответствующее значение энергии:  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$  и  $E_1, E_2, \dots, E_n$ .

Имеются два очевидных следствия волнового характера движения электрона.

I. В стационарной ограниченной системе, в которой осуществляется волновое движение (стоячие волны), например волны (колебания)

$n$  струны, могут иметь не любые, а только некоторые определенные значения длин волн, зависящие от длины струны  $l$  (рис. 2):

$n$		$n\lambda = 2l$	$n\lambda = 2l. \quad (9)$
1		$\lambda = 2l$	
2		$2\lambda = 2l$	
3		$3\lambda = 2l$	

Аналогично, для движения электрона на расстоянии 2 от ядра

4		$4\lambda = 2l$	$n\lambda = 2\pi z. \quad (10)$
...	...	...	

Рис. 2. Квантованность волновых колебаний струны

- в периметр орбиты должно укладываться целое число длин волн. Подставляя в (10) значе-

ние волны Де Бройля (7), имеем

$$nh/mv = 2\pi r, \quad \text{или} \quad mv\lambda = nh.$$

- первый постулат Бора (см. ур-ние (1)), полученный теперь как следствие волнового характера движения электрона.

2. Электрон больше не частица с определенным положением в пространстве. Его движение описывается волновой функцией  $\psi$ , физический смысл которой состоит в том, что она (на самом деле ее квадрат) указывает вероятность нахождения электрона в заданном месте пространства. Величина  $|\psi|^2 dV$  называется плотностью вероятности и определяет вероятность нахождения электрона в элементарном объеме  $dV = dx \cdot dy \cdot dz$  около точки с координатами  $x, y, z$ . Очевидно,  $\int_V |\psi|^2 dV = 1$ .

Решение уравнения Шредингера, как указывалось, дает набор  $\psi$ -функций с соответствующим набором разрешенных энергий (последний определяется тем же самым уравнением (4), которое получил Бор).

Для наиболее низкого энергетического уровня в атоме водорода (основное состояние,  $E_1 = -13,6$  эВ) волновая функция имеет очень простой вид

$$\psi_{100} = \frac{\exp(-r/a_0)}{a_0^{3/2} \sqrt{\pi}}, \quad (\text{II})$$

где  $a_0$  - константа, равная  $0,53 \text{ \AA}$ , т.е. боровскому радиусу, и  $r$  - расстояние до ядра. На рис.3 показан график этой функции, а также ее квадрата.

Но большее значение для нас имеет так называемая радиальная плотность вероятности  $4\pi r^2 |\psi|^2$ , которая показывает вероятность нахождения электрона на расстоянии  $r$  от ядра вообще, а не по выбранному направлению. График этой функции также изображен на рис.3. Отметим наличие максимума вероятности нахождения электрона на расстоянии  $r = a_0$  от ядра. Таким образом, боровский радиус указывает не радиус стационарной орбиты, а максимальную вероятность найти электрон на этом расстоянии от ядра. Волновая функция называется орбиталью в отличие от боровских орбит.

Радиальная плотность вероятности очень быстро падает с увеличением  $r$ . Это означает, что за сферой достаточно большого радиуса полная вероятность нахождения электрона весьма мала. Тогда такую сферу можно рассматривать как граничную поверхность, которая включает основную часть "электронного облака"; ее обыкновенно и рисуют. В основном состоянии водорода радиус такой поверхности, ограничивающей 90% заряда, равен  $2,65 a_0 = 1,40 \text{ \AA}$ .

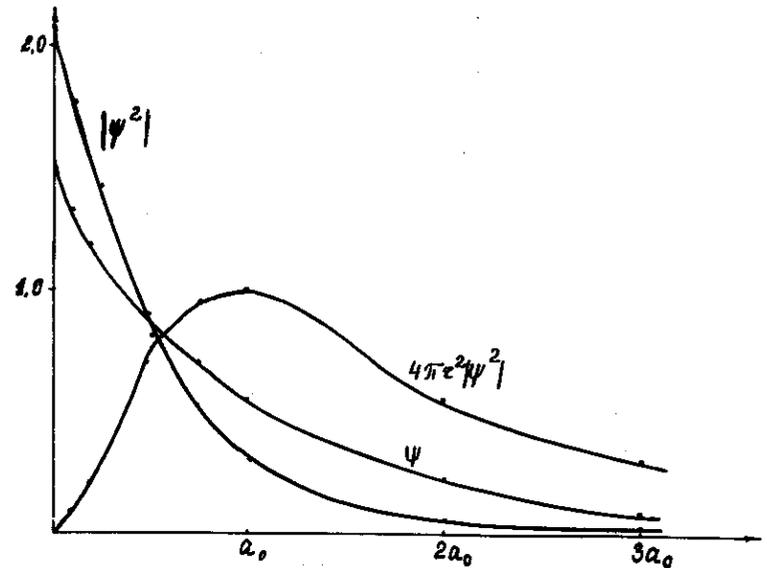


Рис.3. Графики волновой функции основного состояния атома водорода ( $1s$ )

Решения уравнения Шредингера - волновые функции  $\psi$ , или орбитали, описывают распределение электронной плотности около ядра. Это распределение, как и все в микромире, должно быть квантованно. Мы уже рассмотрели квантование по энергиям (электрон может иметь не произвольные, а лишь некоторые определенные значения энергии), которое определяется главным квантовым числом  $n$  (ур-ние (4)). Квантованна должна быть и симметрия орбитали. Последняя определяется орбитальным квантовым числом  $l$ , которое может принимать значения  $0, 1, 2, \dots, (n-1)$ .

Орбиталь с  $l=0$  называется  $s$ -орбиталью и имеет шаровую симметрию. На рис.3 приведен график этой функции для главного квантового числа  $n=1$ , а на рис.4 для  $n=2$ ,  $2s$ -орбитали.

В отличие от  $1s$ -орбитали, волновая функция, описывающая  $2s$ -орбиталь (и другие  $s$ -орбитали с  $n \neq 1$ ), имеет разные знаки в различных частях пространства; на некотором расстоянии от ядра она обращается в нуль, образуя узловую поверхность; ее радиальная плотность вероятности имеет 2 максимума, высота которых значительно ниже, чем у  $1s$ -орбитали, т.е.  $2s$ -орбиталь значительно сильнее

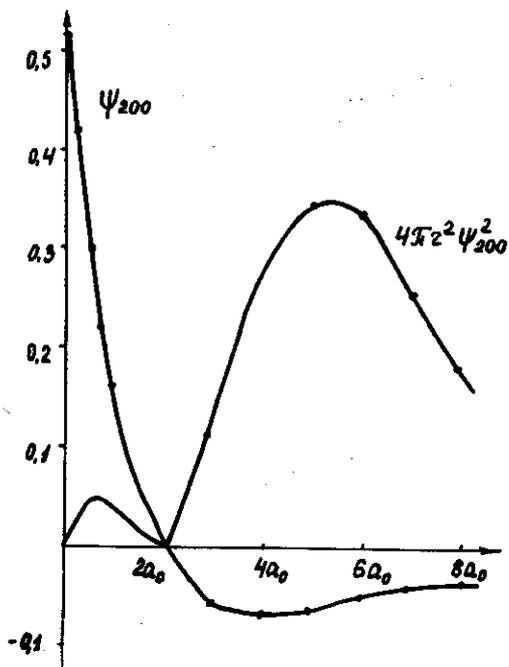


Рис.4. График волновой функции  $\psi_{200}$  ( $2s$ -орбиталь)

"размазана" в пространстве. Количество максимумов на  $s$ -орбиталях равно главному квантовому числу.

Орбитали с  $\ell = l$  называются  $p$ -орбиталями. Значения соответствующей волновой функции в отличие от  $s$ -орбитали зависят от направления в пространстве - в ее уравнение входит угол  $\theta$ , образуемый выбранным направлением с одной из осей координат:

$$\psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{z}{a_0}\right) e^{-z/2a_0} \cdot z \cdot \cos \theta. \quad (12)$$

На рис.5 приведен график этой функции для направления, совпадающего с осью "x" ( $\theta = 0$ ), и графики радиальной плотности вероятности для различных направлений.

На рис.6 в том же масштабе, что и на рис.5 изображена граничная поверхность, отделяющая область пространства в поле ядра, где вероятность нахождения электрона составляет более 90%. Таким образом, граничные поверхности (которые часто называют формой орбиталей)  $p$ -орбиталей имеет гантелеобразную форму и вытянуты

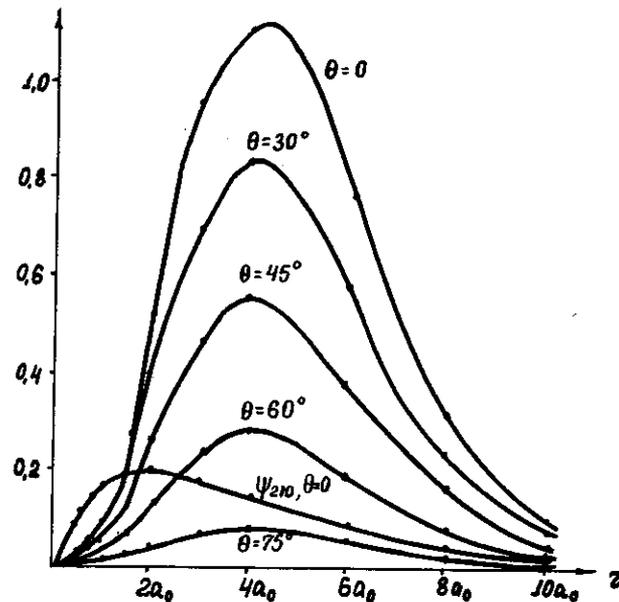


Рис.5. Волновая функция  $\psi_{210}$  и радиальные плотности вероятности для  $2p_x$ -орбитали

вдоль координатных осей.

На каждом энергетическом уровне (естественно, с  $n \neq 1$ ) имеется по 3  $p$ -орбитали, которые в соответствии с направлением в пространстве обозначаются  $p_x$ ,  $p_y$  и  $p_z$ . В отсутствие магнитного поля их энергии одинаковы (несколько выше, чем энергия  $s$ -орбитали того же энергетического уровня), они не различимы, т.е. вырождены.

В соответствии со знаком  $\cos \theta$  (уравнение (12))  $p$ -волновая функция имеет разные знаки в положительном и отрицательном направлениях соответствующей координатной оси.

Орбитали с  $\ell = 2$  называются  $d$ -орбиталями. Их форма (не самом деле форма граничной поверхности) показана на рис.7. В отсутствие магнитного поля они, как и  $p$ -орбитали, вырождены.

Что же происходит при наложении магнитного поля? Электроны в атоме - это движущиеся электрические заряды. Естественно, они взаимодействуют с внешним магнитным полем таким образом, что их орбитали как-то ориентируются относительно направления поля.

$s$ -орбиталь, обладающая шаровой симметрией, с полем в этом

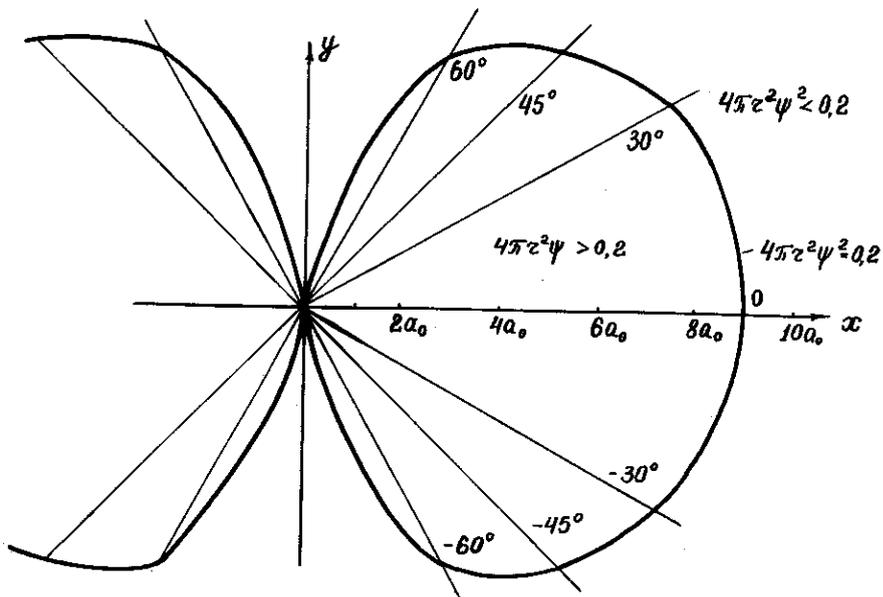


Рис.6. Часть граничной поверхности  $2p_x$ -орбитали

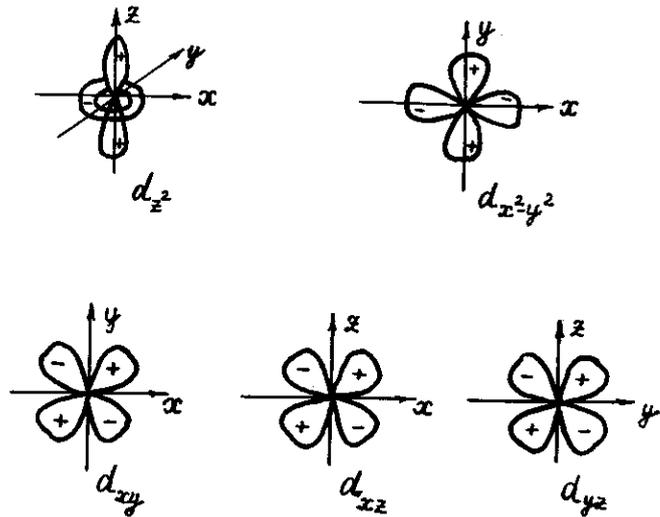


Рис.7. Форма граничных поверхностей  $3d$ -орбиталей

смысле не взаимодействует. Остальные орбитали определенным образом ориентируются, и снова - квантованно. Это квантование определяется магнитным квантовым числом  $m_l$ , которое может принимать целочисленные значения от  $-l$  до  $+l$ . Отсюда, для  $p$ -орбиталей получается три возможных ориентации ( $m_l = -1, 0, +1$ ), для  $d$ -орбиталей - пять ( $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$ ) и т.д. По-разному ориентированные в магнитном поле орбитали имеют теперь неодинаковую энергию, их вырождение снимается.

Электрон обладает собственным магнитным моментом и должен сам (а не только его орбиталь) взаимодействовать с магнитным полем. Такое взаимодействие приводит к возможности его двойной ориентации, которая определяется спиновым квантовым числом  $m_s$ . Оно может иметь лишь два значения  $+1/2$  и  $-1/2$ .

Таким образом, состояние электрона в атоме определяется четырьмя квантовыми числами: главным  $n$ , орбитальным  $l$ , магнитным  $m_l$  и спиновым  $m_s$ .

Принцип Паули, или запрет Паули, гласит, что в атоме (молекуле, кристалле - в любой связанной системе) не может быть электронов, характеризующихся четырьмя одинаковыми квантовыми числами, т.е. на одной орбитали возможно нахождение не более двух электронов с противоположно направленными спинами.

С возрастанием заряда ядра и, соответственно, числа электронов в атоме, заполнение атомных орбиталей происходит последовательно, начиная с низших уровней. Соблюдается принцип наименьшей энергии системы.

Ближайший к ядру уровень (первый) характеризуется главным квантовым числом  $n=1$ . Значение орбитального квантового числа единственно:  $l=0$ ; также только одно значение имеет магнитное квантовое число  $m_l=0$ . Таким образом, на первом уровне существует только одна  $s$ -орбиталь -  $1s$ , на которой может быть максимально два электрона.

Заполнение  $1s$ -орбитали происходит у водорода (электронное строение атома  $1s^1$ ) и гелия ( $1s^2$ ). Первый уровень, таким образом, заполнен. Закончен первый период периодической системы Д.И.Менделеева.

При дальнейшем увеличении количества электронов последние начинают заполнять орбитали второго уровня с  $n=2$ . Теперь орбитальное число может иметь два значения - 0 и 1.  $l=0$  характеризует  $2s$ -орбиталь (с  $m_l=0$ ), и  $l=1$  -  $2p$ -орбитали (их три с  $m_l = -1, 0, +1$ ). Электронное строение элементов второго периода определяется запол-

нением второго энергетического уровня:  $Li - 1s^2 2s^1$ ,  $Be - 1s^2 2s^2$ ,  $B - 1s^2 2s^2 2p^1$ . Для следующего электрона у углерода существует две возможности: стать на уже занятую одним электроном  $p$ -орбиталь или на одну из свободных  $p$ -орбиталей. (Напомним, что все  $p$ -орбитали имеют одинаковую энергию.) Вследствие одноименности зарядов помещение двух электронов на одну орбиталь требует затраты энергии. Энергия отталкивания электронов, находящихся на расстоянии  $1 \text{ \AA}$ , равна  $14 \text{ эВ}$  (около  $13000 \text{ кДж/моль}$ ). Поэтому при заполнении орбиталей электронами действует правило Хунда (Гунда): электроны занимают максимально возможное число орбиталей, при этом суммарный спин электронов максимален, так как спины электронов (одиночных) на разных орбиталях параллельны.

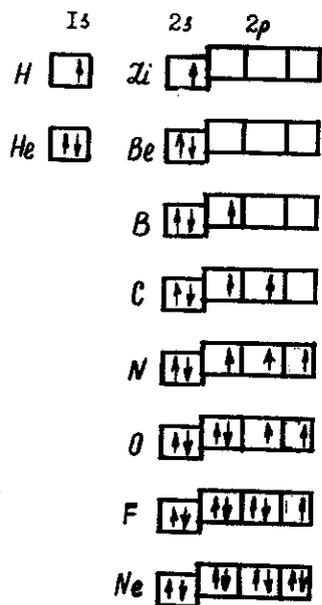
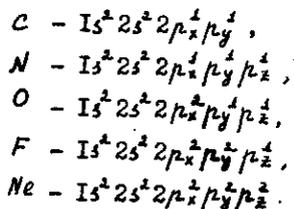


Рис.8. Заполнение электронами атомных орбиталей у элементов 1- и 2-го периодов

Следовательно, дальнейшее заполнение орбиталей элементов второго периода происходит следующим образом:



Несомненно период заканчивается, так как свободных орбиталей на втором уровне больше нет.

Иногда распределение электронов по орбиталям изображают с помощью так называемых квантовых ячеек - квадратиков, символизирующих орбитали, и стрелок, обозначающих электроны с условным направлением их спинов вверх или вниз. Для первых двух периодов периодической системы это выглядит, как показано на рис.8. На приведенной схеме видно последовательное заполнение орбиталей по мере повышения их энергии и соблюдение правила Хунда, когда энергии орбиталей равны.

Совершенно аналогично происходит заполнение третьего уровня у восьми элементов 3-го периода от натрия до аргона. Несмотря на то, что третий энергетический уровень еще не заполнен (остаются

вакантные  $3d$ -орбитали) у следующего элемента - калия - начинает заполняться четвертый уровень. Электрон занимает  $4s$ -орбиталь. Это можно понять, обратив внимание на характер изменения волновых функций, описывающих различные орбитали, в зависимости от расстояния до ядра. В отличие от всех других орбиталей, волновая функция  $d$ -орбитали не обращается в нуль даже при нулевом расстоянии до ядра, т.е. электроны, находящиеся на этой орбитали, меньше экранируются от ядра электронами других орбиталей (рис.3-5); таким образом, заряд ядра действует на них относительно сильнее, чем на другие электроны; с увеличением заряда ядра энергия  $d$ -орбиталей понижается относительно быстрее, чем остальных, в частности,  $d$ -орбиталей. Поэтому и у кальция электроны занимают  $4s$ -орбиталь.

Следующий элемент - скандий. Для нового электрона альтернативными являются места на  $4p$ - и  $3d$ -орбиталях. Характер изменения соответствующих волновых функций аналогичен, и электрон занимает орбиталь с меньшим главным квантовым числом, а именно,  $3d$ . В дальнейшем происходит заполнение всех пяти  $3d$ -орбиталей десятью электронами в элементах от скандия до цинка. Только после этого заполняются  $4p$ -орбитали до криптона - последнего элемента 4-го периода.

Здесь следует отметить, что взаимодействие с ядром электронов, находящихся на разных орбиталях, зависит не только от их характера, но и от заселенности других орбиталей. Эта зависимость сложна, и в последовательности заполнения орбиталей электронами с ростом заряда ядра (при движении по периодам слева направо) могут быть аномалии, связанные с особой устойчивостью некоторых электронных конфигураций, в частности наполовину или полностью заполненных орбиталей, как это имеет место например у хрома ( $d^5$ ) и меди ( $d^{10}$ ).

Эти и другие аномалии уменьшаются при повышении внешнего давления или увеличении заряда ядра. Некоторые расчеты показывают, что при давлениях свыше 40 млн. атмосфер орбитали будут заполняться в строгом соответствии с главным квантовым числом, например  $3d$  раньше, чем  $4s$ .

Таким образом, в соответствии с различной емкостью электронных слоев и характером заполнения каждого из них, начинается заполнение очередного электронного слоя - образуется новый период. В группах периодической системы электронные структуры элементов сходны и это определяет общее сходство свойств. В то же время сходство не означает тождественности, так что при переходе от одного элемента в группе к другому наблюдается не простое повторе-

ние свойств, а их закономерное изменение. При этом, поскольку орбитали в соответствии с правилом Хунда заполняются сначала по одному электрону и лишь затем вторым, на фоне общей периодичности свойств элементов в периодах проявляется еще так называемая вторичная периодичность.

Задача курса неорганической химии - выяснение закономерностей в изменении свойств простых и сложных веществ в связи с положением образующих их элементов в периодической системе элементов Д.И.Менделеева.

Мы остановимся здесь на зависимости некоторых свойств атомов от положения в системе соответствующих элементов. Рассмотрим три важнейшие для определения химических свойств элементов характеристики: размер, ионизационный потенциал, сродство к электрону.

Начнем с размера атома. Но как его определить? Атом измерить принципиально невозможно - у него нет границ. Например, борковский радиус водорода (0,53 Å) отнюдь не радиус атома, а лишь расстояние до максимума радиальной плотности вероятности нахождения электрона. Радиус граничной поверхности (1,40 Å) определяет 90%-ную вероятность нахождения электрона в данной области пространства около ядра.

По-видимому, логичным было бы назвать радиусом атома половину расстояния между ядрами в соответствующем простом веществе. Снова обратимся к водороду. Расстояние между ядрами в молекуле H<sub>2</sub> составляет 0,74 Å. Следовательно, радиус атома водорода - 0,37 Å. Однако в кристаллической решетке атомарного водорода расстояние между ядрами 0,56 Å, отсюда радиус - 0,28 Å. В металлическом водороде для радиуса атома получается значение 0,46 Å. Какую же величину выбрать?

Еще пример: железо может существовать в виде двух аллотропных модификаций, различающихся кристаллическими решетками. В одной из них (кубической гранецентрированной) половина кратчайшего расстояния между атомами - радиус атома железа - 1,29 Å, а в другой (кубической объемноцентрированной) - 1,45 Å.

Таким образом, мы видим, что радиус атома, объем пространства, занимаемый атомом, - величина переменная, зависящая от формы соединения, в состав которого входит атом данного элемента. Значит, если мы хотим найти закономерности в изменении размеров атомов в связи с положением элементов в периодической системе, мы должны сравнивать однотипные структуры, с одинаковым типом химической связи. При соблюдении этого условия наблюдаются вполне определенные закономерности.

По мере возрастания заряда ядра при неизменном числе электронных уровней, т.е. при движении по периоду слева направо размер (радиус) атомов уменьшается. В каждой группе по мере увеличения количества электронных уровней, т.е. при движении сверху вниз радиусы атомов растут. Табл.2 иллюстрирует сказанное на примере элементов главных подгрупп I - У групп, образующих однотипные кристаллические структуры.

Т а б л и ц а 2  
Атомные радиусы (Å) некоторых элементов  
для кристаллической структуры с координационным числом 12

Периоды	Группы				
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va
2	Li 1,55	Be 1,13	B 0,91	C 0,77	N 0,71
3	Na 1,89	Mg 1,60	Al 1,43	Si 1,34	P 1,3
4	K 2,36	Ca 1,97	Ga 1,39	Ge 1,39	As 1,48
5	Rb 2,48	Sr 2,15	In 1,66	Sn 1,58	Sb 1,61
6	Cs 2,68	Ba 2,21	Tl 1,71	Pb 1,75	Bi 1,82

При соблюдении в общем указанных закономерностей в конце 4-6-го периодов наблюдаются аномалии, связанные с изменением типа химической связи. В целом же видна отчетливая периодичность в изменении размеров атомов с изменением зарядов их ядер.

При движении сверху вниз на изменение размеров атомов влияют два фактора, причем в противоположных направлениях. С увеличением количества электронных уровней размер атомов, очевидно, должен увеличиваться. Увеличение же заряда ядра должно приводить к сжатию электронных оболочек, т.е. к уменьшению размера атома. Второй фактор особенно проявляется в побочных подгруппах (табл.3). Отметим особенно малую разницу между элементами 5- и 6-го периодов, где разница зарядов ядер больше, чем в других случаях.

Одна из важнейших характеристик атома - его способность отдавать и присоединять электроны.

Количественно эти свойства определяются энергией ионизации, которой называется количество энергии, необходимое для отрыва электрона от невозбужденного атома, и сродством к электрону, которым называется количество энергии, выделяющееся при присоединении электрона к нейтральному атому. В расчете на один атом эта энергия обычно выражается в электронвольтах, а на один моль - в килоджоулях (1 эВ/атом = 96,5 кДж/моль).

**Таблица 3**  
Атомные радиусы (Å) некоторых элементов побочных подгрупп для кристаллических структур с координационным числом 12

Периоды	Группы								
	Шб	Уб	Уб	УIб	УПб	УШб	УШб	УШб	Юб
4	Sc 1,64	Ti 1,46	V 1,34	Cr 1,27	Mn 1,30	Fe 1,26	Co 1,25	Ni 1,24	Cu 1,28
5	Y 1,81	Zr 1,60	Nb 1,45	Mo 1,39	Tc 1,36	Ru 1,34	Rh 1,34	Pd 1,37	Ag 1,44
6	Za 1,87	Hf 1,59	Ta 1,46	W 1,40	Re 1,37	Os 1,35	Ir 1,35	Pt 1,38	Au 1,44

Очевидно, что и энергия ионизации, и сродство к электрону должны возрастать с увеличением заряда ядра и уменьшением радиуса атома. Это одновременно происходит при движении в периоде слева направо. Табл.4 содержит данные для элементов 2-го периода. Из нее видно, что при сохранении общей закономерности имеются особенности при появлении первого и четвертого  $p$ -электронов.

**Таблица 4**  
Энергия ионизации и сродство к электрону элементов 2-го периода (эВ)

Элемент	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Строение валентного уровня	$2s^1$	$2s^2$	$2s^2 2p^1$	$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^4$	$2s^2 2p^5$	$2s^2 2p^6$
Энергия ионизации	5,4	9,3	8,3	11,3	14,5	13,6	17,4	21,6
Сродство к электрону	0,5	-0,6	0,2	1,3	-0,1	1,5	3,5	-0,6

При движении в группах сверху вниз увеличение числа электронных уровней (увеличение размера атомов) и увеличение зарядов ядер действуют в противоположных направлениях. В главных подгруппах преобладает первый фактор, а в побочных - второй (табл.5).

Таблица 6 дает представление о последовательных потенциалах ионизации некоторых элементов. Обращает на себя внимание скачок в их значениях после отрыва последнего валентного электрона.

**Таблица 5**  
Энергия ионизации (эВ) некоторых элементов главных и побочных подгрупп

Периоды	Группы					
	Ia	IVa	Уа	IVб	УПб	Юб
2	Li 5,39	C 11,26	F 17,42			
3	Na 5,14	Si 8,15	Cl 13,01			
4	K 4,34	Ge 7,88	Br 11,84	Ti 6,83	Mn 7,43	Cu 7,72
5	Rb 4,18	Sn 7,33	I 10,44	Zr 6,835	Tc 7,23	Ag 7,57
6	Cs 3,89	Pb 7,42	At 9,2	Hf 7,5	Re 7,87	Au 9,22

**Таблица 6**  
Последовательные потенциалы ионизации (В) атомов и ионов элементов 1-го и 2-го периодов

Элементы	Потенциалы								
	I	2	3	4	5	6	7	8	9
H	13,6								
He	24,6	54,4							
Li	5,4	75,6	122,4						
Be	9,3	18,2	153,8	217,7					
B	8,3	25,2	37,9	217,7	340,1				
C	11,2	24,4	47,9	64,5	392,0	489,8			
N	14,5	29,6	47,4	77,5	97,9	551,9	666,8		
O	13,6	35,2	54,9	77,4	113,9	138,1	739,1	871,1	
F	17,4	35,0	62,7	87,2	114,2	157,1	185,1	935,8	1102
Ne	21,6	41,1	63,5	97,2	126,4	157,9	207,2	239,1	1195

Контрольные вопросы

1. На каких фактах основана атомистическая гипотеза Дальтона?
2. Какие факты доказывают реальность существования атомов?
3. Какие факты доказывают сложность строения атомов?

4. Из каких частиц состоит атомное ядро?
5. Что такое изотопы? Приведите примеры.
6. Что такое атомная единица массы? Чему равна ее величина, выраженная в граммах?
7. Что такое дефект массы?
8. Массы протона и нейтрона составляют соответственно  $1,00727647$  и  $1,00866501$  а.е.м. Вычислите тепловой эффект реакции (кДж/моль) образования изотопа углерода  $^{12}\text{C}$  из нуклонов.
9. Тепловой эффект реакции образования изотопа кислорода  $^{16}\text{O}$  из нуклонов составляет  $12,3 \cdot 10^9$  кДж/моль. Чему равна масса этого изотопа (а.е.м.)?
10. Что такое радиоактивность? Приведите примеры различных видов радиоактивности.
11. Во сколько раз (приблизительно) диаметр атома больше диаметра ядра?
12. Определите понятие "атом".
13. Что такое ангстрем ( $\text{\AA}$ )? электронвольт (эВ)?
14. Что такое постоянная Планка?
15. Вычислите скорость электрона (по Бору) на первой орбите в атоме водорода.
16. Учитывая принцип неопределенности Гейзенберга ( $\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \hbar$ ), оцените результат, полученный в предыдущем вопросе.
17. На каком энергетическом уровне - I или 2-ом - энергия электрона больше? На каком из этих уровней прочность связи электрона с ядром больше?
18. На каком энергетическом уровне находится электрон в невозбужденном атоме водорода?
19. Вычислите константу Ридберга ( $\text{см}^{-1}$ ).
20. Вычислите энергию кванта электромагнитного излучения (по Бору) при переходе электрона с 3-го уровня на I-ый; с 5-го на 2-ой; из бесконечности на I-ый.
21. Что такое эмиссионный спектр? Как его получить?
22. Вычислите длины волн электромагнитного излучения, соответствующих электронным переходам, указанным в вопросе 20. В какой части спектра лежат эти волны?
23. Вычислите длину волны, соответствующей электрону, движущемуся по I-ой боровской орбите в атоме водорода. (Воспользуйтесь уравнениями (1) и (7)). То же для 2 и 3-орбит.
24. Рассчитайте длину волны, соответствующей спринтеру массой  $70$  кг, бегущему со скоростью  $10$  м/с.

25. Что такое волновая функция? плотность вероятности? радиальная плотность вероятности?
26. В чем разница между "орбитой" и "орбиталью"?
27. Что такое граничная поверхность?

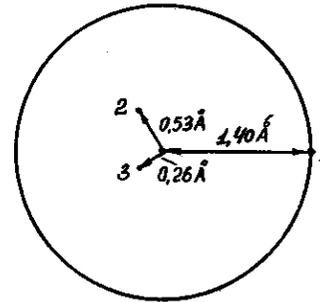


Рис.9. Граничная поверхность  $1s$ -орбитали атома H

28. Вычислите значения  $\psi$ ,  $\psi^2$ ,  $4\pi r^2 \psi^2$  для  $1s$ -орбитали на расстояниях  $0,25a_0$ ,  $0,5a_0$ ,  $a_0$ ,  $3a_0$  и  $10a_0$  от протона.
29. В какой из точек (1, 2 или 3), указанных на рис.9, вероятность нахождения электрона наибольшая? наименьшая?
30. На каком расстоянии от ядра (рис.9) вероятность нахождения электрона максимальна?
31. Перечислите характеристики, которыми отличаются  $1s$  - и  $2s$  -орбитали;  $2s$  - и  $2p$  -орбитали.
32. Сколько  $p$ -орбиталей на уровне с  $n=3$ ? 5?
33. Сколько  $d$ -орбиталей имеется на уровне с  $n=2$ ? 3? 4?
34. Какие орбитали называются вырожденными? Приведите пример.
35. Почему не могут быть вырожденными в атоме  $s$ -орбитали?
36. Почему магнитное поле снимает вырождение  $p$ - и  $d$ -орбиталей?
37. Что такое спин электрона?
38. Сформулируйте принцип Паули. К каким системам он относится?
39. Оцените главное квантовое число высшего занятого электронами уровня в монокристалле лития объемом  $1 \text{ мм}^3$ .
40. Сформулируйте и поясните правило Хунда. В каких случаях оно выполняется?
41. Почему электроны сначала заполняют орбитали с наименьшими значениями главного квантового числа  $n$ ? Всегда ли это так?
42. Изобразите с помощью квантовых ячеек расположение электронов на орбиталях внешнего уровня элементов 3 и 4-го периодов периодической системы.
43. Сформулируйте периодический закон Д.И.Менделеева. Обоснуйте его с точки зрения строения атомов.
44. Почему  $s$ -орбитали меньше экранируются от ядра внутренними  $2x$  - 1375

заполненными электронами орбиталями, чем  $p$ - и  $d$ -орбитали?

45. Сколько элементов содержит периодическая система?

46. Что такое период? группа? подгруппа?

47. По каким признакам элементы помещаются в одну группу?

48. Что общего (в строении атома, химических свойствах) у хрома и селена или хлора и марганца, помещенных в одну (соответственно VI и VII) группу?

49. Что такое  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -элементы? Приведите по 5 примеров из каждой группы.

50. Какие подгруппы называются главными? побочными?

51. Вычислите боровские радиусы  $1s$ -орбиталей всех элементов 2-го периода. Какой вывод можно сделать об изменении размеров атомов в периоде?

52. Что такое радиус атома?

53. Что такое координационное число?

54. Рассмотрите табл. 2 и 3. Какие закономерности в изменении размеров атомов в них прослеживаются? Какие вы видите аномалии? Попробуйте их объяснить.

55. Чем объясняется относительно большая разница в радиусах атомов лантана и гафния, стоящих в одном периоде в соседних группах?

56. Что такое энергия ионизации? потенциал ионизации? В каких единицах они измеряются?

57. Какие характеристики атома определяют величину ионизационного потенциала?

58. Как изменяется энергия ионизации в периоде? Чем объясняются аномалии у бора и кислорода (табл. 4)?

59. Как изменяются ионизационные потенциалы в главных и побочных подгруппах? Рассмотрите табл. 5, найдите и попытайтесь объяснить аномалии.

60. Почему последовательные потенциалы ионизации атома возрастают? Чем объясняются скачки в их изменениях?

61. Рассмотрите табл. 6. Найдите ошибку.

62. Что такое сродство к электрону? Почему некоторые атомы обладают отрицательным сродством к электрону (табл. 4)? Что у них общего?

63. Что такое электроотрицательность?

Согласно современным представлениям химическая связь имеет электрическое происхождение и осуществляется кулоновскими силами – квантовомеханическим сложением электростатических сил (в пренебрежении спин-спиновым взаимодействием).

Результат взаимодействия нескольких атомов складывается из отталкивания ядер, отталкивания электронов и притяжения между ядрами и электронами. Табл. 7 дает представление об относительной величине этих вкладов в энергию взаимодействия на примере молекулы метана. (Сравним эти величины с энергией диссоциации связи  $\text{CH}_4$ , равной 4,35 эВ.) Чтобы молекула была стабильной, их сумма должна быть более отрицательной, чем сумма двух последних вкладов в изолированных атомах.

Т а б л и ц а 7  
Результаты эмпирического расчета молекулы  $\text{CH}_4$

Отталкивание ядер	364,4 эВ
Электрон-электронное отталкивание	708,0 эВ
Электрон-ядерное притяжение	-3258,9 эВ
Сумма	-2186,5 эВ

Проблема теорий химической связи состоит в определении распределения электронной плотности и вычислении энергии электронов в связанной системе, состоящей из нескольких ядер и электронов. Простейшим представителем такой системы служит молекула. При этом принимается, что при образовании молекулы электроны переходят с атомных орбиталей (АО) на молекулярные (МО).

Рассмотрим образование молекулы из двух простейших атомов – водорода. Пока атомы далеки друг от друга (рис. 10;  $5 \text{ \AA}$  – это далеко для атомов водорода), они между собой не взаимодействуют, так как ни одна из двух  $1s$ -атомных функций не имеет заметно отличающегося от нуля значения вблизи второго атома. Движение каждого электрона полностью описывается атомными волновыми функциями  $\psi_1$  и  $\psi_2$ , соответственно. При меньших расстояниях АО начинают перекрываться, т.е. атомные волновые функции имеют отличные от нуля значения в одной и той же области пространства, называемой областью перекрывания. Здесь на движение каждого электрона оказывают влияние оба ядра; оно теперь описывается молекулярной волновой функцией

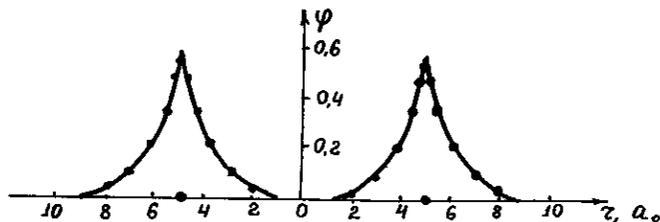


Рис.10. Графики 1s-АО не взаимодействующих атомов водорода

ей  $\psi$ . В первом приближении (это приближение называется ЛКАО-МО - линейная комбинация атомных орбиталей - молекулярная орбиталь) принимают, что МО есть просто линейная комбинация, сумма АО с некоторыми коэффициентами, определяющими вклад каждой АО в МО:

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2. \quad (I3)$$

Физический смысл электронной плотности вероятности, как известно, имеет квадрат волновой функции, т.е.

$$\psi^2 = c_1^2 \psi_1^2 + c_2^2 \psi_2^2 + 2c_1 c_2 \psi_1 \psi_2. \quad (I4)$$

Но величина плотности вероятности не должна зависеть от того, около какого ядра она определяется, так как ядра одинаковы и электроны должны находиться около каждого из них с равными вероятностями. Иными словами, вклад каждой АО в МО должен быть одинаков. Это требование реализуется лишь при условии, что

$$c_1^2 = c_2^2.$$

Решения этого уравнения:

$$c_1 = c_2 = c_+ \quad \text{и} \quad c_1 = -c_2 = c_-.$$

причем в общем случае  $c_+ \neq c_-$ .

Тогда уравнение (I3) дает две волновые функции: две допустимые МО

$$\psi_+ = c_+(\psi_1 + \psi_2) \quad \text{и} \quad \psi_- = c_-(\psi_1 - \psi_2).$$

Уравнение (I4) преобразуется в

$$\psi_+^2 = c_+^2(\psi_1^2 + \psi_2^2 + 2\psi_1\psi_2), \quad (I5a)$$

$$\psi_-^2 = c_-^2(\psi_1^2 + \psi_2^2 - 2\psi_1\psi_2). \quad (I5б)$$

Таким образом, когда волновые функции двух атомов перекрываются (т.е. произведение  $\psi_1\psi_2$ , называемое плотностью перекрывания, отлично от нуля) молекулярная орбиталь  $\psi_+$  в соответствии с уравнением (I5a) обеспечивает большую электронную плотность между ядрами по сравнению с простой суммой электронных плотностей от -

отдельных атомов (на величину  $S = \int \psi_1 \psi_2 d\tau$  - интеграла перекрывания), что обуславливает притяжение ядер, т.е. более низкую энергию всей системы. Эта МО называется связывающей. Она имеет более низкую энергию, чем АО, из которых она образовалась.

В то же время МО  $\psi_-$  (ур-ние (I5б)) понижает электронную плотность между ядрами, что приводит к их отталкиванию. При этом энергия системы повышается в сравнении с изолированными атомами. Эта МО называется разрыхляющей, ее энергия больше, чем энергия образующих ее АО.

Чем больше интеграл перекрывания, тем больший выигрыш в энергии получается при образовании химической связи. В табл.8 приведены примеры.

Т а б л и ц а 8  
Характеристики химической связи  
в некоторых молекулах

Молекула	$Li_2$	$Na_2$	$K_2$
Длина связи, А	2,67	3,08	3,21
Энергия связи, кДж/моль	107	71	50

На рис.11 приведены графики МО для молекулы  $H_2^+$  в приближении ЛКАО-МО (сплошные линии) в сравнении с точным расчетом (пунктир), а на рис.12 линии равных значений этих функций для различных расстояний между ядрами (так называемые контурные диаграммы орбиталей).

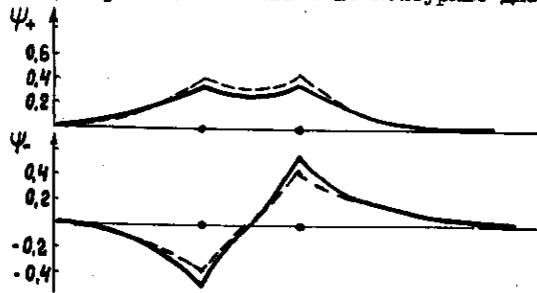


Рис.11. Графики связывающей и разрыхляющей МО для молекулы  $H_2^+$ . Расстояние между ядрами - равновесное, равное  $2 a_0$ .

При перекрывании s-АО образуется МО с цилиндрической симметрией относительно оси, соединяющей ядра. (Эту ось мы будем считать осью  $x$  декартовой системы координат; в некоторых книгах ее обозначают  $z$ .) Такие МО называются  $\sigma$ -МО. Схематически их

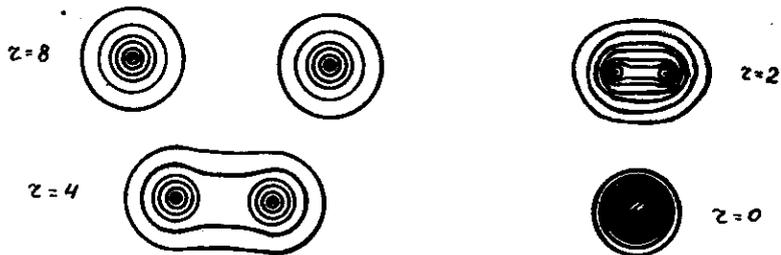


Рис.12. Контуры волновой функции основного состояния системы  $H_2^+$  для некоторых значений междерного расстояния  $z$  (а.е.). Внешнему контуру соответствует значение 0,05. Контуры построены с шагом 0,05.

образование показано на рис.13. Из этого же рисунка видно, что цилиндрической симметрией обладают и МО, образующиеся при взаимодействии любых АО, вытянутых вдоль оси  $x$ , а также все МО с участием  $s$ -АО. Все эти орбитали называются  $\sigma$ -орбиталями, или  $\sigma$ -связями. Они характеризуются наличием одного максимума электронной плотности, одной области перекрывания, расположенной на линии, соединяющей ядра.

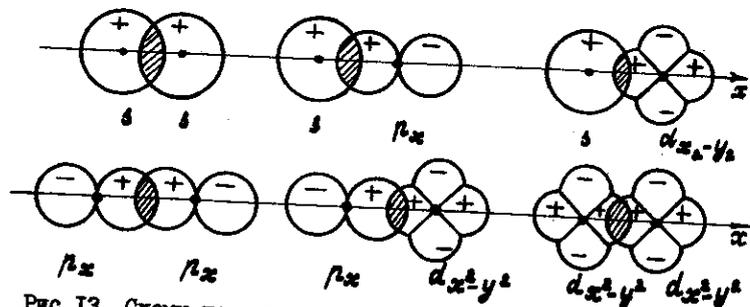


Рис.13. Схемы перекрывания АО с образованием  $\sigma$ -МО

На рис.14 показан другой способ перекрывания, характеризующийся двумя максимумами электронной плотности, симметричными относительно линии, соединяющей ядра (оси  $x$ ). Образующиеся таким образом МО называются  $\pi$ -орбиталями, или  $\pi$ -связями.

Можно представить себе перекрывание  $d$ -АО так, что образуется четыре максимума электронной плотности. Это редко реализующаяся на практике  $\delta$ -МО ( $\delta$ -связь).

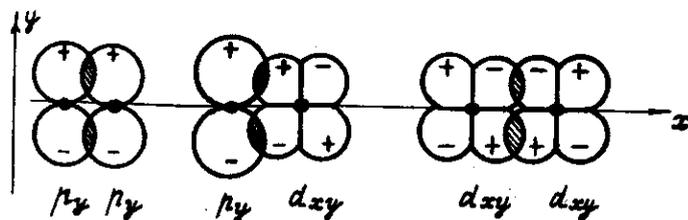


Рис.14. Схемы перекрывания АО с образованием  $\pi$ -МО

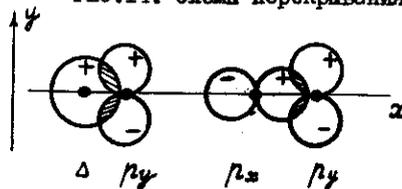


Рис.15. Схемы перекрывания с интегралом перекрывания, равным нулю

Рис.15 демонстрирует два примера, когда при наличии перекрывания двух АО интеграл перекрывания равен 0 вследствие взаимной компенсации вкладов в него областей, соответствующих положительным и отрицательным значениям произведения

$$\psi_1 \psi_2$$

На рис.16 показаны контурные поверхности связывающих и разрыхляющих (последние здесь и в дальнейшем будут отмечаться звездочкой \*)  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбиталей валентной оболочки молекулы  $O_2$ . Обратим внимание, что вид этих поверхностей для  $\sigma_x$ -МО, образованных перекрыванием  $s$ -АО, отличается от  $\sigma_x$ , образованных из  $p_x$ -АО; орбитали  $\pi_y$  и  $\pi_z$  отличаются только ориентацией в пространстве (они одинаковы и взаимно перпендикулярны).

Таким образом, мы рассмотрели распределение электронной плотности в молекуле, которое описывается соответствующими МО. Вторая задача теории - определить распределение электронов по энергиям, т.е. построить энергетическую диаграмму молекулы.

При заполнении МО электронами в молекуле соблюдаются те же три принципа, что и при заполнении АО в атоме: обеспечение наименьшей энергии, т.е. заполнение в первую очередь наиболее низко расположенной орбитали; принцип Паули, запрещающий иметь на одной орбитали более двух электронов; правило Хунда о заселении максимального числа орбиталей на не полностью заполненном энергетическом уровне.

Начнем рассмотрение энергетических диаграмм молекул, образованных элементами первого периода периодической системы Менделеева.

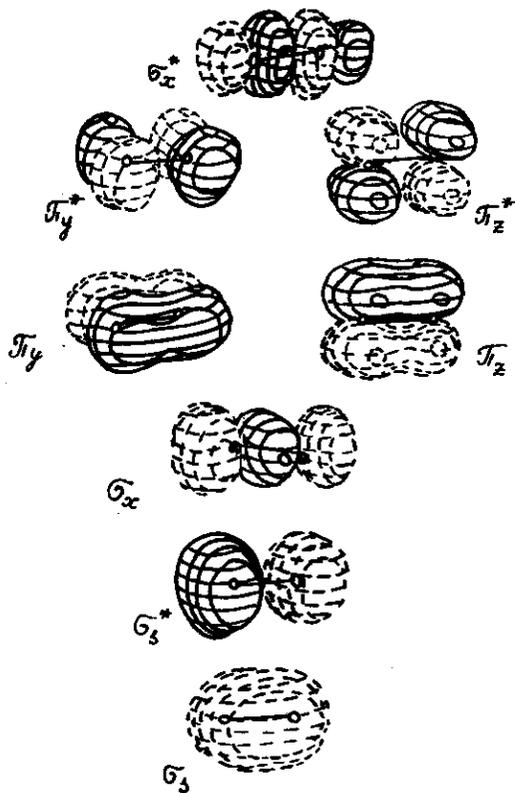


Рис.16. Контурные поверхности МО валентной оболочки основного состояния молекулы  $O_2$

В основном состоянии их атомы содержат электроны только на  $1s$ -АО, поэтому будем учитывать только их взаимодействие. При перекрывании двух  $1s$ -орбиталей образуются две молекулярные орбитали -  $\sigma_3$  связывающая и  $\sigma_3^*$  разрыхляющая, причем первая из них имеет меньшую, а вторая большую энергию, чем исходные  $1s$ -АО. На рис. 17 схематично показаны энергетические уровни гомоядерных, или гомонуклеарных (т.е. состоящих из одинаковых ядер) молекул, образованных элементами I-го периода.

В молекуле  $H_2^+$  только один электрон. Он, естественно, находится на связывающей орбитали. На этой же МО находятся оба электрона молекулы  $H_2$ . Увеличение числа электронов на связывающей орбитали

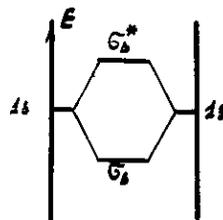


Рис.17. Энергетическая диаграмма (схема) гомоядерных молекул, образованных элементами I-го периода

увеличивает прочность (энергию) связи и уменьшает ее длину (табл.9). Появление третьего электрона, который помещается на разрыхляющую  $\sigma_3^*$ -орбиталь ослабляет связь. Молекула же  $He_2$  с равным числом электронов на связывающей и разрыхляющей орбиталях вообще не существует. И в других случаях, когда взаимодействуют полностью заполненные АО (это всегда имеет место для внутренних, не валентных орбиталей атомов), результирующая энергия связи равна почти нулю и в дальнейшем нами учитываться не будет. Так, для молекул, образованных элементами 2-го периода, не будем учитывать взаимодействия полностью заполненных орбиталей первого уровня ( $1s$ ), а только взаимодействие орбиталей второго, валентного уровня -  $2s$ - и  $2p$ -АО.

Т а б л и ц а 9  
Электронное строение и характеристики связи молекул, образованных элементами I-го периода

Молекула	Электронная конфигурация	Разница между числом электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях	Кратность связи	Равновесная длина связи, Å	Энергия диссоциации, кДж/моль
$H_2^+$	$\sigma_3^1$	1	1/2	1,06	256
$H_2$	$\sigma_3^2$	2	1	0,74	432
$H_2^-$	$\sigma_3^2 \sigma_3^{*1}$	1	1/2		17
$He_2^+$	- " -	1	1/2	1,08	300
$HeH$	- " -	1	1/2	Неустойчива	
$He_2$	$\sigma_3^2 \sigma_3^{*2}$	0	0	Не существует	

При изображении энергетических диаграмм молекул всегда соблюдается следующая последовательность:

1. Строятся энергетические диаграммы исходных атомов.
  2. Определяются АО, при перекрывании которых образуются МО.
- Как видно из рисунков 13 - 15, не любое перекрывание ведет к образованию МО.

Не взаимодействуют (эффективно не перекрываются) кроме того А0, сильно различающиеся по энергии (более, чем на 15 – 20 эВ). Так, невозможно, например, образование МО из 1s-орбитали одного атома лития и 2s-другого, разность энергий которых составляет 42,2 эВ.

3. Строится энергетическая диаграмма молекулы с учетом того, что число МО равно числу А0, из которых они образовались.

4. Подсчитывается общее количество электронов в молекуле.

5. Все эти электроны размещаются на МО с соблюдением тех же принципов, что и при заполнении электронами энергетических уровней отдельных атомов.

Построим энергетические диаграммы молекул, образованных элементами 2-го периода (рис.18).

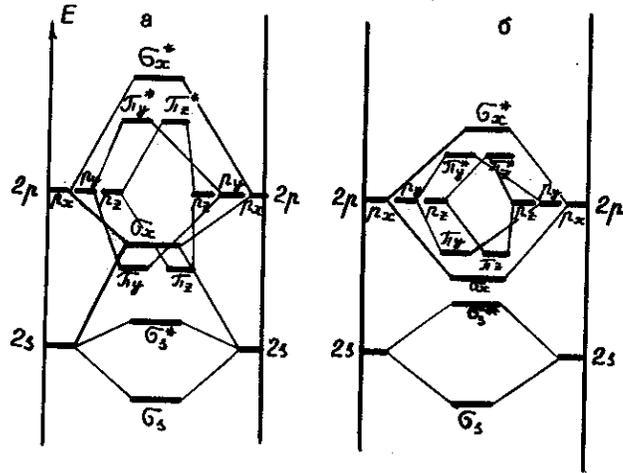


Рис.18. Энергетические диаграммы гомонуклеарных молекул, образованных элементами 2-го периода; а - от Li<sub>2</sub> до N<sub>2</sub>, б - O<sub>2</sub> и F<sub>2</sub>

При перекрывании 2s-орбиталей образуются  $\sigma_s$  - и  $\sigma_s^*$ -МО (рис.16 и 18). Из 2p<sub>x</sub>-А0 образуются  $\sigma_x$  - и  $\sigma_x^*$ -МО (рис.13). Одновременно следует учесть взаимодействие 2s-А0 одного атома и 2p<sub>x</sub>-второго, которое несколько понижает энергию  $\sigma_s$ -орбиталей и повышает энергию  $\sigma_x$ . Это взаимодействие тем больше, чем меньше разница в энергиях между 2s- и 2p<sub>x</sub>-А0, т.е. оно, как видно из табл.10, должно быть сильнее в начале периода, а в конце становится мало заметным и его можно не учитывать. Поэтому для начала пе-

риода (до азота) и конца (после кислорода) схемы энергетических уровней молекул несколько различаются (рис.18а,б).

Таблица 10  
Разности энергий (эВ) между атомными ns - и np-орбиталями

2-ой период	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
E(2s) - E(2p)	1,85	2,8	5,7	8,1	11,4	18,9	22,6	26,8
3-ий период	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
E(3s) - E(3p)	2,1	2,7	5,3	7	8,6	10	12,3	13,5

При перекрывании 2p<sub>y</sub>-А0 образуются  $\pi_y$  - и  $\pi_y^*$ -МО, а из 2p<sub>z</sub>- точно такие же по энергии, но иначе расположенные в пространстве  $\pi_z$  и  $\pi_z^*$ .

В табл.11 приведены электронные конфигурации и энергии связи гомоядерных молекул, образованных элементами 2-го периода.

Таблица 11  
Электронное строение и некоторые свойства гомоядерных молекул, образованных элементами 2-го периода

Молекула	Электронная конфигурация	Избыток связей-важких электронов	Кратность связи	Число неспаренных электронов	Длина связи, Å	Энергия диссоциации, кДж/моль
Li <sub>2</sub>	1σ <sub>s</sub> <sup>2</sup> 1σ <sub>s</sub> <sup>*2</sup> 2σ <sub>s</sub> <sup>2</sup>	2	1	0	2,67	107
Be <sub>2</sub>	1σ <sub>s</sub> <sup>2</sup> 1σ <sub>s</sub> <sup>*2</sup> 2σ <sub>s</sub> <sup>2</sup> 2σ <sub>s</sub> <sup>*2</sup>	0	0	-	-	0
B <sub>2</sub>	[Be <sub>2</sub> ] π <sub>y</sub> <sup>1</sup> π <sub>z</sub> <sup>1</sup>	2	1	2	1,59	291
C <sub>2</sub>	[Be <sub>2</sub> ] π <sub>y</sub> <sup>2</sup> π <sub>z</sub> <sup>2</sup>	4	2	0	1,24	590
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	[Be <sub>2</sub> ] π <sub>y</sub> <sup>2</sup> π <sub>z</sub> <sup>2</sup> σ <sub>x</sub> <sup>1</sup>	5	2,5	1	1,12	845
N <sub>2</sub>	[Be <sub>2</sub> ] π <sub>y</sub> <sup>2</sup> π <sub>z</sub> <sup>2</sup> σ <sub>x</sub> <sup>2</sup>	6	3	0	1,09	946
O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	[N <sub>2</sub> ] π <sub>x</sub> <sup>1</sup>	5	2,5	1	1,12	628
O <sub>2</sub>	[N <sub>2</sub> ] π <sub>y</sub> <sup>2</sup> π <sub>z</sub> <sup>2</sup>	4	2	2	1,21	494
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	[N <sub>2</sub> ] π <sub>y</sub> <sup>2</sup> π <sub>z</sub> <sup>2</sup>	3	1,5	1	1,26	
O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	[N <sub>2</sub> ] π <sub>y</sub> <sup>2</sup> π <sub>z</sub> <sup>2</sup>	2	1	0	1,46	
F <sub>2</sub>	[N <sub>2</sub> ] π <sub>y</sub> <sup>2</sup> π <sub>z</sub> <sup>2</sup>	2	1	0	1,44	151
Ne	[N <sub>2</sub> ] π <sub>y</sub> <sup>2</sup> π <sub>z</sub> <sup>2</sup> σ <sub>x</sub> <sup>2</sup>	0	0	0	-	0

Обращает на себя внимание согласующееся с экспериментом наличие неспаренных электронов в молекулах B<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и др.; изменение



Таблица 13

Дипольные моменты некоторых двухатомных молекул АВ  
и эффективные заряды на атомах А

Молекула	Междо- дерное рассто- яние $r, \text{Å}$	Дипольный момент $\mu, D$			Заряд на А, $\delta z$	
		Метод ЛКАО-МО	Более точный расчет	Эксперимент	Метод ЛКАО-МО	Экспе- римент
LiH	1,595	4,001	5,814	5,828	0,52	0,76
HF	0,917	1,934	1,816	1,826	0,44	0,41
CO	1,128	0,280	-0,121	-0,112	0,05	-0,02
CS	1,534	-1,56	-2,03	-1,97	-0,21	-0,27
CF	1,628	1,096	0,839	0,85	0,14	0,11

В сильно полярных молекулах главной силой, обеспечивающей их образование и прочность связи, становятся силы электростатического притяжения между разноименно заряженными ионами. А эти силы ненаправленны и ненасыщаемы. Например, в кристалле поваренной соли ион  $Na^+$  окружен шестью ионами хлора  $Cl^-$  на расстоянии  $z$  (ближайшие соседи), двенадцать на расстоянии  $\sqrt{2}z$  (вторые ближайшие соседи), восемь на расстоянии  $\sqrt{3}z$ , шесть на расстоянии  $2z$  и т.д. Чтобы вычислить энергию связи в таком веществе необходимо учитывать все эти взаимодействия.

Очевидна причина образования вещества из молекул с ионной связью - ненасыщаемость и ненаправленность взаимодействия между электрическими зарядами.

Однако возможно электростатическое притяжение и между нейтральными молекулами, обусловленное так называемыми силами Ван-дер-Ваальса. Наиболее очевидно ориентационное взаимодействие, которое осуществляется между полярными молекулами. Последние ориентируются так, чтобы сблизиться разноименными полюсами. Если молекула не имеет постоянного дипольного момента, то он может в ней возникнуть, индуцироваться под воздействием другой, полярной молекулы - индукционное взаимодействие. В любой молекуле из-за того, что она представляет собой систему с движущимися зарядами (ядрами и электронами), могут возникать мгновенные микродиполи, которые перестают быть независимыми при сближении молекул, обеспечивая их притяжение - дисперсионное взаимодействие. Относительный вклад каждого из этих взаимодействий зависит в основном от двух свойств: полярности и поляризуемости (деформируемости) молекул. В табл.14 указан вклад отдельных составляющих ван-дер-вааль-

совых сил для нескольких молекул.

Таблица 14

Вклад отдельных составляющих ван-дер-ваальсовых сил  
в энергию межмолекулярного взаимодействия (кДж/моль)

Вещество	Относи- тельная поляр- ность молекул ( $H_2O$ I)	Относи- тельная деформи- руемость ( $H_2O$ I)	Вид взаимодействия				Темпе- ратура кипеш- ня, К
			Ориента- ционное	Индукци- онное	Диспер- сионное	Сумма	
He	0	0,14	0	0	0,21	0,21	4
Ar	0	1,10	0	0	8,5	8,5	87
CO	0,07	1,34	0	0	8,74	8,74	81
HCl	0,56	1,77	3,31	1,00	16,8	21,1	188
Xe	0	2,70	0	0	35,5	35,5	165
NH <sub>3</sub>	0,82	1,49	13,3	1,55	14,7	29,6	240
H <sub>2</sub> O	1	1	36,4	1,93	9,0	47,3	373

Таким образом, силы Ван-дер-Ваальса обусловлены корреляцией движения электронов в соседних частицах вследствие кулоновского взаимодействия.

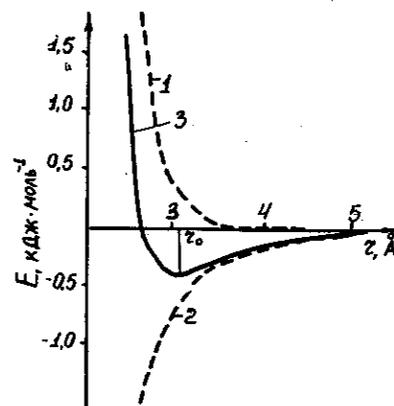


Рис.20. Рассчитанные обменная (1), дисперсионная (2) и результирующая (3) энергии взаимодействия между атомами неона ( $r_1 = 0,3 \text{ Å}$ )

3<sup>x</sup> - 1375

На рис.20 на примере неона (с соблюдением масштаба) показано изменение потенциальной энергии системы при сближении атомов или молекул с заполненными электронами валентными орбиталями (элементы IIIa группы, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> и др. молекулы с полностью занятыми связывающими МО).

На бесконечном расстоянии (для неона взаимодействие перестает быть заметным на расстояниях свыше 4-5 Å) энергия взаимодействия равна нулю. По мере сближения частиц между ними начинают действовать ван-дер-ваальсовы силы (в случае неона - дисперсионные), они притягиваются друг к другу, энергия системы понижается. Энергия такого взаи-

действия обратно пропорциональна 6-ой степени расстояния между частицами. Однако слишком сильному сближению мешает отталкивание электронов на заполненных орбиталях (радиуса  $R_1$ ) - так называемое обменное взаимодействие, которое является проявлением действия принципа Паули и возрастает экспоненциально по мере сближения атомов. С некоторого расстояния  $z_0 \approx 2R_1$  энергия системы начинает повышаться.  $z_0$ , таким образом, - равновесное расстояние между атомами, молекулами вещества. Это расстояние больше удвоенного радиуса сближающихся частиц. (В данном случае под радиусом атома понимается так называемый орбитальный радиус - расстояние от ядра до последнего максимума электронной радиальной плотности вероятности; для атома водорода это боровский радиус.) Мы имеем молекулярный кристалл.

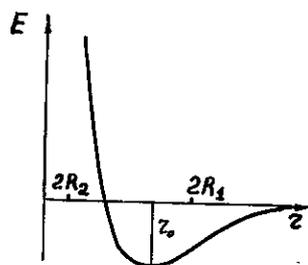


Рис.21. Диаграмма потенциальной энергии системы при перекрытии валентных орбиталей (схема)

В том случае, когда валентные орбитали атомов (или молекул) не полностью заняты электронами, в результате их перекрытия образуются связывающие МО. Силы отталкивания теперь обусловлены взаимодействием внутренних, заполненных орбиталей с радиусом  $R_2 < R_1$ . Диаграмма потенциальной энергии для этого случая схематически показана на рис.21. При этом образуется атомная кристаллическая решетка.

Заметим, что к такой решетке можно перейти от молекулярной, дополнив вандер-ваальсово притяжение внешним давлением, чтобы сблизить атомы (молекулы)

на расстояние  $z < 2R_1$ . Это происходит с фосфором выше 40 тыс. атмосфер, с водородом при давлении около 3 млн. атмосфер и т.д.

Рассмотрим распределение электронов по орбиталям в атомном кристалле. Учтем при атом, что при соединении  $N$  атомов из  $N$  атомных орбиталей образуется  $N$  МО, находящихся на различных энергетических уровнях. В связи с тем, что  $N$  имеет порядок числа Авогадро, различие в энергиях орбиталей очень невелико, порядка  $10^{-10}$  эВ.

В качестве примера выберем литий. Его атомы имеют по одной валентной  $2s$ -орбитали. При образовании кристалла из них образуется  $N$  МО с энергиями ниже (связывающие) и выше (разрыхляющие МО), чем  $2s$ -АО. Мы говорим, что происходит расщепление АО в зону. Такая зона содержит  $N$  МО и может вместить  $2N$  электронов. В случае ли-

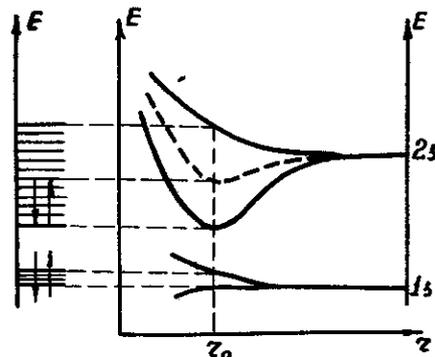


Рис.22. Расщепление АО  $2i$  в  $1s$ - и  $2s$ -зоны. Слева - энергетическая диаграмма металлического лития

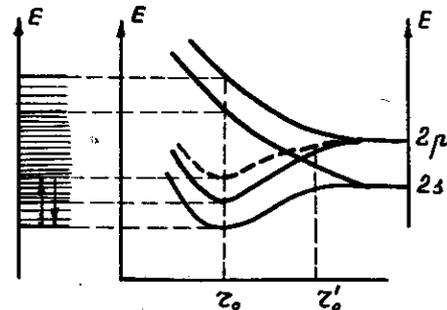


Рис.23. Расщепление АО  $Be$  в  $2s$ - и  $2p$ -зоны и образование смешанной  $sp_2$ -зоны

тия зона, очевидно, заполнена наполовину. Возможен переход электронов с занятых уровней на свободные. Так как разница в энергиях этих уровней исчезающе мала, то такой переход осуществляется практически при любых (сколь угодно малых) внешних воздействиях, например, при приложении электрического поля. В последнем случае это обозначает электропроводность лития, его металлические свойства. Возможность поглощения практически любой энергии объясняет и такое свойство металлов, как непрозрачность для электромагнитного излучения.

На рис.22 изображено расщепление атомных энергетических уровней (АО) в зону при сближении атомов лития в кристалл. Пунктир указывает уровень занятых состояний. Слева на рисунке - обычное изображение зонной структуры твердого

тела. Возможные энергетические состояния электронов (МО) обозначены черточками, собранными в зоны дозволённых энергий; между зонами - области энергий, которыми электроны в кристалле обладать не могут, так называемые запрещённые зоны; противоположно направленные стрелки указывают занятые электронами состояния. В литии  $1s$ -зона занята полностью, а  $2s$  - наполовину. Отметим, что при любых расстояниях между атомами лития (но при условии, естественно, перекрытия АО) он металл: имеется частично заполненная зона.

На рис. 23 показано образование зон в бериллии, имеющем в атомном состоянии 2 электрона на  $2s$ -АО. Если бы в кристалле бериллия равновесное расстояние между атомами равнялось  $z_0'$ , то  $2N$  его электронов полностью заполнили бы  $2s$ -зону в кристалле. А если все допустимые энергетические уровни заняты, то находящиеся на них электроны не могут изменить свою энергию, не могут участвовать, например, в электропроводности. Мы имеем изолятор, неметалл.

Однако в случае бериллия равновесное расстояние между атомами  $z_0$ . Как видно из рисунка, на этом расстоянии  $2s$ - и  $2p$ -зоны перекрываются. Образуется смешанная зона, которая содержит  $4N$  состояний ( $4N$  МО) и может вместить  $8N$  электронов, так что имеющиеся  $2N$  электронов занимают лишь часть зоны. Бериллий — металл.

С точки зрения химической связи нет принципиальной разницы между металлом и неметаллом. Все дело в заполненности электронами зон, которое в значительной мере зависит от числа валентных электронов и расстояний между атомами (их размеров). Таким образом, металлические свойства (или неметаллические) суть свойства не атомов, не элементов, а вещества.

Рассмотрим образование зон при сближении атомов углерода (рис. 24). Видим, что в зависимости от расстояния между атомами зонная структура меняется. На расстояниях  $z > z''$  мы имеем заполненную  $2s$ -зону и частично заполненную  $2p$  — металлическое состояние; в интервале  $z' < z < z''$  — смешанная, заполненная наполовину зона — металл; на равновесном расстоянии  $z_0$ , соответствующем минимуму потенциальной энергии системы, смешанная зона расщепилась на

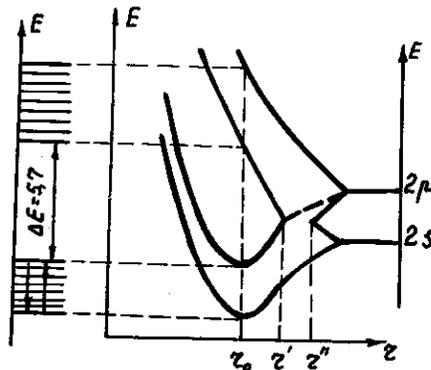


Рис. 24. Расщепление АО С в зоны при образовании алмаза

две, в каждой из которых по  $2N$  возможных электронных состояний. Нижняя зона полностью заполнена. Мы имеем неметалл.

Разность энергий между самым высоким заполненным и самым низким незаполненным энергетическим уровнем называется шириной запрещенной зоны  $\Delta E$ . Если  $\Delta E \leq 2-3$  эВ, то сравнительно небольшое количество энергии могут вызвать переход

электронов из нижней зоны в верхнюю с образованием частично заполненных зон. Это полупроводник. Его электропроводность в отличие от металлов с повышением температуры увеличивается, так как увеличивается число возбужденных электронов, которые могут принять участие в электропроводности.

Типичными полупроводниками при комнатной температуре являются кремний, германий, серое олово (ширина запрещенной зоны равна, соответственно, 1,1, 0,7, 0,1 эВ).

В алмазе  $\Delta E = 5,7$  эВ. Это типичный неметалл, изолятор. Неметаллами являются также ионные кристаллы, в которых энергетические зоны ионов разделены довольно широкой запрещенной зоной (в  $NaCl$ , например,  $\Delta E = 7$  эВ), а сами зоны полностью заполнены.

### Контрольные вопросы

1. Что такое химическая связь?
2. Какова природа химической связи?
3. Перечислите взаимодействия между образующими молекулу частицами, которые должны быть учтены при расчете энергии связи.
4. Что такое молекула?
5. Что такое молекулярная орбиталь?
6. Что общего и отличного у АО и МО?
7. Что значит: орбитали сближающихся атомов перекрываются?
8. Что такое ЛКАО-МО?
9. Что такое интеграл перекрытия? Как связана его величина с длиной связи?
10. Что такое длина связи? энергия связи?
11. Каково расстояние между ядрами атомов водорода на рис. 10?
12. Чему равна атомная единица (а.е.) расстояния?
13. Что демонстрирует табл. 8? Каков тип МО в указанных в ней молекулах?
14. Что такое связывающая МО? разрыхляющая МО? Энергия которой из них больше?
15. Расположите в порядке возрастания энергии молекулярные орбитали  $\psi$  и  $\psi^*$  и АО  $\psi_1$  и  $\psi_2$ , из которых образовались МО, приняв, что энергия  $\psi_1$  АО больше, чем  $\psi_2$ .
16. В каком месте между ядрами в гомоядерной молекуле  $\psi = 0$ ?
17. Какие МО называются  $\sigma$ -орбиталями?  $\pi$ -орбиталями?
18. На рис. 25 показано несколько вариантов перекрытия АО. Выберите из них те, в результате которых образуются  $\sigma$ -МО (их 2),

Т-МО (1) и те, которые не приводят к образованию связи (3). Ответ мотивируйте.

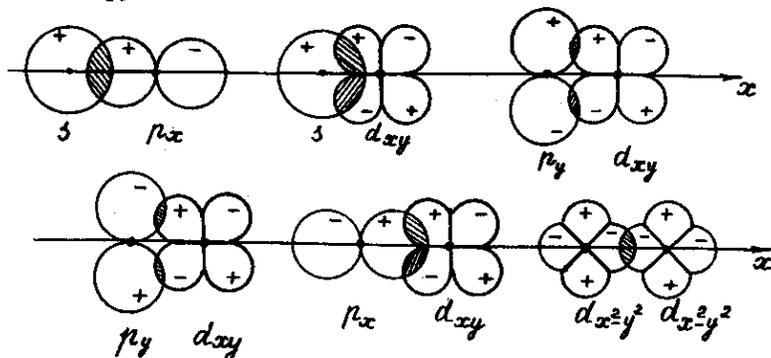


Рис.25. Различные схемы перекрывания АО

19. Перечислите, с какими  $p$ - и  $d$ -АО не взаимодействуют  $s$ -АО. Таких орбиталей 6.
20. Что общего и различного у  $6s$ - и  $6p$ -МО (рис.16)?
21. Перечислите принципы заполнения МО электронами.
22. Нарисуйте энергетическую диаграмму молекулы  $HeH$ . Что вы можете сказать о ее устойчивости?
23. Что такое кратность связи? Какова ее наименьшая величина? наибольшая?
24. Объясните, почему при одинаковой кратности связи молекула  $H_2^+$  значительно устойчивее (имеет большую энергию связи), чем  $H_2^-$ ?
25. Образуются ли МО при взаимодействии  $1s$ -АО элементов 2-го периода?
26. Почему не образуются МО из сильно различающихся по энергии АО? Обратите внимание на уравнение (13).
27. Постройте энергетические диаграммы молекул  $NO$ ,  $CO$ ,  $CN^-$ ,  $LiH$ , отметив энергии АО с соблюдением масштаба. Напишите электронные формулы. Укажите кратность связи. Сравните их дипольные моменты, магнитные свойства. К какому атому смещен максимум электронной плотности?
28. Что такое дипольный момент молекулы? В каких единицах он выражается? На каких свойствах вещества сказывается его величина?
29. Сравните энергии диссоциации молекул с одинаковой кратностью связи (табл.11). Чем объясняются различия?
30. По данным табл.13 вычислите эффективные заряды на атомах

в приведенных в ней молекулах, используя данные точного расчета дипольного момента.

31. Чем можно объяснить отрицательный эффективный заряд на атоме углерода в молекулах  $CO$  и  $CS$  (табл.13)?

32. Почему молекула  $CS$  более полярна, чем  $CO$ , несмотря на то что разность электроотрицательностей элементов в первой из них меньше, чем во второй? (По Полингу относительные электроотрицательности  $C$ ,  $O$  и  $S$  равны соответственно 2,5, 3,5 и 2,5.)

33. По каким свойствам вещества можно судить о наличии в его молекулах неспаренных электронов?

34. Какая связь называется ионной?

35. Может ли быть гетероядерная связь неполярной?

36. Почему молекула  $H_2O$  полярна, а  $CO_2$  нет?

37. Приведите по 2 примера полярных и неполярных гетероядерных молекул.

38. Назовите самые прочные двухатомные гомоядерную и гетероядерную молекулы. Почему именно эти молекулы обладают наибольшей энергией связи? Почему гетероядерная молекула прочнее?

39. Возможно ли соединение атомов, если волновые функции (орбитали) их валентных электронов не перекрываются?

40. Во сколько раз равновесное расстояние между ядрами атомов в жидком неоне ( $\%$ ) больше его удвоенного орбитального радиуса ( $R_d$ )? См. рис.20.

41. Что такое мгновенный микродиполь?

42. Какой из трех типов ван-дер-ваальсовых сил дает наибольший вклад в энергию взаимодействия молекул?

43. Почему энергия взаимодействия повышается в ряду  $He, Ar, Xe$ ?

44. Чем объясняется большая энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия между неполярными атомами  $Xe$ , чем полярными молекулами  $HCl$  и даже  $NH_3$ ?

45. Почему температуры кипения  $HCl$  и  $NH_3$  выше, чем  $Xe$ ?

46. Существует ли ван-дер-ваальсово взаимодействие между ионами?

47. Объясните, почему при количестве электронов в кристалле порядка  $10^{20}$ - $10^{23}$  разность энергий МО имеет порядок  $10^{-10}$ , а не  $10^{-20}$ - $10^{-23}$  эВ.

48. Почему в ионном кристалле валентная зона каждого иона заполнена целиком?

49. Является олово металлом или неметаллом?

50. Какие вещества являются металлами? неметаллами?

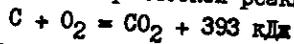
Термодинамика изучает превращения одних форм энергии в другие и основана на законе сохранения энергии.

В результате химической реакции происходит разрыв связей между атомами элементов, входящих в исходные вещества, и образование новых связей в продуктах реакции. Очевидно, что сумма энергий связей после реакции не равна сумме энергий связей до реакции, т.е. протекание химической реакции всегда сопровождается выделением или поглощением энергии, причем формы ее могут быть различны: теплота, свет, механическая работа, электрический ток и т.д.

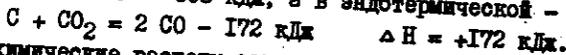
Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты реакций, называется термохимией. Тепловой эффект реакции, измеренный при постоянных температуре и давлении называется энтальпией реакции. Он обозначается  $\Delta H$  и измеряется в джоулях (Дж) или калориях (кал). (1 кал = 4,184 Дж).

Если в результате химической реакции теплота выделяется (теплется системой), энтальпия системы уменьшается и ее изменение отрицательно. Для экзотермических реакций  $\Delta H < 0$ . Если в результате реакции теплота поглощается, энтальпия системы возрастает. Для эндотермических реакций  $\Delta H > 0$ .

Например, в экзотермической реакции



изменение энтальпии  $\Delta H = -393$  кДж, а в эндотермической —

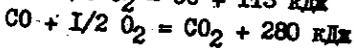
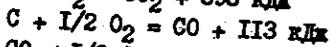


Все термохимические расчеты основываются на двух основных законах термохимии, являющихся конкретизацией закона сохранения энергии в применении к химическим процессам:

1. Количество теплоты, поглощаемой при разложении какого-либо вещества на элементы, равно количеству теплоты, выделяющейся при его образовании из тех же элементов (Лавуазье и Лавуазье, 1780).

2. Закон Гесса (1840): Тепловой эффект реакции, измеренный при постоянном давлении или объеме, зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от пути перехода из начального в конечное состояние.

Например,  $C + O_2 = CO_2 + 393$  кДж



$$\Delta H_I = -393 \text{ кДж;}$$

$$\Delta H_2 = -113 \text{ кДж;}$$

$$\Delta H_3 = -280 \text{ кДж.}$$

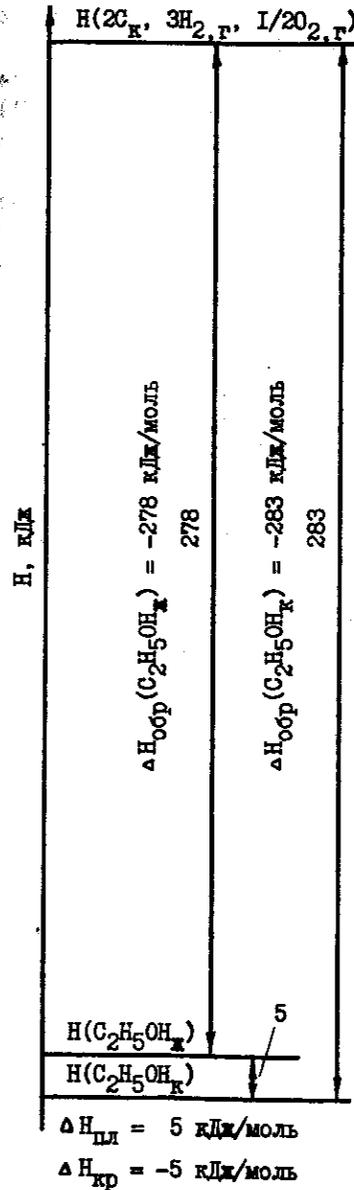
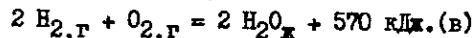
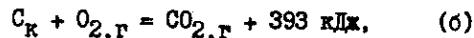
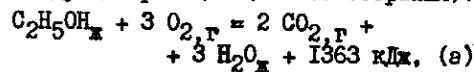


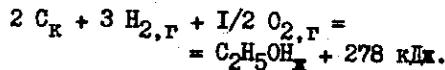
Рис.26. Энтальпийная диаграмма образования этанола

Видно, что в пределах ошибок эксперимента  $\Delta H_I = \Delta H_2 + \Delta H_3$ .

Уравнения, приведенные выше (с указанием теплового эффекта), называются термохимическими. Следствием из закона Гесса является то, что их можно складывать, как алгебраические уравнения. Таким путем, исходя из термохимических данных, можно вычислять энтальпии реакций без проведения эксперимента, который не всегда и возможно провести. Нельзя, например, синтезировать из простых веществ непосредственно в калориметре этанол  $C_2H_5OH$ , но теплоту его образования из простых веществ можно вычислить из теплот (энтальпий) следующих реакций (теплот сгорания):



Умножив уравнение (б) на 2, а (в) на 3/2 и вычитая (а) из их суммы, получаем



Следует обратить внимание на то, что в термохимических уравнениях обязательно указываются агрегатные состояния веществ. Необходимость этого становится очевидной при рассмотрении энтальпийной диаграммы (рис.26). Видно, что энтальпия образования жидкого этанола на 5 кДж (по абсолютной величине) меньше, чем кристаллического. Эта разница равна энтальпии перехода из одного агрегатного состояния в другое, в данном

случае, плавления спирта.

Величина  $\Delta H = -278$  кДж называется энтальпией образования соединения  $C_2H_5OH$ .

Итак, энтальпией образования соединения называется энтальпия реакции образования 1 моль этого вещества из соответствующих простых веществ (не элементов!), взятых в стандартном состоянии.

Обычно (не всегда!) за стандартное состояние вещества принимают наиболее устойчивую форму вещества при заданных условиях. Например, за стандартное состояние при нормальных условиях принимают газообразное состояние кислорода, жидкое или твердое состояние воды, кристаллическое состояние углерода (обычно, графит) и т.д. Например, энтальпия образования карбоната кальция - это энтальпия следующей реакции

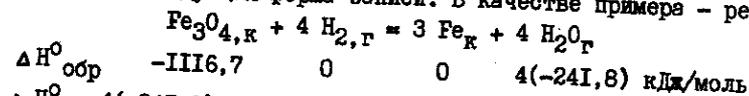
$Ca_K + C_K + 3/2 O_{2,г} = CaCO_{3,к} + 1205$  кДж;  
она обозначается так:  $\Delta H_{обр}^{\circ}(CaCO_{3,к}) = -1205$  кДж/моль. В справочных таблицах приведены энтальпии образования веществ, вычисленные при 25°C (298 К), принимаемой в качестве стандартной температуры. Обычное обозначение  $\Delta H_{обр,298}^{\circ}$ ; значок "0" указывает на то, что вещество взято в стандартном состоянии (а не в виде раствора, например).

Тепловой эффект (энтальпию) любой реакции легко рассчитать, если известны энтальпии образования всех участвующих в ней веществ. Исходя из закона Гесса легко показать, что энтальпия реакции равна разности между суммой энтальпий образования продуктов реакции и такой же суммой исходных веществ, или

$$\Delta H^{\circ} = \sum \Delta H_{обр}^{\circ}(j) - \sum \Delta H_{обр}^{\circ}(i).$$

Индексы  $i$  и  $j$  относятся к исходным веществам и продуктам реакции, соответственно.

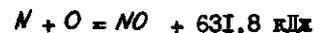
Удобна следующая форма записи. В качестве примера - реакция



$$\Delta H^{\circ} = 4(-241,8) - (-1116,7) = +149,5 \text{ кДж.}$$

Энтальпии образования могут быть как отрицательными (чаще всего), так и положительными. В то же время образование любых молекул из атомов должно сопровождаться выделением энергии. (Электроны потому и переходят с атомных орбиталей на молекулярные, что последние энергетически выгоднее, лежат на диаграмме энергий ниже.) Например,  $\Delta H_{обр}^{\circ}(NO) = +90,4$  кДж/моль, в то время как для

Реакция



$\Delta H^{\circ} = -631,8$  кДж < 0 (энтальпия образования химической связи, а не вещества), т.к.  $\Delta H_{обр}^{\circ}(N) = +472,8$  кДж/моль и  $\Delta H_{обр}^{\circ}(O) = +249,4$  кДж/моль.

Энтальпии образования соединений показывают закономерную связь с положением элементов в периодической системе, так что, пользуясь теми же приемами, что и Д.И. Менделеев, можно с достаточной долей вероятности предсказывать энтальпии образования еще не изученных соединений. При этом, как видно из нижеприведенных таблиц I5-I7, более ясная связь получается при расчете не на моль, а на эквивалент.

Таблица I5

Энтальпии образования газообразных галогеноводородов

Галогеноводород	HF	HCl	HBr	HI
$\Delta H_{обр,298}^{\circ}$ кДж/моль	-270,7	-91,8	-34,1	+26,6

Таблица I6

Энтальпии образования твердых оксидов элементов 2-го периода

Оксид	$Li_2O$	BeO	$B_2O_3$	$CO_2$	$Na_2O$	$F_2O$
$\Delta H_{обр,298}^{\circ}$ кДж/моль	-595,8	-598	-1254	-418,7	-42,7	0
	-297,9	-299	-209	-104,7	-4,3	0

Таблица I7

Энтальпии образования твердых фторидов элементов 3-го периода

Фторид	NaF	$MgF_2$	$AlF_3$	$SiF_4$	$PF_5$	$SF_6$
$\Delta H_{обр,298}^{\circ}$ кДж/моль	-573,6	-1113	-1510	-1620,8	-1610	-1210
	-573,6	-556,5	-503	-405,2	-322	-202

Очевидная направленность самопроизвольных процессов в сторону понижения энергии системы, т.е. наблюдаемый факт экзотермичности таких процессов, привели к заключению, что только они и возможны как самопроизвольные (Бертло и Томсен, около 1860).

Однако в природе самопроизвольно происходят также процессы, которые не сопровождаются выигрыванием в энергии. Движущей силой их служит выравнивание некоторых (называемых интенсивными) параметров системы, первоначально неодинаковых в разных ее частях. Например, выравнивание температур (переход теплоты от более нагретого тела к менее нагретому), концентраций (смешение газов, растворение, диффузия), зарядов (электрический ток) и т.п.

Энтропия веществ в различных агрегатных состояниях

Вещество	Энтропия $S_{298}^{\circ}$ , Дж/К.моль			Термодинамическая вероятность $W$		
	к	ж	г	к	ж	г
Алмаз	2,44			$10^1 \cdot 10^{23}$		
Графит	5,69		158,0	$10^2 \cdot 10^{23}$		$10^{50} \cdot 10^{23}$
Алюминий	28,3	37,8	164,4	$10^9 \cdot 10^{23}$	$10^{12} \cdot 10^{23}$	$10^{52} \cdot 10^{23}$
Вода	43,9	66,9	188,7	$10^{14} \cdot 10^{23}$	$10^{21} \cdot 10^{23}$	$10^{59} \cdot 10^{23}$

В результате такого выравнивания устойчивость системы, вероятность существования именно данного состояния увеличивается. В химии мы говорим, имея в виду концентрации веществ-компонентов системы, о стремлении всякой системы к максимальной неупорядоченности. При этом полностью неупорядоченной назовем такую систему, в которой вероятность найти какую-либо частицу (составную часть системы) в выбранном объеме равна средней концентрации этих частиц. Примерами таких систем могут служить растворы. Если вероятность найти какую-либо частицу в выбранном объеме равна 1 или 0, мы говорим о полностью упорядоченной системе. Примером ее может служить идеальный (без дефектов) ионный кристалл при 0 К.

Мерой, количественной характеристикой упорядоченности, организованности системы является ее энтропия:

$$S = k \ln W.$$

Здесь  $k$  - константа Больцмана, равная  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К (ее размерность определяется размерностью энтропии).  $W$  - так называемая термодинамическая вероятность, под которой понимают число способов, которым может быть реализовано данное состояние системы. Очевидно, что чем больше это число, тем более вероятна реализация именно данного состояния. (Поясним сказанное следующим примером. Возможны следующие распределения молекул между двумя половинами сосуда (состояния системы): 4-0, 3-1 и 2-2. Первое состояние можно осуществить единственным способом,  $W=1$ . Второе распределение реализуется четырьмя способами,  $W=4$ . Третье - шестью,  $W=6$ . Какое же состояние наиболее вероятно (в математическом смысле), т.е. наиболее часто осуществляется?:

$$P_{4-0} = \frac{1}{1+4+6} = \frac{1}{11}; \quad P_{3-1} = \frac{4}{11}; \quad P_{2-2} = \frac{6}{11}.$$

Таким образом, наиболее равномерное распределение наиболее вероятно, хотя возможны и другие.)

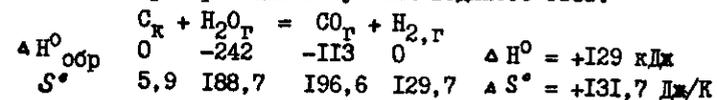
Строение идеального полностью упорядоченного кристалла при 0 К может быть осуществлено единственным способом, оно задается строением одной элементарной кристаллической ячейки, т.е. для такого кристалла  $W=1$  и  $S=0$ . Чем менее упорядочена система, тем большим числом способов она реализуется и тем больше ее термодинамическая вероятность (соответственно, энтропия). Например, энтропия возрастает при плавлении вещества и еще больше при его испарении (табл.18). Отметим резкое различие конденсированного и газообразного состояний вещества.

Таким образом, можно сделать вывод, что направление самопроизвольного процесса зависит от двух характеристик: изменения энтальпии  $\Delta H$  и изменения энтропии  $\Delta S$ . Термодинамика дает нам обобщенный критерий, включающий обе эти характеристики, для процессов, происходящих при постоянном давлении (таких процессов в окружающем нас мире большинство):

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (16)$$

$G$  - так называемая свободная энергия Гиббса (по имени одного из основателей термодинамики фазовых равновесий), или изобарно-изотермический потенциал. Самопроизвольно происходят лишь процессы, сопровождающиеся уменьшением этой величины, т.е. такие, в которых изменение свободной энергии отрицательно:  $\Delta G < 0$ . Как видно из уравнения (16), знак изменения свободной энергии зависит от знаков изменений энтальпии и энтропии и их относительных величин, а также от температуры. При низких температурах определяющей будет величина (знак)  $\Delta H$ , и самопроизвольно идут, главным образом, экзотермические реакции (особенно, когда не происходит изменения агрегатного состояния вещества, сопровождающегося большим изменением энтропии). При высоких температурах решающую роль играет энтропийный член уравнения (16), возрастающий в реакциях разложения. Поэтому при достаточно больших температурах не могут существовать сложные системы (с определенных температур - молекулы, атомы и т.д.).

Рассмотрим реакцию получения водяного газа.



Энтропия веществ в различных агрегатных состояниях

Вещество	Энтропия			Термодинамическая вероятность $W$		
	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/К.моль			к	ж	г
Алмаз	2,44			$10^1 \cdot 10^{23}$		
Графит	5,69	158,0		$10^2 \cdot 10^{23}$		$10^{50} \cdot 10^{23}$
Алюминий	28,3	37,8	164,4	$10^9 \cdot 10^{23}$	$10^{12} \cdot 10^{23}$	$10^{52} \cdot 10^{23}$
Вода	43,9	66,9	188,7	$10^{14} \cdot 10^{23}$	$10^{21} \cdot 10^{23}$	$10^{59} \cdot 10^{23}$

В результате такого выравнивания устойчивость системы, вероятность существования именно данного состояния увеличивается. В химии мы говорим, имея в виду концентрации веществ-компонентов системы, о стремлении всякой системы к максимальной неупорядоченности. При этом полностью неупорядоченной назовем такую систему, в которой вероятность найти какую-либо частицу (составную часть системы) в выбранном объеме равна средней концентрации этих частиц. Примерами таких систем могут служить растворы. Если вероятность найти какую-либо частицу в выбранном объеме равна 1 или 0, мы говорим о полностью упорядоченной системе. Примером ее может служить идеальный (без дефектов) ионный кристалл при 0 К.

Мерой, количественной характеристикой упорядоченности, организованности системы является ее энтропия:

$$S = k \ln W.$$

Здесь  $k$  - константа Больцмана, равная  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К (ее размерность определяется размерностью энтропии).  $W$  - так называемая термодинамическая вероятность, под которой понимают число способов, которым может быть реализовано данное состояние системы. Очевидно, что чем больше это число, тем более вероятна реализация именно данного состояния. (Поясним сказанное следующим примером. Возможны следующие распределения молекул между двумя половинами сосуда (состояния системы): 4-0, 3-1 и 2-2. Первое состояние можно осуществить единственным способом,  $W=1$ . Второе распределение реализуется четырьмя способами,  $W=4$ . Третье - шестью,  $W=6$ . Какое же состояние наиболее вероятно (в математическом смысле), т.е. наиболее часто осуществляется?:

$$P_{4-0} = \frac{1}{1+4+6} = \frac{1}{11}; \quad P_{3-1} = \frac{4}{11}; \quad P_{2-2} = \frac{6}{11}.$$

Таким образом, наиболее равномерное распределение наиболее вероятно, хотя возможны и другие.)

Строение идеального полностью упорядоченного кристалла при 0 К может быть осуществлено единственным способом, оно задается строением одной элементарной кристаллической ячейки, т.е. для такого кристалла  $W=1$  и  $S=0$ . Чем менее упорядочена система, тем большим числом способов она реализуется и тем больше ее термодинамическая вероятность (соответственно, энтропия). Например, энтропия возрастает при плавлении вещества и еще больше при его испарении (табл.18). Отметим резкое различие конденсированного и газообразного состояний вещества.

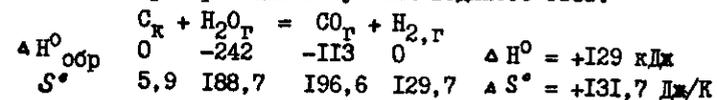
Таким образом, можно сделать вывод, что направление самопроизвольного процесса зависит от двух характеристик: изменения энтальпии  $\Delta H$  и изменения энтропии  $\Delta S$ . Термодинамика дает нам обобщенный критерий, включающий обе эти характеристики, для процессов, происходящих при постоянном давлении (таких процессов в окружающем нас мире большинство):

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S.$$

(16)

$G$  - так называемая свободная энергия Гиббса (по имени одного из основателей термодинамики фазовых равновесий), или изобарно-изотермический потенциал. Самопроизвольно происходят лишь процессы, сопровождающиеся уменьшением этой величины, т.е. такие, в которых изменение свободной энергии отрицательно:  $\Delta G < 0$ . Как видно из уравнения (16), знак изменения свободной энергии зависит от знаков изменений энтальпии и энтропии и их относительных величин, а также от температуры. При низких температурах определяющей будет величина (знак)  $\Delta H$ , и самопроизвольно идут, главным образом, экзотермические реакции (особенно, когда не происходит изменения агрегатного состояния вещества, сопровождающегося большим изменением энтропии). При высоких температурах решающую роль играет энтропийный член уравнения (16), возрастающий в реакциях разложения. Поэтому при достаточно больших температурах не могут существовать сложные системы (с определенных температур - молекулы, атомы и т.д.).

Рассмотрим реакцию получения водяного газа.



$$\Delta G^\circ = 129000 - 131,7T.$$

Видим, что знак  $\Delta G$  зависит от температуры. Изменение свободной энергии будет отрицательным, реакция пойдет самопроизвольно при  $T > 980$  К. Действительно, в промышленности эта реакция проводится при температурах около  $1000^\circ\text{C}$ .

Строго говоря, такие расчеты годятся только для стандартных условий. При изменении температуры термодинамические характеристики веществ, естественно, меняются, как видно из примеров, приведенных в табл. I9.

Т а б л и ц а I9  
Температурная зависимость энтропии (Дж/К·моль)

Вещество	298 К		1000 К	
	S	lg W	S	lg W
H <sub>2</sub> , г	129,7	41.10 <sup>23</sup>	165,3	52.10 <sup>23</sup>
C графит, г	5,7	2.10 <sup>23</sup>	34,7	11.10 <sup>23</sup>

Рис. 27 показывает схему возможного изменения свободной энергии в некоей системе при изменении какого-либо из ее параметров  $x$  (например, концентрации одного из веществ). В точках 1 изменение свободной энергии отрицательно, и процесс происходит самопроизвольно слева направо (переводит систему в состояние с большим рассматриваемым параметром и меньшей свободной энергией). В точках 2 при возрастании  $x$  свободная энергия возрастает, т.е. самопроизвольно процесс идти не может, требуется затрата энергии извне. В точках 3 - 5 свободная энергия не меняется  $\Delta G = 0$ . Такие состояния системы

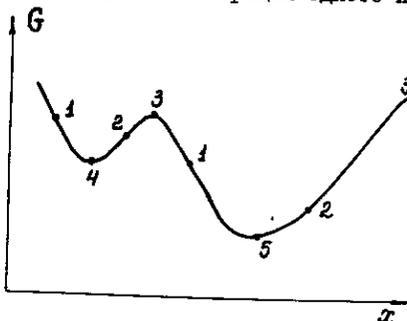


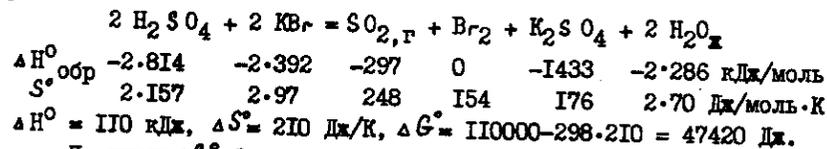
Рис. 27. Изменение свободной энергии

называются равновесными. Отличием точек 3 от 4 и 5 является то, что любое изменение параметра сопровождается в них уменьшением  $G$ : при любом воздействии на систему начинается самопроизвольный процесс изменения параметра, сопровождающийся уменьшением свободной энергии. Следовательно, в точках максимумов система не может существовать конечное время. Такое равновесное состояние называется неустойчивым равновесием. В точках минимумов 4 и 5 изменения  $x$

приводят к увеличению  $G$  и система стремится возвратиться в исходное положение. Отличие точки 5 в том, что в ней система имеет наименьшую свободную энергию, она находится в стабильном равновесии. В остальных точках минимумов, которые не являются абсолютными, система находится в метастабильных состояниях. В метастабильном состоянии система может находиться сколь угодно долго, для перехода ее в стабильное состояние должен быть преодолен некоторый энергетический барьер - энергия активации  $\Delta G^\ddagger$ .

Итак, направление самопроизвольного процесса, в том числе химической реакции, зависит от знака изменения свободной энергии, которое в соответствии с уравнением (17) определяется изменениями энтальпии и энтропии и температурой.

Проведем следующий опыт. Прильем концентрированную серную кислоту к твердому бромиду калия. Мы увидим появление бурой окраски свободного брома и выделение газа. Расчитаем  $\Delta G$  для этой реакции.



Получили  $\Delta G^\circ > 0$ , а реакция идет. В чем же дело?

Мы вычислили стандартное изменение свободной энергии, т.е. величину, относящуюся к веществам, взятым в стандартных состояниях, в виде индивидуальных веществ. В реакцию же на самом деле вступали растворы. То же относится и к продуктам реакции. В растворе состояние вещества, его активность отличается от стандартного состояния и тем больше, чем меньше его концентрация.

Активность вещества в стандартном состоянии принимает равной 1. Но и концентрация индивидуального вещества при выражении ее в мольных долях также равна 1. Таким образом, в стандартном состоянии  $a = C = 1$ . При уменьшении концентрации  $C$  активность  $a$  также уменьшается, так что при  $C \rightarrow 0$   $a \rightarrow 0$ .

Активность равна концентрации еще в одном предельном случае, а именно, при  $C = 0$   $a = 0$ . И для растворенного вещества оказывается удобным выбрать в качестве стандартного его состояние в бесконечно разбавленном растворе: при  $C \rightarrow 0$   $a \rightarrow C$ .

Величина активности связана с концентрацией уравнением

$$a = fC,$$

где  $f$  - коэффициент активности, зависящий от концентрации. При любом выборе стандартного состояния при приближении к нему  $f \rightarrow 1$ ,

и в стандартном состоянии  $a = 1, f = 1$ .

Изменение свободной энергии при переходе вещества из состояния с активностью, равной 1, в состояние с активностью  $a$  определяется уравнением

$$\Delta \bar{G} = RT \ln a. \quad (I7)$$

Таким образом, если реакция проводится не между индивидуальными веществами, при расчете свободной энергии реакции следует учесть, что их активности отличаются от единицы. Это осуществляется прибавлением к стандартной свободной энергии образования вещества члена  $RT \ln a$ , учитывающего отличие состояния вещества от стандартного.

Рассмотрим реакции



Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартных состояниях, то изменение свободной энергии называется стандартным и вычисляется по уравнению

$$\Delta G = \Delta G^\circ = m \Delta G_{\text{обр}}^\circ (M) + n \Delta G_{\text{обр}}^\circ (N) + \dots - (a \Delta G_{\text{обр}}^\circ (A) + b \Delta G_{\text{обр}}^\circ (B) + \dots).$$

Если взаимодействуют растворы, то свободная энергия реакции рассчитывается по уравнению

$$\Delta G = m \Delta G_{\text{обр}}^\circ (M) + mRT \ln a_M + n \Delta G_{\text{обр}}^\circ (N) + nRT \ln a_N + \dots - (a \Delta G_{\text{обр}}^\circ (A) + aRT \ln a_A + b \Delta G_{\text{обр}}^\circ (B) + bRT \ln a_B + \dots),$$

которое после элементарных преобразований приводит к

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln (a_M^m a_N^n / a_A^a a_B^b \dots). \quad (I8)$$

Таким образом, изменение изобарно-изотермического потенциала в химической реакции зависит также от активностей (концентраций) реагирующих веществ и их изменением можно влиять на направление процесса.

При равновесии  $\Delta G = 0$ , и в уравнении (I8) выражение, стоящее под знаком логарифма, оказывается константой, которая называется константой равновесия  $K$ . Ее величина, очевидно, определяется стандартной свободной энергией реакции

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K, \quad \text{или} \quad K = \exp(-\Delta G^\circ / RT). \quad (I9)$$

Таким образом, вычисленное для какой-либо реакции значение (знак)  $\Delta G^\circ$  определяет не направление (возможность) реакции, а лишь величину константы равновесия, т.е. смещенность равновесия в ту или иную сторону. Как следует из уравнений (I9), при  $\Delta G^\circ < 0$   $K > 1$ , и мы говорим, что равновесие смещено вправо: произведение активностей продуктов реакции больше, чем произведение активностей исходных веществ. При  $\Delta G^\circ > 0$   $K < 1$ , равновесие смещено влево.

## Контрольные вопросы

1. Приведите по одному примеру реакций, в которых бы энергия выделялась (поглощалась) в виде тепла, света, электрического тока, механической работы.

2. Дайте определение энтальпии реакции.

3. Вычислите энтальпию образования газообразного этана, если энтальпия его сгорания до  $\text{CO}_2, \text{г}$  и  $\text{H}_2\text{O, г}$  составляет  $-1096$  кДж/моль. (Здесь и далее все необходимые числовые данные имеются в тексте лекции.)

4. Вычислите энтальпию гидрирования этилена, если энтальпия сгорания этана до  $\text{CO}_2, \text{г}$  и  $\text{H}_2\text{O, г}$  равна  $-1201$  кДж/моль.

5. Дайте определение энтальпии образования вещества.

6. Энтальпия образования какой формы воды (жидкой, твердой или газообразной) наибольшая? При образовании какой формы выделяется наибольшее количество теплоты? Нарисуйте энтальпийную диаграмму образования воды из газообразных водорода и кислорода.

7.  $\text{H} + \text{H} = \text{H}_2 + 436,0$  кДж. Чему равна  $\Delta H_{\text{обр}}^\circ (\text{H}_2)$ ?

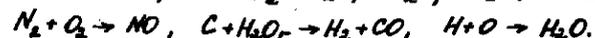
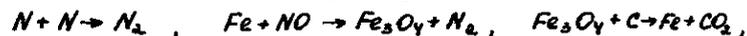
8. Чему равна энтальпия образования простых веществ?

9. Что такое стандартное состояние?

10.  $\text{C}_{\text{алмаз}} = \text{C}_{\text{графит}} + 1,88$  кДж. Чему равны  $\Delta H_{\text{обр}}^\circ (\text{C}_{\text{алмаз}})$  и  $\Delta H_{\text{обр}}^\circ (\text{C}_{\text{графит}})$ ?

11. Что такое стандартные условия? нормальные условия?

12. Вычислите энтальпии следующих реакций:



13. Почему закономерности в изменении энтальпий образования веществ следует рассматривать в расчете на эквивалент, а не на моль (табл. I5-I7)?

14. Почему в табл. I6 и I7 значения энтальпий образования даны с разным числом значащих цифр?

15. На стр. 42 утверждается, что любой химический процесс сопровождается выделением или поглощением энергии. В то же время в табл. I6 указано, что  $\Delta H_{\text{обр}}^\circ (\text{P}_2\text{O}) = 0$ . Объясните это явное противоречие.

16. Как изменяется  $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$  при изменении размеров соединяющихся атомов (табл. I5)?

17. Как изменяется  $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$  при изменении разности электроотри-

цательностей элементов (табл. I7)?

18. Прокомментируйте изменение энтальпий образования оксидов элементов 2-го периода (табл. I6).

19. Какая система называется полностью неупорядоченной? Полностью упорядоченной? Приведите конкретные примеры.

20. Почему при температурах, отличных от 0 К, невозможен полный порядок?

21. В каких пределах может меняться значение термодинамической вероятности? математической вероятности?

22. Что такое энтропия? В каких пределах может меняться ее значение?

23. Во сколько раз термодинамическая вероятность больше для графита, чем для алмаза? для газообразной и жидкой воды, чем для твердой?

24. Какие параметры системы являются интенсивными? экстенсивными? Приведите по 3-4 примера.

25. Что такое изобарно-изотермический потенциал (свободная энергия)?

26. В каких единицах измеряются энтальпия, энтропия и свободная энергия?

27. Изменение какой величины (энтальпии или энтропии) имеет решающее значение при очень высоких температурах? при очень низких?

28. Энтропия какого вещества (твердого или газообразного) растет быстрее при повышении температуры? Почему?

29. Почему система находится в равновесии при  $\Delta G = 0$ ?

30. Дайте определение и приведите по одному примеру неустойчивого, метастабильного и стабильного равновесий.

31. Что такое энергия активации? Перерисуйте рис. 27 и укажите на нем значения  $\Delta G_a$ .

32. Что такое термодинамическая активность вещества? Как она связана с концентрацией?

33. В каких пределах может изменяться активность вещества?

34. Что такое мольная доля?

35. Дайте определение константы равновесия. В каких пределах она может изменяться?

36. Чему равна  $K$  при  $\Delta G^\circ = 0$ ?

37. Напишите выражение для расчета  $\Delta G$  реакции взаимодействия бромиды калия с серной кислотой.

38. Вычислите  $\Delta G^\circ_{298}$  для реакций, приведенных в вопросе 12,

если энтропии участвующих в них соединений составляют (Дж/моль·К)  
 $Fe_{ж}$  27,2,  $Fe_3O_4_{ж}$  146,4,  $H_г$  114,6,  $N_г$  153,2,  $N_{2,г}$  191,5,  $NO_г$  210,6,  
 $O_г$  161,0,  $O_{2,г}$  205,0.

39. Чему равно изменение свободной энергии при растворении сахара в воде, где его до этого не было?

40. Возможно ли существование индивидуальных веществ? Почему?

41. В каких единицах измеряется активность?

42. Насыщенные растворы поваренной соли в воде, метаноле и этаноле при 18°C содержат 26,4, 1,4 и 0,065% хлорида натрия, соответственно. Чему равны активности соли в этих растворах?

43. Вычислите коэффициенты активности хлорида натрия в его насыщенных растворах в воде, метаноле и этаноле.

44. Смешали приблизительно равные объемы воды и диэтилового эфира, а затем выдержали при перемешивании время, достаточное для их взаимного насыщения. После прекращения перемешивания образовалось два слоя: верхний - насыщенный раствор воды в эфире и нижний - насыщенный раствор эфира в воде. В каком слое выше активность эфира? воды? В каком слое больше коэффициент активности эфира - в верхнем или нижнем? Тот же вопрос для воды.

45. Что является условием равновесного сосуществования различных фаз в многокомпонентных системах?

46. Температура аллотропного превращения одной модификации олова в другую равна +13°C:

$$S_{л\text{ белое}} = S_{л\text{ серое}} + 2,5 \text{ кДж.}$$

Чему равно изменение свободной энергии этой реакции при 13°C? Чему равно изменение энтропии при этом? Больше или меньше нуля изменение свободной энергии реакции при +25°C? при -25°C?

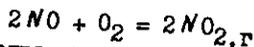
47. Больше или меньше нуля изменение свободной энергии при затвердевании воды при -2°C, -10°C, 0°C? В каком случае изменение свободной энергии наибольшее? Почему?

48. Что такое химическая термодинамика?

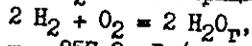
## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Важнейшим результатом термодинамического исследования является установление возможности протекания процесса и его направления. В зависимости от знака изменения свободной энергии реакция может идти в ту или иную сторону. Таким образом, термодинамика указывает на возможность химической реакции. Отрицательное изменение свободной энергии есть необходимое условие для самопроизвольного протекания реакции. Но не достаточное! Термодинамические характеристики не отвечают на вопрос: "А будет ли в действительности, в данных конкретных условиях протекать данная реакция?" Термодинамика не отвечает также на вопрос о времени, необходимом для осуществления какого-либо процесса или реакции. Никаких сведений она не дает о природе превращений, претерпеваемых системой между конечным и начальным состояниями (вспомним закон Гесса о независимости энтальпии, а также свободной энергии реакции от ее пути).

Будучи движущей силой процесса, свободная энергия не находится в какой-либо прямой связи со скоростью реакции. Например, реакция



проходит очень быстро уже при комнатной температуре, хотя для нее  $\Delta G^0 = -70,2$  кДж/моль  $O_2$  менее отрицательна, чем для реакции



для которой  $\Delta G^0 = -257,2$  кДж/моль  $O_2$  и которая начинает заметно протекать лишь выше  $500^\circ\text{C}$ . Поскольку в обеих реакциях участвуют молекулы  $O_2$ , различие в скоростях обусловлено природой, строением других участников реакции. Таким образом, изучая скорость химических реакций, мы получаем некоторые сведения о строении молекул.

Измерением скоростей химических реакций занимается химическая кинетика.

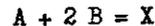
Скоростью химической реакции мы назовем изменение молярной концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени. Обозначив концентрацию реагирующего вещества в момент времени  $\tau_1$  и в момент времени  $\tau_2 > \tau_1$   $C_2$ , получим для средней скорости реакции  $\bar{v}$  в данный интервал времени

$$\bar{v} = -\frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = -\frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$

Эта скорость совпадает с истинной  $v$ , если она не меняется во времени. В общем случае истинная скорость в момент времени  $\tau$  получится, если взять бесконечно малый промежуток времени после этого момента, т.е.

$$v = -\frac{dC}{d\tau}$$

При таком определении скорость реакции, очевидно, зависит от выбора вещества, изменение концентрации которого рассматривается. Например, в реакции



$v_A = -dC_A/d\tau$ ,  $v_B = -dC_B/d\tau$  и  $v_A$  в 2 раза меньше, чем  $v_B$ , так как в каждом акте взаимодействия на каждую молекулу А исчезают две молекулы В. Стехиометрическое уравнение показывает соотношение по-разному определенных скоростей. На практике, обычно, выбирает то вещество, за изменением концентрации которого в ходе реакции наиболее легко наблюдать.

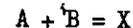
От чего зависит скорость реакции? (Далее везде, если не оговорено противное, рассматриваются реакции в гомогенных системах - растворах.)

Химическая реакция происходит в результате взаимодействия молекул (или ионов, атомов, радикалов и т.п.), которое, очевидно, может наступить лишь в результате столкновения их между собой. Скорость реакции, определяемая числом столкновений, пропорциональна вероятности осуществления последних. Если мы рассматриваем реакцию между частицами А и В, концентрации которых равны соответственно  $C_A$  и  $C_B$ , то вероятность нахождения частицы А в какой-либо точке (согласно определению полностью неупорядоченных систем) равна  $C_A$  и частицы В -  $C_B$ . При условии независимого движения обоих сортов частиц вероятность их одновременного нахождения в одной точке, т.е. столкновения, по теории вероятностей равна произведению вероятностей каждого из независимых событий, а именно  $C_A \cdot C_B$ . Иными словами, скорость реакции должна быть пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. В этом состоит основной закон химической кинетики, называемый иногда также законом действующих масс.

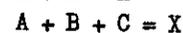
Обозначив коэффициент пропорциональности  $k$ , получим для реакции



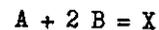
$$v = k C_A$$



$$v = k C_A C_B$$



$$v = k C_A C_B C_C$$

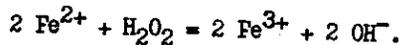


$$v = k C_A C_B^2 = k C_A C_B^2$$

Уравнения, показывающие зависимость скорости реакции от концен-

трации, называется кинетическими. Коэффициент пропорциональности  $k$  называется константой скорости реакции, или удельной скоростью. Он представляет собой скорость реакции, когда произведение концентраций реагирующих веществ равно 1.

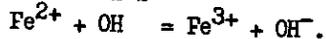
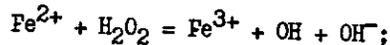
В выше приведенные кинетические уравнения концентрации входят в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам при соответствующих веществах в уравнениях реакций. Это имеет место в тех случаях, когда реакция действительно осуществляется столкновением указанного в уравнении реакции числа частиц. В большинстве случаев это не так. В качестве примера рассмотрим реакцию (в водном растворе):



Соответствующее кинетическое уравнение, найденное в результате экспериментального изучения зависимости скорости этой реакции от концентраций двухвалентного железа и пероксида водорода, имеет вид

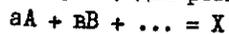
$$V = k C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2},$$

т.е. в него концентрация  $\text{Fe}^{2+}$  входит не во второй (по уравнению), а в первой степени. Оказывается, эта реакция, как и подавляющее большинство химических реакций, идет в несколько стадий, в данном случае в две:



Константа скорости первой из этих реакций равна 60 л/моль·с, а второй – 60000 л/моль·с. Очевидно, что скорость суммарного процесса полностью определяется скоростью более медленной стадии.

Действительный, экспериментально найденный характер зависимости скорости реакции от концентраций реагирующих веществ определяет так называемый порядок реакции (который лишь в некоторых простейших случаях определяется суммой стехиометрических коэффициентов). В общем случае, для реакции



$$V = k C_A^x C_B^y \dots$$

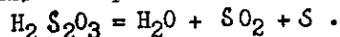
Стехиометрические коэффициенты уравнения реакции  $a, b, \dots$  могут быть равны, но чаще не равны соответствующим показателям степеней в кинетическом уравнении  $x, y, \dots$ . Сумма показателей степеней при концентрациях реагирующих веществ в кинетическом уравнении определяет общий порядок реакции.

В выше приведенной реакции окисления двухвалентного железа порядок реакции равен 2.

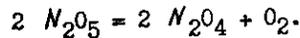
Следует различать молекулярность и порядок реакции. Молекуляр-

ность – это число молекул (частиц), принимающих участие в элементарном акте химического взаимодействия. Если превращение испытывает одна молекула, то это мономолекулярная реакция, две – бимолекулярная, три – тримолекулярная. Порядок и молекулярность иногда совпадают, но чаще нет. Химические реакции в большинстве случаев имеют сложные механизмы. Они представляют собой последовательность элементарных процессов, так что продукты одного процесса служат реагентами для следующей стадии. Найденный опытным путем порядок реакции складывается из порядков элементарных реакций-стадий. Когда скорость одной из стадий намного меньше скорости остальных стадий (как это имеет место в приведенной реакции), эта стадия определяет общий порядок реакции. Если же две или более стадий имеют близкие скорости, то кинетическое уравнение приобретает более сложный вид.

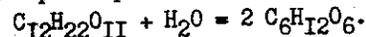
Пример реакции I порядка и одновременно мономолекулярной:



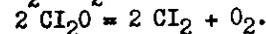
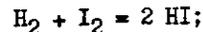
Также кинетике I порядка подчиняется реакция разложения оксида азота (V):



Примером реакции I порядка, хотя и бимолекулярной, служит реакция с участием растворителя:

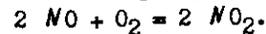


Значительно более часто встречаются реакции II порядка:



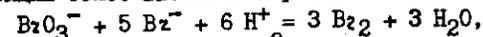
В приведенных примерах порядок и молекулярность совпадают.

Одновременное столкновение трех молекул, очевидно, менее вероятное событие, чем двух. Поэтому тримолекулярные реакции очень редки. Один из немногих примеров – это реакция



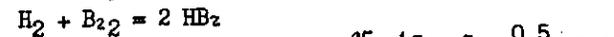
Однако реакции III порядка встречаются довольно часто, особенно в жидкой фазе. В растворах известны реакции и более высоких порядков, в то время как молекулярность выше 3 практически невозможна.

Пример реакции более высокого порядка:



$$V = k C_{\text{BrO}_3^-} \cdot C_{\text{Br}^-}^5 \cdot C_{\text{H}^+}^6.$$

Не всегда вообще существует порядок. Например, для реакции



сначала скорость описывается уравнением  $V = k C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{Br}_2}^{0.5}$ , а затем, когда образовались заметные количества бромоводорода,

$$V = k_1 C_{H_2} \cdot C_{B_2}^{1.5} / (k_2 C_{B_2} + C_{HB_2}).$$

Таким образом, мы рассмотрели зависимость скорости химической реакции от концентрации, определяемую законом действующих масс.

Второй важный фактор, влияющий на скорость реакции - температура. Простейшее объяснение факта увеличения скорости реакции при повышении температуры вследствие увеличения числа столкновений противоречит опыту. Действительно, увеличение температуры, например от 273 до 283 К, приводит к увеличению числа столкновений за единицу времени в  $\sqrt{283/273} = 1,02$  раза. В то же время экспериментальное правило Вант-Гоффа (1884) говорит, что при повышении температуры на  $10^\circ$  скорость реакции возрастает в 2-4 раза.

Более точную эмпирическую зависимость константы скорости реакции от температуры установил С.Аррениус (1889):

$$d \ln k / dT = A / RT^2.$$

Интегрирование этого уравнения дает

$$k = k_0 \exp(-A/RT). \quad (20)$$

Здесь  $k$  - константа скорости реакции,  $R$  - газовая постоянная,  $T$  - температура (К),  $k_0$  и  $A$  - константы. Полученную зависимость Аррениус объяснил тем, что реакция происходит не при всех столкновениях реагирующих частиц, а лишь при тех, когда суммарная энергия сталкивающихся молекул больше некоторой минимальной величины, т.е. когда сталкиваются "активные" молекулы.

Статистическая физика, в свою очередь, дает следующее распределение молекул по энергиям в системе (распределение Максвелла-Больцмана):

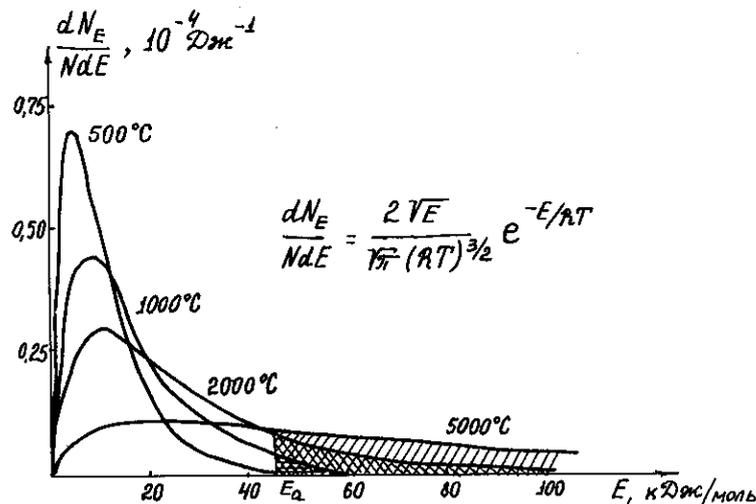
$$\frac{dN_E}{NdE} = \text{const} \cdot e^{-E/RT} \cdot \sqrt{E}.$$

(21)

Здесь  $dN_E$  - число молекул, имеющих энергию в интервале от  $E$  до  $E+dE$ ,  $N$  - общее количество молекул в системе. На рис.28 приведен график этой функции, показывающий долю молекул с энергией  $E$  для разных температур. Чтобы определить количество молекул с энергиями, большими некоторой величины  $E_a$ , необходимо определить заштрихованную площадь на рис.28, т.е. проинтегрировать уравнение (21) от  $E_a$  до  $\infty$ . Это дает долю молекул в системе с энергиями  $E > E_a$ :

$$N_{E_a} / N = \exp(-E_a / RT). \quad (22)$$

Сравнивая уравнения (20) и (22), можно заключить, что член  $\exp(-A/RT)$  в первом уравнении показывает долю "активных" молекул, или молекул с энергиями, большими  $E_a$ , и  $A \approx E_a$ . Эта энергия назыв-



$$\frac{dN_E}{NdE} = \frac{2\sqrt{E}}{\sqrt{\pi}(RT)^{3/2}} e^{-E/RT}$$

Рис.28. Распределение молекул (идеального газа) по энергиям при различных температурах

вается энергией активации реакции. Таким образом, уравнение Аррениуса имеет вид

$$k = k_0 \exp(-E_a / RT). \quad (23)$$

Логарифмируя это уравнение, получаем прямолинейную зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры, которая позволяет достаточно легко рассчитывать энергию активации по экспериментально найденной зависимости скорости реакции от температуры:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (24)$$

С повышением температуры доля активных молекул и, следовательно, скорость реакции быстро возрастают, причем тем быстрее, чем больше энергия активации (табл.20). Если доля активных молекул превышает  $10^{-7}$ , реакции идут практически мгновенно; если эта доля меньше  $10^{-18}$ , реакция практически не идет.

В табл.21 приведены энергии активации некоторых реакций.

Очевидно, что энергия активации зависит от пути, по которому идет химическая реакция. Рис.29 иллюстрирует сказанное на примере взаимодействия водорода с иодом. Так как в реакционной смеси имеются молекулы с любыми энергиями, то процесс идет одновременно по всем путям. Однако практически следует рассматривать лишь путь с

наименьшей энергией активации, так как с ее увеличением доля реагирующих молекул быстро падает (см. табл.20).

Таблица 20  
Доля активных молекул (молекул, обладающих энергией больше энергии активации  $E_a$ )

Температура, К	$E_a$ , кДж/моль					
	5	50	100	150	200	400
300	0,13	$2 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-18}$	$8 \cdot 10^{-27}$	$1 \cdot 10^{-35}$	$2 \cdot 10^{-70}$
600	0,37	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-14}$	$4 \cdot 10^{-18}$	$1 \cdot 10^{-34}$
1000	0,55	$2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-20}$
1500	0,67	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-14}$
2000	0,74	$5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-11}$

Таблица 21  
Энергии активации некоторых реакций

Реакция	$E_a$ , кДж/моль		Катализатор
	без катализатора	с катализатором	
$2 \text{H}_2\text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	750	55	иод катализа
$2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{SO}_3$	250	60	платина
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2 \text{HCl}$	240		
$2 \text{N}_2\text{O} = 2 \text{N}_2 + \text{O}_2$	220	120	золото
$2 \text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$	200	60	платина
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$	180	40	платина
Гидролиз сахарозы	110	8	медь на угле
$2 \text{NO} + \text{O}_2 = 2 \text{NO}_2$	55	40	инвертин
$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$	50		
$2 \text{NO} + \text{Cl}_2 = 2 \text{NOCl}$	20		
$2 \text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$	326	167	железо

В действительности, вероятность перехода через энергетический барьер, вероятность осуществления акта химического взаимодействия при столкновении (или образования промежуточного, так называемого "активированного комплекса") зависит не только от общего запаса энергии взаимодействующих частиц, но и от локализации определенной величины энергии в необходимых участках частиц, на определенных связях, или от числа форм молекулы, соответствующих

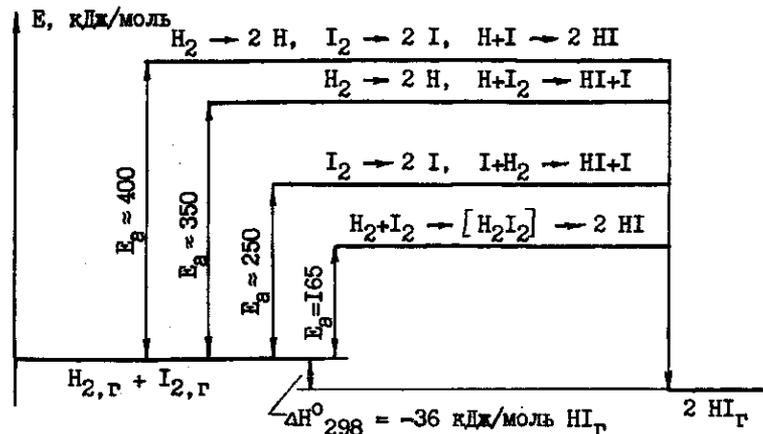


Рис.29. Энергии активации реакции взаимодействия водорода с иодом на различных путях

такой флуктуации энергии. А это - число микросостояний, осуществляющих данное макросостояние, - термодинамическая вероятность данного состояния. Таким образом, высота потенциального барьера определяется энтальпией и энтропией активации, т.е. свободной энергией активации:

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T \Delta S_a$$

Следовательно, уравнение Аррениуса точнее представить так:

$$k = k_0 \exp(-\Delta G_a / RT) = k_0 \exp(\Delta S_a / R) \exp(-\Delta H_a / RT) \quad (25)$$

Энтальпия активации практически равна энергии активации, определяемой по (24). Высокая энтропия активации делает возможными процессы с большой энтальпией активации, что имеет особое значение для биохимических процессов, которые проходят при невысоких температурах, когда общая энергия каждой молекулы, вступающей в реакцию, мала. Табл.22 дает несколько примеров таких реакций. Видно, что свободная энергия активации заметно ниже, чем энтальпия, и благодаря положительной энтропии активации доля молекул, способных вступить в реакцию, существенно повышается.

Предэкспоненциальный множитель  $k_0$  в уравнении (25) может рассматриваться как произведение частотного фактора  $Z$ , равного числу соударений молекул в единице объема за единицу времени, и стерического фактора  $P \leq 1$ , определяющего вероятность необходимой для реакции взаимной ориентации частиц.

Окончательно, для константы скорости реакции имеем:

$$k = Z P_{\text{акт}} (\Delta S_a / R) \exp(-\Delta H_a / RT).$$

Т а б л и ц а 22

Параметры активации некоторых биохимических процессов

Процесс	$\Delta H_a$ , кДж/моль	$\Delta S_a$ Дж/моль·К	$\Delta G_a, 298^\circ$ кДж/моль
Инактивация влажного вируса табачной мозаики (ВТМ)	170	75	148
Денатурация ВТМ	815	1720	302
Инактивация влажного бактериофага T1	400	866	142

Роль катализатора состоит в изменении механизма (пути) реакции, на котором как энергия активации, так и предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса могут меняться. В табл.21 приведены некоторые примеры каталитических реакций, из которых видно, что катализатор резко понижает энергию активации реакции. Видно также, что каталитическая активность разных веществ различна и особенно эффективны катализаторы-ферменты. В табл.23 показано и иное действие катализаторов, которое проявляется в увеличении предэкспоненциального множителя (стерического фактора и энтропии активации), а изменение энергии активации имеет меньшее значение, а иногда и просто неблагоприятно.

Т а б л и ц а 23

Энергия активации и скорость реакции разложения муравьиной кислоты на различных катализаторах при 300°C

Катализатор	$E_a$ , кДж/моль	Относительное число активных молекул	Относительная скорость (эксперимент)
Стекло	102,5	1	1
Золото	98,3	2,4	40
Серебро	129,7	0,003	40
Платина	92,0	9,1	2000
Родий	104,5	0,7	10000

Изменение пути реакции под действием катализатора происходит путем образования промежуточных продуктов. При этом несущественно, являются ли такие продукты соединениями в обычном смысле или речь идет о твердом растворе, образовавшемся на поверхности ката-

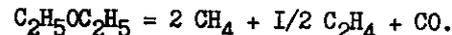
лизатора, или о любой другой системе, образовавшейся под влиянием и с участием катализатора. Важно, чтобы эти промежуточные продукты были неустойчивыми.

Так как изменение свободной энергии, определяющее константу равновесия реакции (ур-ние (19)), зависит только от начального и конечного состояний системы (закон Гесса), то катализатор, который после реакции остается в том же состоянии, не изменяет положения равновесия, лишь ускоряя его достижение.

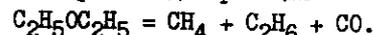
Катализ может быть гомогенным (когда катализатор и реагирующие вещества образуют одну фазу) и гетерогенным (когда реакция происходит на границе раздела реакционная среда - катализатор, т.е. на границе двух фаз).

Примером первого в газовой фазе является реакция распада диэтилового (и других, см. табл.24) эфира в присутствии молекулярного иода.

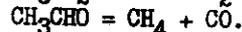
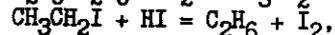
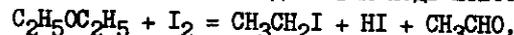
Мономолекулярный некаталитический пиролиз происходит по уравнению



В присутствии иода скорость распада эфира увеличивается примерно в 10000 раз и идет реакция



Механизм каталитического действия иода известен:

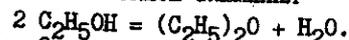


Особенно распространены гомогенные каталитические реакции при проведении процессов в жидкой фазе.

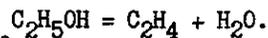
При взаимодействии веществ между собой в зависимости от условий проведения реакции могут образоваться различные продукты. Катализатор, снижая энергию активации или/и повышая энтропию активации на одном из путей реакции, может приводить к преимущественному получению определенных продуктов. Очевидно, другой катализатор при взаимодействии с теми же веществами образует другие промежуточные соединения, т.е. изменяет скорость другой реакции, в результате получаются другие продукты.

Например, при гетерогенно-каталитических превращениях этанола могут происходить следующие реакции в зависимости от температуры и катализатора.

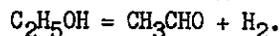
При 250°C на окиси алюминия



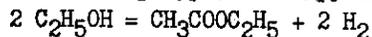
При 350°C на той же окиси алюминия



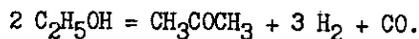
При 200°C на активной меди



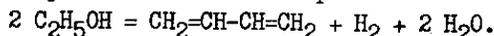
При той же температуре, но с другим медным катализатором



или

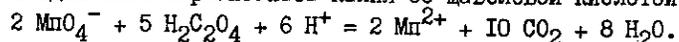


На цинк-хромовых катализаторах

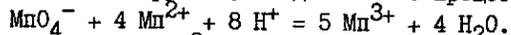


Гетерогенный катализ находит широкое применение в промышленности (получение серной и азотной кислот, аммиака, реакции гидрирования и т.д.).

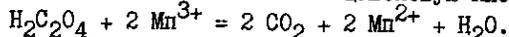
Иногда каталитическое действие оказывает один из продуктов реакции, так что по мере его накопления скорость реакции возрастает и лишь после значительного расхода исходных веществ начинает уменьшаться. Такие реакции называются автокаталитическими. Пример - взаимодействие перманганата калия со щавелевой кислотой:



Первой, лимитирующей, стадией этого процесса служит реакция



Образовавшийся ион  $Mn^{3+}$  окисляет щавелевую кислоту:



Особенно активными катализаторами являются ферменты, которые обеспечивают протекание химических реакций при невысоких температурах живых организмов. Если сравнивать известные нам неорганические катализаторы с ферментами, то прежде всего поражает колоссальная каталитическая активность последних. Так например, 1 моль алкогольдегидрогеназы за 1 с при комнатной температуре превращает 720 моль спирта в уксусный альдегид, в то время как промышленные катализаторы того же процесса (медь) при 200°C за 1 с превращают 0,1 - 1 моль спирта на 1 моль катализатора. (См. также табл.21.)

Особенностью молекул ферментов является то, что участвует в реакции (образует активный центр) лишь очень небольшая часть молекулы. Например, полипептидная цепь лизоцима состоит из 129 аминокислотных остатков, но только два из них - глутаминовая и аспаргиновая кислоты - участвуют в реакции. В этом заключается, по-видимому, одна из причин активности ферментов при невысоких температурах. В большой молекуле, содержащей много связей, значительно больше вероятность того, что некоторая часть молекулы обладает энергией, превосходящей среднюю, обусловленную температурой. Так как белок обладает очень сложной и организованной структурой, впо-

лне возможно, что эта избыточная энергия в конце концов передается субстрату и локализуется в том месте, где находится разрываемая связь.

### Контрольные вопросы

1. Приведите по одному примеру реакций, идущих при комнатной температуре с очень большой скоростью ("мгновенно"), с измеримой скоростью и неизмеримо медленно.

2. Как можно наблюдать за скоростью реакции? Приведите 3 примера конкретных реакций.

3. Что такое скорость химической реакции? Какова ее размерность?

4. Постройте график зависимости концентрации некоторого вещества от времени реакции по следующим экспериментальным данным:

Время $t$ , мин	0	10	20	30	50	70	100	130	170	200
Концентрация $C$ , моль/л	500	435	385	345	285	244	200	169	141	128

Определите среднюю скорость реакции для интервалов времени от 10-ой минуты до 20-ой, от 10-ой до 30-ой, от 10-ой до 50-ой. Почему получаются разные результаты? Какой вывод можно сделать о выборе интервала времени для расчета истинной скорости на 10-ой минуте реакции?

5. Сформулируйте основной закон химической кинетики. Почему скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ?

6. Что такое константа скорости реакции? Какова ее размерность?

7. Константа скорости реакции, данные для которой приведены в вопросе 4, равна  $3 \cdot 10^{-4}$  л/моль·с. Вычислите истинную скорость этой реакции на 10-ой минуте.

8. Что такое порядок реакции?

9. Напишите кинетические уравнения для реакций разложения оксида азота (V), гидролиза сахарозы, разложения тиосерной кислоты, взаимодействия водорода с иодом и оксида азота (II) с кислородом.

10. Каков порядок реакции между бромат- и бромид-ионами?

11. Что такое молекулярность реакции? Какие она может иметь значения? Почему?

12. Возможна ли как бимолекулярная реакция образования молекулы из атомов (например,  $O + O = O_2$ )? Ведь при образовании молекулы из атомов выделяется энергия, равная энергии связи, т.е. обра-

завязавшая молекула должна сразу распасться на атомы. При каких условиях такая реакция возможна?

13. Через какие стадии проходит реакция первого порядка



Что можно сказать об их относительных скоростях?

14. Имеет ли понятие "порядок реакции" физический смысл? Характеристикой чего он является?

15. Перечислите основные факторы, влияющие на скорость гомогенной химической реакции (их 4), на константу скорости (3).

16. Что такое гомогенная реакция? гетерогенная?

17. Коэффициент Вант-Гоффа для некоторой реакции равен 2. Во сколько раз возрастет скорость этой реакции при повышении температуры от 100°C до 110? 120? 150? 1000°C?

18. При повышении температуры от 20 до 50°C скорость реакции возросла в 27 раз. Чему равен коэффициент Вант-Гоффа?

19. Выведите формулу для отношения констант скоростей реакции ( $k_1:k_2=?$ ) при температурах  $T_1$  и  $T_2$ , если коэффициент Вант-Гоффа  $\gamma$ .

20. Какова размерность константы A в уравнении Аррениуса (20)?

21. Дайте определение энергии активации реакции.

22. Постройте графики зависимости  $\lg k$  от  $1/T$  для  $E_a=50$  и  $E_a=200$  кДж/моль, считая, что  $k_w=10^{10}$ . (Образец графика для  $E_a=100$  кДж/моль приведен на рис.30.) Как связана температурная зависимость скорости реакции с величиной энергии активации?

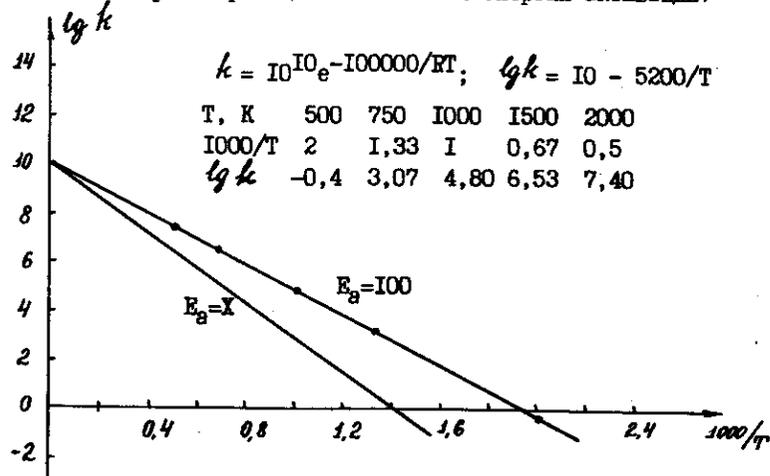


Рис.30. Температурная зависимость константы скорости реакции для разных энергий активации (X и 100 кДж/моль)

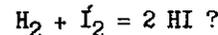
23. Вычислите энергию активации  $E_a=X$  по графику на рис.30.

24. Пользуясь данными табл.20, вычислите коэффициенты Вант-Гоффа в интервале температур 300-600 K для приведенных в таблице энергий активации. Составьте таблицу по форме:

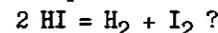
$E_a$ , кДж/моль	5	50	100	200	250	500
$\lg(k_{600}/k_{300})$	0,355					38,83
$\lg \gamma$	0,012					1,29
$\gamma$	1,03					19,7

Что можно сказать об области применимости правила Вант-Гоффа?

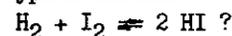
25. Вычислите долю молекул, которые могут вступить в реакцию при 1000°C по каждому пути, указанному на рис.29. По какому пути идет реакция



26. Чему равна энергия активации реакции



27. Какая реакция (прямая или обратная) сильнее ускоряется при повышении температуры в системе



28. Ниже какой температуры водород практически не реагирует с иодом? Выше какой температуры реакция происходит мгновенно?

29.  $\Delta H^\circ_{\text{обр},298}(\text{HI}) = +26,6$  кДж/моль (табл.15). Объясните экзотермичность реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2$ , энергетическая диаграмма которой приведена на рис.29.

30. Что такое энтропия активации?

31. По данным табл.22 вычислите, во сколько раз повышается вероятность осуществления процессов, указанных в этой таблице, благодаря энтропийному фактору.

32. Могут ли осуществляться процессы, приведенные в табл.22, при комнатной температуре?

33. Вычислите температуру, при которой денатурация ВТМ пойдет с заметной скоростью.

34. Что такое стерический фактор? Какие значения он может принимать?

35. Что такое катализ? катализатор?

36. Во сколько раз катализатор увеличивает долю активных молекул в реакциях, приведенных в табл.21?

37. Какой катализ называется гомогенным? гетерогенным? Приведите по 2 примера каждого.

38. Каким образом катализатор участвует в химической реакции?

39. Чем можно объяснить несимбатное изменение относительной скорости и относительного числа активных молекул в реакциях с раз-

личными катализаторами (см. табл. 23)?

40. Смещает ли катализатор химическое равновесие? Почему?

41. Изменяется ли катализатор в ходе химической реакции?

42. По данным табл. 24 вычислите ускорение реакций разложения простых эфиров под действием катализатора (иода) при 427°C благодаря снижению энергии активации и сравните с экспериментальными данными. Чем можно объяснить полученное расхождение?

Т а б л и ц а 24

Распадающаяся молекула	E <sub>a</sub> , кДж/моль		Экспериментально найденное ускорение реакции
	Без катализатора	С катализатором	
CH <sub>3</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	192,5	159,0	100
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	216,7	142,3	10000
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	253,1	119,2	100000

43. Зависит ли скорость гомогенной каталитической реакции от концентрации катализатора? Почему?

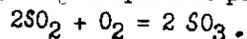
44. Каким образом катализаторы могут изменять состав продуктов реакции?

45. Нарисуйте графики зависимости от времени обычной и автокаталитической реакции.

46. Что такое фермент?

47. Максимальная скорость превращения белого олова в серое наблюдается при -33 - -41°C. Объясните этот факт, учитывая, что температура аллотропного превращения олова равна +13°C.

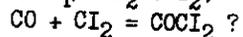
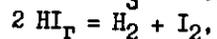
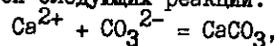
48. Почему нельзя провести реакцию



без катализатора, лишь повышая температуру?

49. Оксид азота (II) легко окисляется кислородом воздуха. Почему же трудно от него избавиться в отходящих газах некоторых производств?

50. Подчиняется ли правилу Вант-Гоффа температурная зависимость скоростей следующих реакций:



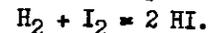
51. Как определить скорость химической реакции, когда система находится в равновесии?

## ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химическая термодинамика указывает направление самопроизвольных процессов в системе (именно то, при котором  $\Delta G < 0$ ), приводящих систему к минимуму свободной энергии (в котором  $\Delta G = 0$ ), т.е. в равновесное состояние. Но она не дает никаких сведений о скорости и способе достижения равновесия. На эти вопросы отвечает химическая кинетика.

Химическая кинетика - наука о скоростях и механизмах реакций - выясняет, каким путем и как быстро система переходит в равновесное состояние, она объясняет также причины наступления равновесия.

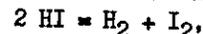
В качестве примера рассмотрим взаимодействие водорода с иодом:



Как известно, это бимолекулярная реакция второго порядка. Поэтому ее скорость выражается уравнением

$$v_n = -dC_{I_2}/dt = k_n C_{H_2} \cdot C_{I_2} \quad (26)$$

С течением времени, по мере расходования иода и водорода скорость процесса уменьшается. Одновременно появляется возможность обратного процесса, распада иодоводорода:



скорость которого выразится уравнением

$$v_o = dC_{I_2}/dt = k_o C_{HI}^2 \quad (27)$$

Скорость изменения концентрации иода (уменьшения) согласно уравнению (26) непрерывно уменьшается, а в результате обратной реакции согласно уравнению (27) увеличивается. Неминуемо наступает момент, когда эти скорости становятся равными и концентрация иода перестает меняться. Такое состояние называется равновесным. В системе по-прежнему идут и прямая и обратная реакции, но концентрации веществ не меняются, и, следовательно, остаются неизменными свойства системы, по которым можно было бы судить о происходящих в ней процессах.

Однако неизменность состава системы во времени не есть достаточный признак равновесия. Например, сколь угодно долго (практически) может сохраняться смесь водорода с кислородом при комнатной температуре несмотря на то, что при образовании из них воды происходит большое уменьшение свободной энергии, т.е. эта система

весьма далека от равновесия. Необходимым условием равновесного состояния является наличие процессов, идущих в противоположных направлениях с одинаковой скоростью.

В состоянии равновесия

$$V_n = V_o,$$

или, для равновесия взаимодействия водорода с иодом,

$$k_n [H_2][I_2] = k_o [HI]^2 \quad (28)$$

(Квадратные скобки обозначают молярную концентрацию указанного в них вещества при равновесии, в отличие от обозначения С - меняющейся концентрации.)

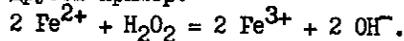
Равенство (28) можно преобразовать так

$$K = \frac{k_n}{k_o} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]},$$

где  $K$  - константа равновесия химической реакции. Это выражение, показывающее, что отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов при равновесии величина постоянная, называется законом действующих масс.

Показатели степеней при концентрациях в выражении для константы равновесия равны стехиометрическим коэффициентам, хотя в кинетическом уравнении, как известно, это только случайное совпадение, примером которого явилась приведенная выше реакция.

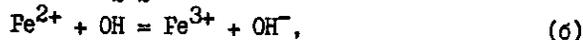
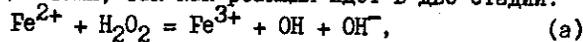
Рассмотрим другой пример:



В кинетическом уравнении

$$V_n = k_n C_{Fe^{2+}} \cdot C_{H_2O_2}$$

показатели степеней при концентрациях не совпадают со стехиометрическими коэффициентами, так как реакция идет в две стадии:



для каждой из которых можно написать кинетические уравнения с показателями степеней, равными стехиометрическим коэффициентам.

Следовательно, для каждой из них справедлив вывод закона действующих масс (выражений констант равновесия), приведенный выше для системы  $H_2 - I_2 - HI$ :

$$K_a = \frac{[Fe^{3+}][OH][OH^-]}{[Fe^{2+}][H_2O_2]}; \quad K_b = \frac{[Fe^{3+}][OH^-]}{[Fe^{2+}][OH]}$$

Перемножив эти уравнения, получим

$$K = K_a \cdot K_b = \frac{[Fe^{3+}]^2 [OH^-]^2}{[Fe^{2+}]^2 [H_2O_2]}, \quad (29)$$

т.е. снова выражение с показателями степеней, равными стехиометрическим коэффициентам. Напомним, что состояние равновесия определяется термодинамическими параметрами, а термодинамический результат не зависит от пути процесса, а лишь от начального и конечного состояний системы. Процесс же достижения равновесия определяется кинетическими характеристиками.

Рассмотрим равновесие в этой системе с термодинамических позиций. Запишем изменение свободной энергии:

$$\begin{aligned} \Delta G &= 2 \Delta G_{\text{офр}}^{\circ}(Fe^{3+}) + 2 RT \ln a_{Fe^{3+}} + 2 \Delta G_{\text{офр}}^{\circ}(OH^-) + 2 RT \ln a_{OH^-} - \\ &- 2 \Delta G_{\text{офр}}^{\circ}(Fe^{2+}) - 2 RT \ln a_{Fe^{2+}} - \Delta G_{\text{офр}}^{\circ}(H_2O_2) - RT \ln a_{H_2O_2} = \\ &= \Delta G^{\circ} + RT \ln (a_{Fe^{3+}}^2 \cdot a_{OH^-}^2 / a_{Fe^{2+}}^2 \cdot a_{H_2O_2}). \end{aligned}$$

При равновесии  $\Delta G = 0$ , и выражение под знаком логарифма - константа, называемая, как уже указывалось, константой равновесия (ее можно вычислить из  $\Delta G^{\circ}$  реакции):

$$K = \frac{a_{Fe^{3+}}^2 \cdot a_{OH^-}^2}{a_{Fe^{2+}}^2 \cdot a_{H_2O_2}} \quad (30)$$

Для закона действующих масс получили выражение, идентичное (29), с тем отличием, что вместо концентраций использованы активности. Уравнение (30) точное, в то время как (29) - приближенное, пригодное для тех случаев, когда активности мало отличаются от концентраций, т.е. тогда, когда уменьшение активности по сравнению со стандартным состоянием обусловлено только разбавлением. Соответствующие константы равновесия и называются термодинамической и концентрационной.

Если участие в реакции принимают не растворы, а вещества в свободном (стандартном) состоянии, то их активности (концентрации) не входят в уравнение закона действующих масс, так как равны 1.

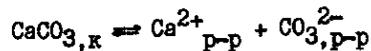
Например, для равновесия



где оксид железа и металлическое железо - твердые и их активности равны 1,

$$K = a_{CO}^3 / a_{CO_2}^3.$$

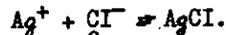
То же для равновесия осадка электролита с его насыщенным раствором



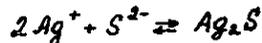
$$K = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}$$

(Последняя константа, определяющая равновесие осадка электролита с раствором, обозначается  $\Pi$  и называется произведением растворимости.)

Если константа равновесия  $K > 1$ , равновесие смещено вправо, в сторону образования продуктов. Наоборот, при  $K < 1$ , равновесие смещено влево. Если в реакционной смеси после установления равновесия не обнаруживается хотя бы одного из исходных веществ, говорят о необратимости реакции. Если в реакционной смеси не обнаруживается ни один из продуктов реакции, то считают, что реакция не идет. Часто необратимыми реакциями называют те, у которых  $K \gg 1$ . К таким реакциям относится взаимодействие ионов серебра с ионами хлора



Для нее  $K = \Pi^{-1} = 6 \cdot 10^9$  — действительно величина, много больше единицы. Тем не менее, в строгом смысле слова, эта реакция обратима, так как в насыщенном растворе хлорида серебра можно обнаружить ионы серебра с помощью, например, сульфид-иона, потому что равновесие реакции



еще сильнее смещено вправо ( $K = \Pi^{-1} = 6 \cdot 10^{48}$ ).

Воздействием внешних факторов можно сместить химическое равновесие. При этом под смещением равновесия понимают изменение концентраций веществ в реакционной смеси.

С термодинамической точки зрения направление смещения равновесия определяется принципом Ле-Шателье:

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие, смещающее это равновесие, то равновесие смещается в сторону, указанную воздействием, до тех пор, пока нарастающее в системе противодействие не станет равно оказанному действию.

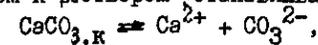
Подчеркнем два момента. Во-первых, сформулированный принцип относится только к равновесным (стабильным и метастабильным) состояниям системы, когда оказываемое действие меньше активационного барьера. Во-вторых, не любое воздействие смещает равновесие; эффект зависит от специфических свойств системы.

Важнейшими факторами, влияющими на химическое равновесие, являются концентрации веществ и температура.

Увеличивая концентрацию одного из исходных веществ, мы тем са-

мым ускоряем прямую реакцию, равновесие смещается вправо до тех пор, пока скорость (также возрастающая) обратной реакции не сравняется с прямой. Это произойдет тогда, когда отношение произведений концентраций продуктов к произведению концентраций исходных веществ станет равно константе равновесия. Новое равновесие будет отличаться от исходного соотношением количеств веществ в реакционной смеси.

Пусть, например, мы имеем насыщенный раствор карбоната кальция. Между осадком и раствором устанавливается равновесие



характеризуемое константой равновесия — произведением растворимости

$$\Pi_{\text{CaCO}_3} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} = 4,8 \cdot 10^{-9} \text{ (при } 25^\circ\text{C)}.$$

В этом растворе концентрации (активности) ионов кальция и карбонат-ионов равны между собой

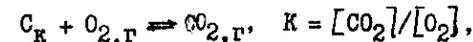
$$a_{\text{Ca}^{2+}} = a_{\text{CO}_3^{2-}} = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-9}} = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Прибавим к раствору карбонат натрия в таком количестве, чтобы его концентрация стала 1 моль/л, т.е. увеличим концентрацию карбонат-ионов до 1 моль/л. Чтобы произведение концентраций не превысило  $\Pi$ , неминуемо должна уменьшиться концентрация ионов кальция (некоторая их часть перейдет в осадок), и новое равновесие установится при

$$[\text{Ca}^{2+}] = \Pi / [\text{CO}_3^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-9} \text{ м.}$$

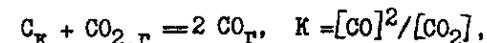
Изменение концентраций в системах с газообразными веществами может быть осуществлено не только увеличением количества одного из веществ, но и изменением объема, которое происходит при изменении давления. Принцип Ле-Шателье говорит, что при увеличении (уменьшении) давления равновесие будет смещаться в сторону уменьшения (соответственно, увеличения) объема. Если же реакция не сопровождается изменением объема, то внешнее давление не будет оказывать воздействия на равновесие.

Так, для реакции



повышение давления в одинаковое число раз повысит концентрации  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$ , т.е. их отношение не изменится и останется равным константе равновесия. Равновесие, таким образом, не сместится.

Для реакции



повышение давления в  $n$  раз вызовет увеличение концентраций тоже в  $n$  раз, но при этом отношение  $[\text{CO}]^2 / [\text{CO}_2]$  превысит константу равновесия. Равенство будет снова выполняться при уменьшении концентрации  $\text{CO}$  и увеличении  $\text{CO}_2$ , т.е. при смещении равновесия влево.

Увеличение давления смещает равновесие в сторону уменьшения объема.

Повышение температуры приводит к увеличению скорости всех (почти) химических реакций. Это увеличение тем больше, чем больше энтальпия активации реакции. Для экзотермической реакции энтальпия активации прямой реакции меньше, чем обратной (рис.29). Поэтому повышение температуры окажет более сильное воздействие именно на обратную реакцию, и равновесие сместится влево. Наоборот, для эндотермической реакции повышение температуры больше ускорит прямую реакцию, и равновесие сместится вправо.

К такому же результату приводит и принцип Ле-Шателье. Повышение температуры способствует процессу, идущему с поглощением теплоты, т.е. равновесие смещается в сторону эндотермической реакции.

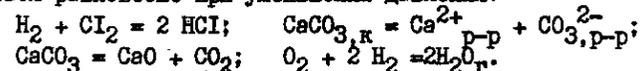
### Контрольные вопросы

1. Почему скорости реакций в системе  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{I}_2 = 2\text{HI}$  удобно выражать через изменение концентрации именно иода, а не другого вещества?
2. Дайте определение равновесного состояния системы с термодинамической и кинетической точек зрения.
3. Что является необходимым и достаточным признаком химического равновесия?
4. Что значит: "Равновесие смещено влево? вправо?"
5. Какие реакции называют обратимыми? необратимыми? Приведите по 2 примера.
6. В каких случаях (их по крайней мере 2) при проведении химического процесса (реакции) применяется избыток одного из реагентов? Приведите по одному конкретному примеру.
7. Как можно доказать обратимость реакции  
$$\text{Ca}^{2+}_{\text{p-p}} + \text{CO}_3^{2-}_{\text{p-p}} = \text{CaCO}_3_{\text{к}}$$
8. Почему в выражении для константы равновесия концентрации реагентов находятся в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам?
9. Сформулируйте закон действующих масс.
10. Почему в выражении закона действующих масс могут отсутствовать концентрации некоторых веществ, принимающих участие в реакции? Какие это вещества? Приведите 2 примера.
11. В каких системах соблюдается принцип Ле-Шателье?
12. Имеем при комнатной температуре смесь  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ . Повышаем температуру до  $500-600^\circ\text{C}$ . Идет экзотермическая реакция образования

воды. Не нарушается ли здесь принцип Ле-Шателье?

13. Имеем твердый иодистый азот. Оказываем на него давление. Идет реакция разложения с увеличением объема. Не нарушается ли здесь принцип Ле-Шателье?

14. На какие из ниже приведенных равновесий оказывает влияние изменение давления и почему? В какую сторону будет (если будет) смещаться равновесие при уменьшении давления?



15. Почему повышение температуры смещает химическое равновесие? Ведь при этом ускоряются и прямая и обратная реакции.

16. Почему изменение температуры смещает равновесие в любой химической системе (в отличие, например, от давления)?

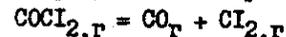
17. Почему катализатор не может смещать химическое равновесие?

18. Введение в реакционную смесь катализатора уменьшило энергию активации прямой реакции (при  $25^\circ\text{C}$ ) с 200 до 50 кДж/моль. Во сколько раз возросла скорость прямой реакции? обратной?

19. Зависит ли константа химического равновесия от концентраций реагирующих веществ? внешнего давления? температуры? присутствия катализатора? Ответ поясните.

20. Используя термодинамические характеристики веществ, рассчитайте константы равновесия при  $25^\circ\text{C}$  реакций, приведенных в вопросе 12 на стр.51. В какую сторону будут смещаться эти равновесия при изменении температуры и давления?

21. В какую сторону сместится равновесие реакции



при введении в равновесную смесь инертного газа а) при постоянном объеме; б) при постоянном давлении?

22. Выделяется или поглощается теплота при растворении в воде газов воздуха? Откуда это вам известно?

23. Процесс растворения в воде кальцинированной соды экзотермичен. Тем не менее с повышением температуры ее растворимость увеличивается. Как это согласуется с принципом Ле-Шателье?

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АТОМА . . . . .	3
Контрольные вопросы . . . . .	19
ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ . . . . .	23
Контрольные вопросы . . . . .	39
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА . . . . .	42
Контрольные вопросы . . . . .	51
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА . . . . .	54
Контрольные вопросы . . . . .	65
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ . . . . .	69
Контрольные вопросы . . . . .	74

Леонид Степанович Гузей

## ЛЕКЦИИ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ

Зав. редакцией Н.М.Глазкова. Редактор Н.М.Горелик. Художественный редактор Ю.М.Добрянская. Технический редактор М.Ю.Завражнова.

Подписано к печати 2.04.84г. Л-78842. Формат 60x90/16. Бумага офс. № I. Офсетная печать. Усл.печ.л. 4,75. Уч.-изд.л. 4,36. Тираж 1000 экз.

Заказ 1375 Цена 15 коп. Заказная Ордена "Знак Почета" издательство Московского университета 103009, Москва, ул.Герцена, 5/7. Типография Ордена "Знак Почета" изд-ва МГУ.

Москва, Ленинские горы