

**Современный технический университет**

# **ХИМИЯ**

Кувшинкова А.Д.

Учебное пособие

Рязань, 2018

УДК 556  
ББК 26.222  
Х46

Химия: Учебное пособие/ сост. Кувшинкова А.Д.  
Современный технический университет. - Рязань, 2018. - 62 с. - 50 экз.- ©

Рецензент: кандидат химических наук Никулин А.В.

Учебное пособие составлено по материалам отечественных учебников, научных монографий, статей, а также разработок автора. В пособии рассматриваются вопросы основных понятий и законов химии, электронное строение атомов элементов, основные закономерности периодической системы Д.И. Менделеева, теория А. Вернера о строении комплексных соединений, энергетика химических процессов, типы взаимодействия молекул.

Учебное пособие предназначено для студентов-бакалавров.

*Печатается по решению Ученого Совета Современного технического  
университета*

УДК 556  
ББК 26.222  
Х46

© А.Д. Кувшинкова  
© Автономная некоммерческая  
организация высшего образования  
«Современный технический  
университет», 2018

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Целью учебного пособия по дисциплине химия является ознакомление студентов с основными понятиями и законами химии, с электронным строением атомов элементов, моделями строения атомов: планетарной моделью Резерфорда, моделью Бора и основными положениями квантовой модели строения атома. Рассматривается наиболее важное следствие из квантовой механики, заключающееся в том, что вся совокупность сложных движений электрона в атоме описывается четырьмя квантовыми числами: главным квантовым числом -  $n$ , орбитальным квантовым числом -  $l$ , магнитным квантовым числом -  $m_l$  и спиновым квантовым числом -  $m_s$ .

Уделяется внимание электронным и электронно-графическим формулам, особенностям распределения электронов в атомах в соответствии с принципом Паули, правилом Хунда и принципом минимальной энергии на основе правила Клечковского.

Рассматриваются основные закономерности периодической системы Д.И. Менделеева.

Студенты знакомятся с координационной теорией А. Вернера, позволившей понять строение и некоторые свойства комплексных соединений. Уделяется внимание природе химической связи в комплексных соединениях, их классификации, названию, химическим свойствам, получению и применению.

Дается понятие об энергетике химических процессов, тепловом эффекте химической реакции, внутренней энергии, энтальпии (теплоты) образования веществ, энтропии, энергии Гиббса.

В учебном пособии рассматриваются вопросы:

- типы взаимодействия молекул;
- природа сил химического взаимодействия;
- виды химических связей;
- механизмы образования связей;
- межмолекулярные взаимодействия;
- метод молекулярных орбиталей.

По каждой теме в пособии предлагаются вопросы и задания для самоконтроля.

# 1 Основные понятия и законы химии

## 1.1 Основные понятия химии

**Химия** – наука о веществах, их свойствах и превращениях их друг в друга.

**Вещество** – вид материи, которая обладает массой покоя. Состоит из элементарных частиц: электронов, протонов, нейтронов, мезонов и др.

**Молекула** - наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами.

**Атом** - наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства. Различным элементам соответствуют различные атомы, обозначаемые символом данного элемента (Ag, Fe, Mg).

**Химический элемент** - это вид атомов, характеризующийся определенными зарядами ядер и строением электронных оболочек. В настоящее время известно 118 элементов: 89 из них найдены в природе (на Земле), остальные получены искусственным путем. Атомы существуют в свободном состоянии, в соединениях с атомами того же или других элементов, образуя молекулы. Способность атомов вступать во взаимодействие с другими атомами и образовывать химические соединения определяется его строением. Атомы состоят из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, движущихся вокруг него, образуя электронейтральную систему, которая подчиняется законам, характерным для микросистем.

**Ионы** (от греч. *ion* – идущий), одноатомные или многоатомные частицы, несущие электрический заряд. Положительные ионы называют катионами (от греч. *kation*, буквально – идущий вниз)  $\text{Na}^0 - 1e^- = \text{Na}^+$ , отрицательные – анионами (от греч. *anion*, буквально идущий вверх)  $\text{Cl}^0 + 1e^- = \text{Cl}^-$ . В свободном состоянии существуют в газовой фазе (в плазме).

**Валентность** (от лат. *valentia* – сила), способность атома присоединять или замещать определенное число других атомов или атомных групп с образованием химической связи. Количественной мерой валентности атома элемента Э служит число атомов водорода или кислорода (эти элементы принято считать соответственно одно- и двухвалентными), которые Э присоединяет, образуя гидрид ЭНх или оксид ЭnOm. Валентность элемента может быть определена и по другим атомам с известной валентностью. В рамках электронной теории химической связи валентность атома определяется числом его неспаренных электронов в основном или возбужденном состоянии, участвующих в образовании общих электронных пар с электронами других атомов.

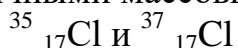
**Реакции химические** (от лат. *re-* – приставка, означающая обратное действие, и *actio* – действие), превращения одних веществ (исходных соединений) в другие (продукты реакции) при неизменяемости ядер атомов. Исходные вещества иногда называют реагентами, однако чаще (особенно в органической химии) термин "реагент" используют по отношению к одному,

наиболее активному исходному соединению, определяющему направление химической реакции.

**Атомное ядро** - центральная часть атома, состоящая из  $p$  протонов и  $n$  нейтронов, в которой сосредоточена основная масса атомов. Заряд ядра - положительный, по величине равен количеству протонов в ядре или электронов в нейтральном атоме и совпадает с порядковым номером элемента в периодической системе.

**Сумма протонов и нейтронов атомного ядра называется массовым числом  $A = p + n$ .**

**Изотопы** - химические элементы с одинаковыми зарядами ядер, но различными массовыми числами за счет разного числа нейтронов в ядре



**Химическая формула** - это условная запись состава вещества с помощью химических знаков (предложена в 1814 г. Й. Берцелиусом) и индексов (индекс - цифра, стоящая справа внизу от символа, обозначает число атомов в молекуле). Химическая формула показывает, атомы каких элементов и в каком соотношении соединены между собой в молекуле.

**Простые вещества** - это вещества, молекулы которых состоят из атомов одного и того же элемента.

**Сложные вещества** - это вещества, молекулы которых состоят из атомов различных химических элементов.

**Аллотропия** - явление образования химическим элементом нескольких простых веществ, различающихся по строению и свойствам.

**Химическая формула** отражает состав (структуру) химического соединения или простого вещества.

**Молекулярная формула** указывает число атомов каждого элемента в молекуле.

**Эмпирическая (простейшая формула)** указывает простейшее соотношение между числом атомов разных элементов в веществе.

**Структурная (графическая) формула** указывает порядок соединения атомов в молекуле и число связей между атомами.

**Химическая реакция** - превращение веществ, сопровождающееся изменением их строения или состава.

**Схема реакции** - запись химической реакции с помощью формул исходных веществ (реагентов) и продуктов реакции.

**Химические уравнения** - запись химической реакции с помощью формул реагентов и продуктов с указанием их относительных количеств (в молях).

Числа перед химическими формулами, которые указывают относительные количества веществ, называются **стехиометрическими коэффициентами**.

**В химических уравнениях число атомов каждого элемента в левой и правой частях одинаково.**

**Относительной атомной массой** элемента называют отношение абсолютной массы атома к 1/12 части абсолютной массы атома изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ . Последняя величина называется атомной единицей массы.

**Относительной молекулярной массой** называют отношение абсолютной массы молекулы к атомной единице массы.

**Количество вещества** определяется числом структурных единиц (атомов, молекул, ионов или других частиц) этого вещества, оно **выражается в молях (моль), обозначается -  $\nu$  (ню).**

**Две формулы определения количества вещества:**

- **В зависимости от массы** одного моля. Количество вещества равно отношению массы к молярной массе:  $\nu = m/M$ , где  $m$  – масса в граммах,  $\nu$  (ню) – количество вещества в молях,  $M$  – молярная масса в г/моль.

- **В зависимости от объема** газа. Количество вещества равно отношению объема газа к молярному объему газа:  $\nu = V/V_m$ , где  $\nu$  (ню) – количество вещества в молях,  $V$  – объем газа,  $V_m$  – молярный объем газа.

**Моль** – это единица количества вещества, содержащая столько же структурных единиц данного вещества, сколько атомов содержится в 12 г углерода, состоящего только из изотопов  $^{12}\text{C}$ .

**Молярная масса вещества** – это масса одного моля; она равна отношению массы к количеству вещества:  $M = m/\nu$ , где  $m$  – масса в граммах,  $\nu$  (ню) – количество вещества в молях,  $M$  – молярная масса в г/моль – постоянная величина для каждого вещества.

Число частиц в одном моле равно  $6,02 \cdot 10^{23}$  и называется **числом Авогадро, или постоянной Авогадро** и обозначается  $N_A$

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

## 1.2 Основные законы химии

**Закон сохранения массы веществ** (М.В. Ломоносов, 1748 г., Лавуазье, 1789 г.): масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.

Атомно-молекулярное учение этот закон объясняет следующим образом: в результате химических реакций атомы не исчезают и не возникают, а происходит их перегруппировка (т.е. химическое превращение - это процесс разрыва одних связей между атомами и образование других, в результате чего из молекул исходных веществ получаются молекулы продуктов реакции). Поскольку число атомов до и после реакции остается неизменным, то их общая масса также изменяться не должна. Под массой понимали величину, характеризующую количество материи. Исходя из закона сохранения массы, можно составлять уравнения химических реакций и по ним производить расчеты. Он является основой количественного химического анализа.

**Закон постоянства состава** (француз Ж. Пруст, 1808 г.): всякое чистое вещество независимо от способов его получения всегда имеет постоянный качественный и количественный состав.

Пример состава воды: она состоит из водорода и кислорода (качественный состав), при чем водорода в воде содержится 11,11%, кислорода – 88,89 % (количественный состав). Воду можно получить разными способами: синтезом из водорода и кислорода, реакцией нейтрализации, из кристаллогидратов и т.д. Во всех случаях независимо от способа получения чистая вода имеет приведенный выше состав.

**Закон постоянства состава вытекает из атомно-молекулярного учения.** В самом деле, если вещество состоит из молекул, а молекулы – из одного и того количества атомов, имеющих постоянную массу, то и весовой состав вещества в целом постоянен.

Из закона постоянства состава следует, что при образовании сложного вещества элементы соединяются друг с другом в определенных массовых соотношениях. Пример: CuS - сульфид меди

$m(\text{Cu}) : m(\text{S}) = Ar(\text{Cu}) : Ar(\text{S}) = 64 : 32 = 2 : 1$  Чтобы получить сульфид меди (CuS) необходимо смешать порошки меди и серы в массовых отношениях 2 : 1. Если взятые количества исходных веществ не соответствуют их соотношению в химической формуле соединения, одно из них останется в избытке. Например, если взять 3 г меди и 1 г серы, то после реакции останется 1 г меди, который не вступил в химическую реакцию. Вещества немолекулярного строения не обладают строго постоянным составом. Их состав зависит от условий получения.

**Закон Авогадро:** в равных объемах различных газов при одинаковых температуре и давлении содержится одно и то же число молекул. (Закон справедлив только для газообразных веществ.)

Следствие 1. Одно и то же число молекул различных газов при одинаковых условиях занимает одинаковые объемы.

Следствие 2. При нормальных условиях ( $0^{\circ}\text{C} = 273^{\circ}\text{K}$ , 1 атм = 101,3 кПа) 1 моль любого газа занимает объем 22,4 л.

Оценка значения молярной массы может быть выполнена с использованием **уравнения Клапейрона- Менделеева:**

$pV = (m/M) \cdot RT = \nu RT$ , где  $p$  – давление газа,  $V$  – объем системы,  $m$  – масса газа,  $M$  – молярная масса вещества,  $T$  – абсолютная температура,  $\nu$  – количество вещества,  $R$  – универсальная газовая постоянная;

$$R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}) = 0,082 \text{ атм} \cdot \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{K}) = 1,985 \text{ (кал/моль} \cdot \text{K)}$$

### Закон объемных отношений

Для реакций веществ, находящихся в газовом состоянии и дающих газообразные продукты, действителен не только закон эквивалентов, определяющий отношение масс, но и закон объемных отношений Гей-Люссака (1808г.).

**При постоянных давлении и температуре объемы реагирующих между собой газов, а также объемы газообразных продуктов реакции относятся как небольшие целые числа.**

Например:  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$   
Отношение объемов равно:  $V(\text{CO}) : V(\text{O}_2) : V(\text{CO}_2) = 2 : 1 : 2$

### Объединенный газовый закон

**Термин «объединенный»** означает, что данный закон является объединением двух законов:

1) **закон Бойля – Мариотта:** при постоянной температуре объем данного количества газа обратно пропорционален давлению, под которым он находится, т.е.  $P/V = \text{const}$

2) **закон Гей – Люссака:** при постоянном давлении изменение объема газа прямо пропорционально температуре т.е.  $V/T = \text{const}$

В химических расчетах при осуществлении перехода от нормальных условий или к нормальным используется выражение объединенного газового закона Бойля-Мариотта и Гей-Люссака:

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

Если в это выражение подставить значения  $P_0$ ,  $V_0$  и  $T_0$ , соответствующие объему 1 моль газа при н.у. (22,4л), то  $P_0 V_0 / T_0$  становится постоянным для всех газов. Это соотношение обозначается **R** и называется **универсальной газовой постоянной**. Числовые значения R зависят от того, в каких единицах выражены объем и давление.

$$P_0 = 101325 \text{ Па}, V_0 = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3, T_0 = 273 \text{ К}$$

Подставляя соответствующие значения в формулу объединенного закона для любого газа количеством вещества 1 моль, получим:

$$P_0 V_0 = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$$

Подставляя соответствующие значения в формулу объединенного закона для любого газа количеством вещества 1 моль, получим:

$$R = \frac{P_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3}{\text{моль} \cdot 273 \text{ К}} = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

с учетом R уравнение состояния идеального газа принимает вид  $P V = R \cdot T$  — для количества газа  $n = 1$  моль



$P V = n R T$  — для количества газа  $n$  моль  $n=m/M$ , тогда выражение уравнения состояния идеального газа или, иначе, уравнение Клапейрона – Менделеева имеет вид:

$$mP V = R \cdot T M$$

### 1.3 Закон эквивалентов. Примеры вычисления химических эквивалентов

Еще до создания атомно–молекулярного учения было установлено, что простые и сложные вещества вступают в химические реакции в строго определенных массовых соотношениях.

Закон эквивалентов сформулировал немецкий химик Иеремия Вениамин Рихтер в результате проведенных им в 1791-1798 г.г. опытов по изучению количеств веществ в реакциях нейтрализации и обмена, обобщенных в работе «Начальные основания стехиометрии или искусства измерения химических элементов».

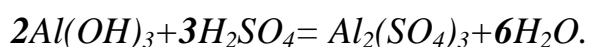
Первоначальная формулировка закона эквивалентов (термин «эквивалент» ввел в 1767 г. Г. Кавендиш) была следующей: «Если одно и то же количество какой-либо кислоты нейтрализуется различными количествами двух оснований, то эти количества эквивалентны и нейтрализуются одинаковым количеством любой другой кислоты».

Открытый В.Рихтером закон подтвердил убеждения многих химиков в том, что химические соединения взаимодействуют не в произвольных, а в строго определенных количественных соотношениях.

**Закон эквивалентов: Все вещества реагируют и образуются в эквивалентных соотношениях.**

Эквивалентное соотношение означает одинаковое число моль эквивалентов. Т.о. закон эквивалентов можно сформулировать иначе: **число моль эквивалентов веществ, вступивших в реакцию и продуктов реакции, постоянно.**

Рассмотрим реакцию взаимодействия гидроксида алюминия с серной кислотой:



Из уравнения следует, что **2** моль  $Al(OH)_3$  взаимодействует с **3** моль  $H_2SO_4$ , при этом образуется **1** моль  $Al_2(SO_4)_3$  и **6** моль  $H_2O$ . Таким образом, количество моль реагентов и продуктов (пропорциональное стехиометрическим коэффициентам в уравнении) обычно одинаково.

Теперь рассмотрим число моль эквивалентов веществ, участвующих в данной реакции. **6** Моль эквивалентов  $Al(OH)_3$  взаимодействует с **6** моль эквивалентов  $H_2SO_4$ , при этом образуется **6** моль эквивалентов  $Al_2(SO_4)_3$  и **6** Моль эквивалентов  $H_2O$ . Таким образом, количество моль эквивалентов реагентов и продуктов всегда одинаково.

**Одним из основных законов химии является закон эквивалентов, открытый в конце 18 века: массы элементов, соединяющихся друг с другом, пропорциональны их эквивалентам:**

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{\mathcal{E}_A}{\mathcal{E}_B}$$

где  $m_A$ ,  $m_B$  – массы взаимодействующих веществ А и В;

$\mathcal{E}_A$  и  $\mathcal{E}_B$  – эквиваленты этих веществ.

Эквивалент – это реальная или условная частица, которая в кислотно-основных реакциях ионного обмена равноценна одному атому или одному иону водорода, а в окислительно-восстановительных реакциях одному электрону.

Массу одного моля эквивалента элемента называют молярной массой эквивалента  $M_{\mathcal{E}(X)}$ . Значение эквивалента веществ зависит от того, в какой конкретной реакции участвует это вещество.

Молярная масса эквивалента химического элемента ( $M_{\mathcal{E}(X)}$ ), а также простых или сложных веществ рассчитывается по формуле

$$M_{\mathcal{E}(X)} = \frac{M_{(X)}}{\text{вал}}$$

где  $M_{(X)}$  – молярная масса; вал – суммарная валентность.

Для простых веществ суммарная валентность определяется произведением валентности атома химического элемента и числа атомов. Так, молярная масса эквивалента алюминия составляет  $M_{\mathcal{E}(Al)} = 27/3 = 9 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Молярные массы эквивалента кислорода и водорода следует запомнить, они равны соответственно  $M_{\mathcal{E}(O)} = 16/2 = 8 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $M_{\mathcal{E}(H)} = 1/1 = 1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Молярные массы эквивалента сложных веществ вычисляются по их химическим формулам с учетом происходящих химических реакций.

К сложным веществам относятся оксиды, гидроксиды, соли.

Суммарная валентность **оксидов** равна произведению валентности кислорода (2) на количество атомов кислорода в молекуле. Суммарная валентность **гидроксидов** определяется их кислотностью, которая равняется числу замещенных гидроксильных групп. Суммарная валентность **кислот** равняется основности данных соединений, которая определяется числом замещенных атомов водорода. Суммарная валентность **соли** равняется произведению валентности катиона и количества катионов в молекуле, или валентности аниона и количества анионов в молекуле.

Молярная масса эквивалентов сложных веществ может быть определена как сумма молярных масс эквивалентов элементов или условных частиц, образующих данное вещество.

$M_{\mathcal{E}(\text{оксиды})} = M_{\mathcal{E}(O)} + M_{\mathcal{E}(\text{элемента})} = 8 + M_{\mathcal{E}(\text{элемента})}$ , т.к.  $M_{\mathcal{E}}$  кислорода величина постоянная, равна  $8 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

$M_{\mathcal{E}(\text{кислота})} = M_{\mathcal{E}(H)} + M_{\mathcal{E}(\text{кислотного остатка})} = 1 + M_{\mathcal{E}(\text{кислотного остатка})}$ , т.к.  $M_{\mathcal{E}}$  водорода величина постоянная,  $1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$

$M_{\mathcal{E}(\text{гидроксиды})} = M_{\mathcal{E}(OH)} + M_{\mathcal{E}(\text{металла})} = 17 + M_{\mathcal{E}(\text{металла})}$ , т.к.  $M_{\mathcal{E}}$  OH групп величина постоянная, равна  $17 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

$M_{\mathcal{E}(\text{соли})} = M_{\mathcal{E}(\text{катиона})} + M_{\mathcal{E}(\text{кислотного остатка})}$ .

**Пример 1** Вычислить эквивалент металла, если известно, что 1,44 г металла образует 2,72 г оксида.

**Решение:** масса металла  $m_{Me}$  равна 1,44 г,  $m_o$  равна 2,72 – 1,44=1,28 г. Эквивалент кислорода  $\mathcal{E}_o$  равен 8. Отсюда эквивалент металла равна  $\mathcal{E}_{Me} = (1,44 \cdot 8) : 1,28 = 9$

**Пример 2.** Выразите в молях: а)  $6,02 \cdot 10^{21}$  молекул  $CO_2$ ; б)  $1,20 \cdot 10^{24}$  атомов кислорода; в)  $2,00 \cdot 10^{23}$  молекул воды. Чему равна молярная (молярная) масса указанных веществ?

**Решение.** Моль – это количество вещества, в котором содержится число частиц любого определенного сорта, равное постоянной Авогадро ( $6,02 \cdot 10^{23}$ ). Отсюда:

а)  $6,02 \cdot 10^{21}$ , т.е. 0,01 моль; б)  $1,20 \cdot 10^{24}$ , т.е. 2 моль; в)  $2,00 \cdot 10^{23}$  м, т.е. 1/3 моль.

Так как молекулярные массы  $CO_2$  и  $H_2O$  и атомная масса кислорода соответственно равны 44; 18 и 16 а.е.м., то их молярные (молярные) массы равны: а) 44 г/моль; б) 18 г/моль; в) 16 г/моль.

**Пример 3.** Определите эквивалент ( $\mathcal{E}$ ) и эквивалентную массу  $M_{\mathcal{E}(X)}$  азота, серы и хлора в соединениях  $NH_3$ ,  $H_2S$  и  $HCl$ .

**Решение.** Масса вещества и количество вещества – понятия неидентичные. Масса выражается в килограммах (граммах), а количество вещества – в молях.

В данных соединениях с 1 моль атомов водорода соединяется 1/3 моль азота, 1/2 моль серы и 1 моль хлора. Отсюда  $\mathcal{E}(N) = 1/3$  моль,  $\mathcal{E}(S) = 1/2$  моль,  $\mathcal{E}(Cl) = 1$  моль. Исходя из молярных масс этих элементов, определяем их эквивалентные массы:

$$M_{\mathcal{E}(N)} = 1/3 \cdot 14 = 4,67 \text{ г/моль};$$

$$M_{\mathcal{E}(S)} = 1/2 \cdot 32 = 16 \text{ г/моль};$$

$$M_{\mathcal{E}(Cl)} = 1 \cdot 35,45 = 35,45 \text{ г/моль}.$$

**Пример 4.** На восстановление 7,09 г оксида двухвалентного металла требуется 2,24 л водорода (н.у.). Вычислите эквивалентную массу оксида и эквивалентную массу металла. Чему равна атомная масса металла? Нормальные условия по Международной системе единиц (СИ): давление  $1,013 \cdot 10^5$  Па (760 мм рт. ст.=1 атм), температура 273 К или  $0^{\circ}C$ .

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

$$\frac{m_I}{m_{\mathcal{E}(I)}} = \frac{m_{II}}{m_{\mathcal{E}(II)}} \quad (1) \quad \frac{m_{MeO}}{m_{\mathcal{E}(MeO)}} = \frac{m_{H_2}}{m_{\mathcal{E}(H_2)}} \quad (2)$$

Если одно из веществ находится в газообразном состоянии, то, как правило, его количество измеряется в объемных единицах ( $cm^3$ , л,  $m^3$ ).

Объем, занимаемый при данных условиях молярной или эквивалентной массой газообразного вещества, называется молярным или, соответственно, эквивалентным объемом этого вещества. Молярный объем любого газа при н.у. равен 22,4 л. Отсюда эквивалентный объем водорода  $V_{m_{\mathcal{E}(H_2)}} = 22,4/2 = 11,2$  л, а эквивалентный объем кислорода равен 5,6 л.

В формуле (2) отношение  $m_{H_2}/m_{Э(H_2)}$  заменяем равным ему отношением  $V_{H_2}/Vm_{Э(H_2)}$ , где  $V_{H_2}$  - объём водорода,  $Vm_{Э(H_2)}$  - эквивалентный объём водорода:

$$\frac{m_{MeO}}{m_{Э(MeO)}} = \frac{V_{H_2}}{Vm_{Э(H_2)}} \quad (3)$$

Из уравнения (3) находим эквивалентную массу оксида металла  $m_{Э(MeO)}$ :

$$\frac{7,09}{m_{Э(MeO)}} = \frac{2,24}{11,2};$$

$$m_{Э(MeO)} = \frac{7,09 \cdot 11,2}{2,24} = 35,45 \text{ г/моль}$$

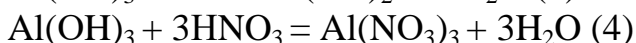
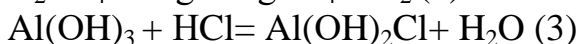
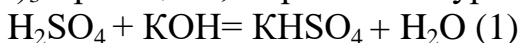
Согласно закону эквивалентов  $m_{Э(MeO)} = m_{Э(Me)} + m_{Э(O_2)}$ , отсюда

$$m_{Э(Me)} = m_{Э(MeO)} - m_{Э(O_2)} = 35,45 - 8 = 27,45 \text{ г/моль.}$$

Мольная масса металла определяется из соотношения  $m_{Э} = A/B$ ,

где  $m_{Э}$  - эквивалентная масса,  $A$  - мольная масса металла,  $B$  - стехиометрическая валентность элемента;  $A = m_{Э} \cdot B = 27,45 \cdot 2 = 54,9 \text{ г/моль}$ . Так как атомная масса в а.е.м. численно равна мольной (молярной) массе, выражаемой в г/моль, то искомая атомная масса металла 54,9 а.е.м.

**Пример 5.** Вычислите эквиваленты и эквивалентные массы  $H_2SO_4$  и  $Al(OH)_3$  в реакциях, выраженных уравнениями:



**Решение.** Эквивалент (эквивалентная масса) сложного вещества, как и эквивалент (эквивалентная масса) элемента, может иметь различные значения и зависит от того, в какую реакцию обмена вступает это вещество. Эквивалентная масса кислоты (основность) равна мольной массе ( $M$ ), деленной на число атомов водорода, замещенных в данной реакции на металл (на число вступающих в реакцию гидроксильных групп). Следовательно, эквивалентная масса  $H_2SO_4$  в реакции (1)  $M_{H_2SO_4}/2 = 98 \text{ г/моль}$ , а в реакции (2)  $M_{H_2SO_4}/2 = 49 \text{ г/моль}$ . Эквивалентная масса  $Al(OH)_3$  в реакции (3)  $M_{Al(OH)_3}/3 = 78 \text{ г/моль}$  а в реакции (4)  $M_{Al(OH)_3}/3 = 26 \text{ г/моль}$ .

**Пример 6.** Сколько металла, эквивалентная масса которого 12,16 г/моль, взаимодействует с  $310 \text{ см}^3$  кислорода (н.у.)?

**Решение.** Так как молярная масса  $O_2$  (32 г/моль) при н.у. занимает объём 22,4 м, то объём молярной массы эквивалента кислорода (8 г/моль) будет равен  $22,4/4 = 5,6 = 5600 \text{ см}^3$ . По закону эквивалентов

$$\frac{Me}{m_{Э(Me)}} = \frac{V_{O_2}}{Vm_{Э(O_2)}} \quad \text{или} \quad \frac{m_{Me}}{12,16} = \frac{310}{5600},$$

$$\text{Откуда } m_{Me} = 12,16 \cdot 310 / 5600 = 0,673 \text{ г.}$$

**Пример 7.** Из 3,85 г нитрата металла получено 1,60 г его гидроксида. Вычислите молярную массу эквивалента металла ( $m_{Э(Me)}$ ).

**Решение.** При решении задачи следует иметь в виду: а) молярная масса эквивалента гидроксида равна сумме молярных масс эквивалентов металла и гидроксильной группы; б) молярная масса эквивалента соли равна сумме молярных масс эквивалентов металла и кислотного остатка. Вообще молярная масса эквивалента химического соединения равна сумме молярных масс эквивалентов составляющих его частей.

Учитывая сказанное, подставляем соответствующие данные в уравнение (1) примера 4:

$$\frac{3,85}{1,60} = \frac{m_{Э(Me)} + m_{Э(NO_3^-)}}{m_{Э(Me)} + m_{Э(OH^-)}}; \quad \frac{3,85}{1,60} = \frac{m_{Э(Me)} + 62}{m_{Э(Me)} + 17}$$

$$m_{Э(Me)} = 15 \text{ г/моль}$$

**Пример 8.** В какой массе  $Ca(OH)_2$  содержится столько же эквивалентных масс, сколько в 312 г  $Al(OH)_3$ ?

**Решение.** Молярная масса эквивалента  $Al(OH)_3$  равна  $1/3$  его молярной массы, т.е.  $78/3 = 26$  г/моль. Следовательно в 312 г  $Al(OH)_3$  содержится  $312/26 = 12$  эквивалентов. Молярная масса эквивалента  $Ca(OH)_2$  равна  $1/2$  его молярной массы, т.е. 37 г/моль.

Отсюда 12 эквивалентов составляют  $37 \text{ г/моль} \cdot 12 \text{ моль} = 444 \text{ г}$ .

**Пример 9.** Вычислите абсолютную массу молекулы серной кислоты в граммах.

**Решение.** Моль любого вещества содержит постоянную Авогадро  $N_A$  структурных единиц (в нашем примере молекул). Молярная масса  $H_2SO_4$  равна 98,0 г/моль. Следовательно, масса одной молекулы

$$98 / (6,02 \cdot 10^{23}) = 1,63 \cdot 10^{-22} \text{ г.}$$

## Вопросы и задания для самоконтроля

1. Дайте определение понятиям:

- атом;
- молекула;
- относительная атомная масса;
- относительная молекулярная масса;
- молярная масса вещества.

2. Сформулируйте законы:

- сохранения массы веществ;
- постоянства состава;
- закон Авогадро.

3. Чему равно число Авогадро?

4. Выполните задания:

- а) Определите количество вещества газа, занимающего объем 5,6 л.
- б) Масса оксида серы IV равна 12,8 г. Определите количество вещества и объем, который занимает оксид серы IV при н/у.

- в) Какой объем углекислого газа можно получить при горении 0,6 г углерода? Сколько молекул углекислого газа при этом образуется?
- г) Найти массу 3 молекул азота.

## **2 Электронное строение атомов элементов**

### **2.1 Модели строения атома**

#### **Планетарная модель Резерфорда:**

- 1) В центре атома находится положительно заряженное **ядро**, занимающее ничтожную часть пространства внутри атома.
- 2) Почти вся масса атома сосредоточена в его ядре.
- 3) Вокруг ядра вращаются отрицательно заряженные **электроны**. Их число равно положительному заряду ядра.

#### **Теория Бора (1913 г., 2 постулата)**

- 1) Электрон может вращаться вокруг ядра не по произвольным, а только по строго определенным (стационарным) круговым орбитам.
- 2) При движении по стационарным орбитам электрон не излучает и не поглощает энергии.

Излучение или поглощение энергии определяется переходом из одного состояния в другое, что **соответствует переходу электрона с одной стационарной орбиты на другую.**

Таким образом, электрон в атоме не подчиняется законам классической физики.

### **Квантовая модель строения атома**

#### **Основные положения квантовой модели строения атома:**

1) Электрон имеет двойственную природу (корпускулярно-волновой дуализм):

- как частица электрон обладает определенной массой и зарядом;
- как волна движущийся электрон проявляет волновые свойства, например, характеризуется способностью к дифракции.

2) Для электрона невозможно одновременно точно измерить координату и скорость. Чем точнее мы измеряем скорость, тем больше неопределенность в координате, и наоборот. Вероятностное нахождение электрона в определенном положении в любой момент времени соответствует **принципу неопределенности Гейзенберга: положение и момент электрона не поддаются одновременному определению с абсолютной точностью.**

3) Электрон в атоме не движется по определенным траекториям, а может находиться в любой части околоядерного пространства, однако вероятность его нахождения в разных частях этого пространства неодинакова. **Орбиталь** – это совокупность положений электрона в атоме,

т.е. область пространства, в которой наиболее вероятно нахождение электрона.

4) **Ядра атомов состоят из протонов** ( $p$  – элементарная частица, с положительным зарядом) **и нейтронов** ( $n$  – элементарная частица, не обладающая зарядом). **Число протонов** в ядре равно **порядковому номеру элемента**. **Число нейтронов** равняется **разности между массовым числом и порядковым номером**: барий  $^{137}_{56}\text{Ba}$  ( $56p, 81n$ ).

**Число нейтронов в ядрах элементов может быть различным.**

**Атомы с одинаковым зарядом ядра (и соответственно химическими свойствами), но разным числом нейтронов называются изотопами** ( $^{35}_{17}\text{Cl}, ^{37}_{17}\text{Cl}$ ).

Каждый элемент представляет собой совокупность нескольких изотопов. Этим и объясняются дробные значения атомных масс: так, изотоп  $^{35}\text{Cl}$  в природе составляет 75,5% , а  $^{37}\text{Cl}$  – 24,5%; в результате средняя атомная масса хлора равна 35,5.

**Изобары – химические элементы с одинаковыми массовыми числами, но разным зарядом ядер** ( $^{40}_{18}\text{Ar}, ^{40}_{19}\text{K}, ^{40}_{20}\text{Ca}$ ).

**Наиболее важным следствием из квантовой механики является то, что вся совокупность сложных движений электрона в атоме описывается четырьмя квантовыми числами:**

- главным квантовым числом -  $n$ ,
- орбитальным квантовым числом -  $l$ ,
- магнитным квантовым числом -  $m_l$ ,
- спиновым квантовым числом -  $m_s$ .

**Главное квантовое число  $n$  определяет энергию электрона и размеры электронных облаков. Энергия электрона зависит от расстояния электрона от ядра: чем ближе к ядру находится электрон, тем меньше его энергия.**

**Главное квантовое число  $n$  определяет расположение электрона на том или ином энергетическом уровне (квантовом слое).**

Главное квантовое число имеет значения ряда целых чисел от 1 до  $\infty$ . При значении главного квантового числа, равного единице ( $n=1$ ), электрон находится на первом энергетическом уровне, расположенном на минимально возможном расстоянии от ядра. Полная энергия такого электрона наименьшая. Электрон, находящийся на наиболее удаленном от ядра энергетическом уровне, обладает максимальной энергией.

**При переходе электрона с более удаленного энергетического уровня на более близкий к ядру, выделяются порции (кванты) энергии.**

### **Орбитальное квантовое число $l$**

Орбитальное квантовое число  $l$  характеризует форму электронного облака. **Различная форма электронных облаков обуславливает изменение энергии электронов в пределах одного энергетического уровня, т.е. ее расщепление на энергетические подуровни.**

Орбитальное квантовое число  $l$  может иметь значения от 0 до  $n-1$ , всего  $n$  значений.

**Энергетические подуровни обозначают буквами:**

Значение $l$	0	1	2	3	4	5
Обозначение энергетического подуровня	$s$	$p$	$d$	$f$	$g$	$h$

Таблица 1 – Значение орбитального квантового числа и обозначение энергетического подуровня

При значении главного квантового числа, равного единице ( $n=1$ ), орбитальное квантовое число  $l$  имеет только одно значение, равное нулю ( $l=0$ ). Таким значением  $l$  характеризуются электронные облака, имеющие шаровую симметрию. **Электроны, орбитальное квантовое число которых равно нулю, называются  $s$ -электронами. На первом энергетическом уровне могут находиться только  $s$ -электроны, его условная запись  $1S$ .**

### **$s$ - электронное облако**

► Форма  $s$ -электронного облака - шар. На нем 1-2 электрона.

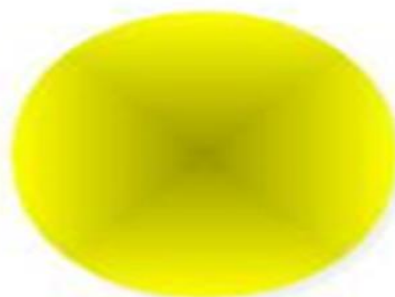


Рисунок 1 – Шаровая форма  $s$ -электронного облака

При значении главного квантового числа, равном двум ( $n=2$ ), орбитальное квантовое число имеет два значения:  $l=0$  и  $l=1$ . **Орбитальному числу, равному единице ( $l=1$ ), соответствует гантелевидная форма электронного облака (форма объемной восьмерки).**

**Электроны, орбитальное квантовое число которых равно единице, называются  $p$ -электронами.**

На втором энергетическом уровне могут находиться  $s$ - и  $p$ -электроны, которые образуют два подуровня:  $2s$  и  $2p$ .



## **p- электронное облако**

- Форма p-электронного облака - объемная восьмерка. На нем от 1 до 6 электронов.

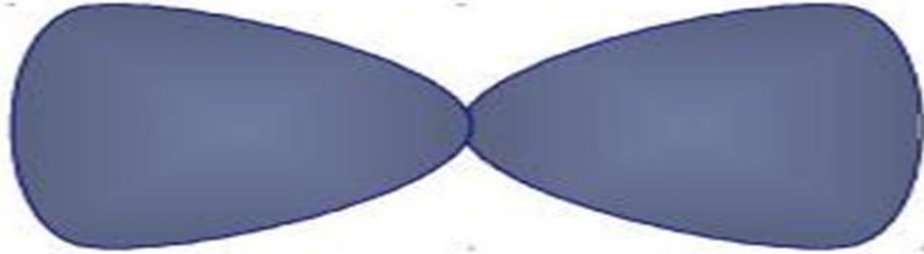


Рисунок 2 – Форма p-электронного облака (объемная восьмерка)

При значении главного квантового числа, равного трем ( $n = 3$ ), орбитальное квантовое число имеет три значения:  $l = 0, l = 1, l = 2$ .

Орбитальному квантовому числу, равному двум ( $l = 2$ ), соответствует более сложная форма электронных облаков. Электроны, орбитальное квантовое число которых равно двум, называются d-электронами.

На третьем энергетическом уровне могут находиться s-, p- и d-электроны, которые образуют три подуровня:  $3s, 3p$  и  $3d$ .

## **d- электронное облако**

- Форма d-электронных облаков - две объемные восьмерки. На нем от 1 до 10 электронов.



Рисунок 3 – Форма d-электронного облака (две объемные восьмерки)

При значении главного квантового числа, равного четырем ( $n = 4$ ) орбитальное квантовое число имеет четыре значения:  $l = 0, l = 1, l = 2$  и  $l = 3$ .

Орбитальному числу, равному трем ( $l = 3$ ), соответствует еще более сложная форма облаков. Электроны, орбитальное квантовое число которых равно трем, называют f-электронами. На четвертом

энергетическом уровне могут находиться  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -электроны, которые образуют четыре подуровня:  $4s$ ,  $4p$ ,  $4d$  и  $4f$ .

$f$ - электронное облако имеет более сложное строение. На  $f$ -электронном облаке может быть от 1 до 14 электронов



Рисунок 4 – Сложная форма  $f$ -электронного облака

**Магнитное квантовое число  $m_l$  характеризует ориентацию электронных облаков в пространстве.**

Магнитное квантовое число принимает любое целое числовое значение от  $+l$  до  $-l$ , включая 0. Таким образом, число возможных значений магнитного квантового числа равно  $2l+1$ . При значении орбитального квантового числа, равного нулю ( $l=0$ ), магнитное квантовое число имеет только одно значение, равное нулю ( $m_l=0$ ).

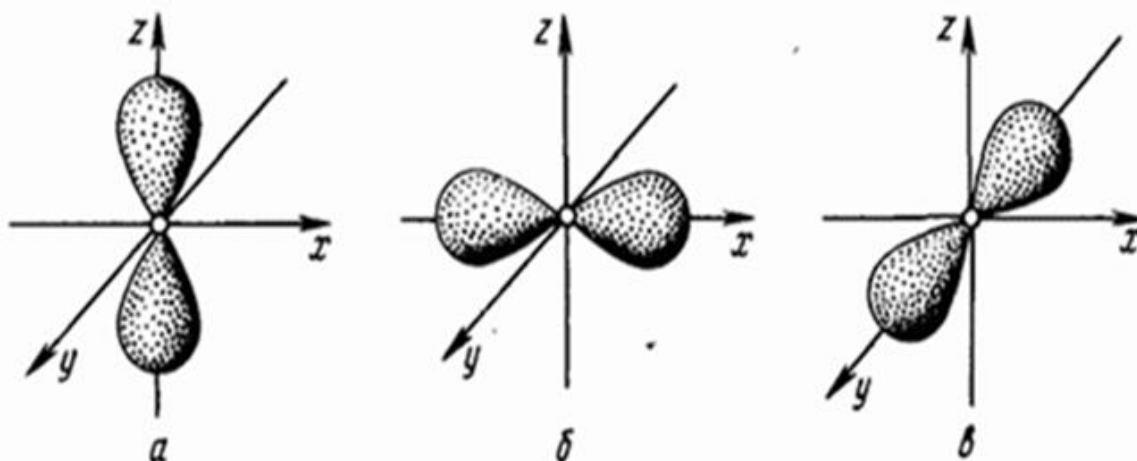


Рисунок 5 – Электронные  $p$ -облака ( $l = 1$ )  
а –  $2p_z$ -орбиталь; б -  $2p_x$ -орбиталь; в -  $2p_y$ -орбиталь

При значении орбитального квантового числа, равном единице ( $l = 1$ ), магнитное квантовое число имеет три значения:  $m_l = +1$ ,  $m_l = 0$  и  $m_l = -1$ . Три значения магнитного квантового числа характеризуют три состояния  $p$ -электронов, что соответствует ориентации  $p$ -облаков в пространстве в трех взаимно перпендикулярных плоскостях по осям координат  $x$ ,  $y$  и  $z$ .

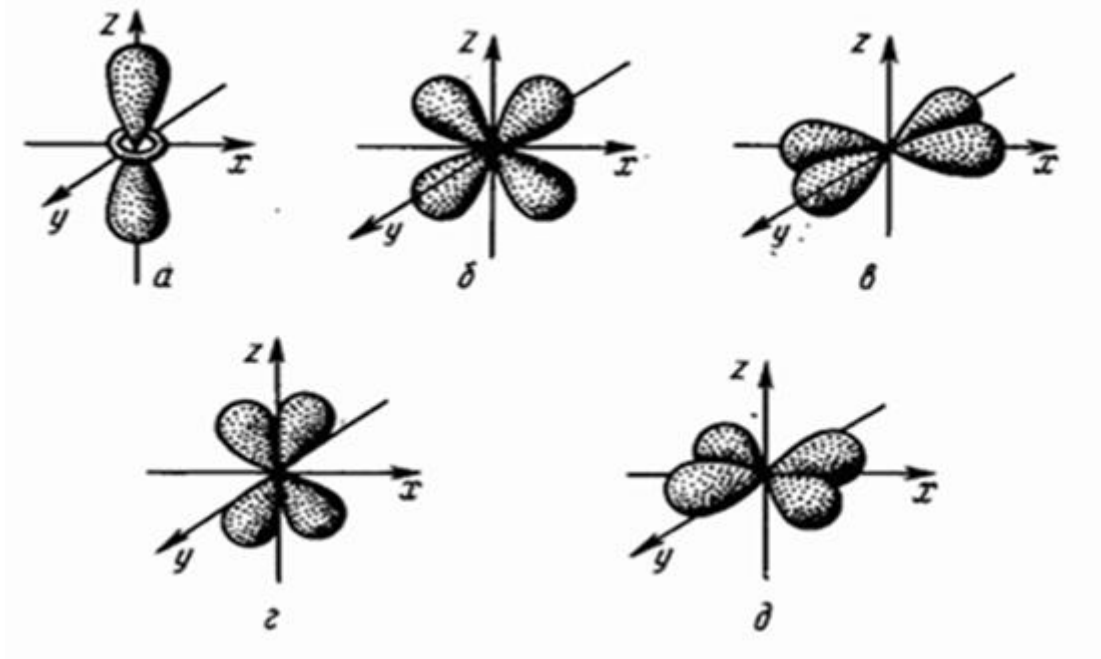


Рисунок 6 – Электронные  $d$ -облака ( $l = 2$ )  
 а –  $3d_z^2$  – орбиталь; б -  $3d_{xz}$  – орбиталь; в -  $3d_{x^2-y^2}$  – орбиталь; г -  $3d_{yz}$  – орбиталь;  $3d_{xy}$  – орбиталь

При значении орбитального квантового числа, равном двум ( $l=1$ ), магнитное квантовое число имеет пять значений:  $m_l=2$ ,  $m_l = 1$ ,  $m_l=0$ ,  $m_l=-2$ ,  $m_l=-1$ .

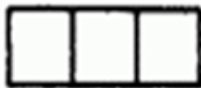
Пять значений магнитного квантового числа соответствуют пяти пространственным положениям  $d$ -электронных облаков.

Совокупность положений электрона в атоме, характеризуемых определенными значениями квантовых чисел  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  называют атомной орбиталью (АО). Условно АО обозначают в виде клетки (энергетической ячейки)

Число АО равно единице на  $s$ -энергетических подуровнях;



трем - на  $p$ - подуровнях;



пяти на  $d$ - подуровнях;



и семи на  $f$ -подуровнях

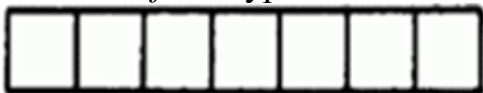


Рисунок 7 – Число АО на  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ -энергетических подуровнях

### Спиновое квантовое число $m_s$

Электрон, двигаясь в поле ядра атома, кроме орбитального момента импульса обладает также собственным моментом импульса, характеризующим его веретенообразное вращение вокруг собственной оси. Это свойство электрона получило название спина.

Величину и ориентацию спина характеризует спиновое квантовое число  $m_s$ , которое может принимать значения  $+1/2$  и  $-1/2$ . Положительное и отрицательное значения спина связаны с его направлением. Поскольку спин величина векторная, его условно обозначают стрелкой, направленной вверх или вниз:  $\uparrow (-1/2)$  или  $\downarrow (+1/2)$ .

Электроны, имеющие одинаковое направление спина, т.е. либо  $m_s = +1/2$ , либо  $m_s = -1/2$ , называются параллельными, при противоположных направлениях спинов — антипараллельными.

Итак, состояние электрона в атоме полностью характеризуется 4 квантовыми числами:  $n, l, m_l, m_s$ .

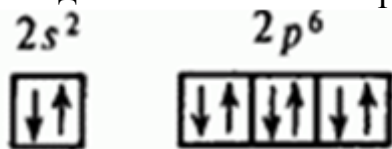
## 2.2 Особенности распределения электронов в атомах

### Принцип Паули

**В атоме не может быть двух электронов, у которых были бы одинаковыми все четыре квантовых числа** (1925 г., швейцарский ученый В. Паули).

На одной орбитали, характеризуемой определенными значениями трех квантовых чисел  $n, l$  и  $m_l$ , могут находиться только два электрона, отличающихся значением спинового квантового числа  $m_s$ , а именно  $m_s = +1/2$  и  $m_s = -1/2$ . Действительно, если  $n=1$ , то  $l$  и  $m_l$  могут иметь только нулевые значения. Поэтому электроны с  $n=1$  могут отличаться только значением спинового квантового числа. Следовательно, **на первом энергетическом уровне могут находиться только два электрона. Условно электронную конфигурацию этого уровня записывают следующим образом:  $1s^2$ .**

**На втором энергетическом уровне электроны занимают два подуровня:  $s$  и  $p$ .** На одной  $s$ -орбитали и трех  $p$ -орбиталях второго уровня может находиться восемь электронов:



Электроны в подуровне  $p$  отличаются значением магнитного квантового числа ( $m_l = -1, 0, +1$ ).

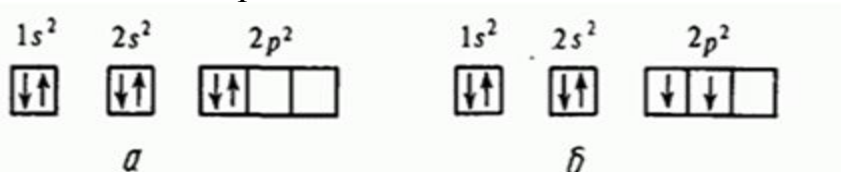
**На третьем энергетическом уровне** кроме  $s$ - и  $p$ -подуровней имеется  $d$ -подуровень ( $l = 2$ ). При этом значения  $m_l$ , следующие:  $-2, -1, 0, +1, +2$ . Соответственно в этих пяти энергетических ячейках может разместиться 10 электронов. На  $f$ -подуровне ( $l = 3$ ) при  $m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$  может максимально разместиться 14 электронов и т. д.

**Из принципа Паули вытекает следствие: максимально возможное число электронов на каждом энергетическом уровне равно удвоенному значению квадрата главного квантового числа:  $x=2n^2$ .**

Отсюда, на первом энергетическом уровне может быть 2 e, на втором - 8, на третьем - 18, на четвертом – 32 электрона.

### **Правило Хунда**

В данном подуровне электроны стремятся занять энергетические состояния таким образом, чтобы суммарный спин был максимальным. Рассмотрим распределение электронов по энергетическим ячейкам в атоме углерода, электронная конфигурация которого  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Согласно принципу Паули, его можно изобразить двояко:



В обоих вариантах спиновое число  $1s^2$  и  $2s^2$ -электронов равно нулю (спины электронов антипараллельны в каждой энергетической ячейке). Суммарное спиновое число  $p$ -электронов равно:

- в варианте (а)  $+1/2 + (-1/2) = 0$ ,

- в варианте (б)  $+1/2 + +1/2 = 1$

В соответствии с правилом Хунда реализуется только вариант (б).

**Распределение электронов в атоме (его электронная конфигурация) определяется зарядом электрона согласно принципу минимальной энергии на основе правила Клечковского:**

- с ростом атомного номера элемента электроны размещаются последовательно на орбиталях, характеризующихся возрастанием суммы главного и орбитального чисел ( $n+l$ );

- при одинаковых значениях этой суммы раньше заполняется орбиталь с меньшим значением главного квантового числа  $n$ .

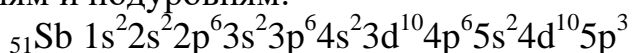
Последовательность заполнения энергетических подуровней в основном соответствует следующему ряду:

$1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p$  и т.д.

## **2.3 Электронные и электронно-графические формулы**

### **Электронные формулы**

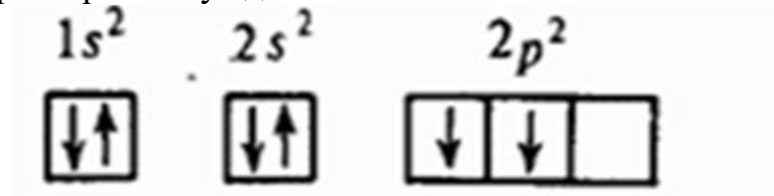
Электронная формула показывает распределение электронов в атоме по уровням и подуровням:



В этих формулах число впереди обозначает номер уровня, буквой выражается подуровень (орбиталь), индекс справа вверху – число электронов в подуровне.

## Электронно-графическая формула

В электронно-графических формулах каждая энергетическая орбиталь (энергетическая ячейка) обозначается клеткой: в клетке стрелкой обозначается электрон, направление стрелки показывает направление спина. Свободные клетки – это свободные орбитали, которые может занимать электрон при возбуждении.



## 2.4 Основные закономерности Периодической системы Д.И. Менделеева

1) Порядковый номер элемента равен заряду ядра атома и общему числу электронов в атоме.

2) Номер периода определяет число энергетических уровней в атоме элемента данного периода, на которых имеются электроны.

3) Номер группы определяет максимально возможное число валентных электронов.

Каждая группа подразделяется на две подгруппы – А (главную) и В (побочную).

Если элемент принадлежит к главной подгруппе, то число электронов на внешнем уровне равно номеру группы.

Если элемент принадлежит к побочной подгруппе, то число электронов на внешнем уровне, как правило, равно 2. У некоторых элементов происходит провал с внешнего на предвнешний уровень – Cr, Cu, Ag, Au, Pt и др., т.е. на внешнем уровне находится 1 электрон, а другой переходит на предвнешний уровень.

4) Электронное семейство. Все элементы периодической системы принадлежат к четырем электронным семействам s, p, d, f. Это определяется тем, какой подуровень элемента заполняется электронами последним.

Любой период начинается с заполнения s-подуровня, поэтому первые два элемента принадлежат к s-семейству.

Последние шесть элементов каждого периода принадлежат к р-семейству.

В побочных подгруппах находятся d и f-элементы.

Зная порядковый номер элемента, можно написать электронную формулу атома – распределение всех имеющихся в атоме электронов по энергетическим уровням и орбиталям.

## Вопросы и задания для самоконтроля

**Задание 1.** Составить электронную формулу элемента №26. Для электронов внешнего уровня написать электронно-графическую формулу.

**Задание 2.** Строение внешнего и предвнешнего энергетических уровней выражается формулой  $3d^35s^2$ . Какой это элемент? Написать электронно-графическую формулу для этого состояния.

**Задание 3.** Порядковый номер элемента равен 30. Укажите положение элемента в периодической системе: период, группу, подгруппу. Составьте электронную формулу атома элемента и электронно-графическую формулу для валентных электронов в нормальном и возбужденном состояниях.

### 3 Комплементарность

#### 3.1 Теория А. Вернера о строении комплексных соединений

В 1893 г. швейцарским химиком-неоргаником Альфредом Вернером (1866–1919) была сформулирована теория, позволившая понять строение и некоторые свойства комплексных соединений и названная координационной теорией.

Согласно теории Вернера в комплексных соединениях различают **комплексообразователь, внешнюю и внутреннюю сферы.**

Центральное положение в комплексных соединениях занимает, как правило, ион металла, который называют **центральным ионом, или комплексообразователем.**

Пример:  $[Al(H_2O)_6]Cl_3$  - комплексообразователь – Al,  
 $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$  – Zn.

**Комплексообразователь** – частица (атом, ион или молекула), координирующая (располагающая) вокруг себя другие ионы или молекулы.

Комплексообразователь обычно имеет положительный заряд, является d-элементом, и в таком случае именуется **металлоцентром**.

**Вокруг комплексообразователя располагаются (координируются) молекулы или кислотные остатки – лиганды (адденды).**

**Лиганды – частицы (молекулы и ионы),** имеющие химические связи непосредственно с комплексообразователем.

**Лигандами могут быть:**

а) полярные молекулы —  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $NO$ ;

б) простые ионы —  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $H^+$ ;

в) сложные ионы —  $CN^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $OH^-$ .

Лиганды не связаны друг с другом, так как между ними действуют силы отталкивания.

**Координация лигандов около комплексообразователя является характерной чертой комплексных соединений.**

**Комплексообразователь и окружающие его лиганды составляют внутреннюю сферу комплекса.**

Частица, состоящая из комплексообразователя и окружающих лигандов, называется комплексным ионом.

При изображении комплексных соединений внутреннюю сферу (комплексный ион) ограничивают квадратными скобками. Пример:  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3^-$  - внутренняя сфера (комплексный ион) -  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Остальные составляющие комплексного соединения расположены во внешней сфере.

Пример: В молекуле  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{Cl}_3^-$  внешняя сфера представлена анионами хлора -  $\text{Cl}_3^-$

**Пример: Состав комплексного соединения (КС)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ :**

внешняя сфера – два аниона  $\text{OH}^-$ ;

внутренняя сфера – катион  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ;

комплексообразователь (центральный ион, координатор) –  $\text{Cu}^{2+}$ ;

координационное число (КЧ) (число молекул или ионов, соединенных непосредственно с атомом-комплексообразователем) – 4;

лиганды (молекулы или ионы, расположенные около комплексообразователя) –  $(\text{NH}_3)$ .

**Форма комплексной частицы - координационный полиэдр** – воображаемый многогранник, в центре которого расположен атом-комплексообразователь, а в вершинах – атомы лиганд, непосредственно связанные с комплексообразователем.

К координационным полиэдрам относят также квадрат (КЧ= 4), треугольник (КЧ = 3) и гантель (КЧ = 2), хотя эти фигуры и не являются многогранниками.

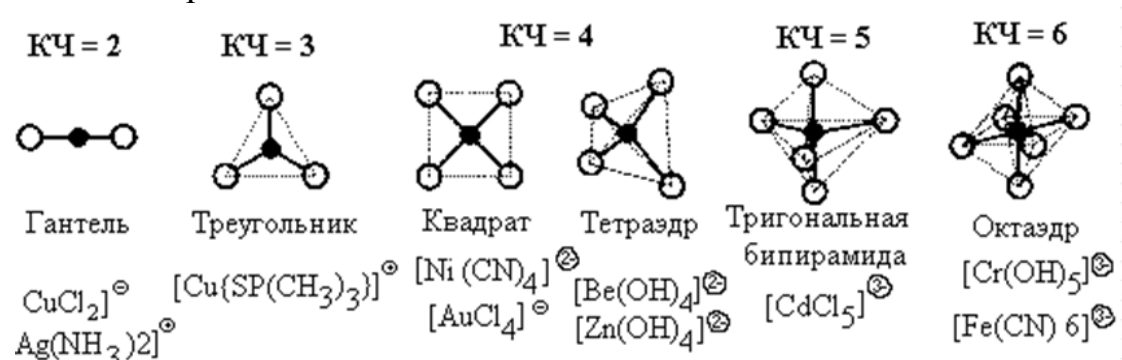


Рисунок 8 - Наиболее распространенные координационные полиэдры при различных координационных числах. Под названиями полиэдров приведены примеры комплексных частиц с таким строением.

**Комплексы могут выполнять роль катионов, анионов или быть нейтральными молекулами, например:**

$[\text{Cu}^{2+}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  – катион;

$[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]^{4-}$  – анион;

$[\text{Pt}^{4+}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4^-]$  – нейтральная молекула.



**Заряд комплексного иона равен сумме зарядов комплексообразователя и лиганд.**

Алгебраическая сумма зарядов внутренней и внешней сферы равна нулю, например, в соединении  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ :

- два иона  $2\text{Na}^+$  – внешняя сфера,
- ион  $[\text{Zn}^{2+}(\text{CN})_4]^{2-}$  – внутренняя сфера, ее заряд складывается из двух положительных зарядов иона  $\text{Zn}^{2+}$  и четырех отрицательных зарядов четырех ионов  $\text{CN}^-$ , что в сумме дает минус два.

### 3.2 Природа химической связи в комплексных соединениях

Во внутренней сфере между комплексообразователем и лигандами существуют ковалентные связи, образованные, в том числе, и по донорно-акцепторному механизму. Для образования таких связей необходимо наличие свободных орбиталей у комплексообразователя и неподеленных электронных пар у лиганд. Донорно-акцепторная связь возникает как результат перекрывания свободных валентных орбиталей комплексообразователя (акцептор) с заполненными орбиталями лиганд (донор).

Между внешней и внутренней сферой комплексного соединения существует ионная связь.

### 3.3 Классификация комплексных соединений

**Классификация по заряду комплекса:**

1) **Катионные комплексы** образованы в результате координации вокруг положительного иона нейтральных молекул ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  и др.).

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  — хлорид тетраамминцинка(II) - ( $\text{Zn}^{2+}$ );

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  — хлорид гексаамминкобальта(II) - ( $\text{Co}^{2+}$ ).

2) **Анионные комплексы:** в роли комплексообразователя выступает атом с положительной степенью окисления, а лигандами являются простые или сложные анионы.

$\text{K}_2[\text{BeF}_4]$  — тетрафторобериллат(II) калия - ( $\text{Be}^{2+}$ );

$\text{Li}[\text{AlH}_4]$  — тетрагидridoалюминат(III) лития - ( $\text{Al}^{3+}$ );

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  — гексацианоферрат(III) калия - ( $\text{Fe}^{3+}$ ).

3) **Нейтральные комплексы** образуются при координации молекул вокруг нейтрального атома, а также при одновременной координации вокруг положительного иона—комплексообразователя отрицательных ионов и молекул.

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  — тетракарбонилникель;

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  — дихлородиамминплатина(II).

**Классификация по природе лиганд:**

а) **Аквакомплексы** – комплексные катионы, в которых лигандами являются молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Их образуют катионы металлов со степенью

окисления +2 и больше, причем способность к образованию аквакомплексов у металлов одной группы периодической системы уменьшается сверху вниз.

Примеры аквакомплексов:  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ;  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$ .

**б) Гидроксикомплексы** – комплексные анионы, в которых лигандами являются гидроксид-ионы  $\text{OH}^-$ . Комплексообразователями являются металлы, склонные к проявлению амфотерных свойств – Be, Zn, Al, Cr.

Например:  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ,  $\text{Ba}[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ .

**в) Аммиакаты** – это комплексные катионы, в которых лигандами являются молекулы  $\text{NH}_3$ . Комплексообразователями являются d-элементы.

Например:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ .

**г) Ацидокомплексы** – это комплексные анионы, в которых лигандами являются анионы неорганических и органических кислот.

Например:  $\text{K}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ,  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

**д) Карбонилы** — комплексные соединения, в которых лигандами являются молекулы оксида углерода(II):  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ .

### 3.4 Название комплексных соединений

Формула комплексного соединения читается справа налево.

**В названии комплексного соединения первым указывают отрицательно заряженную часть — анион (если она есть), затем положительную часть — катион.**

**Название комплексного аниона начинается с обозначения состава внутренней сферы:**

- число лиганд обозначается греческими числительными: 2–ди, 3–три, 4–тетра, 5–пента, 6–гекса и т.д., далее следуют названия лиганд, к которым прибавляют соединительную гласную «о»:  $\text{Cl}^-$  – хлоро-,  $\text{CN}^-$  – циано-,  $\text{OH}^-$  – гидроксо- и т.п.

Если у комплексообразователя переменная степень окисления, то в скобках римскими цифрами указывают его степень окисления, а его название с суффиксом -ат: Zn – цинкат, Fe – феррат(III), Au – аурат(III).

Последним называют катион внешней сферы в родительном падеже.

Примеры:

$\text{K}_3^+[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]^{3-}$  – гексацианоферрат(III) калия;

$\text{K}_4^+[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]^{4-}$  – гексацианоферрат(II) калия;

$\text{K}_2^+[\text{Zn}^{2+}(\text{OH})_4]^{2-}$  – тетрагидроксицинкат калия.

**Названия соединений, содержащих комплексный катион,** начинается с названия аниона внешней сферы, после которых указывается число лиганд, дается латинское название лиганда (молекула аммиака  $\text{NH}_3$  – аммин, молекула воды  $\text{H}_2\text{O}$  – аква от латинского названия воды) и русское название элемента-комплексообразователя; римской цифрой в скобках указывается степень окисления элемента-комплексообразователя, если она переменная.

Например:

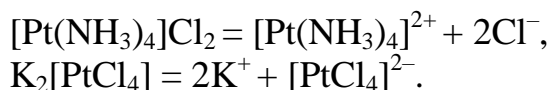
$[\text{Cu}^{2+}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\text{SO}_4^{2-}$  – сульфат тетраамминмеди(II);  
 $[\text{Al}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}\text{Cl}_3^-$  – хлорид гексаакваалюминия.

**В названии нейтральных комплексных частиц** комплексообразователь указывается в именительном падеже, а степень его не указывается, так как она однозначно определяется, исходя из электронейтральности комплекса.

$[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3^-]$  — трифторотриаквахром;  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}(\text{NO}_2)_2]$  — динитритохлоротриамминкобальт;  
 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  – пентакарбонилжелезо;  
 $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$  – дибензолхром;  
 $[\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3^-]$  – трихлороамминкобальт;  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$  – дибромодиамминплатина.

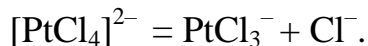
### 3.5 Химические свойства комплексных соединений

**1. В растворе комплексные соединения ведут себя как сильные электролиты, т.е. полностью диссоциируют на катионы и анионы:**



Диссоциация по такому типу называется **первичной**.

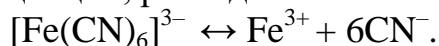
**Вторичная диссоциация связана с удалением лиганд из внутренней сферы комплексного иона:**



Вторичная диссоциация происходит ступенчато: комплексные ионы ( $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ) являются слабыми электролитами.

Важнейшим свойством комплексов в растворах является их **устойчивость**.

Константой устойчивости комплексных соединений называется отношение концентрации недиссоциированного комплекса к произведению концентраций комплексообразователя и лигандов. Внутренняя сфера комплекса в незначительной степени подвергается электролитической диссоциации, распадаясь на комплексообразователь и лиганды, например:

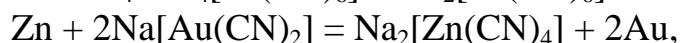
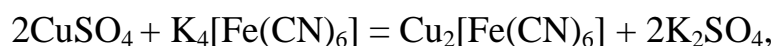


Величина, обратная константе устойчивости, называется **константой нестойкости**:

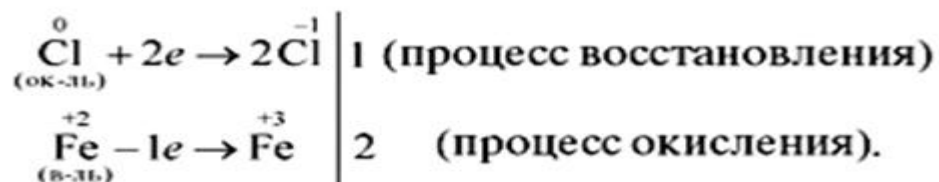
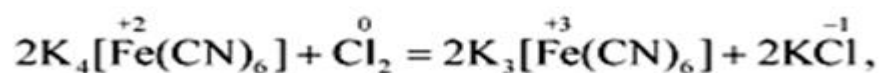
$$K_{\text{нест}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}} = 10^{-44}$$

Чем больше константа устойчивости и чем меньше константа нестойкости, тем прочнее комплекс.

Комплексные соли могут вступать в реакции обмена и в реакции замещения, например:



а также в окислительно-восстановительные реакции:

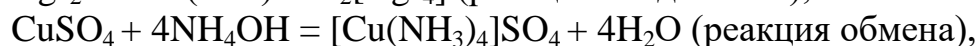


Таким образом, комплексные соли в растворах ведут себя так же, как и соли простые.

### 3.6 Получение комплексных соединений

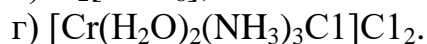
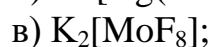
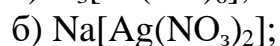
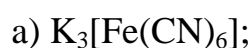
Комплексные соли получают в результате реакций соединения, обмена, окислительно-восстановительных реакций, а также при электролизе.

Например:

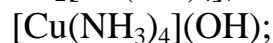
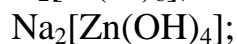
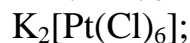
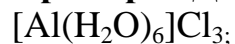


### Вопросы и задания для самоконтроля

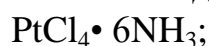
**Пример 1.** Определите заряд комплексного иона, координационное число (К.ч.) и степень окисления (СО) комплексообразователя в следующих соединениях:



**Пример 2.** Дайте названия следующих соединений:



**Пример 3.** Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений платины:





$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ . Координационное число платины (VI) равно шести.

## 4 Энергетика химических процессов

### 4.1 Тепловой эффект химической реакции

**Химическое превращение** – это качественный скачок, при котором исчезают одни вещества и появляются другие.

Происходящая при этом перестройка электронных структур атомов, ионов и молекул сопровождается выделением или поглощением тепла, света, электричества и т.д. – **превращением химической энергии в другие виды энергии.**

**Об энергетике процессов можно судить по изменению таких свойств системы, как:**

- ее внутренняя энергия  $\Delta U$ ,
- энтальпия  $\Delta H$ ,
- энтропия  $\Delta S$ ,
- энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал)  $\Delta G$ .

Химические реакции, протекающие при постоянном объеме  $V = \text{const}$ , изменение объема  $\Delta V = 0$  (например, в автоклаве) называют **изохорными**, протекающие при постоянном давлении  $p = \text{const}$ , изменение давления  $\Delta p = 0$  (например, в открытой колбе), **изобарными**.

**Энергетический эффект химического процесса возникает за счет изменения в системе внутренней энергии  $U$  или энтальпии  $H$ .**

**Внутренней энергией системы** называют энергию всех видов движения и взаимодействия тел или частиц, составляющих систему (кинетическая энергия межмолекулярного взаимодействия, вращательная энергия, колебательное движение атомов и групп в молекуле, энергия взаимодействия электронов между собой и с ядрами).

Предположим, что некоторая система за счет поглощения теплоты  $q$  переходит из состояния **1** в состояние **2**. Эта теплота расходуется на изменение внутренней энергии системы  $\Delta U$  и на совершение работы против внешних сил  $A$ :

$$q = \Delta U + A \text{ или } \Delta U = q - A$$

**Закон сохранения энергии (первый закон термодинамики)** гласит, что сумма изменения внутренней энергии и совершенной системой работы равна сообщенной или выделенной ею теплоте.

**Для химических реакций под работой против внешних сил подразумевается работа против внешнего давления.**

При  $p = \text{const}$  она равна произведению давления  $p$  на изменение объема системы  $\Delta V$  при переходе ее из состояния 1 в состояние 2.

При изохорном процессе  $V = \text{const}$ , поскольку изменения объема системы не происходит,  $A = 0$ . Тогда переходу системы из состояния 1 в состояние 2 отвечает равенство:  $q_v = U_2 - U_1 = \Delta U$

Таким образом, если химическая реакция протекает при постоянном объеме, то выделение или поглощение теплоты  $q_v$  связано с изменением внутренней энергии системы  $\Delta U$ .

При изобарном процессе ( $p = \text{const}$ ) тепловой эффект  $q_p$  равен:

$$q_p = \Delta U + p\Delta V; \quad q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$$
$$q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Введем обозначение:  $U + pV \equiv H$ .

Тогда,  $q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ .

Энтальпия ( $\Delta H$ ) - это энергия расширенной системы.

Таким образом, если при изохорном процессе энергетический эффект реакции равен изменению внутренней энергии системы  $q_v = \Delta U$ , то в случае изобарного процесса он равен изменению энтальпии системы  $q_p = \Delta H$ .

Химические и физические изменения в системе, как правило, сопровождаются выделением и поглощением теплоты.

Наибольшую теплоту, которую можно получить при химическом процессе при данной температуре, называют тепловым эффектом процесса.

Процессы в химии, при которых теплота выделяется, называются экзотермическими, а процессы, при которых теплота поглощается, - эндотермическими. Тепловые эффекты экзотермических реакций в термохимии принято считать положительными, а эндотермических реакций - отрицательными.

Тепловой эффект реакции обозначают через  $Q$  и считают, что  $Q = -q$ , т.е.  $Q_v = -\Delta U$ ;  $Q_p = -\Delta H$ .

При экзотермических реакциях теплота выделяется, т.е. уменьшается энтальпия  $\Delta H$ , или внутренняя энергия системы  $\Delta U$ , и значения  $\Delta H$  и  $\Delta U$  для них отрицательны.

**При эндотермических реакциях** теплота поглощается, а  $\Delta H$  и  $\Delta U$  имеют положительные значения (это значит, что продукт реакции менее устойчив, чем исходное вещество).

Для того чтобы можно было сравнивать энергетические эффекты различных процессов, термохимические расчеты обычно относят к 1 моль вещества и условиям, принятым за стандартные. За стандартные принимают давление 101325 Па и температуру 25°C (298,15 К).

Стандартные тепловые эффекты принято обозначать  $\Delta H^0_{298}$  или  $\Delta U^0_{298}$ .

В термохимических уравнениях указывается агрегатное состояние и полиморфная модификация реагирующих и образующихся веществ:

г – газообразное,

ж – жидкое,

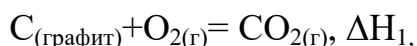
к – кристаллическое и т.д.

## 4.2 Закон Гесса

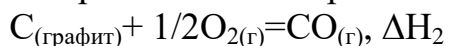
**В основе термохимических расчетов лежит закон, сформулированный Г.И. Гессом в 1841г:**

**Тепловой эффект зависит только от вида (природы) и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути процесса, т.е. от числа и характера промежуточных стадий.**

Так, образование оксида углерода (IV) из графита и кислорода можно рассматривать или как непосредственный результат взаимодействия простых веществ:



или как результат процесса, протекающего через промежуточную стадию образования и сгорания оксида углерода (II):



Согласно закону Гесса, тепловые эффекты образования  $CO_2$  как непосредственно из простых веществ, так и через промежуточную стадию образования и сгорания  $CO$  равны:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

По приведенному равенству нетрудно вычислить одну из величин  $\Delta H$ , зная две другие. Как известно, тепловые эффекты образования  $CO_{2(\text{г})}$ , ( $\Delta H_1$ ) и горения  $CO$  ( $\Delta H_3$ ) определяются экспериментально. Тепловой же эффект образования  $CO$  ( $\Delta H$ ) измерить невозможно, т.к. при горении углерода в условиях недостатка кислорода образуется смесь  $CO$  и  $CO_2$ .

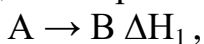
Но теплоту образования  $CO$  можно рассчитать по известным значениям:

$$\Delta H_1 = -393,5 \text{ кДж/моль и } \Delta H_3 = -283,0 \text{ кДж/моль, } \Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3;$$

$$\Delta H_2 = -110,5 \text{ кДж/моль}$$

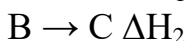
**Следствия из закона Гесса:**

1. Тепловой эффект обратной реакции равен тепловому эффекту прямой реакции с обратным знаком, т.е. для реакций:



отвечающие им тепловые эффекты  $\Delta H_1$ , и  $\Delta H_2$  связаны равенством  $\Delta H_1 = -\Delta H_2$ .

2. Если в результате ряда последовательных химических реакций система приходит в состояние, полностью совпадающее с исходным (круговой процесс), то сумма тепловых эффектов этих реакций равна нулю, т.е. для ряда реакций:



сумма их тепловых эффектов

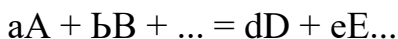
$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = 0.$$

### 4.3 Энтальпии (теплоты) образования веществ

Под энтальпией образования понимают тепловой эффект реакции образования 1 моля вещества из простых веществ. Обычно используют стандартные энтальпии образования. Их обозначают  $\Delta H_{\text{обр}298}$  или  $\Delta H_{f298}$  (часто один из индексов опускают; f—от англ, formation).

Стандартные энтальпии образования простых веществ, устойчивых в стандартных условиях (газообразный кислород, жидкий бром, кристаллический иод, ромбическая сера, графит и т.д.), принимают равными нулю.

Согласно закону Гесса тепловой эффект реакции равен сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ. Для реакций вида



тепловой эффект  $\Delta H_{x.p.}$  определяется равенством

$$\Delta H_{x.p.} = (d\Delta H_{f,D}^0 + e\Delta H_{f,E}^0 + \dots) - (a\Delta H_{f,A}^0 + b\Delta H_{f,B}^0 + \dots)$$

или

$$\Delta H_{x.p.} = \sum \Delta H_{f, \text{прод}}^0 - \sum \Delta H_{f, \text{исх}}^0.$$



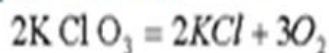
2. Реакция термического разложения  $\text{CaCO}_3$ :



$$\Delta H_{f,298}^0 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad -1206,9 \quad -635,5 \quad -393,5$$

$$\Delta H_{x.p.}^0 = [(-635,5) + (-393,5)] - (-1206,9) = 177,9 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

3. Реакция разложения бертолетовой соли



$$\Delta H_{f,298}^0 \quad -391,2 \quad -435,9 \quad 0$$

$$\Delta H_{x.p.}^0 = [2 \cdot (-435,9) + 0] - 2 \cdot (-391,2) = -89,4 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

#### 4.4 Энтропия

Большинство процессов представляет собой два одновременно происходящих явления: передачу энергии и изменение в упорядоченности расположения частиц относительно друг друга.

Частицам (атомам, ионам) присуще стремление к беспорядочному движению, поэтому система стремится перейти из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное.

Так, если, например, баллон с газом соединить с сосудом, то газ из баллона будет распределяться по всему объему сосуда. При этом система из более упорядоченного состояния (с меньшим беспорядком) переходит в состояние менее упорядоченное (с большим беспорядком).

Количественной мерой беспорядка в расположении частиц относительно друг друга является энтропия  $S$ .

II закон термодинамики: в изолированных системах энтропия самопроизвольно протекающего процесса возрастает, т.е. уменьшается порядок в относительном расположении частиц,  $\Delta S > 0$ .

В случае перехода системы из менее упорядоченного состояния в более упорядоченное, энтропия системы уменьшается,  $\Delta S < 0$ .

Энтропия возрастает при переходе жидкости в пар, при растворении кристаллического вещества, при расширении газов и т.д. Во всех этих случаях наблюдается уменьшение порядка в относительном расположении частиц.

В процессах конденсации, кристаллизации веществ энтропия уменьшается.

Вероятность существования различных соединений вещества (газообразное, кристаллическое, жидкое) можно описать как некоторое свойство и количественно выразить значением энтропии  $\Delta S$ .

Энтропия измеряется в энтропийных единицах:

$$1 \text{ э.е.} = 1 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{град.}) = 4,1868 \text{ Дж}/\text{моль} \cdot \text{град.}$$

Энтропии веществ, как и энтальпии их образования, принято относить к определенным условиям. Обычно это стандартные условия. Энтропию в этом случае обозначают  $S_{298}^0$  и называют стандартной.

В соответствии со степенью беспорядка энтропия вещества в газовом состоянии значительно выше, чем в жидком, а тем более — в кристаллическом. Например,

$$S_{298, H_2O(ж)}^0 = 69,96 \text{ э.е.}, \quad S_{298, H_2O(пар)}^0 = 188,74 \text{ э.е.}$$

При данном агрегатном состоянии энтропия тем значительнее, чем больше атомов в молекуле. Например,

$$S_{298, O_3(г)}^0 = 238,8 \text{ э.е.}, \quad S_{298, O_2(г)}^0 = 205,03 \text{ э.е.};$$

$$S_{298, CO}^0 = 197,7 \text{ э.е.} \quad S_{298, CO_2}^0 = 213,6 \text{ э.е.}$$

Чем больше твердость вещества, тем меньше его энтропия. Энтропия возрастает с увеличением степени дисперсности частиц вещества.

Для химических реакций в целом

$aA + bB + \dots = dD + eE + \dots$  изменение энтропии будет

$$\Delta S_{x.p.} = \sum S_{\text{прод.}} - \sum S_{\text{исх.}} = (dS_D + eS_E + \dots) - (aS_A + bS_B + \dots)$$

Об изменении энтропии в химической реакции можно судить по изменению объема в ходе реакции:

$$C_{(\text{графит})} + 1/2 O_2 = CO_{(г)}, \quad \Delta V > 0 \text{ и } \Delta S_{298}^0 = 87,7 \text{ э.е.} > 0;$$

$$3/2 H_{2(г)} + 1/2 N_{2(г)} = NH_{3(г)}, \quad \Delta V < 0 \text{ и } \Delta S_{298}^0 = -90,1 \text{ э.е.} < 0$$

Если в реакции участвуют только твердые и образуются только твердые вещества или число молей газообразного вещества не изменяется, то изменение энтропии в ходе ее очень незначительно.

**III закон термодинамики: энтропия чистых веществ, существующих в виде идеальных кристаллов при температуре К, равна нулю.**

Стремление системы к возрастанию энтропии называют энтропийным фактором. Этот фактор тем больше, чем выше температура. Количественно энтропийный фактор оценивается произведением  $T \cdot \Delta S$

Стремление системы к понижению потенциальной энергии называют энтальпийным фактором. Количественно эта тенденция системы выражается через тепловой эффект процесса, то есть значением  $\Delta H$ .

Самопроизвольно, то есть без затраты работы извне, система может переходить из менее устойчивого состояния, в более устойчивое.

#### 4.5 Энергия Гиббса

В химических процессах одновременно действуют две тенденции: стремление частиц объединиться за счет прочных связей в более сложные, что уменьшает энтальпию системы, и стремление частиц разъединиться, что увеличивает энтропию.

Проявляется действие двух прямо противоположных факторов – энтальпийного ( $\Delta H$ ) и энтропийного ( $T \cdot \Delta S$ ).

Суммарный эффект этих двух противоположных тенденций в процессах, протекающих при постоянных  $T$  и  $p$ , отражает изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  (или изобарно–изотермический потенциал):

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

Характер изменения энергии Гиббса позволяет судить о принципиальной возможности или невозможности осуществления процесса.

Самопроизвольно протекают реакции, в которых энергия Гиббса в исходном состоянии системы больше, чем в конечном:  $\Delta G < 0$  (условие самопроизвольности).

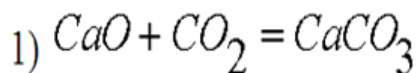
Увеличение энергии Гиббса ( $\Delta G > 0$ ) свидетельствует о невозможности самопроизвольного осуществления процесса в данных условиях.

Если же  $\Delta G = 0$ , то система находится в состоянии химического равновесия.

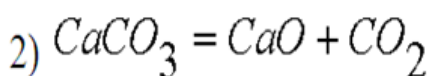
В соответствии с уравнением  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$  самопроизвольному протеканию процесса способствует уменьшение энтальпии и увеличение энтропии системы, то есть когда  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S > 0$

При других сочетаниях  $\Delta H$  и  $\Delta S$  возможность процесса определяют либо энтальпийный, либо энтропийный фактор.

Рассмотрим две следующие реакции:



$$\Delta H_{x.p.}^0 = -177,88 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; \Delta S_{298}^0 = -160,48 \frac{\text{Дж}}{\text{град} \cdot \text{моль}}; \Delta G = -130,22 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$



$$\Delta H_{x.p.}^0 = 177,88 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; \Delta S_{298}^0 = 160,48 \frac{\text{Дж}}{\text{град} \cdot \text{моль}}; \Delta G_{к.р.1500}^0 = -62,84 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

**Первая реакция экзотермическая**, протекает с уменьшением объема. Возможность этой реакции ( $\Delta G < 0$ ) определяется действием энтальпийного фактора, которое перекрывает противодействие энтропийного фактора:

$$|\Delta H| > |T \cdot \Delta S|.$$

**Вторая реакция эндотермическая**. Протекает с увеличением объема. Возможность этой реакции ( $\Delta G < 0$ ), наоборот, определяется энтропийным фактором. При высокой температуре энтропийный фактор перекрывает энтальпийный фактор:

$$|\Delta H| < |T \cdot \Delta S|. \text{ Реакция протекает самопроизвольно.}$$

При высоких температурах самопроизвольно могут протекать реакции, сопровождающиеся увеличением энтропии, при низких температурах - только экзотермические реакции.

Процессы, протекающие с уменьшением энтальпии ( $\Delta H < 0$ ) и увеличением энтропии ( $\Delta S > 0$ ), практически необратимы. В этом случае  $\Delta G$  всегда будет иметь отрицательное значение, какую бы температуру не применяли.

Так, для реакции  $2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = -89,4 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta S_{298} = 494,3 \text{ кДж/моль} \cdot \text{град, } \Delta G < 0 \text{ при любой температуре.}$$

Под стандартной энергией Гиббса образования  $\Delta G$  понимают изменение энергии Гиббса при реакции образования 1 моля вещества в стандартных условиях из простых веществ, находящихся в стандартном состоянии.

**Стандартная энергия Гиббса образования простого вещества, устойчивого в стандартных условиях, равна нулю.**

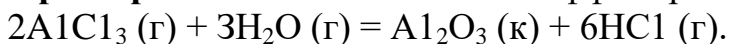
При пользовании значениями  $\Delta G$  критерием принципиальной возможности процесса в нестандартных условиях следует принять условие  $\Delta G < 0$ , а критерием принципиальной невозможности осуществления процесса - неравенство  $\Delta G > 0$ .

Равенство  $\Delta G = 0$  означает, что система находится в равновесии.

Чем отрицательнее значение  $\Delta G$  вещества, тем данное химическое соединение устойчивее.

И чем положительней  $\Delta G$ , тем менее устойчиво данное вещество.

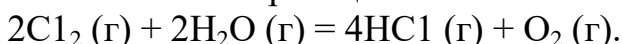
**Пример 1.** Вычислить тепловой эффект реакции



**Решение.** Из справочника выписываем значения  $\Delta H_{f298}^0$  для исходных веществ и продуктов реакции, которые равны соответственно: -585, -242, -1676 и -92 (кДж/моль). Подставляя их в уравнение Гесса, получаем:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = (-1676 - 92 \cdot 6) \text{ кДж/моль} - (-585 \cdot 2 - 242 \cdot 3) \text{ кДж/моль} = -332 \text{ кДж/моль.}$$

**Пример 2.** Определить энтропию протекающей при стандартных условиях химической реакции



**Решение.** Используя справочные данные для значений  $S_{298}^0$  исходных веществ и продуктов реакции, получаем:

$$\Delta S_{298}^0 = 205,03 + 4 \cdot 186,7 - 2 \cdot 223 - 2 \cdot 188,74 = 128,35 \text{ Дж/К.}$$

**Пример 3.** Определить энергию Гиббса приведенной в примере 2 химической реакции в стандартных условиях.

**Решение.** Тепловой эффект реакции в стандартных условиях  $\Delta H_{298}^0$  определяем, используя табличные значения теплот образования компонентов реакции:

$$\Delta H_{298}^0 = 4 \cdot (-92,3) - 2 \cdot (-241,84) = -369,2 + 483,68 = 114,48 \text{ кДж.}$$

Далее определяем энергию Гиббса:

$$\Delta G_{298} = \Delta H_{298} - 298 \cdot \Delta S_{298} = 114480 - 298 \cdot 128,35 = 76231,7 \text{ Дж.}$$

Так как энергия Гиббса положительна, то рассмотренная химическая реакция в стандартных условиях самопроизвольно не протекает.

### Вопросы и задания для самоконтроля

1) Дайте определение понятиям:

- внутренняя энергия;
- энтальпия;
- энтропия;
- энергия Гиббса.

Как можно определить их величину?

2) Сформулируйте 1, 2 и 3 законы термодинамики.

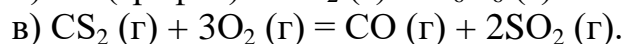
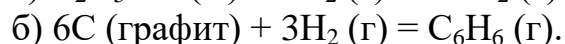
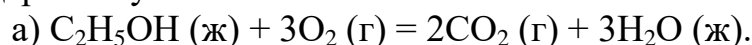
3) Что такое изобарно–изотермический потенциал?

4) О чем свидетельствует увеличение энергии Гиббса?

5) При каких условиях реакции протекают самопроизвольно?

6) В каких случаях для протекания реакции необходимо создание специальных условий?

7) Для указанной реакции вычислить:  $\Delta H_{298}$ ,  $\Delta S_{298}$ ,  $\Delta G_{298}$  реакции и сделать вывод о возможности ее самопроизвольного протекания в стандартных условиях.



## 5 Типы взаимодействия молекул

### 5.1 Природа сил химического взаимодействия

Процесс перехода электрона на более высокий энергетический подуровень или уровень (т.е. процесс возбуждения или распаривания, о

котором говорилось ранее) требует затраты энергии. При образовании химической связи происходит выделение энергии. Для того, чтобы химическая связь была устойчивой, необходимо, чтобы увеличение энергии атома за счет возбуждения было меньше энергии образующейся химической связи. Иными словами, необходимо, чтобы затраты энергии на возбуждение атомов были **скомпенсированы** выделением энергии за счет образования связи.

Химическая связь, кроме энергии связи, характеризуется **длиной, кратностью и полярностью**. Для молекулы, состоящей более чем из двух атомов, существенными являются величины углов между связями и полярность молекулы в целом.

**Кратность связи** определяется количеством электронных пар, связывающих два атома.

Так, в этане  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$  связь между атомами углерода одинарная, в этилене  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  – двойная, в ацетилене  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  – тройная. С увеличением кратности связи увеличивается энергия связи: энергия связи  $\text{C}-\text{C}$  составляет 339 кДж/моль,  $\text{C}=\text{C}$  - 611 кДж/моль и  $\text{C}\equiv\text{C}$  - 833 кДж/моль.

**Химическая связь между атомами обуславливается перекрыванием электронных облаков**. Если перекрывание происходит вдоль линии, соединяющей ядра атомов, то такая связь называется **сигма-связью** ( $\sigma$ -связь). Она может быть образована за счет двух s-электронов, s- и p-электронов, двух  $p_x$ -электронов, s и d электронов, например  $d_{(x^2-z^2)}$ :

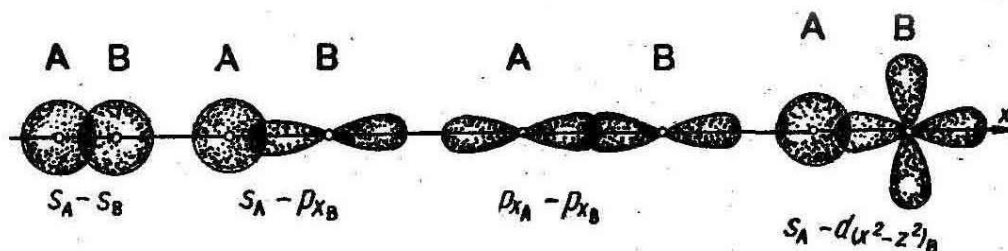


Рисунок 9 – Образование одинарной  $\sigma$ -связи за счет двух s-электронов, s- и p-электронов, двух  $p_x$ -электронов, s и d электронов

**Химическая связь, осуществляемая одной электронной парой, называется одинарной**. Одинарная связь – всегда  $\sigma$ -связь. Орбитали типа s могут образовывать только  $\sigma$ -связи.

**Связь двух атомов может осуществляться более чем одной парой электронов**. Такая связь называется **кратной**. Примером образования кратной связи может служить молекула азота. В молекуле азота  $p_x$ -орбитали образуют одну  $\sigma$ -связь. При образовании связи  $p_z$ -орбиталями возникают две области перекрывания – выше и ниже оси x:

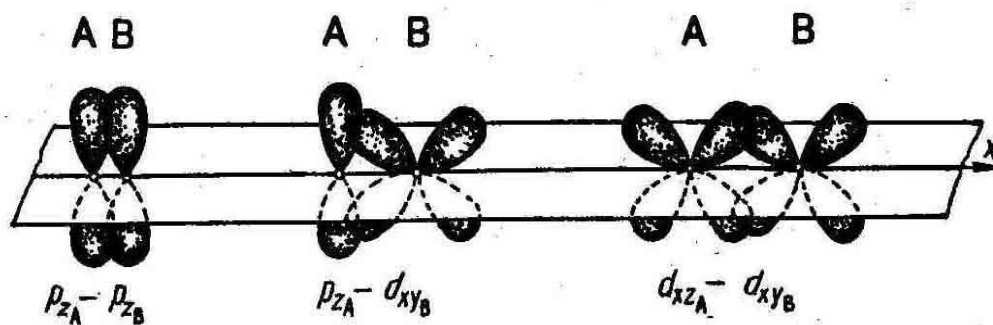
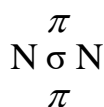


Рисунок 10 – Образование кратной  $\pi$ -связи

Такая связь называется **пи-связью** ( $\pi$ -связь). **Возникновение  $\pi$ -связи между двумя атомами происходит только тогда, когда они уже связаны  $\sigma$ -связью.** Вторую  $\pi$ -связь в молекуле азота образуют  $p_y$ -орбитали атомов.

**При образовании  $\pi$ -связей электронные облака перекрываются меньше, чем в случае  $\sigma$ -связей.** Вследствие этого,  $\pi$ -связи, как правило, менее прочны, чем  $\sigma$ -связи, образованные теми же атомными орбиталями.

$p$ -орбитали могут образовывать как  $\sigma$ -, так и  $\pi$ -связи; в кратных связях одна из них обязательно является  $\sigma$ -связью:



Таким образом, в молекуле азота из трех связей одна -  $\sigma$ -связь и две -  $\pi$ -связи.

**Длиной связи называется расстояние между ядрами связанных атомов.** Длины связей в различных соединениях имеют величины десятых долей нанометра. При увеличении кратности длины связей уменьшаются: длины связей  $\text{N-N}$ ,  $\text{N=N}$  и  $\text{N}\equiv\text{N}$  равны 0,145; 0,125 и 0,109 нм ( $10^{-9}$  м), а длины связей  $\text{C-C}$ ,  $\text{C=C}$  и  $\text{C}\equiv\text{C}$  равны, соответственно, 0,154; 0,134 и 0,120 нм.

## 5.2 Виды химических связей

**Ковалентная связь** образуется за счёт общих электронных пар, возникающих в оболочках связываемых атомов. Она может быть образована атомами одного и того же элемента и тогда она **неполярная**; например, такая ковалентная связь существует в молекулах одноэлементных газов  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ .

Ковалентная связь может быть образована атомами разных элементов, сходных по химическому характеру, и тогда она **полярная**; например, такая ковалентная связь существует в молекулах  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NF}_3$ ,  $\text{CO}_2$ .

Ковалентная связь образуется между атомами элементов, обладающих электроотрицательным характером.

**Электроотрицательность** - это способность атомов химического элемента оттягивать к себе общие электронные пары, участвующие в образовании химической связи.

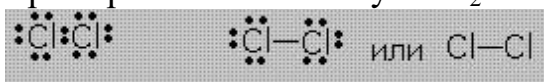


Рисунок 11 - Ряд электроотрицательности химических элементов

**Элементы, стоящие в ряду электроотрицательностей левее, будут оттягивать общие электроны от элементов, стоящих правее.**

Для наглядного изображения ковалентной связи в химических формулах используются точки или черта (каждая точка отвечает одному валентному электрону, а черта отвечает общей электронной паре).

Пример. Связи в молекуле Cl<sub>2</sub> можно изобразить так:

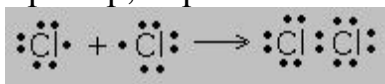


Такие записи формул равнозначны.

**Ковалентные связи обладают пространственной направленностью.** В результате ковалентного связывания атомов образуются либо молекулы, либо атомные кристаллические решётки со строго определенным геометрическим расположением атомов. Каждому веществу соответствует своя структура.

С позиции теории Бора образование ковалентной связи объясняется тенденцией атомов преобразовывать свой внешний слой в октет (**полное заполнение до 8 электронов**). Оба атома представляют для образования ковалентной связи по одному неспаренному электрону, и оба электрона становятся общими.

Пример, образование молекулы хлора:



Точками обозначены электроны.

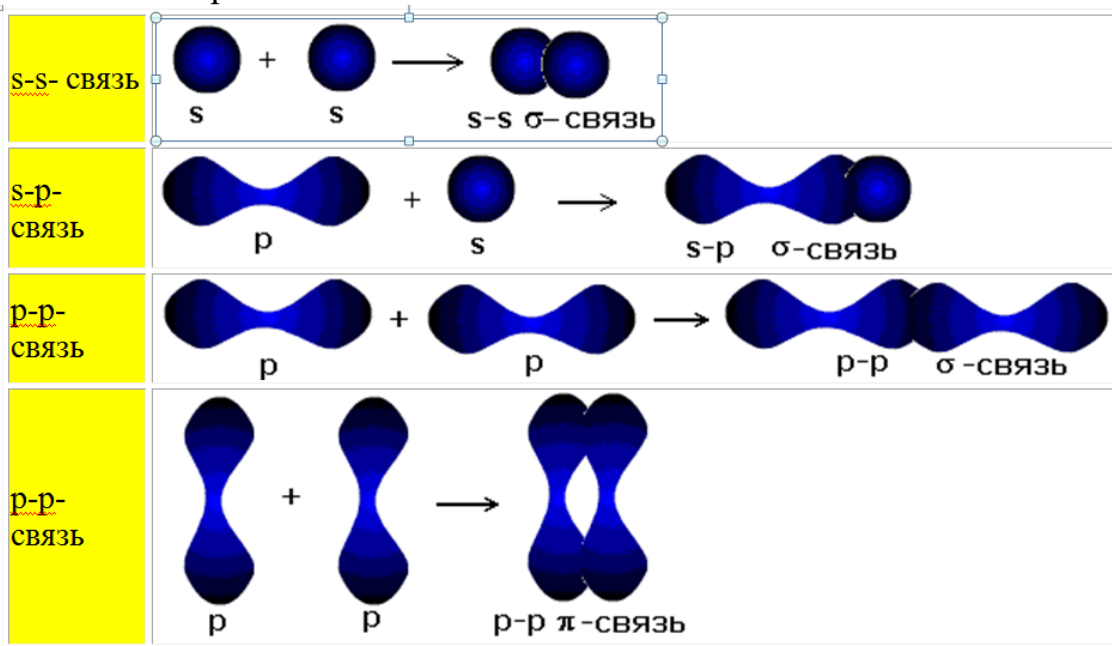
**При расстановке электронов следует соблюдать правило:** электроны ставятся в определённой последовательности - слева, сверху, справа, снизу по одному, затем добавляют по одному, неспаренные электроны и принимают участие в образовании связи.

**Новая электронная пара, возникшая из двух неспаренных электронов, становится общей для двух атомов хлора.**

**Существует несколько способов образования ковалентных связей за счёт перекрывания электронных облаков.**



Таблица 3 - Способы образования ковалентных связей за счёт перекрывания электронных облаков



Т.о., между разными атомами чистая ковалентная (неполярная) связь может проявляться, если **электроотрицательность (ЭО)** атомов одинакова.

Такие молекулы электросимметричны, т.е. «центры тяжести» положительных зарядов ядер и отрицательных зарядов электронов совпадают в одной точке, поэтому их называют **неполярными**. Например, молекула водорода  $H_2$ :

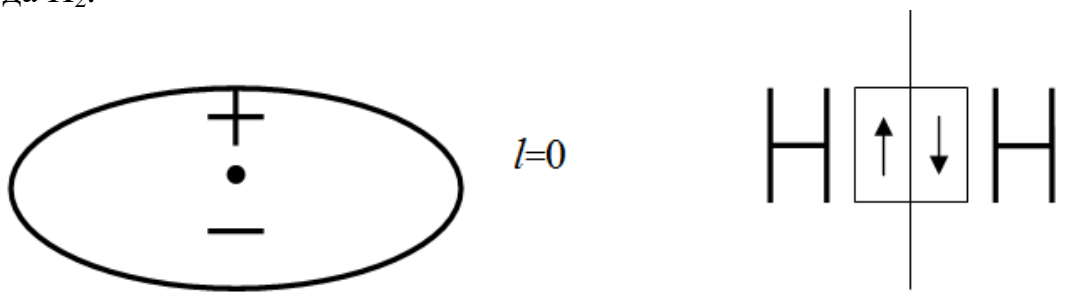


Рисунок 12 – Ковалентная неполярная связь в молекуле водорода  $H_2$

Если соединяющиеся атомы обладают различной ЭО, то электронное облако, находящееся между ними, смещается из симметричного положения ближе к атому с большей ЭО:

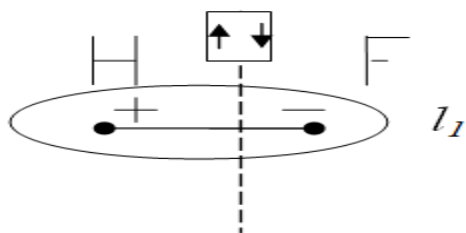


Рисунок 13 – Ковалентная полярная связь в молекуле водорода HF

Смещение электронного облака называется **поляризацией**. В результате односторонней поляризации центры тяжести положительных и отрицательных зарядов в молекуле не совпадают в одной точке, между ними возникает некоторое расстояние ( $l$ ). Такие молекулы называются **полярными** или **диполями**, а связь между атомами в них называется **полярной**.

**Полярная связь** – разновидность ковалентной связи, претерпевшей незначительную одностороннюю поляризацию. Расстояние между «центрами тяжести» положительных и отрицательных зарядов в молекуле называется длиной диполя. Естественно, что чем больше поляризация, тем больше длина диполя и больше полярность молекул. Для оценки полярности молекул обычно пользуются постоянным дипольным моментом ( $M_p$ ), представляющим собой произведение величины элементарного электрического заряда ( $e$ ) на длину диполя ( $l$ ), т.е.

$$M_p = el$$

Дипольные моменты измеряют в дебаях Д ( $D = 10^{-18}$  эл. ст. ед. · см, т.к. элементарный заряд равен  $4,810^{-10}$  эл. ст. ед., а длина диполя в среднем равна расстоянию между двумя ядрами атомов, т.е.  $10^{-8}$  см) или кулоно·метрах (Кл·м) ( $1 D = 3,33 \cdot 10^{-30}$  Кл·м) (заряд электрона  $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл умноженный на расстояние между зарядами, например, 0,1 нм, тогда  $M_p = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1 \cdot 10^{-10} = 1,6 \cdot 10^{-29}$  Кл · м). Постоянные дипольные моменты молекул имеют значения от нуля до 10 Д.

У неполярных молекул  $l = 0$  и  $M_p = 0$ , т.е. они не обладают дипольным моментом. У полярных молекул  $M_p > 0$  и достигает значений 3,5 – 4,0 Д.

При очень большой разности ЭО у атомов имеет место явная односторонняя поляризация: электронное облако связи максимально смещается в сторону атома с наибольшей ЭО, атомы переходят в противоположно заряженные ионы и возникает **ионная молекула**:

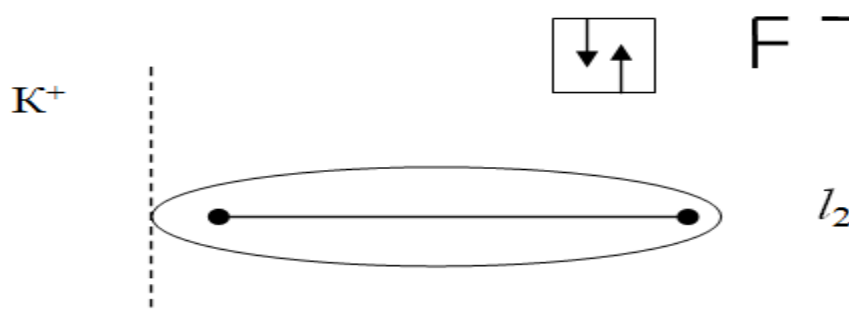


Рисунок 14 – Ионная связь в молекуле фторида калия KF

Ковалентная связь становится **ионной**. Электроасимметрия молекул возрастает, длина диполя увеличивается, дипольный момент возрастает до 10 Д.

Суммарный дипольный момент сложной молекулы можно считать равным векторной сумме дипольных моментов отдельных связей.

Дипольный момент обычно принято считать направленным от положительного конца диполя к отрицательному.

Предсказать полярность связи можно с помощью относительной ЭО атомов. Чем больше разность относительных ЭО атомов, тем сильнее выражена полярность:

$\text{ЭО} = 0$  – неполярная ковалентная связь;

$\text{ЭО} = 0 - 2$  – полярная ковалентная связь;

$\text{ЭО} = 2$  – ионная связь. Правильнее говорить о степени ионности связи, поскольку связи не бывают ионными на 100%. Даже в соединении CsF связь ионная только на 89%.

Химическая связь, возникающая за счет перехода электронов от атома к атому, называется **ионной**, а соответствующие молекулы химических соединений – **ионными**. Для ионных соединений в твердом состоянии характерна ионная кристаллическая решетка. В расплавленном и растворенном состоянии они проводят электрический ток, обладают высокой температурой плавления и кипения и значительным дипольным моментом.

**Если рассматривать соединения элементов какого-либо периода с одним и тем же элементом, то по мере передвижения от начала к концу периода преимущественно ионный характер связи сменяется на ковалентный.**

Например, у фторидов 2-го периода LiF, BeF<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub>, NF<sub>3</sub>, OF<sub>2</sub>, F<sub>2</sub> степень ионности связи от фторида лития постепенно ослабевает и заменяется типично ковалентной связью в молекуле фтора.

**Таким образом, природа химической связи едина:** принципиального различия в механизме возникновения ковалентной полярной и ионной связей нет. Эти виды связи отличаются лишь степенью поляризации электронного облака молекулы. Возникающие молекулы отличаются длинами диполей и величинами постоянных дипольных моментов. В химии значение дипольного момента очень велико. Как правило, чем больше дипольный момент, тем выше реакционная способность молекул.

### 5.3 Механизмы образования химической связи

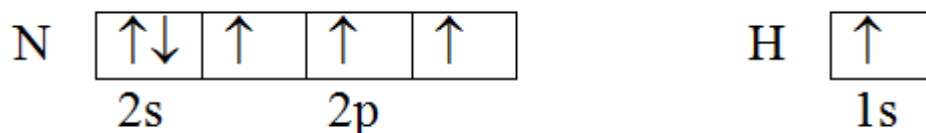
**В методе валентных связей различают обменный и донорно-акцепторный механизмы образования химической связи.**

**Обменный механизм.** К обменному механизму образования химической связи относятся случаи, когда в образовании электронной пары от каждого атома участвует по одному электрону.

В молекуле H<sub>2</sub> связи образуются за счет неспаренных s-электронов атомов. В молекулах F<sub>2</sub> и Cl<sub>2</sub> – за счет неспаренных p-электронов. В молекулах HF и HCl связи образуются s-электронами водорода и p-электронами галогенов.

Особенностью образования соединений по обменному механизму является **насыщаемость**, которая показывает, что атом образует не любое, а ограниченное количество связей. Их число, в частности, зависит от количества неспаренных валентных электронов.

Из квантовых ячеек N и H можно видеть, что атом азота имеет 3 неспаренных электрона, а атом водорода – один. Принцип насыщенности указывает на то, что устойчивым соединением должен быть NH<sub>3</sub>, а не NH<sub>2</sub>, NH или NH<sub>4</sub>.

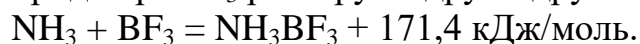


Однако существуют молекулы, содержащие нечетное число электронов, например, NO, NO<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub>. Все они характеризуются повышенной реакционной способностью.

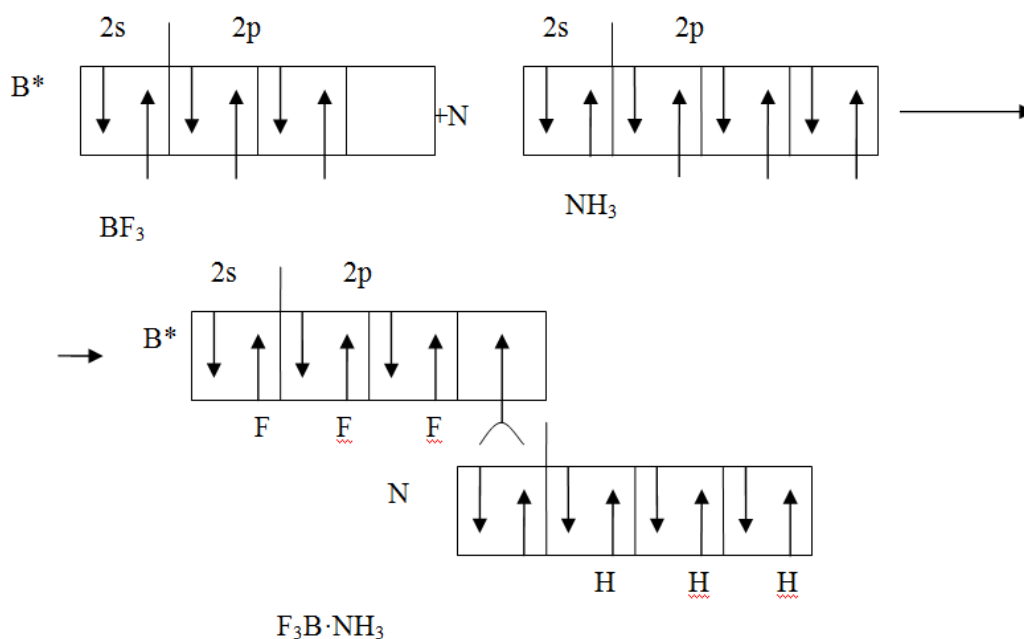
На отдельных стадиях химических реакций могут образовываться и валентно ненасыщенные группы, которые называются радикалами, например, -H, -NH<sub>2</sub>, -O, -CH<sub>3</sub>. Реакционная способность радикалов очень высока и поэтому время их существования, как правило, мало.

### Донорно-акцепторный механизм

Известно, что валентно насыщенные соединения аммиак NH<sub>3</sub> и трифторид бора BF<sub>3</sub> реагируют друг с другом по реакции



Рассмотрим механизм этой реакции:



Видно, что из четырех орбиталей бора три заселены, а одна - остается вакантной. В молекуле аммиака заселены все четыре орбитали азота, из них три – по обменному механизму электронами азота и водорода, а одна содержит электронную пару, оба электрона которой принадлежат азоту. Такая электронная пара называется **неподеленной электронной парой**. Образование соединения  $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$  происходит за счет того, что неподеленная электронная пара аммиака занимает вакантную орбиталь фторида бора. При этом уменьшается потенциальная энергия системы и выделяется эквивалентное количество энергии. Подобный механизм образования называют донорно-акцепторным, **донором** – такой атом, который отдает свою электронную пару для образования связи (в данном случае атом азота); а атом, который, предоставляя вакантную орбиталь, принимает электронную пару, называется **акцептором** (в данном случае атом бора). Донорно-акцепторная связь является разновидностью ковалентной связи.

В соединении  $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$  азот и бор – четырехвалентны. Атом азота повышает свою валентность от 3 до 4 в результате использования неподеленной электронной пары для образования дополнительной химической связи. Атом бора повышает валентность за счет наличия у него свободной орбитали на валентном электронном уровне. Таким образом, валентность элементов определяется не только числом неспаренных электронов, но и наличием неподеленных электронных пар и свободных орбиталей на валентном электронном уровне.

Более простым случаем образования химической связи по донорно-акцепторному механизму является реакция аммиака с ионом водорода:



Роль акцептора электронной пары играет пустая орбиталь иона водорода. В ионе аммония  $\text{NH}_4^+$  атом азота четырехвалентен.

### **Направленность связей и гибридизация атомных орбиталей**

Важной характеристикой молекулы, состоящей более чем из двух атомов, является ее геометрическая конфигурация. Она определяется взаимным расположением атомных орбиталей, участвующих в образовании химических связей.

Перекрытие электронных облаков возможно только при определенной взаимной ориентации электронных облаков; при этом область перекрытия располагается в определенном направлении по отношению к взаимодействующим атомам.

При образовании ионной связи электрическое поле иона обладает сферической симметрией и поэтому ионная связь не обладает направленностью и насыщенностью.



к.ч. = 6



к.ч. = 6

Угол между связями в молекуле воды составляет  $104,5^\circ$ . Величину его можно объяснить на основании квантово-механических представлений. Электронная схема атома кислорода  $2s^2 2p^4$ . Две неспаренные p-орбитали расположены под углом  $90^\circ$  друг к другу - максимум перекрывания электронных облаков s-орбиталей атомов водорода с p-орбиталями атома кислорода будет в том случае, если связи расположены под углом  $90^\circ$ . В молекуле воды связь O – H полярна. На атоме водорода эффективный положительный заряд  $\delta^+$ , на атоме кислорода -  $\delta^-$ . Поэтому увеличение угла между связями до  $104,5^\circ$  объясняется расталкиванием эффективных положительных зарядов атомов водорода, а также электронных облаков.

Электроотрицательность серы значительно меньше, чем ЭО кислорода. Поэтому полярность связи H – S в  $H_2S$  меньше полярности связи H–O в  $H_2O$ , а длина связи H–S (0,133 нм) больше, чем H–O (0,56 нм) и угол между связями приближается к прямому. Для  $H_2S$  он составляет  $92^\circ$ , а для  $H_2Se$  –  $91^\circ$ .

По этим же причинам молекула аммиака имеет пирамидальное строение и угол между валентными связями H–N–H больше прямого ( $107,3^\circ$ ). При переходе от  $NH_3$  к  $PH_3$ ,  $AsH_3$  и  $SbH_3$  углы между связями составляют соответственно  $93,3^\circ$ ;  $91,8^\circ$  и  $91,3^\circ$ .

### Гибридизация атомных орбиталей

Возбужденный атом бериллия имеет конфигурацию  $2s^1 2p^1$ , возбужденный атом бора -  $2s^1 2p^2$  и возбужденный атом углерода -  $2s^1 2p^3$ . Поэтому можно считать, что в образовании химических связей могут участвовать не одинаковые, а различные атомные орбитали. Например, в таких соединениях, как  $BeCl_2$ ,  $BeCl_3$ ,  $CCl_4$  должны быть неравноценные по прочности и направлению связи, причем  $\sigma$ -связи из p-орбиталей должны быть более прочными, чем связи из s-орбиталей, т.к. для p-орбиталей имеются более благоприятные условия для перекрывания. Однако опыт показывает, что в молекулах, содержащих центральные атомы с различными валентными орбиталями (s, p, d), все связи равноценны.

Объяснение этому дали Слейтер и Полинг. Они пришли к выводу, что различные орбитали, не сильно отличающиеся по энергиям, образуют соответствующее число **гибридных орбиталей**. Гибридные (смешанные) орбитали образуются из различных атомных орбиталей. Число гибридных орбиталей равно числу атомных орбиталей, участвующих в гибридизации. Гибридные орбитали одинаковы по форме электронного облака и по энергии. По сравнению с атомными орбиталями они более вытянуты в направлении образования химических связей и поэтому обуславливают лучшее перекрывание электронных облаков.

**Гибридизация атомных орбиталей** требует затрат энергии, поэтому гибридные орбитали в изолированном атоме неустойчивы и стремятся превратиться в чистые АО. При образовании химических связей гибридные орбитали стабилизируются. Вследствие более прочных связей, образованных гибридными орбиталями, из системы выделяется больше энергии, и поэтому система становится более стабильной.

**sp-гибридизация** имеет место, например, при образовании галогенидов Be, Zn, Co и Hg (II). В валентном состоянии все галогениды металлов содержат на соответствующем энергетическом уровне s и p-неспаренные электроны. При образовании молекулы одна s- и одна p-орбиталь образуют две гибридные sp-орбитали под углом  $180^\circ$ .

Экспериментальные данные показывают, что все галогениды Be, Zn, Cd и Hg (II) линейны и обе связи имеют одинаковую длину.

**sp<sup>2</sup>-гибридизация.** В результате гибридизации одной s-орбитали и двух p-орбиталей образуются три гибридные sp<sup>2</sup>-орбитали, расположенные в одной плоскости под углом  $120^\circ$  друг к другу.

**sp<sup>3</sup>-гибридизация** характерна для соединений углерода. В результате гибридизации одной s-орбитали и трех p-орбиталей образуются четыре гибридные sp<sup>3</sup>-орбитали, направленные к вершинам тетраэдра с углом между орбиталями  $109,5^\circ$ .

Гибридизация проявляется в полной равноценности связей атома углерода с другими атомами в соединениях, например, в CH<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> и др.

**В гибридизацию могут включаться не только s- и p-, но и d- и f-орбитали.**

При sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>-гибридизации образуется 6 равноценных облаков. Она наблюдается в таких соединениях как [SiF<sub>6</sub>], [Fe(CN)<sub>6</sub>].

**Представления о гибридизации дают возможность понять такие особенности строения молекул, которые не могут быть объяснены другим способом.**

**Гибридизация атомных орбиталей (АО) приводит к смещению электронного облака в направлении образования связи с другими атомами.** В результате области перекрывания гибридных орбиталей оказываются больше, чем для чистых орбиталей и прочность связи увеличивается.

### **Поляризуемость и поляризующее действие ионов и молекул**

В электрическом поле ион или молекула деформируются, т.е. в них происходит относительное смещение ядер и электронов. Такая деформируемость ионов и молекул называется **поляризуемостью**.

Поскольку наименее прочно в атоме связаны электроны внешнего слоя, то они испытывают смещение в первую очередь.

**Поляризуемость анионов, как правило, значительно выше поляризуемости катионов.**

**При одинаковой структуре электронных оболочек поляризуемость иона уменьшается по мере увеличения положительного заряда, например, в ряду:**



**Для ионов электронных аналогов поляризуемость увеличивается с ростом числа электронных слоев, например:  $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$  или  $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ .**

Поляризуемость молекул определяется поляризуемостью входящих в них атомов, геометрической конфигурацией, количеством и кратностью связей и др.

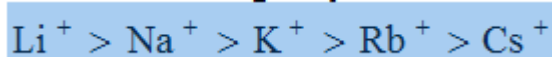
Вывод об относительной поляризуемости возможен лишь для аналогично построенных молекул, различающихся одним атомом. В этом случае о различии в поляризуемости молекул можно судить по различию в поляризуемости атомов.

Электрическое поле может быть создано как заряженным электродом, так и ионом. Таким образом, ион сам может оказывать поляризующее действие (поляризацию) на другие ионы или молекулы. Поляризующее действие иона возрастает с увеличением его заряда и уменьшением радиуса.

Поляризующее действие анионов, как правило, значительно меньше, чем поляризующее действие катионов. Это объясняется большими размерами анионов по сравнению с катионами.

Молекулы обладают поляризующим действием в том случае, если они полярны; поляризующее действие тем выше, чем больше дипольный момент молекулы.

Поляризующая способность увеличивается в ряду:



, т.к. радиусы увеличиваются и электрическое поле, создаваемое ионом, уменьшается.

## 5.4 Водородная связь

Водородная связь является особым видом химической связи.



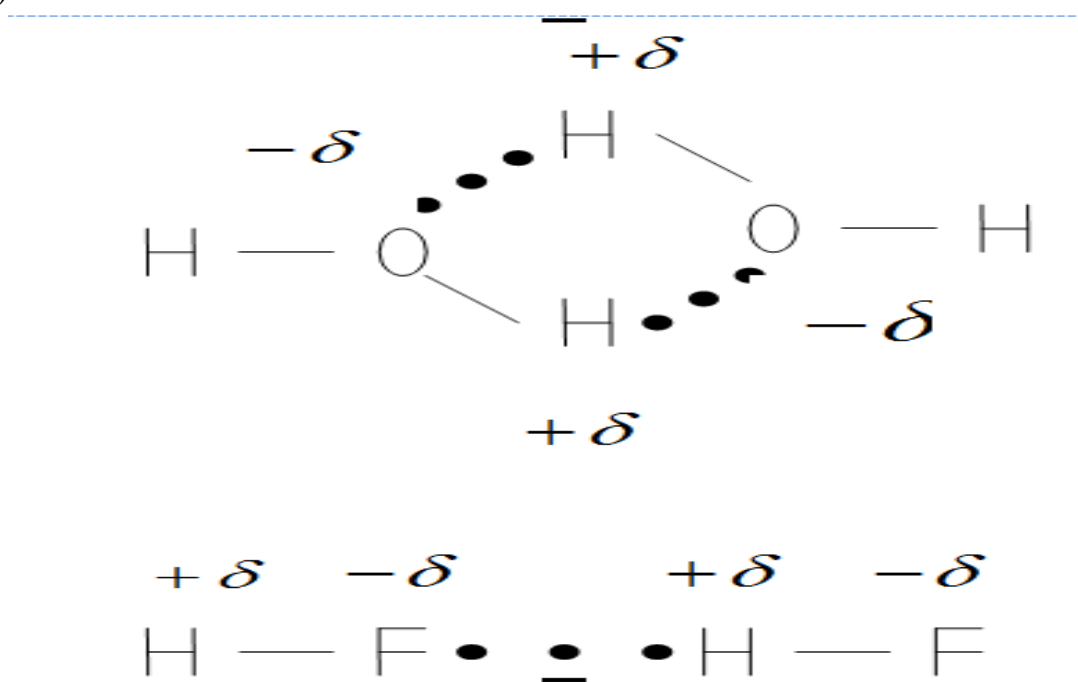
Известно, что соединения водорода с сильно электроотрицательными неметаллами, такими как F, O, N, имеют аномально высокие температуры кипения.

Если в ряду  $\text{H}_2\text{Te} - \text{H}_2\text{Se} - \text{H}_2\text{S}$  температура кипения закономерно уменьшается, то при переходе от  $\text{H}_2\text{S}$  к  $\text{H}_2\text{O}$  наблюдается резкий скачок к увеличению этой температуры.

Такая же картина наблюдается и в ряду галогеноводородных кислот. Это свидетельствует о наличии специфического взаимодействия между молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ , молекулами HF. Такое взаимодействие должно затруднять отрыв молекул друг от друга, т.е. уменьшать их летучесть, а, следовательно, повышать температуру кипения соответствующих веществ.

Вследствие большой разницы в ЭО химические связи H-F, H-O, H-N сильно поляризованы. Поэтому атом водорода имеет положительный эффективный заряд ( $\delta^+$ ), а на атомах F, O и N находится избыток электронной плотности, и они заряжены отрицательно ( $\delta^-$ ).

Вследствие кулоновского притяжения происходит взаимодействие положительно заряженного атома водорода одной молекулы с электроотрицательным атомом другой молекулы. Благодаря этому молекулы притягиваются друг к другу (жирными точками обозначены водородные связи).



**Водородной** называется такая связь, которая образуется посредством атома водорода, входящего в состав одной из двух связанных частиц (молекул или ионов).

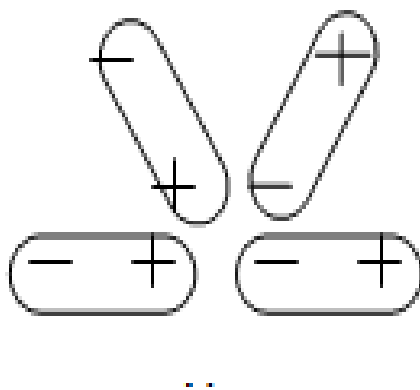
Энергия водородной связи (21–29 кДж/моль или 5–7 ккал/моль) приблизительно в 10 раз меньше энергии обычной химической связи. И тем не менее, водородная связь обуславливает существование в парах димерных молекул  $(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $(\text{HF})_2$  и муравьиной кислоты.

В ряду сочетаний атомов HF, HO, HN, HCl, HS энергия водородной связи падает. Она также уменьшается с повышением температуры, поэтому вещества в парообразном состоянии проявляют водородную связь лишь в незначительной степени; она характерна для веществ в жидком и твердом состояниях. Такие вещества как вода, лед, жидкий аммиак, органические кислоты, спирты и фенолы, ассоциированы в димеры, тримеры и полимеры. В жидком состоянии наиболее устойчивы димеры.

## 5.5 Межмолекулярные взаимодействия

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

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

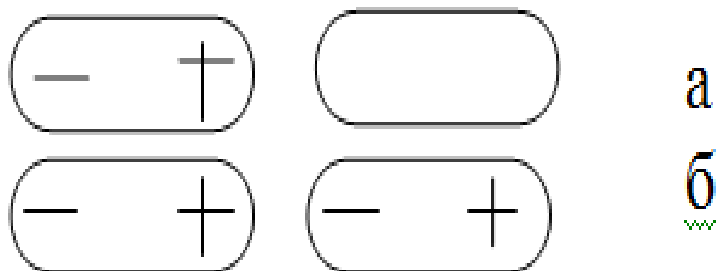


Энергия такого взаимодействия определяется электростатическим притяжением двух диполей. Чем больше диполь, тем сильнее межмолекулярное притяжение ( $H_2O$ , HCl).

Тепловое движение молекул препятствует взаимной ориентации молекул, поэтому с ростом температуры ориентационный эффект ослабевает.

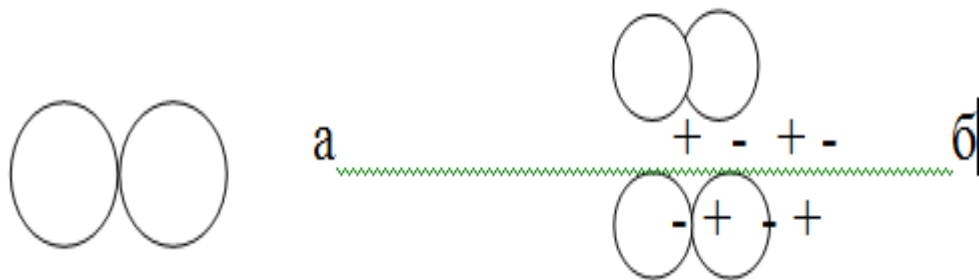
**Индукционное взаимодействие** наблюдается также и у веществ с полярными молекулами, но при этом оно обычно значительно слабее ориентационного.

Полярная молекула может увеличивать полярность соседней молекулы. Иными словами, под влиянием диполя одной молекулы может увеличиваться диполь другой молекулы, а неполярная молекула может стать полярной:



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

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



В каждый данный момент времени направление диполей может быть иным. Однако их согласованное возникновение обеспечивает слабые силы взаимодействия, приводящие к образованию жидких и твердых тел. В

частности, оно обуславливает переход благородных газов при низких температурах в жидкое состояние.

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

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

## 5.6 Метод молекулярных орбиталей (МО)

Метод валентных связей (ВС) широко используется химиками.

В рамках этого метода большая и сложная молекула рассматривается как состоящая из отдельных двухцентровых и двухэлектронных связей. Принимается, что электроны, обуславливающие химическую связь, локализованы (расположены) между двумя атомами. К большинству молекул метод ВС может быть применен с успехом.

Однако имеется ряд молекул, к которым этот метод неприменим или его выводы находятся в противоречии с опытом.

Установлено, что в ряде случаев определяющую роль в образовании химической связи играют не электронные пары, а отдельные электроны. На возможность химической связи при помощи одного электрона указывает существование иона  $\text{H}_2^+$ . При образовании этого иона из атома водорода и иона водорода выделяется энергия в 255 кДж (61 ккал). Таким образом, химическая связь в ионе  $\text{H}_2^+$  довольно прочная.

Если попробовать описать химическую связь в молекуле кислорода по методу ВС, то приходим к заключению, что, во-первых, она должна быть двойной ( $\sigma$ - и  $\pi$ -связи), во-вторых, в молекуле кислорода все электроны должны быть спарены, т.е. молекула  $\text{O}_2$  должна быть диамагнитна.

**У диамагнитных веществ** атомы не обладают постоянным магнитным моментом и вещество выталкивается из магнитного поля.

**Парамагнитным** веществом называется то, атомы которого или молекулы обладают магнитным моментом, и оно обладает свойством втягиваться в магнитное поле.

Экспериментальные данные показывают, что по энергии связь в молекуле кислорода действительно двойная, но молекула является не диамагнитной, а парамагнитной. В ней имеется два неспаренных электрона. Метод ВС бессилён объяснить это факт.

Наилучшим способом квантовомеханической трактовки химической связи в настоящее время считается метод молекулярных орбиталей (МО). Однако он гораздо сложнее метода ВС и не столь нагляден, как последний.

Метод МО рассматривает все электроны молекулы находящимися на молекулярных орбиталях. В молекуле электрон находится на определенной МО, описываемой соответствующей волновой функцией  $\psi$ .

**Типы МО.** Когда электрон одного атома при сближении попадает в сферу действия другого атома, характер движения, а, следовательно, и волновая функция электрона, изменяется. В образовавшейся молекуле волновые функции, или орбитали электронов, неизвестны. Существует несколько способов определения вида МО по известным атомным орбиталям (АО).

Чаще всего МО получают **линейной комбинацией атомных орбиталей (ЛКАО).**

Принцип Паули, правило Гунда, принцип наименьшей энергии справедлив и для метода МО.

$$\psi_{AB}^+ = c_1\psi_A + c_2\psi_B; \quad \psi_{AB}^- = c_3\psi_A - c_4\psi_B.$$

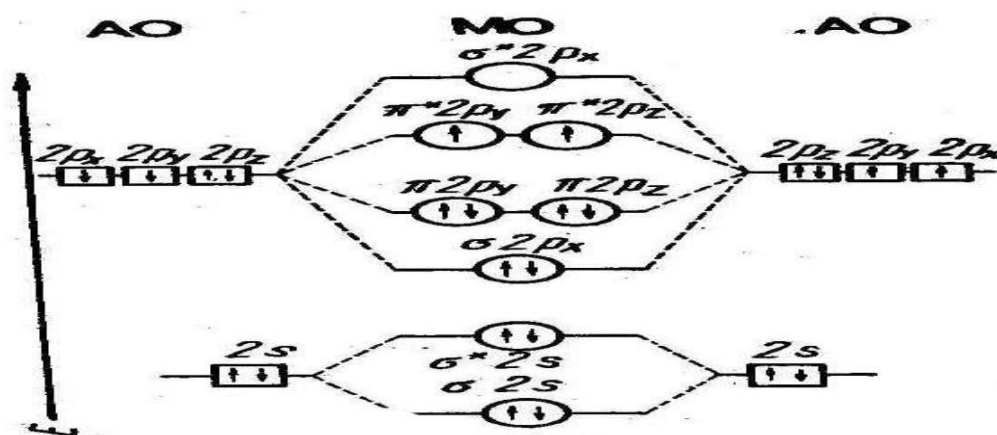


Рисунок 15 - Образование связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей из атомных орбиталей

В простейшем графическом виде МО, как ЛКАО, можно получить, складывая или вычитая волновые функции. На рисунке 1 представлено образование связывающих и разрыхляющих МО из исходных АО.

АО могут образовывать МО, если энергии соответствующих АО близки по величине и АО имеют одинаковую симметрию относительно оси связи.

Волновые функции, или орбитали водорода  $1s$  могут дать две линейные комбинации – одну при сложении, другую - при вычитании (рис. 1).

Когда волновые функции складываются, то в области перекрывания плотность электронного облака, пропорциональная  $\psi^2$ , становится больше, между ядрами атомов создается избыточный отрицательный заряд и ядра атомов притягиваются к нему. МО, полученная сложением волновых функций атомов водорода, называется **связывающей**.

Если волновые функции вычитаются, то в области между ядрами атомов плотность электронного облака становится равной нулю, электронное облако «выталкивается» из области, находящейся между атомами. Образующаяся МО не может связывать атомы и называется **разрыхляющей**.

Поскольку  $s$ -орбитали водорода образуют только  $\sigma$ -связь, то полученные МО обозначаются  $\sigma_{св}$  и  $\sigma_{р}$ .

МО, образованные  $1s$ -атомными орбиталями, обозначаются  $\sigma_{св}1s$  и  $\sigma_{р}1s$ .

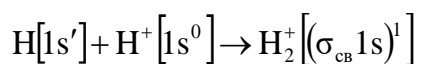
На связывающей МО потенциальная (и полная) энергия электронов оказывается меньше, чем на АО, а на разрыхляющей – больше. По абсолютной величине возрастание энергии электронов на разрыхляющих орбиталях несколько больше уменьшения энергии на связывающих орбиталях. Электрон, находящийся на связывающих орбиталях, обеспечивает связь между атомами, стабилизируя молекулу, а электрон на разрыхляющей орбитали дестабилизирует молекулу, т.е. связь между атомами ослабевает.  $E_{разр.} \square E_{св.}$

МО образуются и из  $2p$ -орбиталей одинаковой симметрии: связывающая и разрыхляющая  $\sigma$ -орбитали из  $2p$ -орбиталей, расположенных по оси  $x$ . Они обозначаются  $\sigma_{св}2p$  и  $\sigma_{р}2p$ . Связывающая и разрыхляющая  $\pi$ -орбитали образуются из  $2p_z$ -орбиталей. Обозначаются они соответственно  $\pi_{св}2p_z$ ,  $\pi_{р}2p_z$ . Аналогично образуются  $\pi_{св}2p_y$  и  $\pi_{р}2p_y$  - орбитали.

**Заполнение МО.** Заполнение МО электронами происходит в порядке увеличения энергии орбиталей. В случае, если МО имеют одинаковую энергию ( $\pi_{св}$ - или  $\pi_{р}$ -орбитали), то заполнение происходит по правилу Хунда так, чтобы спиновый момент молекулы был наибольшим. Каждая МО, как и атомная, может вместить два электрона. Как отмечалось, магнитные свойства атомов или молекул зависят от наличия неспаренных электронов: если в молекуле есть неспаренные электроны, то она парамагнитна, если нет – диамагнитна.

Рассмотрим ион  $\text{H}_2^+$ .

Из схемы видно, что единственный электрон размещается по  $\sigma_{\text{св}}$  - МО. Образуется устойчивое соединение с энергией связи 255 кДж/моль, длиной связи - 0,106 нм. Молекулярный ион  $\text{H}_2^+$  парамагнитен. Если принять, что кратность связи, как в методе ВС, определяется количеством электронных пар, то кратность связи в  $\text{H}_2^+$  равна  $\frac{1}{2}$ . Записать процесс образования  $\text{H}_2^+$  можно следующим образом:



Эта запись означает, что на  $\sigma_{\text{св}}$  МО, образованной из 1s АО, находится один электрон.

Молекула обычного водорода содержит уже два электрона с противоположными спинами на  $\sigma_{\text{св}} 1s$ -орбитали:  $2\text{H}[1s^1] \rightarrow \text{H}_2[(\sigma_{\text{св}} 1s)^2]$ . Энергия связи в  $\text{H}_2$  больше, чем в  $\text{H}_2^+$  - 435 кДж/моль, а длина связи (0,074 нм) - меньше. В молекуле  $\text{H}_2$  имеется одинарная связь, молекула диамагнитна.

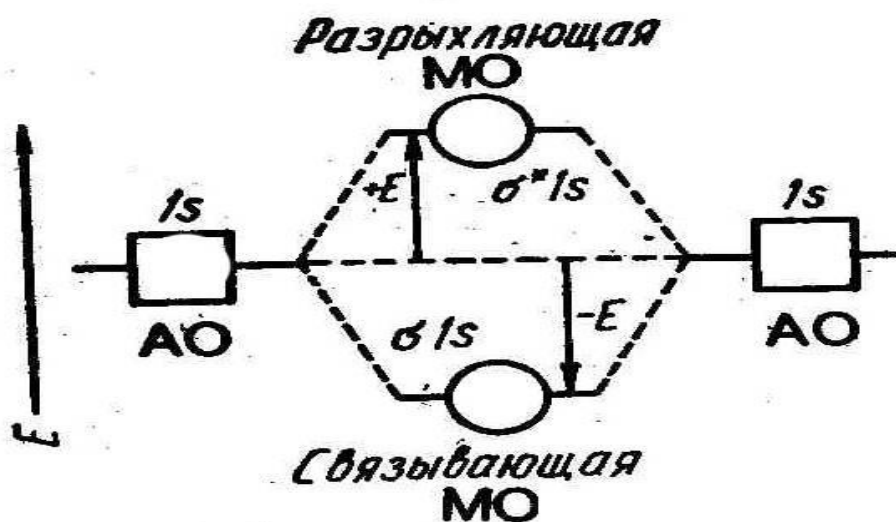


Рисунок 16 - Энергетическая диаграмма АО и МО в системе их двух атомов водорода.

Молекулярный ион  $\text{He}_2^+$  ( $[\text{He}[1s^2] + \text{He}^+[1s^1]] \rightarrow \text{He}_2^+[(\sigma_{\text{св}} 1s)^2(\sigma_{\text{разр}} 1s)^1]$ ) имеет уже один электрон на  $\sigma_{\text{разр}} 1s$ -орбитали. Энергия связи в  $\text{He}_2^+$  - 238 кДж/моль (по сравнению с  $\text{H}_2$  понижена), а длина связи (0,108 нм) - увеличена. Кратность связи равна  $\frac{1}{2}$  (кратность связи равна половине разности числа электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях).

Гипотетическая молекула  $\text{He}_2$  имела бы два электрона на  $\sigma_{\text{св}}1s$ -орбитали и два электрона на  $\sigma_{\text{р}}1s$ -орбитали. Поскольку один электрон на разрыхляющей орбитали уничтожает связывающее действие электрона на связывающей орбитали, то молекула  $\text{He}_2$  существовать не может. К такому же выводу приводит и метод ВС.

Ниже показан порядок заполнения МО электронами при образовании молекул элементами II периода. В соответствии со схемами молекулы  $\text{B}_2$  и  $\text{O}_2$  – парамагнитны, а молекула  $\text{Be}_2$  - существовать не может.

	$\text{Li}_2$	$(\text{Be})_2$	$\text{B}_2$	$\text{N}_2$	$\text{O}_2$	$(\text{Ne})_2$	$\text{CO}$	$\text{NO}$
$\sigma_{\text{р}}2p_x$	-	-	-	-	-	$\uparrow\downarrow$	-	-
$\pi_{\text{р}}2p_y, \pi_{\text{р}}2p_z$	--	--	--	--	$\uparrow, \uparrow$	$\uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow$	--	$\uparrow, -$
$\sigma_{\text{св}}2p_x$	-	-	-	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\pi_{\text{св}}2p_y, \pi_{\text{св}}2p_z$	--	--	$\uparrow, \uparrow$	$\uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow$
$\sigma_{\text{р}}2s$	-	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_{\text{св}}2s$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Кратность связи	1	0	1	3	2	0	3	$2\frac{1}{2}$
Энергия связи, кДж/моль	105	-	288	941	566	-	1070	677

Рисунок 17 - Порядок заполнения МО электронами при образовании молекул элементами II периода

Образование молекул из атомов элементов II периода может быть записано следующим образом (К – внутренние электронные слои):



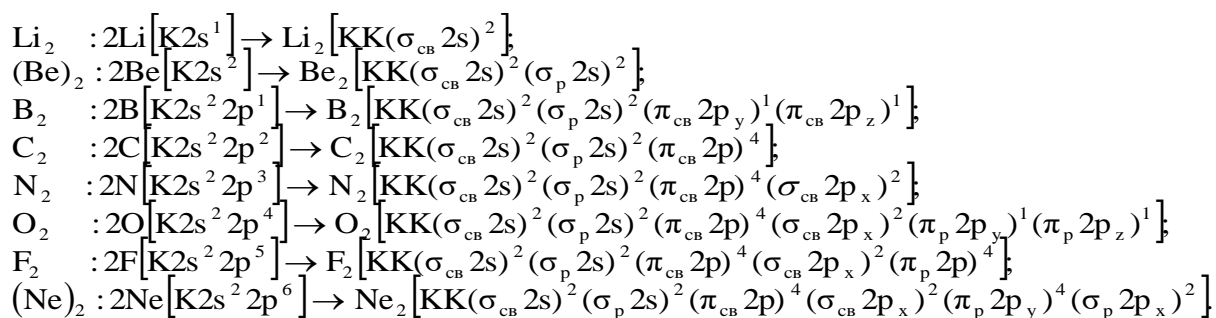


Рисунок 18 - Образование молекул из атомов элементов II периода

### Вопросы и задания для самоконтроля

1) Ответьте на вопросы:

Какова природа сил химического взаимодействия?

Назовите виды химических связей. Каковы особенности их образования?

Каков механизмы образования химических связей?

Каковы особенности водородной связи?

Охарактеризуйте межмолекулярные взаимодействия.

В чем суть метода молекулярных орбиталей?

2) Выполните задания:

а) Укажите виды химической связи в следующих молекулах:  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{J}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Каковы основные свойства данных видов связи?

б) Какая связь называется s- и какая — p-связью? Какая из них менее прочная? Изобразите структурные формулы этана  $\text{C}_2\text{H}_6$ , этилена  $\text{C}_2\text{H}_4$  и ацетилена  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Отметьте s- и p-связи на структурных схемах углеводородов.

в) Какие силы межмолекулярного взаимодействия называются диполь-дипольными (ориентационными), индукционными и дисперсионными? Объясните природу этих сил. Какова природа преобладающих сил межмолекулярного взаимодействия в каждом из следующих веществ:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ?

г) Распределить данные вещества в таблицу. Согласно их типу химической связи.

Ионная связь

Ковалентная полярная

Ковалентная неполярная

Металлическая

$\text{MgCl}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$

На ваш выбор, изобразите схему образования химической связи, выбрав соединение из каждого столбика.

Укажите вещества с водородной связью.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В пособии рассмотрено несколько тем из курса химии, изучаемого в техническом вузе. Подготовка учебных пособий по другим темам курса будет продолжена.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### Приложение 1

#### Стандартные энтальпии образования ( $\Delta H^\circ$ ) и энтропии ( $S^\circ$ ) некоторых химических веществ

Вещество	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	$S^\circ$ , Дж/(моль·град)
1	2	3
<b>Неорганические вещества</b>		
C	0	5,7
N <sub>2</sub>	0	191,5
O <sub>2</sub>	0	205,0
S	0	31,9
Cl <sub>2</sub> (г)	0	223,0
H <sub>2</sub> (г)	0	130,5
F <sub>2</sub> (г)	0	202,9
P (бел)	0	44,35
P (кп)	-18,41	22,8
Na (кп)	0	51,42
I <sub>2</sub> (кп)	0	116,73
I <sub>2</sub> (г)	62,24	260,58
AlCl <sub>3</sub>	-698,0	167,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1676,0	50,9
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-3434,9	-
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кп)	1264,0	53,85
BaO	-556,6	70,4
BaCO <sub>3</sub>	-1215,0	112,3
CO (г)	-110,5	197,5
CO <sub>2</sub> (г)	-393,5	213,6
COCl <sub>2</sub> (г)	-223,0	289,2
CrO <sub>3</sub> (кп)	-594,5	72
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кп)	-1141,0	81,1
HCl (г)	-92,3	186,7
HNO <sub>3</sub> (ж)	-173,0	156,16
HF (г)	-268,61	173,51
H <sub>2</sub> O (г)	-241,84	188,74
H <sub>2</sub> O (ж)	-285,84	69,96
H <sub>2</sub> S (г)	-20,1	205,64
HI	25,9	200,0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ж)	-811,3	156,9
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (ж)	-1271,9	200,83
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (кп)	-1283,65	176,15

HClO <sub>4</sub>	-814,53	171,95
KMnO <sub>4</sub> (кр)	-813,37	171,71
KNO <sub>3</sub>	-492,7	132,93
OH (кр)	-425,9	59,41
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (кр)	-2033,0	291,21
KNO <sub>2</sub>	-380,87	117,23
K <sub>2</sub> O	-361,17	94,23
KO <sub>2</sub>	-209,76	116,81
K <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	393,73	83,74
KCl (кр)	-435,89	82,68
MnO (кр)	-384,93	60,25
NH <sub>3</sub>	-46,2	192,6
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (кр)	-365,1	150,6
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (кр)	-1885,6	-
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1179,0	220,3
NO (г)	90,37	210,62
NO <sub>2</sub> (г)	33,89	240,45
N <sub>2</sub> O (г)	81,55	220,0
NaOH	-426,6	64,18
NaOH (ж)	6,36	-
Na <sub>2</sub> O (кр)	-430,6	71,1
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (кр)	-510,9	93,3
NaF	-570,09	51,3
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-1129,0	136,0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1380,0	149,4
MgO (кр)	-601,8	26,94
MgCl <sub>2</sub>	-641,8	89,5
MgCO <sub>3</sub>	-1096,2	65,7
PI <sub>3</sub> (кр)	-45,67	-
PbO	-217,9	67,4
PbS	-94,3	91,3
SO <sub>2</sub> (г)	-296,9	248,1
SO <sub>3</sub> (г)	-395,2	256,23
CaO	-638,0	39,7
Ca(OH) <sub>2</sub>	-989,0	83,4
CaCO <sub>3</sub>	-1210,0	93,0
CaCl <sub>2</sub>	-799,0	118,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-821,32	89,96
FeS <sub>2</sub>	-177,4	53,14
ZnO	-349,0	43,5
SrO	-591,0	54,5
SrCO <sub>3</sub>	-1220,0	97,2
Ti	0	30,6
TiO <sub>2</sub>	-943,9	50,3

1	2	3
Органические вещества		
CH <sub>4</sub> (г)	-74,85	186,19
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г)	226,75	200,8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г)	52,3	219,4
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (г)	-84,67	229,5
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (г)	111,9	278,7
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (ж)	49,04	173,2
CCl <sub>4</sub> (г)	31,71	310,12
CCl <sub>4</sub> (ж)	-0,72	214,57
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	-75,4	167,4
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(ж)	-272,6	160,7
CH <sub>3</sub> COH (г)	-166,0	264,2
CH <sub>3</sub> COOH (ж)	-484,9	159,8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (ж)	-454,9	179,5
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> (ж)	-247,7	200,0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> (ж)	8,1	219,0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> (ж)	11,2	224,3
CH <sub>3</sub> OH(ж)	-238	126,69

### Приложение 2 Энергия Гиббса некоторых химических веществ

Вещество	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль	Вещество	$\Delta G^\circ$ , кДж/моль
C	0	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-183,77
N <sub>2</sub>	0	NH <sub>3</sub>	-16,6
O <sub>2</sub>	0	HF(г)	-269,9
S	0	H <sub>2</sub> O(г)	-228,6
Cl <sub>2</sub> (г)	0	H <sub>2</sub> O(ж)	-237,03
H <sub>2</sub> (г)	0	H <sub>2</sub> S(г)	-33,8
F <sub>2</sub> (г)	0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ж)	-690,1
P(бел)	0	KClO <sub>4</sub>	-865,73
P(кп)	0	KCl(кп)	-408,73
Na(кп)	0	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (кп)	-900,8
I <sub>2</sub> (кп)	0	NO(г)	86,57
CO (г)	-137,1	NO <sub>2</sub> (г)	51,84
CO <sub>2</sub> (г)	-394,3	N <sub>2</sub> O(г)	103,6
COCl <sub>2</sub> (г)	-210,4	SO <sub>2</sub> (г)	-300,4
HCl(г)	-95,2	SO <sub>3</sub> (г)	-370,4
FeO(кп)	-245,0	CH <sub>4</sub> (г)	-50,75
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (кп)	-1010,0	CCl <sub>4</sub> (ж)	-68,2
TiO <sub>2</sub>	-888,6	HI	1,8

## Основная литература

Аналитическая химия и физико-химические методы анализа// М.: Дашков и К, 2013

Общая и неорганическая химия в схемах, рисунках, таблицах, химических реакциях //СПб.:Питер, 2013

Аналитическая химия// М.:ЮРАЙТ, 2012

Неорганическая химия//М.:ЮРАЙТ, 2012

www.knigafund.ru Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: Учебное пособие//БИНОМ. Лаборатория знаний, Москва, 2010 г.

ЭБС Руконт Общая и неорганическая химия : учеб. пособие//Оренбург : ОГУ, 2012

ЭБС Руконт Химия//Пенза : РИО ПГСХА, 2013

Химия : учебно-методическое пособие//Рязань, СТИ, 2013

ЭБС Книгофонд: Современная химия: учебное пособие//УМЦ ЖДТ (Маршрут), Москва, 2013

Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. учебно-методическое пособие//Рязань, СТИ, 2013г.

Аналитическая химия. Весовой и объемный анализ. Методические указания для лаб.работ//Рязань, СТИ, 2014г.

Общая и неорганическая химия//Рязань СТИ, 2015

## Дополнительная литература

Физическая химия//М.:ЮРАЙТ, 2012

Общая и неорганическая химия. Современный курс//М.:ЮРАЙТ, 2012

ЭБС Руконт Физическая химия: практикум для студентов химического факультета. Ч. 4. Кинетика и катализ//Омск : Омский госуниверситет., 2005

ЭБС Руконт Неорганическая химия: практикум//Омск: Омский госуниверситет, 2005

Аналитическая химия. Количественный анализ. Методические указания для выполнения лабораторных работ//Рязань: СТИ, 2005

Химия. Методическое указание для выполнения лабораторных работ.//Рязань: СТИ, 2004

Химия. Методическое пособие для выполнения контрольной работы//Рязань: СТИ, 2004

Электронная библиотечная система Knigafund.ru

Электронная библиотечная система Руконт

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1.1 Основные понятия и законы химии.....	4
1.1 Основные понятия химии.....	4
1.2 Основные законы химии.....	6
1.3 Закон эквивалентов. Примеры вычисления химических эквивалентов...9	
Вопросы и задания для самоконтроля.....	13
2 Электронное строение атомов элементов.....	14
2.1 Модели строения атома.....	14
2.2 Особенности распределения электронов в атомах.....	20
2.3 Электронные и электронно-графические формулы.....	21
2.4 Основные закономерности Периодической системы Д.И. Менделеева.....	22
Вопросы и задания для самоконтроля.....	22
3 Комплементарность.....	23
3.1 Теория А. Вернера о строении комплексных соединений.....	23
3.2 Природа химической связи в комплексных соединениях.....	25
3.3 Классификация комплексных соединений.....	25
3.4 Название комплексных соединений.....	26
3.5 Химические свойства комплексных соединений.....	27
3.6 Получение комплексных соединений.....	28
Вопросы и задания для самоконтроля.....	28
4 Энергетика химических процессов.....	29
4.1 Тепловой эффект химической реакции.....	29
4.2 Закон Гесса.....	31
4.3 Энтальпии (теплоты) образования веществ.....	32
4.4 Энтропия.....	33
4.5 Энергия Гиббса.....	34
Вопросы и задания для самоконтроля.....	37
5 Типы взаимодействия молекул.....	37
5.1 Природа сил химического взаимодействия.....	37
5.2 Виды химических связей.....	39
5.3 Механизмы образования химической связи.....	43
5.4 Водородная связь.....	48
5.5 Межмолекулярные взаимодействия.....	49
5.6 Метод молекулярных орбиталей (МО).....	52
Вопросы и задания для самоконтроля.....	57
6. Приложения.....	58
6.1 Приложение 1 Стандартные энтальпии образования ( $\Delta H^{\circ}$ ) и энтропии ( $S^{\circ}$ ) некоторых химических веществ.....	58
6.2 Приложение 2 Энергия Гиббса некоторых химических веществ.....	60