

Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 1 Теоретические основы

УЧЕБНИК И ПРАКТИКУМ ДЛЯ СПО

2-е издание, переработанное и дополненное

Рекомендовано Учебно-методическим отделом среднего профессионального образования в качестве учебника и практикума для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования

Книга доступна в электронной библиотечной системе
biblio-online.ru

Москва ■ Юрайт ■ 2017

УДК 546(075.32)
ББК 24.2я723
Н62

Авторы:

Никитина Нина Георгиевна — кандидат химических наук, доцент кафедры общей и физической химии факультета интеллектуальных технических систем Национального исследовательского университета «Московский институт электронной техники»;

Гребенькова Валентина Иосифовна — кандидат технических наук, профессор кафедры общей и физической химии факультета интеллектуальных технических систем Национального исследовательского университета «Московский институт электронной техники».

Рецензенты:

Алехин А. П. — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии Московского физико-технического института;

Минаев В. С. — доктор химических наук, профессор Научно-исследовательского института материаловедения.

Никитина, Н. Г.

Н62 Общая и неорганическая химия. В 2 ч. Часть 1. Теоретические основы : учебник и практикум для СПО / Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017. — 211 с. — (Серия : Профессиональное образование).

ISBN 978-5-534-03676-3 (ч. 1)

ISBN 978-5-534-03421-9

Учебник предназначен для студентов, изучающих общую и неорганическую химию. В первой части курса рассмотрены теоретические основы химической термодинамики, кинетики, свойства растворов, теория строения атома и химической связи, окислительно-восстановительные реакции и электрохимические процессы, свойства комплексных соединений. Во второй части учебника рассмотрены свойства элементов и их соединений, их получение, применение, токсичность и экологическая опасность. Каждая глава учебника сопровождается контрольными вопросами и тестовыми заданиями. Приведенные лабораторные работы с индивидуальными заданиями полезны для закрепления знаний и выработки практических навыков, а также для освоения приемов работы с получаемыми данными.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования и профессиональным требованиям.

Для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования.

УДК 546(075.32)

ББК 24.2я723



Delphi Law Company

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».

© Хоханина Т. И., Никитина Н. Г.,
Гребенькова В. И., 2008

© Никитина Н. Г., Гребенькова В. И.,
2017, с изменениями

© ООО «Издательство Юрайт», 2017

ISBN 978-5-534-03676-3 (ч. 1)
ISBN 978-5-534-03421-9

Оглавление

Предисловие	7
Глава 1. Основные закономерности протекания химических процессов	11
1.1. Основные положения химической термодинамики	11
1.1.1. Первый закон термодинамики	11
1.1.2. Термохимические процессы. Закон Гесса и следствия из него	13
1.1.3. Второй закон термодинамики. Энтропия	14
1.1.4. Изобарно-изотермический потенциал, или свободная энергия Гиббса	16
1.1.5. Примеры решения задач.....	18
1.2. Кинетика химических реакций	19
1.2.1. Скорость химических реакций и ее зависимость от различных факторов.....	19
1.2.2. Влияние концентрации реагентов на скорость реакции. Закон действия масс.....	20
1.2.3. Влияние температуры на скорость реакции. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Понятие об энергии активации	22
1.2.4. Влияние катализаторов на скорость химических реакций.....	25
1.2.5. Химическое равновесие. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье	27
1.3. Примеры решения задач	30
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	30
<i>Тесты</i>	32
<i>Лабораторные работы</i>	33
Глава 2. Растворы	38
2.1. Общие представления о растворах	38
2.1.1. Способы выражения и концентрации растворов	40
2.2. Растворы неэлектролитов и электролитов. Физические свойства растворов неэлектролитов.....	42
2.2.1. Давление насыщенного пара раствора. Первый закон Рауля	42

2.2.2. Температура кипения и замерзания растворов. Второй закон Рауля	44
2.2.3. Осмотическое давление раствора. Закон Вант-Гоффа	46
2.3. Законы для растворов электролитов	48
2.4. Электролитическая диссоциация. Степень и константа диссоциации	50
2.4.1. Взаимосвязь между степенью и константой диссоциации. Закон разбавления Оствальда	52
2.5. Состояние сильных электролитов в растворе	52
2.6. Ионное произведение воды и рН раствора	54
2.7. Гидролиз солей	56
2.8. Произведение растворимости (ПР)	64
2.9. Примеры решения задач	65
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	68
<i>Тесты</i>	68
<i>Лабораторные работы</i>	70

Глава 3. Строение атома и периодический закон

Д. И. Менделеева	81
3.1. Двойственная природа микрочастиц. Волны де Бройля	82
3.2. Квантовая механика. Принцип неопределенности Гейзенберга. Уравнение Шрёдингера	84
3.3. Квантовые числа и их характеристики	87
3.4. Распределение электронов в атомах элементов. Принцип Паули. Правила Клечковского	91
3.5. Электронные формулы. Правило Гунда	93
3.6. Открытие Д. И. Менделеевым Периодического закона. Закон Мозли	95
3.7. Структура периодической системы Д. И. Менделеева	98
3.8. Периодичность свойств атомов элементов	107
3.9. Примеры решения заданий	110
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	111
<i>Тесты</i>	112

Глава 4. Химическая связь и строение молекул..... 114

4.1. Типы химической связи. Теория образования ионной, ковалентной, полярной связей	114
4.2. Метод валентных связей. Валентность элементов на основании теории Гейтлера и Лондона	120
4.3. Характеристики химической связи	121
4.4. Сигма- и пи-связи. Различные формы молекул	123
4.5. Гибридизация электронных орбиталей	125
4.6. Полярность связи и явление поляризации	129

4.7. Примеры решения задач	131
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	132
<i>Тесты</i>	133
Глава 5. Окислительно-восстановительные реакции.	
Электрохимические процессы	134
5.1. Основные понятия теории окислительно-восстановительных реакций.....	134
5.1.1. Факторы, влияющие на протекание ОВР	137
5.1.2. Классификация ОВР	138
5.1.3. Составление уравнений ОВР	138
5.2. Электрохимические процессы.....	142
5.2.1. Типы электродов. Электродные потенциалы. Уравнение Нернста.....	142
5.2.2. Измерение стандартных электродных потенциалов. Водородный электрод. Ряд напряжений металлов	145
5.2.3. Химические источники тока	147
5.2.4. Окислительно-восстановительные потенциалы. Направление протекания ОВР	150
5.2.5. Коррозия металлов и методы защиты от коррозии	153
5.2.6. Электролиз.....	154
5.3. Примеры решения задач	158
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	160
<i>Тесты</i>	162
<i>Лабораторные работы</i>	163
Глава 6. Комплексные соединения	169
6.1. Двойные соли и комплексные соединения	169
6.2. Координационная теория строения комплексных соединений. Теория Вернера	170
6.3. Номенклатура комплексных соединений.....	172
6.4. Классификация комплексных соединений.....	173
6.5. Диссоциация и устойчивость комплексных соединений.....	174
6.6. Способы разрушения комплексных соединений.....	177
6.7. Квантовомеханическое объяснение химической связи в комплексных соединениях	178
6.7.1. Метод валентных связей.....	178
6.7.2. Теория кристаллического поля	180
6.8. Примеры решения задач	184
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	185
<i>Тесты</i>	186
<i>Лабораторные работы</i>	187

Ответы к контрольным вопросам	199
Номера правильных ответов к тестам	200
Приложение. Таблицы физико-химических констант различных веществ.....	201
Дополнительная литература	209
Новые издания по дисциплине «Общая и неорганическая химия» и смежным дисциплинам.....	210

Предисловие

Настоящий учебник является переработанным и дополненным изданием пособия «Неорганическая химия» (2008).

В отличие от первого издания в данный учебник включены основные теоретические разделы общей и неорганической химии. К ним относятся: основы термодинамики, химическая кинетика и равновесие, растворы, строение атома, химическая связь, окислительно-восстановительные реакции и электрохимические процессы, комплексные соединения.

Вторая часть учебника посвящена химии *s*-, *p*-, *d*-элементов. При изложении фактического материала в главах, посвященных изучению химии элементов и их соединений, использован единый методический подход. В его основу положены рассмотрение групповой принадлежности элементов (на основании короткой периодической таблицы Д. И. Менделеева) и электронное строение атома. Выделены главы, описывающие особенности химии *s*-, *p*-, *d*-элементов. Содержание каждой главы включает общую характеристику подгруппы, закономерности изменения свойств химических элементов, распространенность в природе (включая природные соединения), физические и химические свойства простых веществ и их соединений, получение, применение, токсичность и экологическую опасность рассматриваемых соединений.

В конце каждой главы приводятся образцы решения задач, контрольные вопросы для самостоятельной работы и тестовые задания для проверки полученных знаний. В приложениях приведены все необходимые для работ вспомогательные сведения.

Для лучшего усвоения теоретического материала в учебник включен лабораторный практикум. В лабораторные работы введены индивидуальные задания, которые содержат элементы научного исследования с проведением количественных расчетов и оценкой погрешности определений.

В связи с ограниченным объемом часов, предусмотренных в учебных планах по химии, могут выполняться не все лабораторные работы. Разнообразие опытов, предложенных в практи-

куме, обеспечивает возможность выбора работ и опытов, наиболее важных для выпускников в соответствии с направлением их подготовки. В процессе выполнения лабораторных работ студенты осваивают:

- приемы обращения с химическими реактивами и приспособлениями (химической посудой, приборами для опытов);
- технику эксперимента;
- методы обработки опытных данных.

Таким образом, достигается главная цель обучения — студент учится сопоставлять, анализировать результаты опытов и делать выводы.

Учебник предназначен для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования, изучающих общую и неорганическую химию, а также будет полезен преподавателям, аспирантам и научным сотрудникам, специализирующимся в области химии, экологического мониторинга и материаловедения.

Студент, освоивший дисциплину «Общая и неорганическая химия» базовой части математического и естественнонаучного цикла и выполнивший необходимый объем самостоятельной работы, должен получить следующие компетенции:

- способность представлять адекватную современному уровню знаний научную картину мира на основе знаний законов химии, состава и строения вещества, химических и физико-химических свойств различных систем и веществ;
- способность использовать знания физических и химических свойств элементов при выборе веществ с заданным набором свойств для создания новых материалов в будущей профессиональной деятельности;
- способность владеть методами экспериментального исследования свойств элементов и их соединений, приемами планирования и постановки эксперимента, обработки и представления экспериментальных данных;
- способность применять основные приемы обработки и представления экспериментальных результатов в части химических процессов.

При написании учебника использован многолетний опыт преподавания химии авторами на кафедре общей и физической химии МИЭТ.

Авторы будут признательны за замечания и предложения, направленные на совершенствование учебника.

Изучение теоретического материала, изложенного в части 1, даст студенту возможность сформировать профессиональные компетенции, представленные в Федеральном государственном образовательном стандарте среднего профессионального образования, что позволит освоить:

трудовые действия

- владение навыками практического применения полученных знаний;
- методами экспериментальных исследований в химии (планирование, постановка, обработка и представление экспериментальных данных при решении профессиональных задач);

необходимые умения

- использовать основные законы химии в профессиональной деятельности;
- производить расчеты термодинамических и кинетических параметров химических систем;
- определять качественный и количественный состав растворов;
- составлять молекулярно-ионные уравнения реакций обмена, комплексообразования, окислительно-восстановительных и электрохимических процессов;

необходимые знания

- основные понятия и законы химии;
- закономерности протекания химических процессов (основы химической термодинамики и кинетики);
- свойства растворов электролитов и неэлектролитов и способы выражения их состава; законы для электролитов и неэлектролитов, гидролиз солей;
- основные положения теории строения атома, химической связи, виды и механизмы ее образования в простых и сложных веществах (в том числе и в комплексных соединениях);
- основные положения теории окислительно-восстановительных и электрохимических процессов, протекающих при электролизе расплавов и растворов электролитов.

Глава 1

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

1.1. Основные положения химической термодинамики

Термодинамика находит широкое применение в самых различных научных областях. Она изучает переход энергии из одной формы в другую, возможность и направление самопроизвольного протекания процессов, тепловые эффекты, сопровождающие химические и физические процессы.

1.1.1. Первый закон термодинамики

Первый закон термодинамики имеет много формулировок, например: *работа переходит в теплоту в строго эквивалентном соотношении* или *нельзя построить машину, которая создавала бы работу из ничего*.

В любом процессе соблюдается закон сохранения энергии, который является основой Первого закона термодинамики.

Тепло (Q), приложенное к системе, расходуется на изменение внутренней энергии (ΔU) и на совершение работы (A):

$$Q = \Delta U + A,$$

где A — это работа против внешнего давления: $A = P\Delta V$, где ΔV — изменение объема системы ($V_2 - V_1$).

Подставив вместо $A = P\Delta V$, получаем

$$Q = \Delta U + P\Delta V,$$

где ΔU — внутренняя энергия, т.е. общий запас энергии системы (энергия поступательного и вращательного теплового движения молекул, колебательного движения атомов, энергия вращения электронов и др.). Внутренняя энергия не включает потенциаль-

ную энергию, обусловленную положением системы в пространстве, и кинетическую энергию системы как целого. Абсолютное значение внутренней энергии U определить нельзя, можно определить лишь ее изменение $\Delta U = U_2 - U_1$.

Если химическая реакция проходит в герметичном сосуде (автоклаве) при постоянном объеме (*изохорные процессы*), т.е. $\Delta V = 0$, то Q_v (тепловой эффект реакции при $V = \text{const}$) равен изменению внутренней энергии системы:

$$Q_v = \Delta U + 0.$$

В *изобарно-изотермических системах* при протекании процесса в открытых сосудах при атмосферном давлении и постоянной температуре ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$) все тепло, приложенное к системе, идет как на изменение внутренней энергии, так и на совершение работы. Функция, учитывающая эти две составляющие, называется *энтальпией* или внутренним теплосодержанием системы:

$$H = U + PV.$$

В этом случае все тепло, приложенное к системе, расходуется и на изменение внутренней энергии ΔU , и на совершение работы A . Тепловой эффект любого химического процесса, протекающего в открытом сосуде ($P = \text{const}$), обозначается ΔH и равен

$$Q_v = \Delta U + P\Delta V = \Delta H,$$

где ΔH — изменение *энтальпии* или *тепловой эффект реакции* при $P = \text{const}$.

Размерность энтальпии — кДж/моль, Дж/моль, ккал/моль, кал/моль (1 кал = 4,1840 Дж).

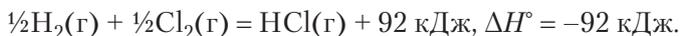
В таблицах приведены величины *стандартных энтальпий образования* различных веществ — энтальпий (теплот) реакций образования 1 моля данного вещества из простых веществ при стандартных условиях ($T = 25^\circ\text{C}$ или 298 К; $P = 760$ мм рт. ст. или 101,325 кПа). Стандартные энтальпии обозначаются индексом «°», т.е. ΔH° .

Для простых веществ энтальпия образования и внутренняя энергия приняты равными нулю.

Химические реакции сопровождаются выделением или поглощением энергии в виде теплоты. Реакции, в которых теплота выделяется, называются *экзотермическими*, а реакции, сопровождающиеся поглощением теплоты — *эндотермическими*. Теплота реакции является, таким образом, мерой изменения свойств системы, и знание ее может иметь большое значение при определении условий протекания той или иной реакции.

1.1.2. Термохимические процессы. Закон Гесса и следствия из него

Химические уравнения, в которых указаны тепловые эффекты реакций, называются *термохимическими уравнениями*. В термохимическом уравнении тепловой эффект приводится на один моль продукта (возможны дробные коэффициенты), указывается агрегатное состояние: «кр», «ж», «г», «тв» (кристаллическое, жидкое, газообразное, твердое), например:



Термодинамические знаки обратны термохимическим. При протекании экзотермических процессов тепло выделяется, и это обозначается в термохимических уравнениях как «+Q». При этом внутреннее теплосодержание системы уменьшается (т.е. система отдает тепло), и в термодинамических реакциях это обозначается как «-ΔH»; для эндотермических процессов (система забирает тепло из окружающей среды): «-Q», но «+ΔH».

Вычисление теплоты реакции по теплотам образования участвующих в ней веществ производится на основании *закона Гесса*.

Тепловой эффект реакции не зависит от пути ее протекания, а зависит только от начального и конечного состояний участвующих в реакции веществ. Тепловой эффект реакции равен сумме тепловых эффектов промежуточных стадий процесса.

Согласно закону Гесса (рис. 1.1)

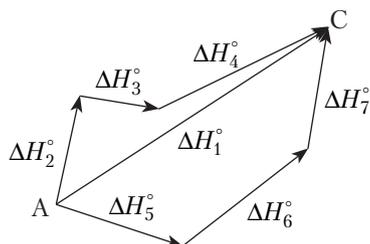


Рис. 1.1. Сущность закона Гесса

Закон позволяет рассчитать тепловой эффект любой промежуточной стадии процесса, которую нельзя осуществить экспериментально, например процесса сжигания угля (рис. 1.2):

1-я стадия: $C(к) + \frac{1}{2}O_2(г) = CO(г), \Delta H_1^\circ = x;$

2-я стадия: $CO(г) + \frac{1}{2}O_2(г) = CO_2(г), \Delta H_2^\circ = -282,8 \text{ кДж};$

3-я стадия: $C(к) + O_2(г) = CO_2(г), \Delta H_3^\circ = -393,3 \text{ кДж}.$

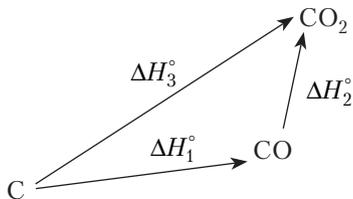


Рис. 1.2. Схема процесса сжигания угля

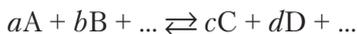
Экспериментально осуществить первую стадию (получение чистого CO без примеси CO₂ при сжигании угля) невозможно, тепловой эффект этой реакции можно лишь рассчитать по закону Гесса:

$$\Delta H_3^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ \text{ и } \Delta H_1^\circ = \Delta H_3^\circ - \Delta H_2^\circ = \\ = -393,3 - (-282,8) = -110,5 \text{ кДж}.$$

Следствие из закона Гесса. В термохимических расчетах широко применяют следствие из закона Гесса.

Стандартный тепловой эффект реакции равен сумме стандартных теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных теплот образования исходных веществ.

Например, для реакции



$$\Delta H_p^\circ = (c\Delta H_C^\circ + d\Delta H_D^\circ + \dots) - (a\Delta H_A^\circ + b\Delta H_B^\circ + \dots).$$

Суммирование производят с учетом коэффициентов перед участвующими в реакции веществами.

1.1.3. Второй закон термодинамики. Энтропия

Второй закон термодинамики применим ко многим разделам науки и техники и имеет много формулировок, например:

— тепло не может переходить от менее нагретого к более нагретому телу самопроизвольно (самопроизвольные процессы — процессы, протекающие без затраты работы извне) или

— невозможен процесс, единственным результатом которого было бы превращение теплоты в работу.

Направление, в котором самопроизвольно протекает химическая реакция, определяется двумя факторами: стремлением системы к переходу в состояние с наименьшей энтальпией (в случае изобарного процесса) и стремлением системы к достижению наиболее равномерных свойств.

Меру неравномерности свойств характеризует функция *энтропии* (S). Если привести в контакт раскаленный докрасна металлический шарик с холодным, то система самопроизвольно будет стремиться к выравниванию температуры. Чем равномернее свойства системы (температура), тем выше энтропия, и тем меньшая работа может быть получена от системы.

Физический смысл энтропии. Состояние любого вещества можно характеризовать двояко:

— значениями измеряемых свойств (температура, давление, объем). Это характеристика *макросостояния* вещества;

— свойствами каждой частицы вещества (положение частицы в пространстве, ее скорость, направление перемещения и т.д.). Это характеристика *микросостояний* вещества.

Число микросостояний, составляющих данное макросостояние, называется *вероятностью* его состояния.

При большом числе частиц состояние системы удобнее характеризовать не самой вероятностью осуществления данного макросостояния (W), а величиной, пропорциональной ее логарифму. Эта величина — *энтропия*, она определяется формулой Больцмана:

$$S = \frac{R}{N_0} \ln W,$$

где R — газовая постоянная; N_0 — число Авогадро.

Энтропию измеряют в Дж/К, обычно ее относят к 1 молю вещества, в этом случае единицей измерения будет Дж/(моль·К). Энтропия простых веществ не равна нулю (в отличие от энтальпии).

В отличие от энтальпии абсолютные значения энтропии могут быть определены экспериментально. Порядок значения энтропии S определяется по формуле Больцмана величиной W , которая огромна. Даже для совокупности из 10 частиц W имеет порядок 10^4 . Обычные объекты могут содержать 10^{23} частиц и более. Если провести логарифмирование W , то получаются сравнительно небольшие значения энтропии — порядка десятков или сотен Дж/(моль·К).

Энтропия зависит от температуры и агрегатного состояния вещества.

В обратимом процессе изменение энтропии ΔS равно тепловому эффекту, деленному на абсолютную температуру: $\Delta S = Q_p/T$ или $\Delta S = \Delta H_p/T$.

Например, при 273 К теплота плавления льда (Q) равна 6009,48 Дж/моль. Отсюда можно найти ΔS этого процесса: $\Delta S = 6009,48/273 = 22,01$ Дж/(моль·К).

Энтропия возрастает при переходе вещества из кристаллического в жидкое и из жидкого в газообразное состояние. Напротив, все процессы, в результате которых упорядоченность системы возрастает (конденсация, полимеризация, сжатие, уменьшение числа газообразных частиц), сопровождаются уменьшением энтропии.

Энтропия является функцией состояния, т.е. ее изменение (ΔS) зависит только от начального ($S_{исх}$, энтропия исходного вещества) и конечного ($S_{пр}$, энтропия продуктов реакции) состояний и не зависит от пути процесса. Для химического равновесия

$$\Delta S_p = \sum S_{пр} - \sum S_{исх}.$$

Для ориентировочных расчетов можно допустить, что изменение энтропии реакции при высоких температурах примерно равно изменению энтропии реакции при стандартной температуре:

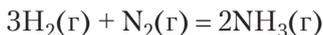
$$\sum S_p^T \approx \sum S_p^\circ.$$

При протекании реакции с увеличением числа газообразных молекул энтропия возрастает, и наоборот. Например, в реакции



$$\Delta S = S_{\text{CO}_2}^\circ + S_{\text{CaO}}^\circ - S_{\text{CaCO}_3}^\circ > 0,$$

энтропия (степень неупорядоченности) возрастает (увеличивается число газообразных молекул), а в реакции



$\Delta S < 0$, энтропия уменьшается (уменьшается число газообразных молекул).

Окончательная формулировка второго закона термодинамики, основанная на понятии энтропии: «*Энтропия изолированной системы не может уменьшаться*» (закон неубывания энтропии).

1.1.4. Изобарно-изотермический потенциал, или свободная энергия Гиббса

Химическое средство. Принцип Бертоло. Французский химик М. Бертоло считал, что критерием выгодности протекания процесса

(«мерой химического сродства») является тепловой эффект реакции. Любая система стремится к минимуму энергии, поэтому реакции протекают самопроизвольно при выделении тепла. Однако если равновесие устанавливается при высокой температуре, вопреки принципу Бергло, самопроизвольно могут происходить и эндотермические процессы. Например, если после установления равновесия продукт экзотермической реакции SO_3 поместить в автоклав (при той же температуре), то через некоторое время установится новое равновесие, появятся новые равновесные концентрации веществ, т.е. самопроизвольно произойдет эндотермическая реакция:



Все системы самопроизвольно стремятся к минимуму энергии (ΔH), но одновременно к максимуму неупорядоченности (S).

Функцией состояния, одновременно отражающей влияние обеих тенденций на направление протекания химических процессов, служит *изобарно-изотермический потенциал, или свободная энергия Гиббса*:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \text{ при } P = \text{const.}$$

Для закрытых сосудов — *свободная энергия Гельмгольца*:

$$\Delta F^\circ = \Delta U^\circ - T\Delta S^\circ \text{ при } V = \text{const.}$$

Свободные энергии Гиббса и Гельмгольца ΔG° и ΔF° являются функциями состояния, к ним применимо следствие из закона Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta G_p^\circ &= \sum \Delta G_{\text{пр}}^\circ - \sum \Delta G_{\text{исх}}^\circ \\ \Delta F_p^\circ &= \sum \Delta F_{\text{пр}}^\circ - \sum \Delta F_{\text{исх}}^\circ \end{aligned}$$

Величины ΔG и ΔF имеют ту же размерность, что и энтальпия, ΔG° образования простого вещества принимают равной нулю.

При низких температурах значение $T\Delta S$ мало, и преобладает энтальпийный фактор (ΔH). В этих условиях принцип Бергло справедлив, тепловой эффект определяет возможность самопроизвольного протекания реакции.

При высоких температурах преобладает энтропийный фактор ($-T\Delta S$) и принцип Бергло неприменим.

Если система находится в состоянии равновесия, т.е. в системе не происходит ни энергетических изменений ($\Delta H = 0$), ни измене-

ний в степени беспорядка ($\Delta S = 0$), то $\Delta G = 0$. Если $\Delta G > 0$, процесс самопроизвольно не происходит.

При постоянстве температуры и давления химические реакции могут самопроизвольно протекать только в таком направлении, при котором энергия Гиббса системы уменьшается ($\Delta G < 0$).

Изменение изобарно-изотермического потенциала реакции связано с ее константой равновесия (K_p , подробнее см. п. 1.2.5) зависимостью

$$\Delta G_p^\circ = -RT \ln K_p.$$

При стандартных условиях $\Delta G_p^\circ = -5,69 \lg K_p$.

1.1.5. Примеры решения задач

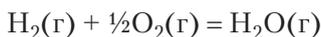
1. При сжигании угля выделилось 197,84 кДж тепла ($\Delta H_p = -197,84$ кДж) и образовалось 22 г CO_2 . Вычислите теплоту образования углекислого газа.

Решение. $\text{C(к)} + \text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г})$, дается тепловой эффект реакции при выделении 22 г CO_2 , что составляет 0,5 моль (количество вещества $n(\text{CO}_2) = m(\text{CO}_2)/M(\text{CO}_2) = 22 \text{ г}/44 \text{ г} = 0,5$ моль).

Теплота образования 1 моля $\text{CO}_2(\text{г})$ ΔH° рассчитывается из соотношения

$$\Delta H_{\text{CO}_2}^\circ = \frac{\Delta H_p}{n} = \frac{-197,84}{0,5} = -395,8 \text{ кДж/моль}.$$

2. Вычислите константу равновесия (K_p) при 25°C в реакции образования воды



если изменение изобарно-изотермического потенциала (ΔG_p°) равно $-228,767$ кДж/моль. Как велик будет выход продукта в этой реакции?

Решение.

$$\Delta G_p^\circ = -5,69 \lg K_p;$$
$$\lg K_p = -\frac{\Delta G_p^\circ}{5,69} = -\frac{-228,767}{5,69} = 40,2; K_p = 6,2 \cdot 10^{41}.$$

Малое значение K_p означает, что при комнатной температуре эта реакция практически не идет.

1.2. Кинетика химических реакций

На основе законов химической термодинамики можно установить принципиальную возможность протекания того или иного химического процесса и решить вопрос об установлении химического равновесия. Однако управлять химическими процессами невозможно без ответа на вопросы, как быстро можно достичь равновесия, какие факторы и как влияют на скорость реакций, и каков механизм их протекания. Именно эти вопросы и являются предметом изучения химической кинетики.

1.2.1. Скорость химических реакций и ее зависимость от различных факторов

Под скоростью химической реакции понимают изменение количества одного из реагирующих веществ или одного из продуктов реакции в единицу времени.

Различают скорость реакции в гомогенных (однородных) и гетерогенных (неоднородных) системах. *Система* — это часть окружающей среды, мысленно или физически отделенная от других ее частей поверхностью раздела. *Гомогенная система* — система, состоящая из одной фазы (жидкой, твердой или газообразной). *Гетерогенная система* — система, состоящая из нескольких фаз.

Скорость реакции в гомогенных системах определяется изменением количества реагирующего вещества в единице объема в единицу времени (моль/л·с), т.е. изменением молярной концентрации вещества в единицу времени. В гетерогенных системах — изменением количества вещества на единице поверхности в единицу времени (моль/см²·с).

Факторы, влияющие на скорость химических реакций. Скорость химических реакций (V) зависит от многих факторов:

- природы реагирующих веществ;
- концентрации реагентов (давления — для реакций с участием газов);
- температуры;
- катализаторов;
- степени измельчения (для гетерогенных систем с участием твердых веществ);
- среды;
- формы сосуда (в цепных реакциях);
- интенсивности света (в фотохимических реакциях);
- электродного потенциала (в электрохимических реакциях)

и т.д.

Влияние природы реагирующих веществ можно проиллюстрировать на характере взаимодействия сильной кислоты, например H_2SO_4 , с металлами различной активности, например цинком и оловом. Очевидно, что реакция с цинком протекает с большей скоростью, чем с оловом, что можно определить по скорости выделения водорода на поверхности металла: на поверхности цинка наблюдается бурное выделение, а на олове можно обнаружить лишь несколько пузырьков водорода.

Влияние поверхности раздела (для гетерогенных реакций) можно проиллюстрировать на характере взаимодействия сильной кислоты, например H_2SO_4 , с карбонатом кальция CaCO_3 в виде кусочка мрамора и мрамора в измельченном состоянии. Очевидно, что реакция с мрамором в виде кусочка протекает значительно медленнее, чем с мрамором в измельченном состоянии, что можно определить по скорости выделения углекислого газа.

Главными факторами, определяющими скорость реакции, являются:

- концентрация;
- температура;
- наличие катализатора.

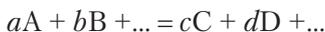
Количественная зависимость изменения скорости реакции установлена для факторов *концентрации и температуры*.

1.2.2. Влияние концентрации реагентов на скорость реакции. Закон действия масс

В 1896 г. К. Гудьберг и П. Вааге установили зависимость скорости реакций от концентрации, которая впоследствии была названа *законом действия масс*.

Скорость реакции пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам.

Например, для реакции



выражение закона действия масс имеет следующий вид:

$$V = k[A]^a[B]^b,$$

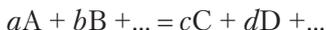
где k — константа скорости реакции (коэффициент пропорциональности); $[A]$ — концентрация реагента А, моль/л; $[B]$ — концентрация реагента В, моль/л.; a и b — коэффициенты в уравнении реакции (или порядки реагентов А и В).

Константа скорости k — скорость реакции при концентрации реагентов, равной единице (1 моль/л). Величина ее зависит от природы реагирующих веществ и температуры и не зависит от концентрации.

Следует различать порядок и молекулярность реакций.

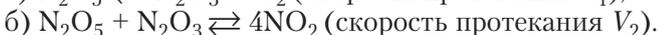
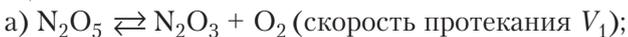
Общий порядок реакции определяется суммой показателей степеней в выражении закона действия масс для соответствующего процесса. Сами показатели определяют порядок реакции по каждому из компонентов.

Например, для рассматриваемой реакции



$a + b + \dots = n$ — общий порядок реакции; a — порядок реакции по реагенту А; b — порядок реакции по реагенту В.

Большинство реакций протекает по стадиям. В этом случае порядок реакции, как и скорость, определяется самой медленной стадией процесса. Например, механизм протекания реакции $2N_2O_5 \rightleftharpoons 4NO_2 + O_2$ определяется двумя последовательными превращениями:

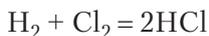
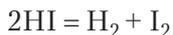


При условии $V_1 < V_2$ порядок реакции определяется самой медленной, т.е. стадией «а», и равен единице.

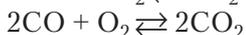
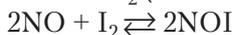
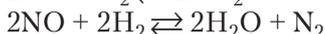
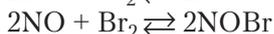
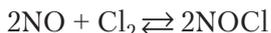
Молекулярность реакции определяется числом молекул, участвующих в реакции. Мономолекулярной реакцией является, например



В бимолекулярных реакциях участвуют две молекулы:



Тримолекулярные реакции встречаются редко. Известно всего шесть реакций третьего порядка (в газовой фазе):



Четырехмолекулярные реакции неизвестны, так как вероятность одновременного столкновения четырех частиц нужной ориентации очень мала.