

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПУТЕЙ СООБЩЕНИЯ»**

Институт управления и информационных технологий
Кафедра химии и инженерной экологии

М.Т. Мчедлидзе, М.А. Иванова

ОБЩАЯ ХИМИЯ
часть 1

Учебное пособие по курсу «Химия»

Москва – 2014

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПУТЕЙ СООБЩЕНИЯ»**

Институт управления и информационных технологий
Кафедра химии и инженерной экологии

М.Т. Мчедлидзе, М.А. Иванова

ОБЩАЯ ХИМИЯ

часть 1

Рекомендовано редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия для студентов бакалавриата, изучающих
курс «Химия»

Москва – 2014

УДК 54

М 93

Мчедлидзе М.Т., Иванова М.А. Общая химия. Ч. 1: Учебное пособие. – М.: МГУПС (МИИТ), 2014. - 38 с.

Пособие подготовлено на основе материалов лекций, читаемых для студентов 1 курса по дисциплине «Химия». В работе рассматриваются теоретические основы закономерностей протекания химических процессов. Знание этих законов позволяет свободно ориентироваться в многообразии химических реакций, определять возможность их протекания, скорость и направление. Рассматриваемые темы являются основополагающими в дисциплине «Химия» и обозначены в учебных программах всех технических специальностей вуза. Учитывая слабые школьные знания химии, авторы включили в пособие темы «Классификация и номенклатура неорганических соединений» и «Свойства и получение основных классов неорганических веществ». Это тем более важно ввиду их самостоятельного изучения студентами по плану подготовки бакалавров.

Пособие составлено в соответствии с учебными планами по химии для бакалавриата и предназначено для студентов технических специальностей.

Рецензенты:

Начальник отдела нанотехнологий и новых материалов Департамента науки и технологий Минобрнауки России к.т.н. А.А. Семин.

Зав.кафедрой УиЗИ МИИТа Л.А.Баранов.

© МГУПС (МИИТ), 2014

КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

При изучении данной темы необходимо усвоить понятие *степени окисления* атомов.

Степень окисления – условный заряд атома в молекуле соединения, вычисленный из предположения, что молекула состоит только из ионов.

При подсчете степени окисления необходимо руководствоваться основным правилом и знать следующие теоретические положения.

Правило: Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в молекуле соединения всегда равна нулю.

Теоретические положения:

а) Степень окисления водорода +1.

Исключение составляют гидриды металлов (NaH, CaH₂).

б) Степень окисления кислорода -2.

Исключение составляют:

- пероксиды (перекиси), например, Na₂O₂⁻¹
- надпероксиды (суперперекиси), например, KO₂^{-1/2}
- озониды, например, LiO₃^{-1/3}

в) Степень окисления металлов всегда положительна.

г) Степень окисления неметаллов может быть положительной или отрицательной. Например, P⁺⁵ и P⁻³.

д) Степень окисления атомов в молекулах простых веществ равна нулю.

з) Степень окисления в формуле соединения проставляется над элементом в расчете на один атом.

Например, степень окисления серы в следующих соединениях H₂S, H₂SO₃, H₂SO₄ соответственно равна -2, +4 и +6.

Определение степени окисления атома металла в молекуле соли проводят следующим образом. Величину суммарного заряда всех анионов в молекуле соли находят умножением заряда аниона на их количество. Полученное значение равно по абсолютной величине суммарному заряду катионов. Поделив эту величину на количество катионов металла, находят степень окисления металла.

Например, степень окисления катиона железа в соединении FeSO_4 , равна +2, а в соли $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ +3.

Нельзя путать понятия *степени окисления* и *валентности*. Между ними имеются смысловые различия и обозначения.

Под *валентностью* (от лат. *valentia* – сила), понимают способность атома образовывать химические связи.

Валентность в отличие от степени окисления не имеет знака заряда, имеет целочисленное значение и обозначается римскими цифрами.

Составление формул и названий химических соединений основано на условном предположении, что молекула любого соединения имеет ионный тип химической связи, т.е. состоит из ионов: катионов, имеющих положительный заряд и анионов с отрицательным зарядом.

Запись химической формулы осуществляют по правилу: на первое место ставятся катионы, а на последнее – анионы. Количество катионов и анионов в формуле определяется условием равенства суммарных значений положительных и отрицательных степеней окисления в молекуле соединения.

Например: Na_2O , H_3PO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Название соединения составляют с указанием сначала анионов, а затем катионов. Примеры составления названий различных классов неорганических соединений рассмотрены ниже.

Все неорганические соединения можно разделить на две группы по сложности состава их молекул: двухэлементные и трех- и более элементные соединения.

Двухэлементные соединения:

- Соединения элементов с кислородом
- Соединения элементов с галогенами
- Соединения элементов с водородом
- Соединения элементов с другими неметаллами

Соединения этой группы называют следующим образом. Берется корень латинского названия условного аниона (электроотрицательной части) молекулы, к нему добавляется суффикс -ид, а далее добавляется наименование условного катиона (электроположительной части) на русском языке в родительном падеже.

Например: Na_2O – оксид натрия, CO_2 – оксид углерода и т.д.

Все соединения элементов с кислородом называют общим словом *оксиды*. В том случае, когда один элемент образует с кислородом несколько оксидов, его валентность указывается в скобках (римской цифрой) после названия оксида. Например, оксиды азота имеют следующие названия: N_2O – оксид азота (I), NO – оксид азота (II), NO_2 – оксид азота (IV), N_2O_3 – оксид азота (III), N_2O_5 – оксид азота (V).

Соединения элементов с галогенами называются *галогенидами*:

KF – фторид калия, MgCl_2 – хлорид магния, NaI – иодид натрия.

Соединения элементов (металлов) с водородом называются *гидридами металлов*: LiH – гидрид лития, CaH_2 – гидрид кальция.

Соединения элементов с другими неметаллами: Na_2S – сульфид натрия, K_2Se – селенид калия.

Трех- и более элементные соединения:

- Кислоты
- Основания
- Соли

Кислоты – соединения, молекулы которых при диссоциации дают ионы водорода и кислотные остатки. Их делят на две группы: *бескислородные*, например, H_2S , HCl , H_2Se и *кислородосодержащие*, например, H_2SO_4 , HNO_3 , H_2CO_3 .

Название бескислородных кислот складывается следующим образом. На русском языке называют корень кислотообразователя, затем через соединительную *-о-* водородная и добавляют слово «кислота». Например: H_2S – сер-о-водородная кислота, HCl – хлор-о-водородная кислота (тривиальное название – соляная кислота), H_2Se – селен-о-водородная кислота.

Названия кислородосодержащих кислот образуются по следующим правилам:

1. При максимальной степени окисления кислотообразователя к русскому названию последнего добавляется окончание вая или ная. Например: H_3PO_4 – фосфорная, H_2SiO_3 – кремневая.
2. При промежуточной степени окисления кислотообразователя к русскому названию последнего добавляется окончание истая. H_3PO_3 – фосфористая.
3. При минимальной степени окисления кислотообразователя к русскому названию последнего добавляется окончание ватистая. H_3PO_2 – фосфорноватистая.

Основания – соединения, молекулы которых при диссоциации дают катионы металлов и гидроксильные группы OH^- .

Основания называют следующим образом. К корню латинского названия гидроксильной группы (*гидрокс*), добавляют суффикс -ид и затем добавляют русское наименование катиона металла в родительном падеже. Например: KOH – гидроксид калия, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – гидроксид магния, $\text{Al}(\text{OH})_3$ – гидроксид алюминия.

Соли – соединения, молекулы которых диссоциируют на катионы металлов и кислотные остатки. Например: NaCl , K_2SO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Соли бывают средние, кислые и основные.

Средние соли – продукты полного замещения атомов водорода в молекуле кислоты и групп OH^- в молекуле основания. Например: CaCO_3 , MgSO_4 .

Название средней соли начинается с кислотного остатка и далее добавляется русское наименование катиона металла в родительном

падеже. Например: CaCO_3 – карбонат кальция, MgSO_4 – сульфат магния.

Кислые соли – продукты неполного замещения атомов водорода в молекуле кислоты. При составлении названия таких солей к названию аниона добавляют приставку *гидро-* (если необходимо, с соответствующим числительным) и далее называют катион металла на русском языке в родительном падеже. Например: KHCO_3 – гидрокарбонат калия, NaH_2PO_4 – дигидрофосфат натрия.

Основные соли – продукты неполного замещения гидроксильных групп OH^- в молекуле основания. Название таких солей составляется следующим образом. К названию кислотного остатка добавляется слово *гидроксо* (если гидроксильных групп более одной, то указывают числительное перед этим словом) и далее русское название катиона металла в родительном падеже. Например: CaOHNO_3 – гидроксонитрат калия, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – дигидроксохлорид железа.

Существуют также смешанные и двойные соли.

Смешанные соли – соли, образованные одним металлом и двумя кислотами. В названии перечисляют присутствующие анионы, а далее, как обычно, добавляют русское наименование катиона в родительном падеже.

Например: $\text{CaCl}(\text{OCl})$ – хлорид-гипохлорит кальция.

Двойные соли – соли, образованные атомами двух разных металлов и одной кислотой. Например: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – сульфат калия-алюминия (алюмокалиевые квасцы).

СВОЙСТВА И ПОЛУЧЕНИЕ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Все неорганические соединения по общности своих свойств делятся на классы:

- Оксиды
- Кислоты
- Основания
- Соли

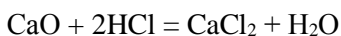
Оксидами называются вещества, состоящие из двух элементов, одним из которых является кислород. Внутри своего класса оксиды делятся на солеобразующие (основные, кислотные и амфотерные) и несолеобразующие.

Основные оксиды – это соединения кислорода с металлами. При взаимодействии с водой дают основания:

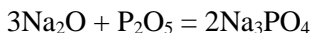


Для основных оксидов, характерны реакции, свойственные основаниям. Например:

а) реакция взаимодействия с кислотами:



б) реакция с кислотными оксидами:

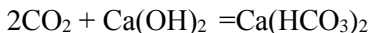


Кислотные оксиды – это соединения неметаллов с кислородом. Кислотными они называются потому, что при реакции с водой образуют кислоту:

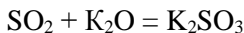


Для них характерны реакции, свойственные кислотам. Например:

а) реакция взаимодействия с основаниями:



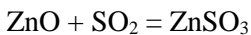
б) реакция взаимодействия с основными оксидами:



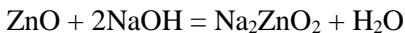
Амфотерные оксиды – оксиды, проявляющие, в зависимости от условий, свойства кислотных и основных оксидов.

Их свойства описываются следующими реакциями.

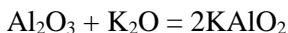
а) Взаимодействие с кислотными оксидами:



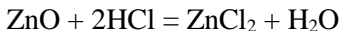
б) Взаимодействие со щелочами и основаниями:



в) Взаимодействие с основными оксидами:



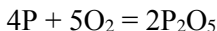
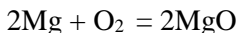
г) Взаимодействие с кислотами:



Несолеобразующие оксиды – оксиды, не способные образовывать соли. Примерами несолеобразующих оксидов являются NO, CO, SiO, N₂O.

Способы получения оксидов.

а) Горение простых веществ:

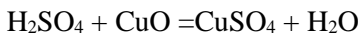


б) Прокаливание гидроксидов и некоторых солей:

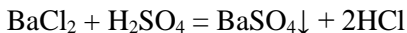


Кислоты – это соединения, молекулы которых в водных растворах диссоциируют с образованием катиона водорода и аниона кислотного остатка. Свойства кислот иллюстрируются следующими реакциями.

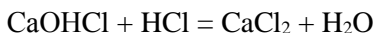
а) Взаимодействие с основными оксидами:



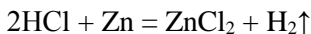
б) Взаимодействие с солями:



в) Взаимодействие с основными солями:

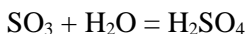


г) Взаимодействие с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода:

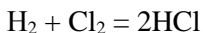


Способы получения кислот.

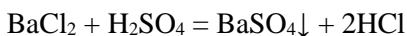
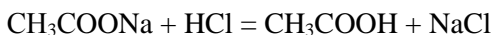
а) Взаимодействие кислотных оксидов с водой:



б) Синтез из простых веществ:



в) Взаимодействие солей с кислотами:



Основания(гидроксиды металлов) – это соединения, молекулы которых в водных растворах диссоциируют на катионы металла и гидроксильную группу OH . Основания делятся на две группы: растворимые в воде (основания щелочных и щелочноземельных металлов, их называют щелочами), и нерастворимые в воде.

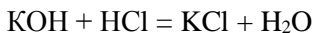
Примеры щелочей: $\text{Ba}(\text{OH})_2$, NaOH , KOH , примеры нерастворимых оснований: $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Свойства оснований.

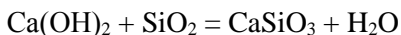
Основания проявляют основные свойства, т.е. взаимодействуют с кислотами и кислотными оксидами. Однако, существует ряд амфотерных оснований, проявляющих двойственные свойства (кислотные и основные). В качестве примеров амфотерных оснований можно назвать $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Для оснований характерны следующие реакции.

а) Взаимодействие с кислотами (реакция нейтрализации):



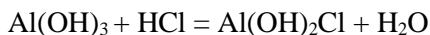
б) Взаимодействие с кислотными оксидами:



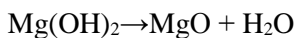
в) Взаимодействие с солями:



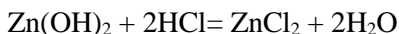
г) Образование основных солей:



д) Разложение при прокаливании:

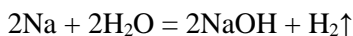


е) Амфотерные основания дают с кислотами и основаниями соли:

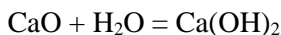
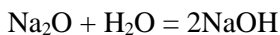


Способы получения оснований.

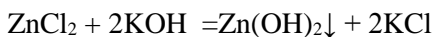
а) Взаимодействие щелочных и щелочноземельных металлов с водой:



б) Взаимодействие оксидов щелочных и щелочноземельных металлов с водой:



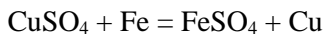
в) Взаимодействие солей со щелочами:



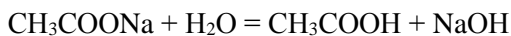
Соли– соединения, молекулы которых в водном растворе диссоциируют на катионы металла и кислотный остаток.

Свойства солей. Соли способны реагировать со следующими соединениями:

а) активными металлами

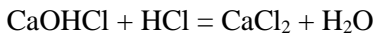


б) водой (процесс гидролиза)



в) кислотами:





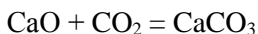
г) основаниями:



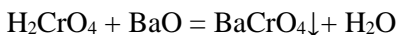
Способы получения солей. В процессе рассмотрения остальных классов неорганических веществ были показаны различные реакции, по которым можно получить соли.

Обозначим их в данном разделе.

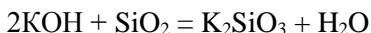
а) Взаимодействие основного и кислотного оксидов:



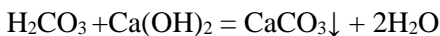
б) Взаимодействие основного оксида с кислотой:



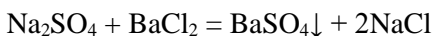
в) Взаимодействие основания с кислотным оксидом:



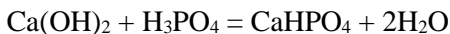
г) Взаимодействие кислоты с основанием:



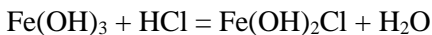
д) Взаимодействие солей:



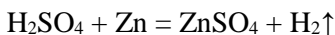
е) Реакция получения кислой соли:



ж) Реакция получения основной соли:



з) Взаимодействие кислоты с активным металлом:



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

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

Химическая термодинамика изучает превращения энергии при химических реакциях. С помощью химической термодинамики можно:

- определять энергетические эффекты химических процессов
- предсказывать принципиальную возможность протекания химической реакции.

Конкретный *объект* термодинамического исследования называют термодинамической системой.

Термодинамическая система – тело или группа тел, отделенных от окружающей среды реально существующей или воображаемой поверхностью раздела (границей). Системой может быть газ в сосуде, раствор реагентов в колбе, кристалл вещества или даже мысленно выделенная часть этих объектов.

Существует три типа термодинамических систем:

открытая система обменивается с окружающей средой веществом и энергией (примером открытой системы может быть любой живой объект – клетка, растение, человек);

закрытая система обменивается с окружающей средой только энергией, но не обменивается веществом (например, реакция в закрытой колбе, наиболее частый объект химической термодинамики);

изолированная система – система, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией (приближение – реакция в термостате). Изолированных систем в природе не существует, однако это понятие широко используется для теоретических построений.

Любую систему можно охарактеризовать с помощью *термодинамических параметров* и *термодинамических функций*.

Термодинамические параметры делятся на *экстенсивные* и *интенсивные*. Экстенсивные параметры зависят от количества вещества, находящегося в системе (масса, объем, площадь поверхности), при контакте двух систем эти параметры суммируются. Интенсивные параметры не зависят от количества вещества и выравниваются (усредняются) при контакте систем (температура, давление, концентрация, плотность).

Термодинамические функции, характеризующие систему, могут быть двух видов: функции состояния и функции перехода.

Функции состояния зависят только от состояния системы и не зависят от пути, по которому система пришла к данному состоянию. Например, внутренняя энергия – функция состояния системы.

Функции перехода зависят и от состояния системы и от пути, по которому система перешла из одного состояния в другое. Примерами функций перехода являются теплота и работа.

В термодинамике свойства системы рассматриваются при ее равновесном состоянии. Равновесным называется такое состояние, которое характеризуется постоянством параметров при отсутствии внешних воздействий (например, T , p).

Переход термодинамической системы из одного состояния в другое называют *процессом*. В зависимости от того, какие параметры системы при таком переходе остаются постоянными, процессы делят на:

изотермические – происходят при постоянной температуре;

изобарические (изобарные) – при постоянном давлении;

изохорические (изохорные) – при постоянном объеме;

изобарно-изотермические (p , $T = \text{const}$)

изохорно-изотермические (V , $T = \text{const}$)

адиабатические – отсутствует теплообмен с окружающей средой.

Внутренняя энергия (U) – запас энергии системы, слагающийся из кинетической энергии движения частиц и потенциальной энергии

взаимодействия частиц. Кинетическая энергия – это энергия поступательного, колебательного и вращательного движений молекул. Потенциальная энергия – это энергия межмолекулярного взаимодействия, электростатического взаимодействия ядер и электронов, энергия химической связи, внутриядерная энергия. Внутренняя энергия является функцией состояния, абсолютное значение U определить невозможно, можно измерить лишь изменение внутренней энергии.

Внутреннюю энергию системы можно изменить двумя способами – за счет передачи системе теплоты либо за счет совершения работы.

Теплота – форма передачи энергии путем неупорядоченного движения молекул. Передача теплоты вызвана разностью температур. Молекулы с большей кинетической энергией передают ее менее нагретой системе. Термином теплота обозначают не сам процесс, а количество передаваемой энергии Q (Дж).

Если в результате теплообмена системе передается некоторое количество теплоты, то изменяется температура и внутренняя энергия системы. Количество теплоты, необходимое для нагрева 1 кг вещества на 1 К называют удельной теплоемкостью:

$$c=Q/m\Delta T$$

Зная удельную теплоемкость вещества, можно определить количество теплоты:

$$Q = cm\Delta T$$

На этом основан метод *калориметрии* – определения теплоты химической реакции. На практике применяют калориметр – сосуд, в котором отсутствует теплообмен с окружающей средой. В сосуде, заполненном водой, в специальной камере проводят химическую реакцию. Удельная теплоемкость воды равна 4,184 кДж/кг·К. Зная теплоемкость системы, по изменению температуры (ее повышению или понижению) можно определить тепловой эффект процесса.

Работа – форма передачи энергии путем упорядоченного движения частиц. Одно тело развивает определенным образом направленную силу, за счет которой производится работа над другим телом. Тело,

производящее работу, передает часть своей энергии телу, над которым совершается работа. Работа может быть механической, электрической, химической.

При химических реакциях под работой подразумевается работа против внешнего давления. Например, если в реакции происходит выделение газа, то система совершает работу за счет расширения системы. Работа (A) равна произведению давления p на изменение объема:

$$A = p\Delta V$$

Следует отметить, что теплота и работа возникают только тогда, когда возникает процесс, и характеризуют только процесс. Теплота и работа *зависят* от пути перехода из состояния 1 в состояние 2, поэтому функциями состояния не являются.

Первый закон термодинамики

Первое начало термодинамики устанавливает соотношение между теплотой Q , работой A и изменением внутренней энергии системы ΔU .

Количество теплоты, полученное системой, идет на изменение внутренней энергии системы и на совершение работы.
 $Q = \Delta U + A$

Первый закон термодинамики – одна из формулировок **закона сохранения энергии**:

Энергия не создается и не уничтожается, она может только переходить из одной формы в другую.

Изменения внутренней энергии могут быть обусловлены только передачей энергии системе или от нее (в форме теплоты или работы).

$$\Delta U = Q - A$$

Рассмотрим первое начало термодинамики применительно к изохорному и изобарному процессам.

В изохорном процессе объем системы постоянен ($V = \text{const}$), поэтому $A = p\Delta V = 0$, откуда $Q_v = \Delta U$. Поэтому, если реакция идет при

постоянном объеме, то выделение или поглощение теплоты связано только с изменением внутренней энергии.

Для изобарного процесса ($p = \text{const}$) тепловой эффект Q_p будет равен

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$$

или

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Обозначим сумму $(U + pV)$ через H , т.е. введем обозначение $H = U + pV$. Тогда $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$

Величину H называют *энтальпией*. Энтальпию можно рассматривать как энергию расширенной системы. Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния, т.е. ее изменение определяется заданными начальным и конечным состояниями системы и не зависит от пути перехода. Энтальпия имеет размерность энергии (измеряется в джоулях или килоджоулях и обычно относится к 1 моль вещества).

Обратим внимание на то, что тепловой эффект реакции в изобарном процессе $Q_p = \Delta H$ отличается от теплового эффекта в изохорном процессе $Q_v = \Delta U$. Так как большинство химических реакций идут при постоянном давлении, будем считать, что *тепловой эффект химической реакции есть изменение энтальпии ΔH (кДж/моль)*.

Термохимия

Изучением тепловых эффектов химических реакций занимается *термохимия*. Тепловые эффекты можно определить экспериментально (с помощью калориметрии) либо на основе термохимических расчетов.

Любая химическая реакция сопровождается выделением или поглощением тепла. Если теплота в реакции выделяется, то такую реакцию называют *экзотермической (+Q)*, если поглощается – *эндотермической (-Q)*. В экзотермической реакции энтальпия исходных веществ выше энтальпии продуктов реакции, поэтому $\Delta H < 0$ (система теряет энергию) (рис. 1а). В эндотермической реакции система поглощает энергию извне, энтальпия продуктов выше, чем исходных веществ, $\Delta H > 0$ (рис. 1б).

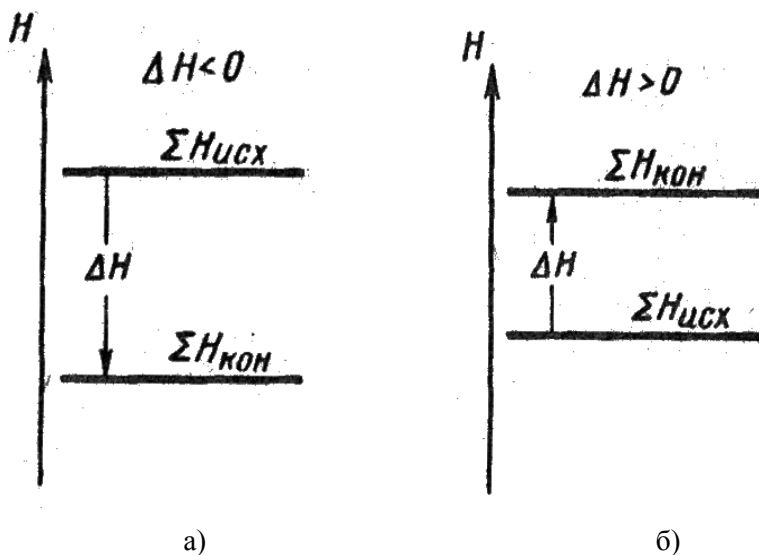


Рис. 1. Изменение энтальпии в: а) экзотермической реакции; б) эндотермической реакции.

Обратите внимание на противоположный знак теплоты (Q) и энтальпии (ΔH):

в экзотермической реакции $\Delta H < 0$, $Q > 0$;

в эндотермической реакции $\Delta H > 0$, $Q < 0$.

Изменение энтальпии зависит от условий проведения реакции – температуры, давления, физического состояния вещества, а также от количества веществ. Тепловой эффект, измеренный в стандартных условиях, называется *стандартной энтальпией реакции* и обозначается ΔH°_T .

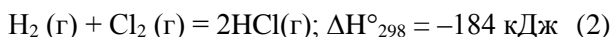
Стандартные условия:

вещества находятся в устойчивых для данных условий агрегатных состояниях и аллотропных модификациях;

давление 101325 Па (1 атм);

температура любая, обычно 25°C (298,15 К).

Уравнения, в которых указывается тепловой эффект реакции, называются *термохимическими*. Существуют определенные правила записи термохимических уравнений: в них указывается агрегатное состояние реагирующих веществ, между правой и левой частью уравнения ставится знак равенства, а значение энтальпии приводится в соответствии с количеством веществ в реакции. Например, уравнение (1) соответствует образованию 1 моля хлороводорода (выделяется 92 кДж теплоты), а уравнение (2) – образованию 2 молей хлороводорода (выделяется 184 кДж теплоты).



В термохимических расчетах широко используются энтальпии образования веществ.

Стандартная энтальпия образования, $\Delta_f\text{H}^\circ$ – это тепловой эффект реакции образования 1 моля вещества из простых веществ в стандартных условиях. (Индекс f в обозначении энтальпии $\Delta_f\text{H}^\circ$ – от англ. formation – «образование»).

Стандартные энтальпии образования простых веществ равны 0. $\Delta_f\text{H}^\circ(\text{простое вещ-во}) = 0$.

Термохимические расчеты основаны на **законе Гесса**:

Тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояний веществ и не зависит от пути перехода.

Например, реакцию взаимодействия углерода с кислородом можно осуществить либо в одну стадию (рис. 2, ΔH°_1), либо в две стадии через промежуточное образование СО. При этом по закону Гесса тепловой эффект реакции (ΔH°_1) будет равен сумме тепловых эффектов реакций 2 и 3 ($\Delta\text{H}^\circ_2 + \Delta\text{H}^\circ_3$). Т.о., можно определять тепловые эффекты одних реакций через другие.

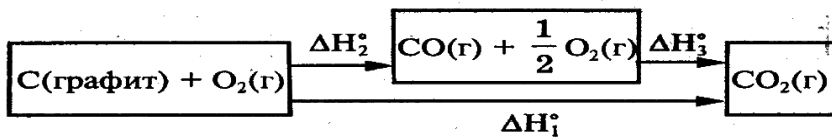


Рис. 2. Схема сгорания углерода с образованием CO_2 .

Для расчетов удобно пользоваться следствием из закона Гесса:

Тепловой эффект реакции $\Delta_r H$ равен сумме теплот образования конечных продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ (с учетом коэффициентов).

$$\Delta_r H^\circ = \sum_j \nu_j \Delta_f H_{Tj}^\circ - \sum_i \nu_i \Delta_f H_{Ti}^\circ$$

где ν - коэффициенты в уравнении реакции, а индексы j и i относятся к продуктам реакции и исходным веществам соответственно. Индекс r в обозначении энтальпии $\Delta_r H^\circ$ от англ. reaction – «реакция»).

Энтропия

Любая термодинамическая система состоит из отдельных частиц – атомов или молекул. Помимо величин, характеризующих систему в целом (температура, объем, давление), есть параметры, характеризующие частицы в составе системы (координаты частиц, скорости их движения, импульсы). Частицы находятся в хаотичном, неупорядоченном движении. Причем система, в зависимости от условий, может переходить из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное, или наоборот. Например, нагревание газа приводит к увеличению хаотичности движения молекул, а кристаллизация вещества (образование твердой фазы из жидкости) – к уменьшению беспорядка системы.

Мерой беспорядка системы является *энтропия*. Энтропия – термодинамическая функция (S , Дж/моль·К).

В отличие от других термодинамических функций, можно определить не только изменение, но и абсолютное значение энтропии. Это вытекает из **третьего закона термодинамики**:

При абсолютном нуле ($T = 0$ К) энтропия идеального кристалла равна 0.

Отсюда ясно, что энтропия любого вещества при температуре, отличной от 0 К, имеет значение не равное 0. Очевидно, что степень беспорядка растет в ряду твердое вещество → жидкость → газ. При фазовых переходах (превращении твердого вещества в жидкость и жидкого в газ) наблюдается скачкообразное увеличение энтропии при постоянной температуре фазового перехода (рис. 3). Усложнение молекул, увеличение числа атомов в молекуле приводит к увеличению энтропии.

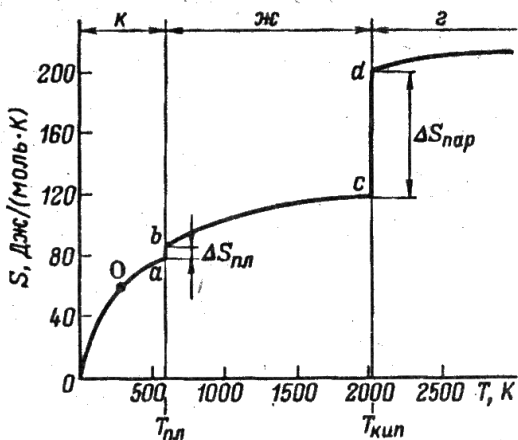
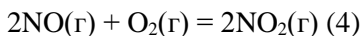
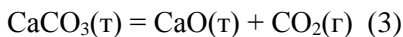


Рис. 3. Зависимость энтропии свинца от температуры.

Энтропия вещества в стандартном состоянии называется стандартной энтропией S° (Дж/моль·К). В любой химической реакции происходит изменение энтропии. Его можно рассчитать по закону Гесса:

$$\Delta_r S^o = \sum_j \nu_j S_{Tj}^o - \sum_i \nu_i S_{Ti}^o$$

Если в реакции участвуют газообразные вещества, то можно качественно оценить изменение энтропии по количеству молей газообразных веществ. Если число молей газообразных продуктов выше числа молей газообразных исходных веществ, то энтропия реакции возрастает, $\Delta S > 0$. Например, в реакции (3) $\Delta S > 0$, а в реакции (4) $\Delta S < 0$.



В закрытой системе (т.е. при отсутствии обмена энергией с окружающей средой) самопроизвольно протекает процесс с увеличением энтропии – система стремится к увеличению беспорядка.

Второй закон термодинамики

Важнейшим в химической термодинамике является вопрос о направлении самопроизвольного протекания реакций. В каком случае реакция идет самопроизвольно, без подвода энергии? Чтобы ответить на этот вопрос, надо учесть две движущие силы химической реакции. Это уменьшение энтальпии (экзотермический тепловой эффект) и возрастание энтропии (т.к. система стремится к увеличению беспорядка).

Энтальпийный и энтропийный факторы объединяет термодинамическая функция ΔG .

ΔG – изменение энергии Гиббса, равно:

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

Химическая реакция идет самопроизвольно, если $\Delta G < 0$.

Если $\Delta G > 0$, то такая реакция в прямом направлении не идет, протекает обратная ей реакция.

В таблицах термодинамических величин приведены значения *стандартной свободной энергии образования веществ* – это

изменение свободной энергии Гиббса при образовании 1 моля вещества из простых веществ ($\Delta_r G^\circ$, кДж/моль).

Изменение энергии Гиббса образования *простых веществ* равно 0 ($\Delta_r G^\circ$ пр. вещ-во = 0).

Вычислить изменение энергии Гиббса реакции можно по следствию из закона Гесса:

$$\Delta_r G^\circ = \sum_j \nu_j \Delta_f G_{Tj}^\circ - \sum_i \nu_i \Delta_f G_{Ti}^\circ$$

Реакция протекает самопроизвольно, если $\Delta G < 0$. При каких значениях энтальпии и энтропии выполняется неравенство: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$?

Очевидно, что если $\Delta H < 0$ (экзотермическая реакция), $\Delta S > 0$ (энтропия растет), то $\Delta G < 0$ и реакция протекает самопроизвольно (энтальпийный и энтропийный факторы способствуют протеканию реакции).

Если $\Delta H > 0$ (эндотермическая реакция), $\Delta S < 0$ (энтропия уменьшается), то $\Delta G > 0$, реакция не идет.

Если $\Delta H < 0$ (экзотермическая реакция) и $\Delta S < 0$ (энтропия снижается), то энтальпийный фактор способствует реакции, а энтропийный противодействует. Можно ли подобрать условия, в которых реакция возможна? Неравенство $\Delta H - T\Delta S < 0$ выполняется, если $|\Delta H| > |T\Delta S|$, т.е. $T < |\Delta H/\Delta S|$. Реакция идет при *низких* температурах.

Если $\Delta H > 0$ (эндотермическая реакция) и $\Delta S > 0$ (энтропия возрастает), то реакции способствует энтропийный фактор. Неравенство $\Delta H - T\Delta S < 0$ выполняется, если $|\Delta H| < |T\Delta S|$, т.е. $T > |\Delta H/\Delta S|$. Реакция возможна при *высоких* температурах (табл. 1)

Таблица 1. Возможность протекания реакции в зависимости от значений ΔH и ΔS .

ΔH	ΔS	Реакция идет
< 0	> 0	всегда
> 0	< 0	никогда
< 0	< 0	при низких T
> 0	> 0	при высоких T

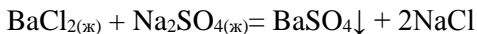
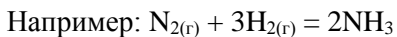
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Этот раздел химии занимается изучением скорости реакций и факторов, влияющих на нее.

Скорость химической реакции показывает изменение количества одного из веществ в реакции в единицу времени.

При расчете скорости реакции необходимо учитывать условия ее протекания, а именно, идет ли реакция в объеме реакционной системы, как в случае *гомогенных реакций* или на границе раздела фаз, в случае *гетерогенных реакций*. Напомним:

Гомогенные реакции – реакции между веществами, находящимися в одинаковых фазовых состояниях, за исключением твердых.



Гетерогенные реакции – реакции между веществами, находящимися в разных агрегатных состояниях.



Расчет скорости для этих типов реакций осуществляют по формулам:

для *гомогенной реакции*:

$$v_{\text{гом}} = \pm \frac{\Delta n}{V \Delta t}$$

или

$$v_{\text{гом}} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

для *гетерогенной реакции*:

$$v_{\text{гет}} = \pm \frac{\Delta n}{S \Delta t}$$

в этих формулах: Δn – изменение количества одного из веществ в реакции, моль;

Δt – промежуток времени реакции, с;

$\Delta c = \Delta n/V$ – изменение концентрации реагирующего вещества, моль/л;

V – объем реакционной системы, л либо м^3 ;

S – поверхность соприкосновения фаз, м^2 .

Знак « \rightarrow » в формулах используется в случае, если расчет ведут по концентрациям *исходных* веществ, которые уменьшаются в ходе реакции, а знак « $+$ » в случае, если рассматриваются концентрации *продуктов* реакции, которые увеличиваются в ходе реакции (скорость реакции всегда положительна).

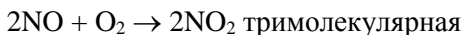
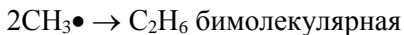
В системе СИ единицами измерения скорости реакции являются: моль· м^{-3} ·с $^{-1}$ или моль·л $^{-1}$ ·с $^{-1}$ (для гомогенных реакций) и моль· м^{-2} ·с $^{-1}$ (для гетерогенных реакций).

Химические реакции бывают простые и сложные.

Простая реакция – реакция, протекающая в одну стадию, элементарный акт взаимодействия частиц. В элементарной реакции может участвовать либо одна частица (реакция распада), либо две, либо (очень редко) три частицы. Т.е. в простой реакции одновременно могут участвовать не более трех частиц.

Число частиц, участвующих в элементарном акте реакции, называется *молекулярностью*. Реакции бывают мономолекулярными, бимолекулярными и тримолекулярными.

Примеры *простых* реакций:



Сложная реакция включает в себя несколько различных стадий, приводящих к конечным продуктам. Сложные реакции бывают параллельными (одновременно идет несколько реакций) или последовательными (через образование промежуточных продуктов).

Простые реакции встречаются достаточно редко. Чаще реакции бывают сложными, и символизирующие их уравнения отражают лишь конечный итог химических превращений.

Скорость химических реакций зависит от:

- природы реагирующих веществ
- концентрации реагирующих веществ
- давления (в газовых реакциях)
- температуры
- катализатора
- от среды (для реакций в растворе)
- от площади поверхности соприкосновения (для гетерогенных реакций)

Рассмотрим подробнее зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, температуры проведения реакции и участия в ней катализатора.

Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость реакции

В 1867 г. К. Гульдбергом и П. Вааге был сформулирован закон действующих масс (ЗДМ):

Скорость простой химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам (коэффициентам в уравнении реакции).

Для реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$,

протекающей в одну стадию, математическое выражение ЗДМ примет вид:

$$v = k[A]^a[B]^b$$

здесь k – константа скорости реакции;

$[A]$, $[B]$ – концентрации реагирующих веществ;

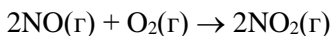
a , b – коэффициенты в уравнении реакции.

Константа скорости k зависит от температуры и природы реагирующих веществ. Физический смысл константы скорости: она равна скорости реакции, если концентрации реагирующих веществ – 1 моль/л.

В том случае, когда одно из реагирующих веществ находится в твердом агрегатном состоянии (т.е. реакция гетерогенная), концентрация этого твердого вещества *не учитывается* в уравнении ЗДМ.

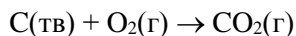
Закон действующих масс для:

гомогенной реакции:



$$v = k[NO]^2[O_2]$$

гетерогенной реакции:



$$v = k[O_2]$$

Подчеркнем, что ЗДМ выполняется только для простых реакций. Для сложных реакций зависимость скорости от концентрации реагирующих веществ приобретает вид:

$$v = k[A]^m[B]^n$$

где числа m , n – так называемые *порядки* реакции по веществу А и В. Порядок реакции определяют экспериментальным путем.

Влияние температуры на скорость реакции

Это влияние изучалось Вант-Гоффом, в результате чего опытным путем найдено приближенное правило (**правило Вант-Гоффа**):

При повышении температуры на 10°C скорость большинства реакций увеличивается в 2-4 раза.

При температурах близких к комнатным это влияние достаточно точно описывается уравнением:

$$v_{T_k} = v_{T_n} \gamma^{T_k - T_n / 10}$$

где:

v_{T_n}, v_{T_k} – скорости реакции соответственно при начальной (T_n) и конечной (T_k) температурах;

γ – температурный коэффициент реакции (табличная или экспериментально найденная величина). Температурный коэффициент имеет значения от 2 до 4.

Увеличение скорости реакции с ростом температуры объясняется большей скоростью движения частиц реагирующих веществ и их эффективными столкновениями за счет получения дополнительной тепловой энергии.

Более точную зависимость константы скорости от температуры передает уравнение Аррениуса (1889 г.):

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

где:

k – константа скорости реакции;

A – предэкспоненциальный множитель;

E_a – энергия активации реакции, Дж/моль;

e – основание натуральных логарифмов, равное 2,718;

R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К;

T – температура в К.

Химическая реакция осуществляется при столкновении молекул реагентов. Аррениус высказал предположение, что не каждое столкновение приводит к образованию продуктов реакции. Чтобы реакция осуществилась (столкновение стало эффективным), молекулы должны обладать повышенной энергией.

Тот избыток энергии, которым должны обладать молекулы, чтобы их столкновение приводило к реакции, называется *энергией активации* (E_a).

Другими словами, энергия активации – энергетический барьер, который должны преодолеть молекулы реагентов, чтобы осуществилась химическая реакция.

Уравнение Аррениуса в логарифмической форме имеет вид:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Запишем уравнение Аррениуса для двух температур:

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

Вычитая из второго уравнения первое, получим:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

По этому уравнению, зная E_a, можно рассчитать, как изменится скорость реакции при изменении температуры.

Влияние катализатора на скорость реакции

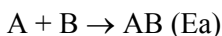
Катализаторы – вещества, ускоряющие химические реакции. При этом катализаторы после реакции остаются в неизменном виде.

Катализ – изменение скорости реакции под воздействием катализаторов.

Различают *гомогенный* катализ, если катализатор и реагенты находятся в одинаковом фазовом состоянии и *гетерогенный* катализ, если катализатор и вещества находятся в разных фазах.

Механизм действия катализатора основан на том, что он направляет реакцию по другому пути, имеющему меньшую энергию активации.

Например, для реакции взаимодействия веществ А и В энергия активации равна E_a :



Катализатор взаимодействует с одним из реагентов с образованием промежуточного соединения АК, энергия активации этой реакции меньше:



Полученный комплекс АК вступает в реакцию со вторым реагентом, при этом образуется продукт и выделяется катализатор в неизменном виде:



Обе промежуточные стадии каталитической реакции имеют энергию активации существенно меньшую, чем энергия активации реакции без участия катализатора (рис. 4).

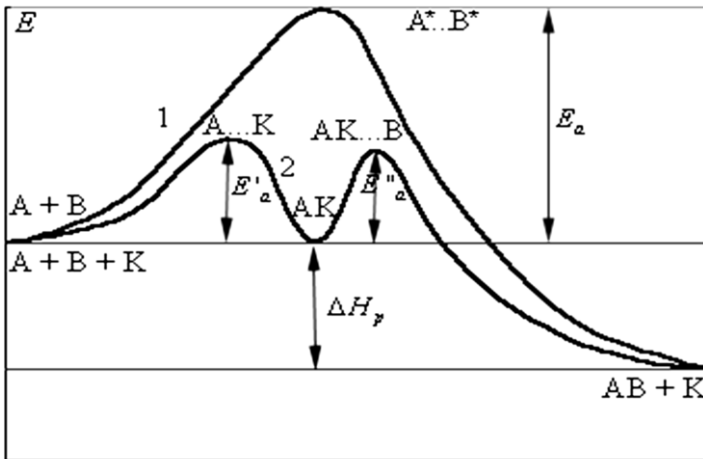


Рис. 4. Энергетическая диаграмма некаталитической (линия 1) и каталитической реакций (линия 2).

Используя уравнение Аррениуса для каталитической

$$\ln k^{\text{кат}} = \ln A - \frac{E_a^{\text{кат}}}{RT}$$

и некаталитической реакции

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

и принимая, что величины предэкспоненциальных множителей для этих реакций одинаковы, получим уравнение:

$$\ln \frac{k^{\text{кат}}}{k} = \frac{\Delta E_a}{RT}$$

где $\Delta E_a = E_a - E_a^{\text{кат}}$ – разница между энергией активации исходной реакции E_a и энергией активации каталитической реакции $E_a^{\text{кат}}$.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Все реакции делятся на практически *необратимые* (протекающие в одном направлении) и *обратимые* (протекающие как в прямом, так и в обратном направлении). Обратимые реакции не идут до конца, в

реакционной смеси присутствуют как исходные вещества, так и продукты реакции.

Пределом протекания обратимых реакций при заданных условиях является достижение состояния химического равновесия.

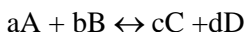
Химическое равновесие – состояние системы реагирующих веществ, при котором скорость прямой и обратной реакций равны. Химическое равновесие является динамическим. Это значит, что в системе идут и прямая, и обратная реакции, но, так как их скорости равны, концентрации исходных веществ и продуктов остаются неизменными. Эти концентрации называются равновесными.

В состоянии равновесия концентрации веществ постоянны при постоянных внешних условиях. Если же внешние условия изменить, то происходит смещение равновесия в сторону прямой или обратной реакции, после чего устанавливается новое равновесие, но уже с другими равновесными концентрациями.

Любое равновесие характеризуется с помощью константы равновесия.

Константа равновесия – отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций реагирующих веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов.

Для реакции



выражение для константы равновесия будет иметь вид:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

где [A], [B], [C], [D] – равновесные концентрации веществ, участвующих в реакции.

Константа равновесия – мера глубины протекания процесса, показывает степень превращения исходных веществ в продукты. Если в состоянии равновесия преобладают продукты (С и D), константа равновесия больше 1. Если же в системе преобладают исходные вещества, то значение константы меньше 1.

Обратим внимание на то, что в выражении для константы равновесия фигурируют *равновесные* концентрации всех участников реакции, т.е. концентрации в момент установления равновесия. Равновесные концентрации можно определить, зная исходные концентрации веществ и расход одного из веществ к моменту установления равновесия.

Например, для реакции $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ исходные концентрации участников были C_A, C_B, C_C, C_D . Допустим, в системе до достижения равновесия идет прямая реакция. Концентрации исходных веществ в прямой реакции уменьшаются, а концентрации продуктов увеличиваются на величину x . С учетом коэффициентов в уравнении можно записать, что равновесные концентрации будут равны: $[A] = C_A - ax$; $[B] = C_B - bx$; $[C] = C_C + cx$; $[D] = C_D + dx$.

Тогда выражение для константы равновесия примет вид:

$$K = \frac{(C_C + cx)^c (C_D + dx)^d}{(C_A - ax)^a (C_B - bx)^b}$$

Смещение равновесия. Принцип Ле-Шателье

Оценить направление смещения равновесия при изменении внешних условий можно с помощью **принципа Ле-Шателье**.

При изменении внешних условий (температура, концентрация веществ, давление) равновесие смещается в сторону той реакции (прямой или обратной), которая уменьшает это внешнее воздействие.

Изменение **концентрации** веществ, участвующих в реакции, влияет на состояние равновесия следующим образом. Если к равновесной системе добавить один из ее компонентов (т.е. увеличить его концентрацию), то по принципу Ле-Шателье равновесие сдвинется в сторону уменьшения количества этого компонента. Если уменьшить количества какого-либо участника реакции, то произойдет смещение равновесия в сторону образования этого вещества.

Например,

если в реакции $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$

увеличить концентрацию вещества А, то равновесие сместится в сторону реакции, уменьшающей концентрацию вещества А, т.е. в сторону прямой реакции, вправо. Если увеличить концентрацию продукта реакции (например, вещества D), равновесия сместится в сторону расходования вещества D, т.е. влево, в сторону обратной реакции.

Таким образом, увеличение концентрации исходных веществ и уменьшение концентраций продуктов смещает равновесие вправо, а уменьшение концентраций исходных веществ и увеличение концентраций продуктов – влево.

Для определения смещения равновесия под влиянием **температуры**, необходимо знать тепловой эффект реакции. Если реакция экзотермическая

$aA + bB \leftrightarrow cC + dD + Q (\Delta H < 0)$,

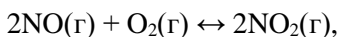
то увеличение температуры сместит равновесие в сторону обратной эндотермической реакции. Уменьшение температуры приведет к смещению равновесия вправо.

Таким образом, если прямая реакция является экзотермической, то при повышении температуры равновесие смещается влево, при понижении – вправо. Если реакция эндотермическая, то смещению вправо способствует повышение температуры, а смещению влево – ее понижение.

Давление влияет на состояние равновесия только в том случае, если в реакции участвуют газообразные вещества и их количество в ходе реакции изменяется. Изменение давления определяют по количеству молей газообразных веществ в левой и правой частях уравнения. Если число молей газообразных веществ больше в продуктах, чем в реагентах, то давление в системе растет, если меньше – уменьшается. В случае постоянства числа молей газов в реакционной системе изменение давления не скажется на смещении химического равновесия.

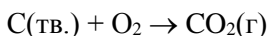
Увеличение давления смещает равновесие в направлении уменьшения общего количества молей газообразных веществ, т.е. в направлении понижения давления. Понижение давления смещает равновесие в сторону увеличения количества газообразных веществ.

Например, реакция:



в которой из 3 молей газов образуется 2 моля, идет с уменьшением давления в прямом направлении (прямая реакция) и с повышением давления в обратном направлении (обратная реакция). Изменение давления в реакционной системе в сторону его повышения сместит равновесие вправо. Если же давление в системе понизить, то равновесие рассматриваемой реакции сместится влево.

Для реакции:



изменение давления не приводит к смещению химического равновесия (число молей газов в правой и левой части уравнения одинаковы).

Катализатор увеличивает скорость реакции. В обратимой реакции, протекающей в обоих направлениях, катализатор увеличивает скорость как прямой, так и обратной реакции. Поэтому, катализатор *не смещает химическое равновесие*, а только увеличивает скорость достижения этого равновесия.

Связь константы равновесия с термодинамическими величинами.

Константа равновесия связана с изменением стандартной энергии Гиббса реакции уравнением

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K.$$

Рассчитав величину ΔG° химической реакции, можно определить константу равновесия. Из уравнения видно, что при больших отрицательных значениях ΔG ($\Delta G^\circ \ll 0$) константа равновесия принимает большие значения ($K \gg 1$), равновесие в системе сдвинуто

вправо. При больших положительных значениях ΔG° ($\Delta G^\circ \gg 0$), константа $K \ll 1$, в системе будут преобладать исходные вещества.

Учитывая, что $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K$, получим

$$K = e^{-\frac{\Delta H^\circ}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}}$$

Из этого уравнения видно, что константа равновесия чувствительна к изменению температуры.

Список литературы

1. Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высшая школа. 2010. 560 с.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. М.: Юрайт. 2013. 904 с.

Дополнительная

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа. 2009. 743 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Классификация и номенклатура неорганических соединений.....	3
Свойства и получение основных классов неорганических веществ.....	7
Химическая термодинамика.....	13
Первый закон термодинамики.....	16
Термохимия.....	17
Энтропия.....	20
Второй закон термодинамики.....	22
Химическая кинетика.....	24
Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость реакции.....	27
Влияние температуры на скорость реакции.....	28
Влияние катализатора на скорость реакции.....	30
Химическое равновесие.....	31
Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье.....	33
Связь константы равновесия с термодинамическими величинами.....	35

Св,ПЛАН 2014г., поз. 134

МЧЕДЛИДЗЕ Манана Тамазиевна

ИВАНОВА Мария Абасовна

ОБЩАЯ ХИМИЯ

часть 1

Учебное пособие

Подписано в печать

Формат 60x84/16

Тираж 300 экз.

Усл.-печ. л. - заказ
