

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Химический факультет

А.Я. Борщевский, В.В. Еремин

ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ХИМИИ

Введение к курсу «Химия»

Методическое пособие
для студентов 2-ого курса физического факультета МГУ

*Под редакцией
профессора М.В. Коробова*

Москва 2009

УДК 54(075.8)

Борщевский А.Я., Еремин В.В.

Основные представления о химии. Введение к курсу «Химия». / Под ред. Проф. М.В. Коробова. – Москва, 2009, 104 с.

Утверждено методической комиссией кафедры физической химии химического факультета МГУ.

Пособие дает расширенное содержание вводной лекции по химии для общего потока физического факультета МГУ. Главная цель состоит в первоначальном ознакомлении студентов со структурой химической науки, ее положением в ряду других наук о природе и важнейшими понятиями химии. Набор сведений, упоминающихся в тексте, существенно превышает объем лекции, но охватывает далеко не весь материал, который будет освещаться в последующих лекциях гораздо более глубоко. Тем не менее, уже здесь авторы старались дать во многих случаях достаточно подробные пояснения, например, в отношении химических реакций. Раздел о происхождении и распространенности химических элементов достаточно обширен, и возвращаться к этим вопросам не предполагается. Надеемся, что его прочтение расширит кругозор и эрудицию студентов. Следует подчеркнуть, что усвоения материала данного пособия ни в коем случае не достаточно для сдачи зачета или экзамена.

Изложенный материал предполагает значительное забегание вперед, особенно в частях, относящихся к термодинамическим и кинетическим понятиям. Авторы полагают, что таким образом студентам дается возможность составить должное представление о том, с какого рода знаниями и терминами им придется столкнуться в ходе продвижения курса химии, что облегчит его восприятие. Брошюра содержит также полную программу курса в подробном виде.

Авторы выражают признательность профессору кафедры физической химии М.В. Коробову и другим преподавателям, которые ознакомились с рукописью и сделали ценные замечания.

© Химический факультет МГУ, 2009.

Оглавление

Программа лекционного курса «Химия»	4
1. Место химии среди естественных наук.....	22
2. Важнейшие понятия	28
3. Периодическая система химических элементов.....	46
4. Происхождение и распространенность элементов.....	54
5. Термодинамические и кинетические характеристики реакций.....	63
<i>Энтальпия образования</i>	64
<i>Закон Гесса</i>	67
<i>Термодинамические циклы</i>	68
<i>Энергетический профиль реакции</i>	70
<i>Константа равновесия реакции</i>	73
<i>Константа скорости реакции</i>	79
6. Стабильность (устойчивость) химических соединений	83
<i>Термодинамическая стабильность</i>	90
<i>Кинетическая стабильность</i>	93
<i>Взаимоотношение термодинамики и кинетики</i>	95
Приложения.....	98
Литература.....	104

Программа лекционного курса «Химия»*

Лекция 1. Введение. Основные представления о химии.

1. Место химии среди других естественных наук. Взаимодействие физики и химии. Особенности химии как науки. Структура и язык химии.
2. Что изучает химия. Вещество. Классификация химических веществ. Условность термина «чистое вещество».
3. Химические элементы. Атом, атомный номер, относительная атомная масса, изотопы. Распространенность элементов на Земле и во Вселенной. Происхождение химических элементов.
4. Периодическая система и ее структура. Группы, периоды и блоки. Металлы и неметаллы.
5. Молекулы, ионы и радикалы. Относительная молекулярная масса. Гомо- и гетероядерные молекулы. Атом в молекуле. Карты электронной плотности. Валентные электроны. Элементарная интерпретация химической связи. Валентность, степень окисления.
6. Химические соединения и их характеристики: строение, состав, свойство. Простые и сложные соединения. Стехиометрия: эмпирическая и молекулярная формула соединения. Нестехиометрические соединения. Аллотропные и полиморфные модификации.
7. Превращения химических соединений. Уравнения реакций. Стехиометрические соотношения. Химическая переменная. Формальная запись и механизм реакции. Энергетическая кривая химической реакции. Элементарный акт химической реакции (предварительные понятия).

* Число лекций и их содержание могут незначительно изменяться в зависимости от календарных особенностей семестра или других обстоятельств.

РАЗДЕЛ I. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Лекция 2. Строение атомных частиц

1. Основные понятия и принципы квантовой механики.
2. Водородоподобные атомы и ионы. Уровни энергии, радиальная и угловая зависимость волновых функций. Квантовые числа. Вырождение уровней в кулоновском поле. Функция радиального распределения. Водородоподобные орбитали. Действительные орбитали и их графическое представление. Граничные поверхности.
3. Многоэлектронные атомы. Одноэлектронное приближение. Самосогласованное поле. Спин-орбитали. Снятие вырождения по орбитальному моменту. Экранирование и эффективный заряд ядра. Электронная конфигурация. Принципы заполнения одноэлектронных состояний. Порядок заполнения орбиталей переходных элементов 4-ого периода.
4. Состояние атома как целого: сохраняющиеся величины и их квантовые числа. Электронные термы. Полный орбитальный и спиновый моменты. Синглетные, дублетные и триплетные состояния. Тонкая структура атомных термов. Диаграмма энергетических уровней атома. Электронный терм основного состояния, правила Хунда.
5. Атомные и ионные радиусы. Энергия ионизации и сродство к электрону атомов. Периодические закономерности свойств элементов. Электроотрицательность по Малликену. Замкнутые и валентные электронные оболочки. Переходные элементы. Лантаниды и актиниды. Лантанидное сжатие.

Лекция 3. Электронное строение и химическая связь в молекулах. **Симметрия и геометрия молекул.**

1. Ковалентная связь по Льюису, структуры Льюиса. Правило октета. Порядок связи. Резонансные структуры. Формальный заряд и степень окисления элемента в соединении. Длина связи, ковалентный и ван-дер-ваальсов радиус. Энтальпия химической связи. Корреляция

между свойствами связей. Электроотрицательность по Полингу и Оллреду-Рохову.

2. Направленность и локализация химических связей. Качественные методы определения электронного и геометрического строения молекул. Модель отталкивания электронных пар валентных орбиталей и ее ограничения.
3. Приближение Борна-Оппенгеймера. Электронные состояния молекул. Поверхность потенциальной энергии. Общие причины образования химической связи. Кривые потенциальной энергии для двухатомной молекулы. Колебания молекул.
4. Классификация электронных термов двухатомных молекул, спектроскопическая символика. Молекулярные орбитали. Электронная конфигурация молекулы. Граничные поверхности МО. Метод МО в приближении ЛКАО. Корреляционные диаграммы, связывающие и разрыхляющие орбитали, порядок связи. Электронное строение двухатомных молекул 2-ого периода. Понятие о построении МО гетероядерных двухатомных молекул.
5. Локализованные МО. Метод валентных связей. Теория гибридизации и направленность связей.
6. Элементы симметрии молекул. Операции симметрии и точечные группы. Трансформационные свойства орбиталей. Симметризованные МО. Классификация нормальных колебаний молекулы. Симметрия и правила запрета. Определение пространственного строения молекул из спектроскопических данных.

Лекция 4. Межмолекулярные взаимодействия. Структура простых кристаллических веществ.

1. Классификация ван-дер-ваальсовых сил. Дисперсионное взаимодействие. Водородная связь, ее природа, свойства и роль в жидкостях, молекулярных кристаллах и макромолекулах.
2. Кристаллические твердые тела и их классификация. Понятие об элементах симметрии кристаллов и описании кристаллической структуры: решетка Бравэ, элементарная ячейка, кристаллические системы, кристаллические классы, пространственные группы.

3. Атомные и молекулярные кристаллы с ванн-дер-ваальсовым взаимодействием. Дисперсионные силы и энергия взаимодействия. Радиусы ван-дер-Ваальса. Энергия атомизации.
4. Простые кристаллические структуры: плотнейшие и плотные шаровые упаковки, координационное число, пустоты и их симметрия. Структуры металлов. Металлическая связь и металлические радиусы. Полиморфизм металлов. Твердые растворы внедрения и замещения. Интерметаллиды.

Лекция 5. Строение ионных кристаллов

1. Физические свойства ионных соединений. Ионная модель. Ионная связь с точки зрения теории МО. Координационные числа. Ионные радиусы и их определение.
2. Основные структурные типы ионных соединений, их связь с типом кристаллической решетки. Структурные карты. Отношение ионных радиусов, его влияние на устойчивость кристаллической структуры.
3. Энергия ионной кристаллической решетки, ее вычисление в рамках ионной модели. Уравнения Борна-Ланде, Борна-Майера и Капустинского. Поправки к электростатической энергии. Циклы Борна-Габера.
4. Влияние размеров ионов на растворимость ионных соединений, стабилизацию различных степеней окисления металлов.

РАЗДЕЛ II. ОБЩАЯ ХИМИЯ

Лекция 6. Номенклатура и химические свойства основных классов неорганических веществ

1. Структура неорганической химии. Классификация неорганических веществ (оксиды, кислоты, основания, соли). Классификация соединений по составу, типу химической связи. Номенклатура кислот и солей.
2. Оксиды, их классификация и способы получения. Кислотно-основные свойства солеобразующих оксидов, закономерности из-

менения свойств в периодах и подгруппах. Зависимость свойств оксидов от степени окисления элемента.

3. Кислородные и бескислородные кислоты. Способы получения и химические свойства кислот. Кислоты-окислители.
4. Гидроксиды, их классификация, получение и химические свойства.
5. Соли, их классификация, получение и химические свойства.
6. Основные классы бинарных соединений: оксиды, галогениды, гидриды, халькогениды, нитриды, фосфины, карбиды.
7. Термодинамические характеристики химических соединений. Энтальпия и энергия Гиббса образования. Закономерности протекания химических реакций. Константа равновесия. Термодинамическая и кинетическая стабильность.

Лекция 7. Кислотно-основные взаимодействия

1. Электролитическая диссоциация в растворах. Сильные и слабые электролиты. Степень и константа диссоциации. Ионные уравнения реакций. Условия протекания ионных реакций.
2. Кислоты и основания по Бренстеду-Лоури. Сила кислот и оснований. Кислотно-основные равновесия в растворах. Автопротолиз. Ионное произведение воды. Водородный показатель. Слабые кислоты и основания. Оксокислоты серы и фосфора. Многоосновные кислоты. Кислотно-основное титрование. Кислотно-основные индикаторы.
3. Гидролиз. Константа гидролиза. Гидролиз солей по катиону и аниону. Гидролиз ковалентных соединений.
4. Кислоты и основания по Льюису. Сила кислот и оснований Льюиса. Кислотность и основность растворителей. Жесткие и мягкие кислоты и основания.
5. Буферные растворы в химии и биологии.

Лекция 8. Окислительно-восстановительные реакции

1. Процессы окисления и восстановления. Термодинамические аспекты окислительно-восстановительных реакций. Получение металлов восстановлением. Получение галогенов окислением. Важнейшие окислители и восстановители.
2. Полууреакции окисления и восстановления. Окислительно-восстановительные пары. Электродный потенциал и его зависимость от концентрации. Стандартные электродные потенциалы. Водородный электрод. Электрохимический ряд. ЭДС электрохимической ячейки. Уравнение Нернста, его использование.
3. Окислительно-восстановительные реакции с участием воды. Зависимость окислительной способности от pH. Диспропорционирование и сопропорционирование.
4. Практическое использование электродных потенциалов. Диаграммы Латимера.
5. Химические источники тока. Электролиз растворов и расплавов.

Лекция 9. Комплексные соединения

1. Основные понятия: центральный атом, лиганды, координационное число, координационные сферы. Строение и номенклатура комплексов с типичными КЧ. Типичные лиганды. Геометрическая изомерия. Хиральность, оптическая изомерия. Энантиомерные пары. Моно- и полидентатные лиганды. Амбидентатность. Хелатные лиганды.
2. Электронное строение центрального иона *d*-металлов. Теория кристаллического поля. Расщепление термов центрального иона. Параметр расщепления. Спектрохимические ряды лигандов и центральных атомов. Высокоспиновые и низкоспиновые комплексы. Окраска комплексов. Энергия стабилизации полем лигандов. Слабое и сильное поле. Эффект Яна-Теллера.
3. Равновесия комплексообразования и устойчивость комплексных ионов в растворе. Константа устойчивости. Хелатный эффект.

Лекция 10. Химия неметаллов

1. Положение неметаллов в Периодической системе. Диагональ неметаллов. Типичные свойства неметаллов: энергия ионизации, электроотрицательность, агрегатное состояние. Типичные степени окисления неметаллов. Основные типы соединений, образуемых неметаллами.
2. Особенность водорода. Изотопы водорода; получение и свойства. Ион гидроксония. Гидриды. *Демонстрации: горение водорода, гидролиз гидридов.*
3. благородные газы. Основные физические и химические свойства.
4. Галогены. Изменение физических свойств в подгруппе. Типичные степени окисления. Взаимодействие галогенов с металлами и неметаллами. Галогеноводороды. Закономерности в изменении кислотных и восстановительных свойств галогеноводородных кислот. Галогениды. Взаимодействие галогенов с водой. Кислородные соединения галогенов. *Демонстрации: растворение иода в различных растворителях, взаимное вытеснение галогенов из солей, окисление бертолетовой солью.*
5. Халькогены. Изменение физических свойств в подгруппе. Типичные степени окисления. Отличительные свойства кислорода, озон. Химические свойства простых веществ: взаимодействие халькогенов с водой, неметаллами и металлами. Халькогениды. Водородные соединения. Оксиды и кислородные кислоты серы. *Демонстрации: фазовые превращения серы, получение и окислительные свойства озона.*
6. Подгруппа азота. Изменение физических свойств в подгруппе. Типичные степени окисления. Строение простых веществ: кратная связь и катенация. Особенности строения, физические и химические свойств водородных соединений NH_3 . Получение и свойства аммиака, соли аммония. Кислородные кислоты азота и фосфора. *Демонстрации: горение аммиака, получение N_2O из нитрата аммония и горение лучинки в нем, разложение дихромата аммония.*
7. Углерод, кремний и бор. Особенности строения, физических и химических свойств. Оксиды углерода, угольная кислота и карбонаты.

Оксиды кремния и бора, силикаты, бораты. *Демонстрации: углерод как адсорбент, "переливание" CO₂, борная кислота и ее эфиры.*

Лекция 11. Химия металлов главных подгрупп

1. Положение металлов в Периодической системе. Деление металлов по типу строения атома на 4 типа. Общие физические и химические свойства металлов: энергия ионизации атомов, электроотрицательность, температура плавления. Кристаллическое строение металлов.
2. Щелочные и щелочноземельные металлы. Положение в Периодической системе, особенности электронного строения. Основные физические и химические свойства. Взаимодействие с кислородом и водой. Щелочи. Малорастворимые соединения. *Демонстрации: горение магния на воздухе и в азоте, взаимодействие лития и натрия с водой.*
3. Основные свойства *p*-металлов. Положение в Периодической системе. Аналогия с неметаллами. Особенности химии алюминия: взаимодействие с водой, щелочами и кислотами, восстановительные свойства. Гидроксид алюминия, соли, квасцы. *Демонстрации: амфотерность гидроксида алюминия, горение алюминия с нитратом бария и уротропином.*

Лекция 12. Химия переходных металлов

1. Положение *d*-металлов в Периодической системе. Электронная конфигурация переходных металлов. Три ряда переходных металлов. Особенности металлов первого переходного ряда: потенциалы ионизации, электроотрицательность, температура плавления. Типичные степени окисления. Основные химические свойства: взаимодействие с галогенами, кислородом, растворение в кислотах. Закономерное изменение химических свойств в ряду. Типичные комплексные соединения хрома, железа и кобальта. Особенности их строения с точки зрения ТКП. *Демонстрации: пирофорное железо, пассивация железа в концентрированной азотной кислоте, восстановление дихромата, получение комплексов кобальта и никеля.*

2. Переходные металлы второго и третьего рядов. Типичные степени окисления и химические свойства. Закономерное изменение химических свойств в рядах. Особенности химии молибдена: изменение окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств при изменении степени окисления. *Демонстрации – осаждение галогенидов серебра, молибденовые сини, разложение роданида ртути.*
3. Химия *f*-элементов. Лантаниды и актиниды. Положение в Периодической системе и особенности электронной конфигурации. Основные свойства и степени окисления. *Демонстрации: окислительно-восстановительные реакции с участием церия.*

Лекция 13. Классификация и особенности реакций органических веществ

1. Предмет органической химии. Причины многообразия органических веществ. Характерные свойства органических веществ. Методы выделения и очистки органических веществ.
2. Химическая связь в органических веществах. Типы гибридизации атома углерода. σ - и π -связи. Электронные эффекты: индуктивный, мезомерный.
3. Классификация органических веществ. Типы углеродных скелетов. Основные функциональные группы. Гомологические ряды.
4. Структурная теория. Структурная изомерия: изомерия скелета и положения. Пространственная изомерия. *Цис*- и *транс*- изомеры, различие в физических и химических свойствах. Оптическая изомерия. Энантиомеры и диастереомеры, различие в физических и химических свойствах.
5. Особенности реакций между органическими веществами. Гомо- и гетеролитический разрыв связи. Влияние растворителей. Классификация органических реакций по механизмам и заряду активной частицы (радикальные, электрофильные, нуклеофильные).
6. Окислительно-восстановительные реакции в органической химии.

Лекция 14. Химические свойства углеводов

1. Предельные углеводороды – алканы и циклоалканы. Реакции замещения, радикальный механизм. *Демонстрация: радикальное хлорирование алкана.*
2. Непредельные углеводороды – алкены, алкины, диены. Реакции присоединения, ионный механизм. Сравнение реакционной способности двойной и тройной связи. Реакции окисления. Качественные реакции. *Демонстрации: реакции непредельных углеводородов с бромной водой и перманганатом калия, образование ацетиленидов.*
3. Ароматические углеводороды. Реакции замещения в бензольном кольце (ионный механизм) и боковой цепи (радикальный механизм). Влияние заместителей на реакционную способность бензольного ядра.
4. Полимеры. Реакции полимеризации и поликонденсации.

Лекция 15. Химические свойства кислородсодержащих органических соединений

1. Спирты и фенолы. Физические и химические свойства. Сравнение кислотности спиртов и фенолов. Реакции окисления. Качественные реакции. *Демонстрация: окисление спиртов перманганатом калия.*
2. Карбонильные соединения. Реакции присоединения (ионный механизм) и качественные реакции. *Демонстрации: галоформная реакция, реакция «серебряного зеркала».*
3. Карбоновые кислоты и их производные – ангидриды, хлорангидриды, сложные эфиры, амиды. Кислотные свойства карбоксильной группы. Сравнение реакционной способности производных карбоновых кислот. *Демонстрация: образцы кислот и их производных.*
4. Моносахариды: глюкоза, фруктоза, рибоза. Линейные и циклические формы. Химические свойства и качественные реакции.
5. Полисахариды: крахмал, целлюлоза. Строение. Реакции гидролиза.

Лекция 16. Химические свойства азотсодержащих органических соединений

1. Амины алифатические и ароматические. Способы получения, физические и химические свойства. Влияние углеводородного радикала на основность аминов. Биологически активные амины. *Демонстрация: физические свойства аминов.*
2. Аминокислоты. Равновесия в растворах аминокислот. Изоэлектрическая точка. Физические и химические свойства аминокислот. Основные классы природных аминокислот.
3. Пептиды и полипептиды. Структура белков. Реакции гидролиза, качественные реакции. Биологическая роль белков.
4. Нуклеиновые кислоты, их строение, свойства и биологическая роль.

РАЗДЕЛ III. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Лекция 17. Основные понятия и аппарат термодинамики. Первый закон термодинамики. Термохимия.

1. Химическая термодинамика как часть физической химии и основа учения о химическом равновесии. Термодинамические системы и их классификация. Внешние и внутренние параметры. Экстенсивные и интенсивные величины. Тепловой, механический и диффузионный контакты. Описание термодинамического состояния. Фаза вещества. Термодинамическая модель системы. Функции состояния и функции процесса. Термодинамические координаты и силы.
2. Постулаты термодинамики. Термические и калорические уравнения состояния. Термические коэффициенты и связь между ними. Аддитивность термодинамических свойств. Химические потенциалы.
3. Внутренняя энергия и 1-ый закон термодинамики в переменных T, V . Тепловой эффект процесса при постоянстве объема. Калорические коэффициенты: теплоемкость C_V и l_V . Переменные T, P : энтальпия и тепловой эффект процесса при постоянстве давления, величины C_P и l_P .

4. Стандартные состояния и термодинамические функции индивидуальных веществ. Оператор химической реакции. Изменение термодинамических функций в химических реакциях.
5. Термохимические уравнения. Тепловой эффект реакции. Термохимическая теплота.
6. Закон Гесса. Энтальпии образования, сгорания, растворения. Термохимические циклы. Энтальпия химической связи. Энергия кристаллической решетки. Цикл Борна-Габера.
7. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгофа.

Лекция 18. Второй закон термодинамики. Энтропия. Фундаментальное уравнение Гиббса.

1. Энтропия и 2-й закон термодинамики. Термодинамическое, статистическое и вероятностное определения энтропии. Энтропия как функция состояния и как критерий направленности самопроизвольного процесса в изолированной системе. Неравенство Клаузиуса. Энтропия и информация.
2. Тепловая теорема Нернста. Третий закон термодинамики. Абсолютная энтропия и методы ее оценки.
3. Объединение 1-ого и 2-ого начала термодинамики. Фундаментальное уравнение Гиббса в переменных S, V . Преобразования Лежандра. Характеристические функции. Энергии Гельмгольца и Гиббса.
4. Термодинамические потенциалы. Условия обратимости и необратимости в терминах потенциалов. Уравнения Гиббса-Гельмгольца. Соотношения Максвелла. Связь калорического и термического уравнения состояния.
5. Расчет энергии Гиббса для различных процессов.
6. Количество вещества как внешний параметр открытой системы. Большой термодинамический потенциал. Выражение для химического потенциала идеального газа. Летучесть (фугитивность) реальных газов.

7. Современные справочные издания и базы данных по термодинамическим свойствам соединений.

Лекция 19. Термодинамика многокомпонентных систем. Растворы.

1. Компоненты и составляющие вещества. Общая вариантность равновесия. Фундаментальное уравнение в различных переменных.
2. Способы выражения химического состава раствора. Растворимость.
3. Характеристические функции в многокомпонентной системе. Уравнение Гиббса-Дюгема. Парциальные мольные величины, их связь с интегральными.
4. Химический потенциал как парциальная мольная величина. Соотношения между парциальными мольными свойствами.
5. Химические потенциалы компонентов раствора; активность и коэффициенты активности. Термодинамика смешения. Избыточные величины. Классификация растворов.
6. Идеальные растворы. Закон Рауля. Давление пара над идеальным раствором.
8. Отклонения от идеальности; предельно разбавленные растворы. Закон Генри. Давление пара над бинарным раствором произвольной концентрации.
9. Зависимость растворимости газов и твердых веществ от температуры и давления. Растворы нелетучих веществ. Коллигативные свойства. Осмос. Формула Вант-Гоффа. Криоскопия и эбуллиоскопия.

Лекция 20. Фазовые диаграммы

1. Гетерогенные системы. Фазовый состав. Подвижность компонентов. Условия фазового равновесия. Классификация фазовых переходов. Степень свободы (вариантность равновесия). Правило фаз Гиббса.
2. Фазовые диаграммы однокомпонентных систем в различных переменных. Фазовая диаграмма воды в широком интервале температур и давлений.

3. Уравнения Клапейрона и Клапейрона-Клаузиуса.
4. Сечения простейших фазовых диаграмм "температура – состав". Диаграммы "жидкость – пар". Азеотропный состав. Диаграммы "жидкость – жидкость". Диаграммы "жидкость – твердое вещество".
5. Эвтектика. Химические соединения в твердой фазе. Конгруэнтное и инконгруэнтное плавление.

Лекция 21. Химическое равновесие

1. Термодинамическое описание систем при наличии химических реакций. Степень протекания (координата) реакции, химическая переменная. Сродство химической реакции. Условия химического равновесия.
2. Закон действующих масс для идеально-газовой реакционной смеси. Константы равновесия и связь между ними. Выбор стандартного состояния участников реакции. Функции образования веществ.
3. Связь константы равновесия с изменением стандартных термодинамических величин в реакции. Приведенный потенциал Гиббса.
5. Зависимость констант равновесия от температуры и давления. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье. Уравнения изотермы, изобары и изохоры реакции.
6. Закон действующих масс для гетерогенных реакций и реакций в растворах. Связь теплового эффекта реакции с константой равновесия.
7. Расчеты равновесного состава сложных систем. Понятие о современных методах расчета равновесий.

Лекция 22. Термодинамика растворов электролитов. Электрохимические ячейки.

1. Растворы электролитов. Электролитическая диссоциация. Степень диссоциации, константа диссоциации. Произведение растворимости.
2. Коллигативные свойства растворов электролитов. Изотонический коэффициент.

3. Удельная и эквивалентная (молярная) электропроводность. Закон Кольрауша для растворов сильных электролитов. Уравнение Аррениуса для слабых электролитов. Закон разведения Оствальда.
4. Кондуктометрия, ее применение для определения термодинамических величин, кондуктометрическое титрование. Буферные растворы.
5. Электрохимический потенциал. Электроды и полуреакции. Окислительно-восстановительная пара. Основные типы электродов. Равновесие электрод-раствор.
6. Электродные потенциалы. Зависимость электродных потенциалов от концентраций (активностей) ионов и температуры. Уравнение Нернста. Стандартные электродные потенциалы.
7. Электродвижущая сила (ЭДС), ее связь с термодинамическими величинами. Типы гальванических элементов. Потенциометрия, ее применение для определения термодинамических величин. Измерение рН, потенциометрическое титрование.

Лекция 23. Элементы коллоидной химии. Поверхностные явления и адсорбция.

1. Дисперсные системы и их классификация. Коллоидная химия как наука о дисперсных системах и поверхностных явлениях.
2. Работа изменения площади поверхности. Поверхностное натяжение и его проявления. Поверхностное давление. Смачивание. Поверхностно-активные вещества.
3. Адсорбция. Основные понятия: адсорбат, адсорбент, степень заполнения поверхности. Физическая адсорбция и хемосорбция.
4. Адсорбционное равновесие. Метод избытков Гиббса. Фундаментальное уравнение адсорбции и адсорбционная формула Гиббса.
5. Изотерма, изобара и изостера адсорбции. Уравнение Ленгмюра. Простейшие модельные представления в теории адсорбции. Определение характеристик поверхности адсорбента.

Раздел II. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Лекция 24. Основные понятия и постулаты химической кинетики

1. Связь химической кинетики и химической термодинамики.
2. Скорость химической реакции. Кинетическое уравнение.
3. Постулаты химической кинетики: закон действующих масс, принцип независимости химических реакций, принцип лимитирующей стадии. Константа скорости. Прямая и обратная задачи химической кинетики. Порядок, псевдопорядок и молекулярность реакции. Элементарные реакции. Сложные реакции.
4. Формальная кинетика реакций целого порядка. Период полупревращения, его зависимость от начальной концентрации. Реакции радиоактивного распада.
5. Влияние температуры на скорость реакции. Уравнение Аррениуса, его интегральная и дифференциальная формы. Опытная энергия активации.

Лекция 25. Сложные реакции первого порядка

1. Сложные химические реакции. Механизмы реакций.
2. Обратимые реакции 1-го порядка. Решение кинетических уравнений, кинетические кривые. Связь константы равновесия с константами скорости. Равновесная степень превращения. Определение кинетических параметров.
3. Параллельные реакции 1-го порядка. Решение кинетических уравнений, кинетические кривые. Периоды полураспада и полубразования. Определение кинетических параметров.
4. Последовательные реакции 1-го порядка. Решение кинетических уравнений, кинетические кривые при различных соотношениях констант скорости. Определение кинетических параметров. Неоднозначность решения обратной задачи методом моментов.

5. Принцип лимитирующей стадии для последовательных и параллельных реакций. Зависимость скорости реакции от химического средства на примере обратимых реакций 1-го порядка.

Лекция 26. Сложные реакции произвольного порядка. Приближенные методы химической кинетики

1. Основные приближенные методы химической кинетики: квазиравновесные и квазистационарные концентрации. Условия применимости, энергетические кривые.
2. Экспериментальное определение порядков реакций и констант скорости.
3. Термодинамический и кинетический контроль.
4. Цепные реакции. Основные элементарные стадии. Разветвленные и неразветвленные цепные реакции.
5. Нелинейные динамические системы в химии. Модель "хищник-жертва". Колебательные реакции. Кинетические модели реакции Белоусова-Жаботинского.

Лекция 27. Катализ

1. Основные понятия катализа. Общие свойства катализаторов. Классификация каталитических реакций.
2. Гомогенный катализ. Кисотно-основной катализ: специфический и общий. Механизмы реакций, кинетическое описание. Функция кислотности.
3. Ферментативные реакции. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Ингибирование ферментами и субстратом.
4. Гетерогенный катализ. Основные стадии, энергетический профиль. Закон действующих масс для гетерогенных реакций. Реакции в адсорбционном слое.
5. Автокаталитические системы. Усиление хиральной асимметрии.

Лекция 28. Фотохимические реакции

1. Фотохимические реакции. Законы фотохимии. Квантовый выход.
2. Уровни энергии и электронные переходы в двухатомных молекулах – полосатые и сплошные спектры.
3. Уровни энергии и электронные переходы в многоатомных молекулах. Синглетные и триплетные состояния.
4. Первичные процессы при возбуждении: фотофизические (колебательная релаксация, флуоресценция, фосфоресценция) и фотохимические.
5. Кинетика фотохимических реакций. Закон Ламберта-Бера. Отличие фотохимических реакций от темновых. Тушение флуоресценции.
6. Фотохимические реакции в биологии.

Лекция 29. Теории химической кинетики

1. Основы теории столкновений и бимолекулярные процессы. Расчет константы скорости по числу столкновений. Энергия активации. Стерический множитель.
2. Теория активированного комплекса. Потенциальная поверхность системы реагирующих частиц. Переходное состояние. Энергия активации. Статистическая и термодинамическая форма уравнения Эйринга. Неадиабатические процессы. Трансмиссионный коэффициент.
3. Сверхбыстрые реакции в химии и биологии. Химическая кинетика и химическая динамика. Фемтохимия. Экспериментальное исследование динамики реакций в пико- и фемтосекундном диапазоне методом «накачка-зондирование». Оптимальное управление химической динамикой.

«Физика и химия так переплетаются между собой,
что одна без другой быть не может»

М.В. Ломоносов

1. Место химии среди естественных наук

Химия является частью естествознания, изучающей строение веществ и их превращения, сопровождающиеся изменением состава или строения. Базовым объектом и понятием являются *химические элементы*, поэтому можно сказать, что химия имеет дело с химическими элементами и их комбинациями. Как наука химия существует около 400 лет, но в форме практических знаний и ремесел уходит в самую глубь истории Человечества, вплоть до эпохи появления *homo sapiens*. Происхождение слова «химия», которая рассматривалась в древности как «египетская наука», связывается с наименованием Древнего Египта «Хем» – черный, темный (цвет почвы в долине Нила). Древнегреческое слово *chēméia* – искусство выплавки металлов. Современное название производится от позднелатинского слова *chimia*.

Современная химия в полной мере использует достижения физики как фундаментальной науки. В основе всех химических явлений и процессов лежат давно открытые и хорошо известные *фундаментальные* законы природы. Поэтому и основные теории, используемые в химии, имеют физическую сущность. Частицы – структурные единицы вещества – имеют микроскопические размеры (0.1 – 100 нм) и подчиняются квантовым законам. Поэтому одной из основных физических теорий химии является квантовая механика. С другой стороны химия, как правило, имеет дело с макроскопическими объектами, т.е. с системами, построенными из очень большого числа частиц. Это обуславливает использование термодинамики, также являющейся частью физической науки.

Особенность химии в том, что большинство химических проблем плохо поддается последовательному теоретическому исследованию. Системы, которыми занимается химия, часто слишком сложны, чтобы такой подход имел желаемый успех. Зачастую недопустимо останавливаться на слишком упрощенных моделях, так как при этом выхолащивается само содержание задачи. Можно сказать, что объекты

химического исследования, как правило, значительно сильнее приближены к их реальным прототипам, чем в физике. Например, каменный уголь, основу которого составляет углерод, в действительности представляет собой весьма сложную структуру, содержащую много бензольных колец, связанных друг с другом и другими химическими группами, такими как ОН и сера. Рассматривать уголь только как одну из модификаций углерода означало бы лишить его свойств, важных для практического использования.

Таблица 1.1. Некоторые понятия физики и химии.

Физическое	Химическое
Масса	Двойная связь
Энергия	Валентность
Напряженность поля	Электроотрицательность
Электрический потенциал	Кислота
Электронная плотность	Ароматичность
Дипольный момент	Нуклеофил

Подавляющее большинство явлений, которые принято относить к химическим, связаны всего лишь с одним видом фундаментального взаимодействия – электромагнитным. При этом *магнитное* поле, как правило, не оказывает заметного влияния на реакционную способность веществ, хотя магнитные свойства часто используются для идентификации химических соединений и изучения их строения. Так что единственным силовым взаимодействием в химии фактически остается кулоновское взаимодействие электронов и ядер. Несмотря на это, применение указанного простого закона затруднено в силу сложности систем, встречающихся в химии. Поэтому неизбежно возник специфический, характерный для химии *научный язык*, с помощью которого химики общаются между собой и объясняют или предсказывают химические явления. Примеры чисто химических понятий приведены в правой колонке табл. 1.1. Эти термины не входят в язык физика, но употребляются в биологии. В то же время, физические понятия имеют смысл и в

химии и в биологии. Одной из важных задач настоящего курса является ознакомление с языком химии, а также по мере возможности выяснить, какие физические утверждения лежат в основе химических представлений.

Химия имеет дело с объектами и процессами, существующими и происходящими в гораздо более ограниченной пространственной, временной и энергетической области, чем физика. Рассмотрим для сравнения данные, представленные в табл. 1.2.

Таблица 1.2. Области физики и химии.

	Диапазон времен c	Диапазон расстояний m	Диапазон энергий $эВ$
Химия	$10^{-17} - 10^{13}$ (30 порядков)	$10^{-11} - 10^1$ (12 порядков)	$10^{-3} - 10^3$
Физика	$10^{-35} - 10^{18}$ (>50 порядков)	$10^{-18} - 10^{26}$ (>40 порядков)	до 10^{10}

В физике нижние и верхние границы диапазонов величин, характерных для изучаемых процессов, определяется только текущим состоянием знаний. Так, в астрофизике время ограничено только продолжительностью существования Вселенной по современным представлениям ($\sim 10^{18} c$). В химии самые быстрые процессы – электронные переходы, характерные времена которых не меньше $10^{-17} c$. Сейчас интенсивно развивается фемтосекундная химия ($1 \text{ фс} = 10^{-15} c$), в которой применяемые методы позволяют проследить за поведением участников реакции в очень короткие промежутки времени, но еще далекие от указанного принципиального предела. Диапазон расстояний простирается фактически от размера атома водорода до размеров промышленных реакторов или природных сред. Межъядерные расстояния измеряются дифракционными методами с точностью до 10^{-3} \AA . Химические свойства атомов и молекул в основном определяются внешними электронами, принадлежащими *валентной оболочке*, энергия которых измеряется единицами или долями $эВ$. Типичные энергии химической связи лежат в диапазоне $100 - 1000 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Электроны, близкие к ядрам, обычно не участвуют в образовании химической связи и имеют гораздо большую энергию, достигающую 1000 эВ . С такими электронами име-

ют дело, например, в методе фотоэлектронной спектроскопии, интенсивно применяемой в химии.

Еще одна особенность химии состоит в колоссальном многообразии объектов изучения. В настоящее время известно около 20 млн. веществ, большая часть из которых получена искусственно и в природе не существовали. Тем самым химики создают собственный предмет для изучения. Химики синтезировали структуры удивительно разнообразной формы (рис. 1.1). Например, кубан был синтезирован из эстетических соображений. Октанитрокубан – мощное взрывчатое вещество. *Основная задача химии – создание веществ с полезными свойствами.*

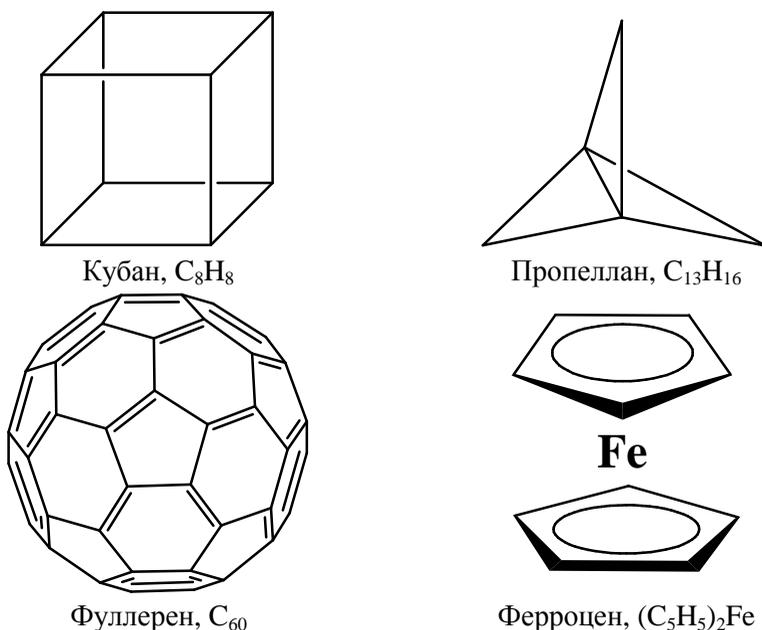
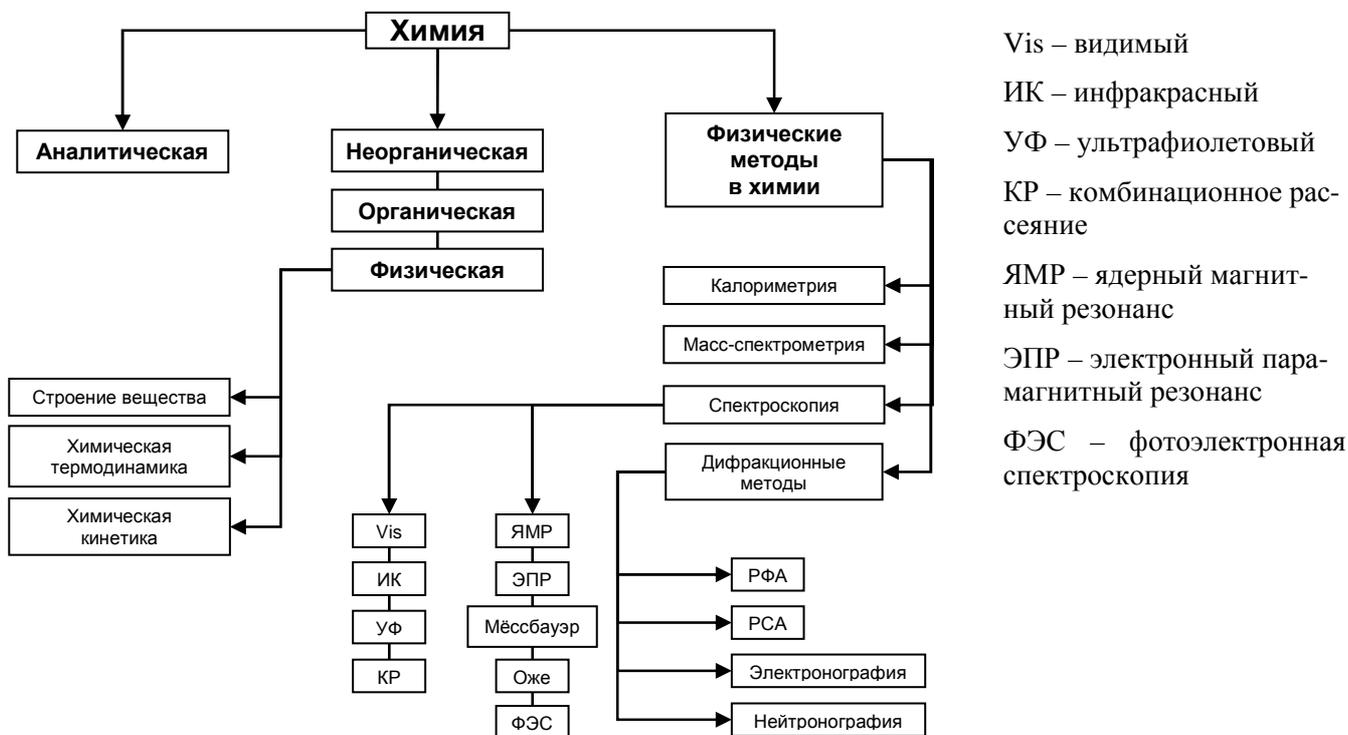


Рис. 1.1

Химическая наука традиционно подразделяется на *неорганическую, органическую и аналитическую химию* (схема на рис. 1.2). Такое разделение имеет смысл, поскольку органические соединения, построенные на основе *углеродного скелета*, и их реакции имеют свои особенности, но на современном этапе во многом устарело. За последние 15-20 лет существенно возросли возможности расчетных методов, в

частности, *квантовой химии*, применяемой для определения физико-химических свойств молекул и конденсированных веществ. *Физическая химия* использует (по мере возможности) физические подходы к описанию химических реакций в различных средах, смесей (растворов) и строению веществ. Основными методами физической химии являются термодинамика и макроскопическая кинетика.

Указанная схема далеко не полностью отражает разделы современной химии. Например, в нее трудно отдельно включить *химию высоких энергий*, изучающую кинетику и механизм реакций, которые характеризуются существенно неравновесными концентрациями быстрых, возбужденных или ионизированных частиц, обладающих избыточной энергией по сравнению с энергией их теплового движения и часто с энергией химических связей. В свою очередь, химия высоких энергий имеет следующие разделы: лазерная химия, плазмохимия, радиационная химия, фотохимия. Подразделения химии могут строиться и по другим признакам. Существуют разделы, изучающие химические свойства отдельных элементов (химия углерода) или групп элементов (щелочные металлы, галогены, и т.п.). В других разделах внимание сосредоточено на определенных соединениях тех или иных элементов (силикаты, карбораны, пероксиды). Некоторые области химии имеют дело с реакциями веществ в определенных агрегатных состояниях, например, химия твердого тела. Отдельно стоит коллоидная химия – область, изучающая *дисперсные системы* и поверхностные явления. В таких системах имеется чрезвычайно развитая поверхность раздела фаз, существенно влияющая на свойства массы вещества. Есть направления, изучающие химические процессы в тех или иных природных средах. Таковыми являются химия атмосферы, Земли (геохимия), живых организмов (биохимия). Отдельные направления сконцентрированы на соединениях, близких по свойствам (тугоплавких металлах, полимерах). Наконец, существует *химическая физика* как наука о физических законах, управляющих строением и превращениями веществ. Главным предметом изучения в химической физике является динамика *элементарного акта* химической реакции.



Vis – видимый
 ИК – инфракрасный
 УФ – ультрафиолетовый
 КР – комбинационное рассеяние
 ЯМР – ядерный магнитный резонанс
 ЭПР – электронный парамагнитный резонанс
 ФЭС – фотоэлектронная спектроскопия

Рис. 1.2.

2. Важнейшие понятия

ИЮПАК (IUPAC) – Международный союз теоретической и прикладной химии (International Union of Pure and Applied Chemistry). Эта организация помимо других задач занимается выработкой рекомендаций по систематической номенклатуре (названиям) химических соединений, символам, единицам измерения, обозначениям, проблемам стандартизации, унификацией понятий и определений. Химики для лучшего взаимопонимания по возможности стараются придерживаться установленных правил. Если это приводит к слишком сложным названиям веществ, то пользуются *тривиальными* названиями (табл. П1).

Атом (от греч. *átomos* – неделимый) – система, состоящая из *атомного ядра* и электронов ($m_e = 9.10938 \cdot 10^{-31}$ кг). Ядро несет положительный заряд (Z) и включает в себя Z протонов и N нейтронов, связанных ядерными силами. В отличие от свободных протонов ($m_p = 1.67262 \cdot 10^{-27}$ кг) и нейтронов ($m_n = 1.67493 \cdot 10^{-27}$ кг), в составе ядра эти частицы неразличимы по способности к сильному взаимодействию друг с другом и носят единое название *нуклонов*. Число электронов в атоме равно Z , так что атом в целом электрически нейтрален. Все свободные атомы устойчивы в своем основном состоянии. Линейный размер атома ($\sim 10^{-8}$ см) определяется размером его электронного облака и на 4-5 порядков превышает размер ядра ($\sim 10^{-12}$ - 10^{-13} см). Поскольку электронное облако не имеет четких границ, то размеры атома зависят от способа их определения.

Атом является наименьшей частицей *химического элемента*, носителем его свойств.

Молекула – нейтральная микрочастица, образованная из двух или большего числа атомов и способная к самостоятельному существованию.

Ион (от греч. *ión* – идущий) – одноатомная или многоатомная частица, несущая электрический заряд (H^+ , Li^+ , Al^{3+} , NH_4^+ , F^- , SO_4^{2-}). Положительные ионы называются *катионами* (*katión* – идущий вниз), отрицательные – *анионами* (*anión* – идущий вверх).

Радикал – одноатомная или многоатомная частица, имеющая на внешних орбиталях неспаренные электроны. Другими словами, это частица, находящаяся в состоянии с *мультиплетностью*, отличной от единицы, т.е. обладающая ненулевым *спином*. В связи с этим они обладают парамагнетизмом и высокой реакционной способностью. Если

имеются два неспаренных электрона, то говорят о *бирадикалах*. Радикалы могут быть как нейтральными, так и заряженными (ион-радикалы, CH_4^+ , C_{60}^-). Радикалы, как правило, не могут существовать длительное время, т.е. являются короткоживущими (доли секунды). В таких частицах неспаренные электроны локализованы и образуют свободные валентности, например CH_3^\bullet , NH_2^\bullet , OH^\bullet , F^\bullet . Известны, однако, долгоживущие (до нескольких лет) свободные радикалы, например $(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\text{CCl}^\bullet$. В них неспаренные электроны сильно делокализованы. Часто вместо термина «радикал» употребляют термин «свободный радикал». Надо, однако, иметь в виду, что слово «свободный» не означает изолированный. Изолированные радикалы могут, как и молекулы, существовать сколь угодно долго. Благодаря наличию магнитного момента удобным методом идентификации радикалов является электронный парамагнитный резонанс (ЭПР).

Химический элемент (E) – совокупность атомов с определенным зарядом ядра Z , который равен числу содержащихся в ядре протонов. Число Z определяет также порядковый номер элемента в *периодической системе* химических элементов. Разновидности атомов одного и того же элемента, отличающиеся числом нейтронов в ядре, а следовательно массой, называются *изотопами*. Каждый изотоп характеризуется *массовым числом* $A = Z + N$. Массовое число – целое, его не следует смешивать с точной относительной массой. Совокупность атомов, характеризующаяся определенной комбинацией протонов и нейтронов в ядре, называется *нуклидом*. Подробный символ химического элемента E, указывающий его конкретный изотоп, записывают в виде



Примеры: ${}^{26}_{12}\text{Mg}$, ${}^{127}_{53}\text{I}$.

Замена в химических соединениях атомов одного изотопа на атомы другого (эту замену называют *изотопным замещением*), как правило, не сказывается значительно на химических свойствах вещества. Однако, не всегда. Изотопное замещение может, например, заметно влиять на скорость той стадии химической реакции, в которой участву-

ет данное соединение. В особенности это возможно с изотопами водорода, для которых относительное различие в массе велико.

Относительная атомная и молекулярная масса (A_r , M_r) – масса атома или молекулы, выраженная в *атомных единицах массы* (а.е.м.). Одна а.е.м. равна 1/12 массы изотопа углерода ^{12}C , 1 а.е.м. = $1.66057 \cdot 10^{-27}$ кг, что близко (но не соответствует в точности) массе протона или нейтрона. Точное значение молекулярной массы учитывает и массу электронов, хотя электроны вносят очень незначительный вклад в массу атомов и молекул. Атомная масса химического элемента рассчитывается, исходя из значений масс всех его природных изотопов с учетом их относительной распространенности. Например, хлор имеет два стабильных изотопа $^{35}_{17}\text{Cl}$ и $^{37}_{17}\text{Cl}$ с процентным содержанием 75.77 и 24.23 соответственно. Усредняя точные массы изотопов, для относительной атомной массы данного элемента получаем

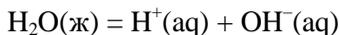
$$M_r(\text{Cl}) = 0.7577 \times 34.968852 + 0.2423 \times 36.965903 = 35.452737 \approx 35.5 \text{ а.е.м.}$$

Молекулярная масса является суммой масс составляющих ее атомов. При этом *дефектом массы*, возникающим благодаря тому, что сумма энергий отдельных атомов больше, чем энергия стабильной молекулы, пренебрегают в силу его чрезвычайной малости. Для сравнения напомним, что при образовании ядер из нуклонов аналогичный эффект весьма заметен.

1 моль – количество частиц, равное числу Авогадро $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$. *Молярная масса* – это масса в граммах 1 моль вещества. Для элементов все однозначно: для образования одного моля вещества с атомным строением нужно взять N_A атомов. Для соединений нужно иметь в виду структурную единицу, выбираемую в качестве минимальной порции данного вещества. Например, молярная масса графита или алмаза равна 12 г·моль $^{-1}$, так как их кристаллическая решетка имеет атомную структуру. В то же время, кристалл фуллерена C_{60} молекулярный, т.е. состоит из молекул C_{60} , поэтому его молярная масса равна $12 \times 60 = 720$ г·моль $^{-1}$. В молях можно измерять количество любых частиц или структурных единиц вещества: атомов, молекул, ионов, радикалов. Можно, например, говорить об 1 моль электронов или фотонов.

Вещество – вид материи, обладающей *массой покоя*. Химия изучает вещество, организованное в атомы, молекулы, ионы и радикалы. Небольшое количество частиц еще не составляет вещество, под которым подразумевают сплошную массу, состоящую из *макроскопического* числа частиц ($\sim 10^{15} - 10^{30}$). Следует также отличать вещество вообще от *химического соединения*. Так воздух является веществом, но не химическим соединением, поскольку он состоит из молекул разного сорта (азота, кислорода, воды, углекислого газа, других незначительных примесей), т.е. представляет собой *смесь*. Эти компоненты можно отделить друг от друга и поместить в отдельные колбы. В каждой из них будет находиться *чистое* вещество.

К понятию чистого вещества, под которым обычно понимают индивидуальное химическое соединение, надо относиться с осторожностью. Во-первых, получить абсолютно чистое вещество невозможно. Поэтому любое реальное вещество, как бы его ни чистили, всегда будет содержать некоторую долю примесей. Одно и то же реальное вещество может считаться как чистым химическим веществом, так и смесью химических веществ. Это зависит от того, для какой цели это вещество используют и точности его идентификации. Во-вторых, даже вещество, из которого полностью удалены чужеродные примеси, отнюдь не всегда состоит из идентичных частиц. Рассмотрим, например, воду. Каждый скажет, что жидкая вода, в которой ничего не растворено – химическое соединение (чистое вещество). Однако вода, хотя и слабо, но проводит электричество благодаря присутствию ионов H^+ и OH^- в качестве продуктов диссоциации молекул H_2O . Эти ионы не являются примесью, они существуют в соответствии с условием равновесия в реакции диссоциации



Никакими способами нельзя добиться, чтобы в жидкой воде указанные частицы исчезли. Более того, ионы, как говорят, *сольватированы* (в данном случае *гидратированы*), т.е. связаны с несколькими окружающими молекулами воды. Поэтому, говоря об *ионе водорода* H^+ , мы имеем в виду не протон, а H_3O^+ (*гидроксоний-ион*), H_5O_2^+ , и т.п. Для *гидроксид-иона* OH^- это будут анионы H_3O_2^- , H_5O_3^- , и т.п. Молекулы воды связаны хотя и не очень прочной, но заметной силы связью, назы-

ваемой *водородной*. Однако не все и не одинаково. По современным данным, при 25°C примерно 30% молекул воды – это одиночные молекулы, которые водородных связей не образуют, примерно 40% входят в состав так называемой «структурированной воды» – это ассоциаты, имеющие льдоподобную структуру, и еще примерно 30% – это случайные ассоциаты небольшого размера без определенной структуры. Отдельные молекулы H₂O быстро отрываются от ассоциатов и так же быстро снова присоединяются к ним, быстро диссоциируют на ионы и образуются из них снова. Характеристическое время существования молекулы H₂O в том или ином состоянии порядка 10⁻⁹ с. Причем структурированная и неструктурированная вода различаются по свойствам. В химии эти различия почти незаметны, а вот в биохимических процессах они проявляются довольно отчетливо.

Каждое химическое соединение согласно традиционным представлениям обладает определенными *составом, строением и свойствами*, которые отличают его от других веществ. Как правило, атомы входят в соединение в определенном соотношении. Это всегда справедливо, когда речь идет о молекулах. Газообразное вещество состоит из молекул строго заданного состава. Если это частицы одного сорта, то и весь газ имеет тот же состав. Например, углекислый газ, состоящий из молекул CO₂, имеет элементный состав 1:2. Этот состав сохраняется и в твердом состоянии, так как диоксид углерода образует молекулярный кристалл. В твердых соединениях понятие молекулы далеко не всегда применимо, особенно к ионным соединениям типа каменной соли NaCl. Рассматривая структуру ее кристалла, в котором каждый катион или анион окружен 6 ионами противоположного заряда, легко понять, что выделять в данной структуре двухатомные молекулы NaCl не имеет смысла. Тем не менее, мы говорим, что в нашем случае элементный состав кристалла 1:1 и записываем указанную формулу соединения.

Химические свойства веществ могут заметно различаться даже тогда, когда их состав и строение одинаковы. Например, на воздухе железные предметы окисляются (ржавеют) медленно. Однако очень мелкодисперсный порошок металлического железа самопроизвольно загорается при соприкосновении с кислородом воздуха. Такие порошки называют *пирофорными*. Следовательно, реакционная способность вещества при неизменном составе и неизменном строении сильно зависит

от площади поверхности, причем зависимость тут не только количественная, но и качественная.

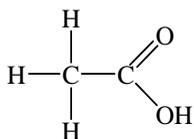
Простое вещество – химическое соединение, образованное из атомов одного химического элемента. Простые вещества являются формами существования элементов в свободном состоянии, например сера, железо, озон, алмаз, азот.

Аллотропия (от греч. *allo* – другой) – способность химического элемента к существованию в виде различных простых веществ, *называемых аллотропными модификациями*. Эти вещества могут отличаться кристаллической структурой, как, например, графит и алмаз. Оба соединения имеют различные атомные кристаллические решетки (рис. 2.1а,б). В 1985 году была открыта еще одна, молекулярная, форма углерода – фуллерены, одним из представителей которых является фуллерен C_{60} (рис. 2.1в). Кислород существует в двух формах (обе молекулярные), обычного двухатомного кислорода O_2 и озона O_3 . Аллотропные модификации присущи многим элементам: сере, фосфору, олову, мышьяку и др.

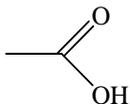
Сложное вещество – химическое соединение, образованное разными химическими элементами. Соединения, образованные двумя элементами, называются *бинарными* (H_2O , Al_2O_3 , KCl , CS_2). Сложные вещества могут иметь постоянный состав и состав, меняющийся в некоторых пределах.

Химическая формула – изображение состава и строения молекул, ионов и радикалов с помощью химических символов и числовых индексов. *Эмпирические* формулы показывают в простейшей форме количественное соотношение между элементами в соединении. Так, эмпирической формулой уксусной кислоты (CH_3COOH) является CH_2O . *Молекулярная* формула указывает число атомов каждого элемента, входящего в молекулу ($C_2H_4O_2$). В *рациональных* формулах выделяют функциональные группы (CH_3COOH). В данном случае такой группой является карбоксильная группа $-COOH$, определяющая принадлежность соединения к классу карбоновых кислот. *Структурные* формулы характеризуют расположение атомов, порядок связи и валентность каждого атома в молекуле. Структурные формулы используются чаще всего для изображения органических соединений и преследуют цель дать наглядное и однозначное представление о молекуле. Они могут быть *плоскими* (1, 2) и *проекционными* (3, 4). Практикуется также

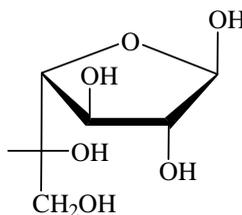
для изображения химических связей использование линий переменной толщины и *конформационные формулы (5)*, чтобы подчеркнуть пространственную форму молекулы. Во избежание излишней громоздкости в структурных формулах, как правило, не указывают символы атомов углерода, входящих в *углеродный скелет* молекулы, и соединенных с ними атомов водорода (**2, 3**).



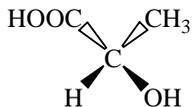
1



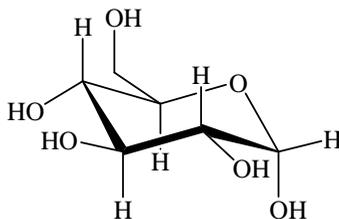
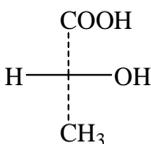
2



3



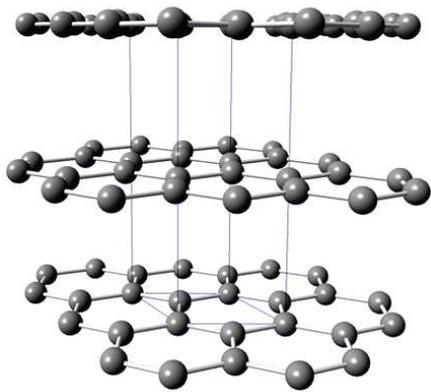
4



5

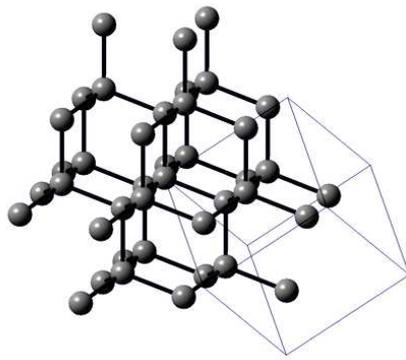
Если вещество построено не из молекул (чаще всего это твердые ионные соединения), то химическую формулу называют *формульной единицей*, например $Al_2(SO_4)_3$.

Химическая связь – взаимодействие атомов, обеспечивающее устойчивость молекулы или кристалла как целого. Дать исчерпывающего и однозначного определения химической связи невозможно. В конечном итоге силы притяжения и отталкивания между атомами, компенсирующие друг друга при равновесной конфигурации молекулы (кристалла), обусловлены кулоновским взаимодействием между электронами и ядрами, но не сводятся к нему. Адекватное описание химической связи возможно только в рамках квантовой механики.



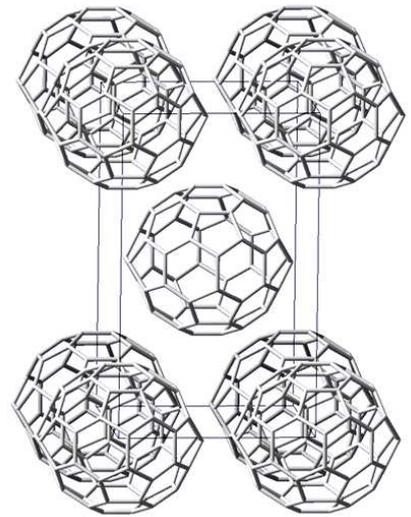
a

Графит



б

Алмаз



в

Фуллерен C₆₀

Рис. 2.1. Аллотропные модификации углерода.

Согласно представлениям, сложившимся в начале 20 века, химическая связь обусловлена образованием у каждого атома стабильной электронной оболочки, включающей некоторое «магическое» число электронов: 2 для водорода, 8 для атомов 2-ого периода периодической системы элементов, 18 для атомов следующих периодов. Возможны два способа образования *октета* (оболочки из 8 электронов):

1) переход одного или нескольких электронов от одного атома к другому с образованием пары электростатически взаимодействующих ионов (*ионная связь*);

2) обобществление по одному, по два или три электрона от каждого атома, участвующего в химической связи с образованием 1-3 электронных пар (*ковалентная связь*).

Каждая пара электронов соответствует валентному штриху в химической формуле. *Октетная теория* соответствует более ранним представлениям о том, что молекула образуется благодаря существованию некоторого *сродства* определенных атомов друг к другу. Количественной мерой этого свойства служило целое число единиц сродства, характерное для атома данного элемента (*валентность*). При образовании молекулы должна быть использована каждая единица сродства. У радикалов часть единиц оказывается неиспользованной. Число единиц валентность, затрачиваемых атомом для соединения с другим атомом называют *кратностью связи*. Ковалентная связь, в отличие от ионной, обладает *насыщаемостью* и *направленностью*.

Помимо указанных двух типов связи выделяют *координационную (донорно-акцепторную)*, *водородную* и *металлическую* связь. Все виды химической связи подробно рассмотрены в соответствующих разделах.

Важнейшими характеристиками химической связи являются ее *длина* и *энергия*. Под длиной связи понимают расстояние между ядрами пары участвующих в связи атомов, усредненное по их колебательному движению. Энергией связи называют энергию, необходимую для ее разрыва. Несмотря на то, что длина и энергия одной и той же связи (C=O, C≡C, O–H, S–S, и т.п.) не одинакова в различных соединениях, диапазон этих изменений достаточно мал. Поэтому можно говорить о характерных энергиях и длинах, присущих определенным связям, и с известной степенью точности переносить их из одних соединений в

другие. По указанным характеристикам, как правило, можно судить о природе связи, в частности, о ее кратности.

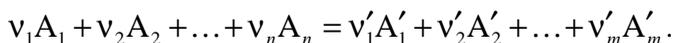
Надо помнить, что в реальности взаимодействия атомов в молекулах, кристаллах и жидкостях не всегда укладываются в рамки классических представлений о химической связи. Следует также иметь в виду, что понятие атома в составе химического соединения в известной степени условно и относится главным образом к атомному остатку, т.е. атомному ядру и окружающим его электронам, не участвующим в химической связи. Современная теория химической связи рассматривает молекулу как систему, состоящую из атомных ядер и электронов и находящуюся в определенном *квантовом состоянии*. Плодотворным является также приближенное представление о квантовых состояниях отдельных электронов в молекуле (или кристалле), называемых *молекулярными орбиталями*.

Химическая реакция – превращение одних веществ (*исходные соединения*) в другие (*продукты* реакции) при неизменяемости ядер атомов. Исходные соединения иногда называют *реагентами*, однако этот термин часто, особенно в органической химии, применяют в отношении одного, наиболее активного исходного соединения, определяющего направление реакции. В этом случае второй участник реакции называют *субстратом*.

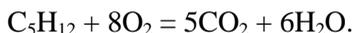
С микроскопической точки зрения химическая реакция это совокупность сложных процессов неупругого взаимодействия нескольких систем из ядер и электронов (т.е. между атомами, молекулами, ионами), предполагающих перераспределение энергии между различными степенями свободы. Существенным моментом является то, что в конечном состоянии средние взаимные расстояния между ядрами сильно отличаются от начального состояния. На языке химии об этом факте говорят как о разрыве старых и образовании новых химических связей. Описанный процесс называется *элементарным актом* химической реакции. Он предполагает участие минимального количества реагирующих частиц, необходимого для протекания реакции. Химическая реакция есть макроскопический результат одновременного или последовательного осуществления отдельных элементарных актов.

Для описания химической реакции используют химические уравнения, в левой части которых указывают исходные вещества (А), а в правой – продукты (А'). Если обе части уравнения соединены знаком

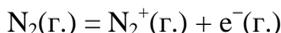
равенства, то количество атомов химических элементов справа и слева должно быть уравнено с помощью *стехиометрических коэффициентов* (ν):



Например, горение пентана в кислороде:



В качестве реагентов могут выступать и частицы, не являющиеся химическими соединениями, например электроны или протоны в реакциях ионизации:



Очевидно, что в расстановке коэффициентов ν имеется определенный произвол: соотношение количества вступающих в реакцию веществ и образующихся продуктов не изменится, если все коэффициенты умножить на одно и то же число. Числа ν обычно выбирают так, чтобы они не были большими. Допустимо использовать дробные коэффициенты. При необходимости в уравнении реакции указывают *агрегатные состояния* участников.

Вместо знака равенства может быть использована стрелка (\rightarrow) или, для обратимых реакций, прямая и обратная стрелка (\rightleftharpoons). Особенности написания уравнений реакций в неорганической, органической и физической химии рассмотрены в соответствующих разделах.

Если в реакционной смеси изменение количества какого-нибудь реагента (например, числа молей n_i) происходит только в результате химической реакции, то и изменения количества остальных участников также известны, поскольку данные изменения связаны уравнением реакции и определяются стехиометрическими коэффициентами. Поэтому для каждой реакции (в смеси могут протекать несколько реакций) можно ввести одну единственную переменную ξ , описывающую глубину прохождения реакции:

$$d\xi = -\frac{dn_1}{\nu_1} = -\frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = -\frac{dn_n}{\nu_n} = \frac{dn'_1}{\nu'_1} = \frac{dn'_2}{\nu'_2} = \dots = \frac{dn'_m}{\nu'_m}.$$

Эта переменная называется *степенью полноты реакции, химической переменной, числом пробегов реакции*. Интегрирование приведенных выше соотношений приводит к выражениям

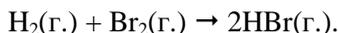
$$n_i = n_{i0} + \nu_i \xi, \quad n'_j = n'_{j0} + \nu'_j \xi,$$

где n_{i0} и n'_{j0} – числа молей реагентов и продуктов в начальный момент времени соответственно. Если $\Delta\xi = 1$, то говорят, что реакция совершила один *пробег*. При этом прореагировали и образовались количества участников реакции, определяемые стехиометрическими коэффициентами ν .

При интерпретации записи химической реакции надо иметь в виду следующие обстоятельства:

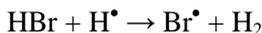
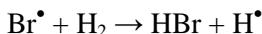
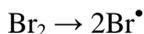
1. Не следует думать, что реакции всегда протекают до конца. Напротив, полное превращение исходных веществ в продукты имеет место довольно редко, главным образом, в реакциях между чистыми твердыми веществами. В этих случаях реакция заканчивается при полном израсходовании хотя бы одного из реагентов. В газофазных реакциях и реакциях в растворах рано или поздно устанавливается термодинамическое равновесие, при котором в реакционной смеси имеются все участники реакции в определенном количественном соотношении, а реакция останавливается. Если состояние равновесия таково, что исходных веществ очень мало, можно говорить о *практически* полном прохождении реакции. В противоположном случае говорят, что реакция не идет по термодинамическим причинам.

2. Химические реакции очень редко протекают так, как записано в уравнении. Рассмотрим, например, образование бромида водорода (HBr) из простых веществ в газовой фазе:



Эта запись фактически отражает только химическую природу исходных веществ и *конечного* продукта, а также количественные соотноше-

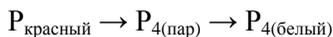
ния между ними. В действительности *механизм* реакции² включает в себя много *стадий*, в которых участвуют *промежуточные частицы*, в данном случае радикалы. Приведем некоторые из стадий:



Уравнения отдельных стадий уже соответствуют реально протекающим процессам. Такие реакции называют *элементарными* или *простыми*.

Не всякие превращения веществ можно называть химической реакцией. Обычно химической реакцией называют такие превращения, при которых происходит перегруппировка химических связей, т.е. разрыв старых связей и образование новых. Однако этот критерий далеко не всегда позволяет провести четкую границу, отделяющую характер переходов между веществами. Поясним сказанное на ряде примеров.

В качестве первого примера рассмотрим фосфор. При обычных условиях типичными для фосфора являются два простых вещества – белый фосфор и красный фосфор. Первое состоит из тетраэдрических молекул P_4 , а во втором атомы фосфора соединены друг с другом в бесконечные слои. Эти два вещества заметно различаются по химическим свойствам: белый фосфор намного активнее, уже при комнатной температуре мелкодисперсный белый фосфор самовозгорается на воздухе, а красный фосфор при тех же условиях окисляется довольно медленно. Красный фосфор можно превратить в белый путем возгонки – нагревания до 400°C с последующей конденсацией паров:



На первый взгляд это просто фазовый переход. Однако такое превращение следует считать химической реакцией, поскольку в этом процессе разрывались химические связи в кристаллах красного фосфора и в результате образовались новые молекулы. Таким образом, переход ве-

² Механизмы реакций изучает *химическая кинетика*.

щества из одной аллотропной модификации в другую может быть химической реакцией.

Противоположный пример – взаимные превращения серого и белого олова. Серое олово устойчиво при температурах ниже 13°C , это полупроводник со структурой алмаза. Белое олово – металл. Энтальпия перехода серого олова в белое равна $2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. С точки зрения химии это не реакция, а фазовый переход. Во-первых, по химическим свойствам эти вещества почти не различаются. Во-вторых, строение вещества при переходе кардинально не изменяется. Переход от структуры серого олова к структуре белого олова можно описать как сжатие алмазоподобной структуры вдоль одной из кристаллографических осей, при этом у каждого атома появляется еще два соседа (рис. 2.2).

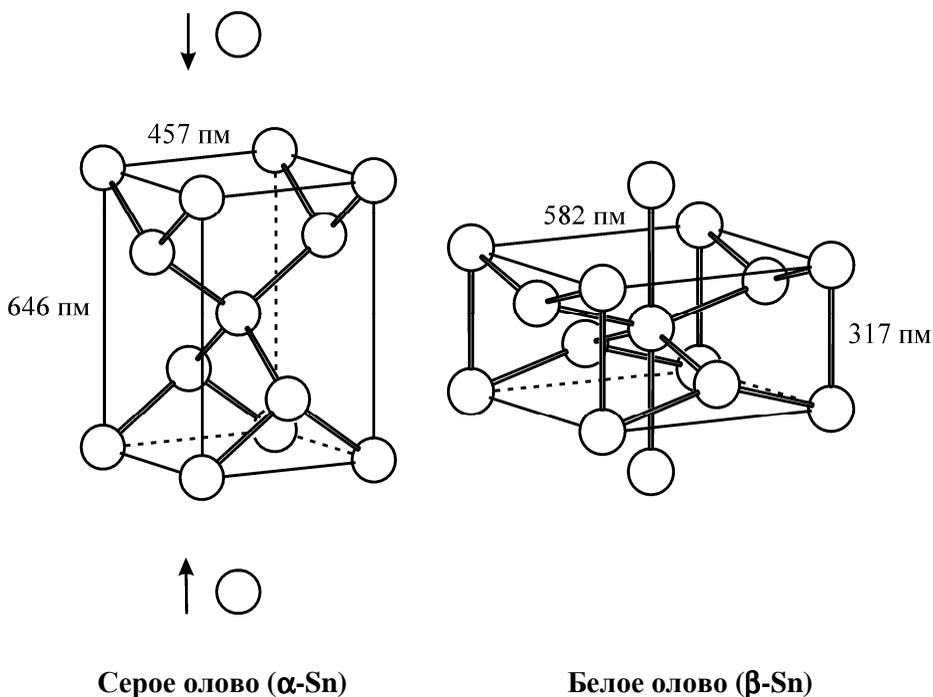
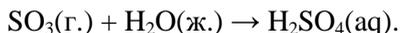


Рис. 2.2.

Подобные фазовые переходы между различными кристаллическими модификациями (*полиморфные* переходы) могут иметь место и для сложных веществ. Таким образом, фазовые и полиморфные переходы, которые не сопровождаются заметным изменением химических свойств вещества и при которых не разрываются и не образуются связи, химическими реакциями не считаются. Но граница между фазовыми переходами и химическими реакциями во многом интуитивна.

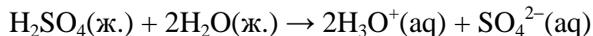
Как правило, процессы растворения, даже если при этом происходит электролитическая диссоциация, то есть распад вещества на ионы, не относят к химическим реакциям. Однако если растворение вещества сопровождается разрывом молекул растворителя, то это считается реакцией. Например, при растворении в воде серного ангидрида происходит образование серной кислоты, поэтому это реакция:



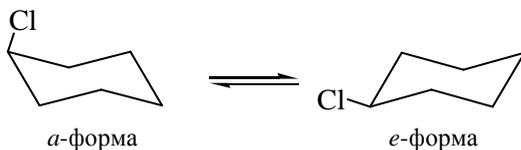
Растворение же серной кислоты, сопровождающееся электролитической диссоциацией,



реакцией не считается, хотя и здесь отщепление протонов и их последующее присоединение к молекулам воды можно интерпретировать как разрыв и образование химической связи. Действительно, более подробно растворение записывается в виде

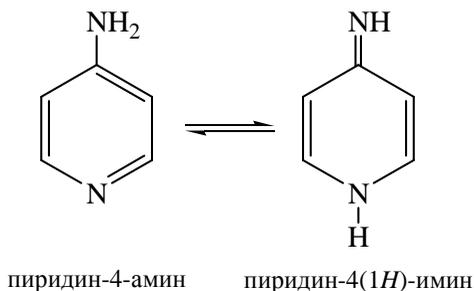


Рассмотрим еще пример, показывающий, что разрыв связей не является обязательным условием химической реакции. Хлорциклогексан при комнатной температуре существует в виде равновесной смеси двух *конформеров*, т.е. соединений с одинаковым порядком химических связей, но имеющих различную геометрическую форму молекулы:



В данном случае различие между молекулами заключается в экваториальной (*e*) и аксиальной (*a*) ориентации атома хлора. При температуре -150°C можно выделить *a*-форму, которая в этих условиях ведет себя как устойчивый *изомер*. Другими словами, мы имеем дело с превращением одного вещества в другое, т.е. химическую реакцию.

Эту реакцию полезно сравнить с *реакцией изомеризации* другого типа, в которой перегруппировка связей происходит:



Структурные изомеры такого рода, претерпевающие быстрое взаимопревращение и сосуществующие в равновесной смеси, называются *таутомерами*.

Стехиометрия (от греч. *stoichéion* – основа, элемент и *metréō* – измеряю) – учение о соотношениях (массовых, объемных, молярных) реагирующих веществ. Все законы стехиометрии обусловлены атомно-молекулярным строением вещества. Соотношения, в которых согласно этим законам вступают в реакцию вещества, называются *стехиометрическими*. Также называют и получающиеся при этом соединения. Вещества молекулярного строения, как и большинство веществ вообще, имеют постоянную стехиометрию: H_2S (2:1), CO_2 (1:2), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2:1:6). У немолекулярных кристаллических соединений часто имеет место отклонение от правил стехиометрии. Это *соединения пере-*

менного состава. Для них стехиометрия представляет собой лишь предельный, частный случай. Приведем два примера.

Идеальный состав оксида двухвалентного титана описывается формулой TiO . Такой (стехиометрический) состав соответствует классическим представлениям о валентности. Однако реальный оксид титана в зависимости от условий получения может иметь состав от $TiO_{0.65}$ до $TiO_{1.25}$. В этом диапазоне составов кристалл способен сохранять свойственную ему структуру, хотя другие свойства плавно изменяются. Интервал составов, в котором может существовать данное химическое соединение, называется *областью гомогенности*. У большинства веществ эта область очень мала, поэтому их состав можно практически считать постоянным, но для TiO оказывается довольно широкой. В рассмотренном случае стехиометрический состав (1:1) принадлежит области гомогенности. Такие вещества называют *дальтонидами*.

Известны соединения переменного состава, у которых стехиометрический состав находится *вне* области гомогенности, то есть которые при стехиометрическом составе вообще не существуют. Пример – оксид двухвалентного железа, идеальная формула которого FeO , а реальный состав находится в пределах от $Fe_{0.89}O$ до $Fe_{0.95}O$. Такие вещества называют *бертоллидами*.

Электроотрицательность (χ) – величина, характеризующая способность атомов к поляризации ковалентных связей. Если в двухатомной молекуле А-В образующие связь электроны смещаются к атому А сильнее, чем к атому В, то атом А считается более электроотрицательным, чем В. Поэтому можно также сказать, что величина χ характеризует способность атома в соединении притягивать к себе электронную плотность. Электроотрицательность не является строго определенной величиной: для нее существуют несколько вариантов шкалы, которые при согласовании (масштабировании) дают близкие значения в диапазоне от 0.8 (Cs) до 4.4 (F). Данное понятие, не будучи точным, очень удобно при обсуждении энергии и полярности химических связей, механизмов реакций.

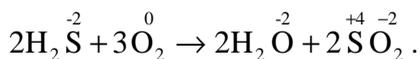
Окисление и восстановление – в неорганической химии формально рассматривается как перемещение электронов от атома одного реагента (*восстановителя*) к атому другого (*окислителя*). Говорят, что имеет место окислительно-восстановительная реакция (ОВР). При этом окислитель восстанавливается, а восстановитель окисляется. Эти про-

цессы неотделимы друг от друга, даже в том случае, когда в реакциях, протекающих в *гальваническом элементе*, переход электронов осуществляется по проводнику, соединяющему электроды элемента. ОВР происходят с изменением *степени окисления* атомов (не обязательно всех), входящих в состав реагирующих веществ. Под степенью окисления понимается условный заряд атома в химическом соединении, который находят, считая связи в соединении чисто ионными и принимая заряды атомов O, Li-Cs и H, равными соответственно -2 , $+1$ и ± 1 . Для водорода знак зависит от того, с каким элементом соединен H – с более электроотрицательным или менее электроотрицательным. Кислород имеет степень окисления -2 в подавляющем большинстве соединений, где отсутствует связь кислород-кислород, кроме бинарных соединений с фтором – более сильным окислителем (OF_2 , O_2F_2).

Указанные правила, как водится в химии, не носят общего характера, но пригодны для очень широкого набора соединений. Существуют и необычные степени окисления. В 60-е годы прошлого века значительным достижением явилось получение Бартлеттом первого соединения благородного газа, а именно, XePtF_6 . Каково распределение зарядов в этом твердом и малоустойчивом, соединении, до сих пор не известно. Еще раньше была замечена способность твердого гексафторида платины окислять кислород с образованием соединения $[\text{O}_2]^+[\text{PtF}_6]^-$, что и послужило толчком к попытке получить аналогичное соединение ксенона, оказавшейся успешной. Энергии ионизации ксенона и молекулярного кислорода близки. Гексафторид платины является, таким образом, сильнейшим окислителем. Это коррелирует с величиной сродства к электрону молекулы PtF_6 , которое было установлено гораздо позже (в 80-х годах) и оказалось рекордным (7.3 эВ).

В молекуле (или формульной единице) сумма всех степеней окисления равна нулю, а в ионе – полному заряду частицы. Пользуясь этим, находят неизвестное значение. Например, в соединении Na_2SO_4 для серы имеем: $2 \times (+1) + 4 \times (-2) = -6$. В молекулах, состоящих из одинаковых атомов (Cl_2 , S_8), степень окисления считают нулевой. Иногда вычисленные по указанным правилам величины оказываются дробными, например, в катионе H_2^+ степени окисления водорода равны по $+1/2$. В *азид-ионе* (N_3^-) степень окисления азота равна $-1/3$. Отметим, что степень окисления обычно *не* соответствует *эффективному заряду*

атома. Ниже приведен пример схемы ОВР с указанием степени окисления элементов, для которых она в реакции изменяется:



Обратим внимание, что знак степени окисления принято писать *перед* числом, в отличие от заряда иона (SO_4^{2-}).

В органической химии обобщенная концепция окисления-восстановления и СО малопродуктивна, особенно при незначительной степени полярности связей между атомами. Поэтому окисление рассматривают как процесс, при котором в результате перехода электронов от органического соединения к окислителю увеличивается число или кратность кислородсодержащих связей (С–О, N–О, S–О и т.п.), либо уменьшается число водородсодержащих связей (С–Н, N–Н, S–Н и т.п.).

Кислота и основание – в электролитической теории кислотой называется соединение-электролит, которое в водном растворе дает *только* катионы водорода (гидроксония H_3O^+) и анионы кислотного остатка, например



Основание – это электролит, который при диссоциации в воде в качестве анионов дает *только* гидроксид-ионы (OH^-) и катионы, например



Существуют другие теории кислот и оснований, которые существенно расширяют понятия как того, так и другого, давая возможность рассматривать огромное множество реакций с позиции кислотно-основного взаимодействия. Об этом будет подробно сказано в основной части курса.

3. Периодическая система химических элементов

В конце 60-х годов 19 века Д.И. Менделееву удалось расположить известные на тот момент химические элементы в виде таблицы,

наглядно отражающей их свойства, прежде всего химические. Она получила название *периодической системы элементов*, главным образом по той причине, что в ней легко выделить элементы, имеющие сходные химические свойства, причем эти свойства находятся в определенной периодической зависимости от атомной массы элемента. В своих основных чертах, а именно выделением в ней *периодов* (горизонтальных рядов) и *групп* (вертикальных столбцов) таблица сохранила вид до наших дней, хотя с тех пор в нее было занесено много новых элементов, открытых позже. В настоящий момент она содержит 109 элементов. Главное же изменение состоит в том, что, как оказалось, в основе периодичности лежит не атомная масса, а порядковый номер химического элемента, совпадающий с зарядовым числом атомного ядра Z . С созданием квантовой механики стало ясно, почему это так. Периодическая система является выражением *периодического закона* для свойств элементов, открытого Д.И. Менделеевым.

За всю историю периодической системы было опубликовано более 500 ее вариантов. На рис. 2.3, 2.4 и 2.5 показаны три наиболее употребительные современные формы – одна *короткая* и две *длинные*. Таблица состоит из 7 периодов (седьмой, пока незавершенный, должен заканчиваться элементом с номером 118) и 8 групп. Длинный вариант рекомендован ИЮПАК; в нем группы нумеруются арабскими цифрами от 1 до 18. Каждый завершенный период начинается щелочным металлом и заканчивается благородным газом. Исключение составляет 1-й период, содержащий всего два элемента – H и He. Водород – единственный элемент, который (вследствие специфичности его свойств) не имеет четко определенного места. Понятие группы не столь четко определено; формально ее номер соответствует максимально возможной степени окисления составляющих ее элементов, но это условие в ряде случаев не выполняется. Каждая группа подразделяется на *главную* (*a*) и *побочную* (*b*) *подгруппы*. В большинстве групп элементы подгрупп *a* и *b* обнаруживают определенное химическое сходство, преимущественно в высших степенях окисления. В главных подгруппах это сходство выражено наиболее ярко. Часто группы (подгруппы) называют по самому легкому элементу, например, подгруппа углерода (*IVa*). Некоторые главные подгруппы имеют общепринятые особые названия (табл. 3.1).

Таблица 3.1.

Номер группы	Название
1 (I <i>a</i>), кроме H	Щелочные металлы
2 (II <i>a</i>)	Щелочноземельные металлы
16 (VI <i>a</i>)	Халькогены
17 (VII <i>a</i>)	Галогены
18 (VIII <i>a</i>)	Благородные газы

Расположение элементов в периодической системе отражает периодические изменения в электронном строении атомов. Наиболее типичные химические свойства элементов определяются степенью заполнения *электронных оболочек*, т.е. совокупности одноэлектронных состояний, существующих в атомах в определенном приближении согласно квантовой механике. В первую очередь это относится к валентным электронам, находящимся на внешних оболочках. Именно в соответствии с общим числом валентных электронов элементы оказываются расположенными в одной группе. Например, атомы щелочноземельных металлов имеют в валентной оболочке по 2 электрона, атомы элементов подгруппы железа (Fe) – по 8 электронов. Во всех случаях эти числа соответствуют арабскому номеру группы в длинной форме таблицы.

Состояния отдельных электронов в атоме характеризуются 4-я *квантовыми числами*. Для периодического закона важны два из них – *главное квантовое число* (n) и *орбитальное квантовое число* (l). Число n пробегает значения 1, 2, ..., ∞ . В атомах известных сегодня элементов это число не превышает 7 и определяет число периодов. Таким образом, номер периода соответствует максимальному числу n , которое реализуется у внешних электронов. При заданном n число l пробегает значения 0, 1, ..., $n - 1$. Для состояний с определенным $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ приняты обозначения s, p, d, f, g, h, \dots соответственно. Каждая *подоболочка*, т.е. набор состояний с заданным числом l вмещает $2(2l + 1)$ электронов. Распределение электронов по состояниям с различными l и n называется *электронной конфигурацией*, формула которой ясна из следующего примера для скандия (Sc): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$ или в ком-

пактной форме $[\text{Ar}]3d^14s^2$, где в квадратных скобках подразумевается конфигурация аргона.

Полностью заполненные оболочки называют *замкнутыми*. Нетрудно подсчитать, что замкнутая оболочка с заданным числом n содержит $2n^2$ электронов. Для значений $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ это дает следующий ряд максимального числа электронов в оболочках: 2, 8, 18, 32, 50, 72, 98. Уже отсюда видно, что если бы с увеличением атомного номера (числа электронов) заполнение следующей оболочки начиналось только после исчерпания состояний предыдущей оболочки, то имеющиеся 109 элементов не могли бы начать образовывать 7-й период, а в 6-м периоде имелось бы всего 19 элементов. В действительности заполнение электронных состояний происходит в порядке увеличения их энергии (*ауфбау-принцип*), но сами энергии не всегда подчиняются строгому порядку, имеющему место в атоме водорода, когда состояние с большим n всегда имеет более высокую энергию. Например, при переходе от Ag к К вместо начала заполнения $3d$ -оболочки появляется $4s$ -электрон, а первый $3d$ -электрон возникает только у Sc. Аналогичный эффект имеет место в последовательности Ba-La-Ce: у лантана (La, $Z = 57$) появляется $5d$ -электрон, но дальнейшее увеличение числа $5d$ -электронов прекращается в связи с началом заполнения $4f$ -оболочки у церия (Ce) и возобновляется только начиная с гафния (Hf, $Z = 72$).

Описанная выше особенность заполнения электронных оболочек приводит к разделению периодической системы на 4 блока. Клетки s - и p -блоков относятся к элементам главных групп и характеризуются последовательным заполнением s - и p -оболочек, в сумме вмещающих 8 электронов, что и определяет число элементов в периодах 2 и 3. В s - и p -элементах d -оболочки либо вовсе отсутствуют, либо полностью заполнены. Элементы, у которых происходит заполнение d -оболочек (d -элементы) называются *переходными*. Как простые вещества они имеют металлические свойства, поэтому другое название – *переходные металлы*. Замкнутая d -оболочка содержит 10 электронов, поэтому с учетом s - и p -элементов периоды 4 и 5 состоят из 18 элементов ($2 + 6 + 10$).

П Е Р И О Д Ы	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ																															
	I а	II а	III б											IV б	V б	VI б	VII б	VIII б	I б	II б	III а	IV а	V а	VI а	VII а	VIII а						
1																					1 H	2 He										
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne														
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar														
4	19 K	20 Ca	21 Sc											22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr				
5	37 Rb	38 Sr	39 Y											40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe				
6	55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt									

Примечание: косой штриховкой выделены элементы-неметаллы.

Рис. 2.3. Длинная форма периодической системы элементов (современный вариант).

ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ																
	I б		II б		III б		IV б		V б		VI б		VII б		VIII б	
1												1 H Водород	2 He Гелий			
2	3 Li Литий	4 Be Бериллий	5 B Бор	6 C Углерод	7 N Азот	8 O Кислород	9 F Фтор	10 Ne Неон								
3	11 Na Натрий	12 Mg Магний	13 Al Алюминий	14 Si Кремний	15 P Фосфор	16 S Сера	17 Cl Хлор	18 Ar Аргон								
4	19 K Калий	20 Ca Кальций	21 Sc Скандий	22 Ti Титан	23 V Ванадий	24 Cr Хром	25 Mn Марганец	26 Fe Железо	27 Co Кобальт	28 Ni Никель						
	29 Cu Медь	30 Zn Цинк	31 Ga Галлий	32 Ge Германий	33 As Мышьяк	34 Se Селен	35 Br Бром	36 Kr Криптон								
5	37 Rb Рубидий	38 Sr Стронций	39 Y Иттрий	40 Zr Цирконий	41 Nb Ниобий	42 Mo Молибден	43 Tc Технеций	44 Ru Рутений	45 Rh Родий	46 Pd Палладий						
	47 Ag Серебро	48 Cd Кадмий	49 In Индий	50 Sn Олово	51 Sb Сурьма	52 Te Теллур	53 I Иод	54 Xe Ксенон								
6	55 Cs Цезий	56 Ba Барий	57 *La Лантан	58 Hf Гафний	59 Ta Тантал	60 W Вольфрам	61 Re Рений	62 Os Осмий	63 Ir Иридий	64 Pt Платина						
	79 Au Золото	80 Hg Ртуть	81 Tl Таллий	82 Pb Свинец	83 Bi Висмут	84 Po Полоний	85 At Астат	86 Rn Радон								
7	87 Fr Франций	88 Ra Радий	89 **Ac Актиний	90 Rf Резерфордий	91 Db Дубний	92 Sg Сиборгий	93 Bh Борий	94 Hs Хассий	95 Mt Мейтнерий	96 Uun						

*Лантаниды													
58 Ce Церий	59 Pr Прозеодим	60 Nd Неодим	61 Pm Прометий	62 Sm Самарий	63 Eu Европий	64 Gd Гадолиний	65 Tb Тербий	66 Dy Диспрозий	67 Ho Гольмий	68 Er Эрбий	69 Tm Тулий	70 Yb Иттербий	71 Lu Лютеций
**Актиниды													
90 Th Торий	91 Pa Протактиний	92 U Уран	93 Np Нептуний	94 Pu Плутоний	95 Am Америций	96 Cm Кюрий	97 Bk Берклий	98 Cf Калифорний	99 Es Эйнштейний	100 Fm Фермий	101 Md Менделевий	102 No Нобелий	103 Lr Лоуренсий

Рис. 2.4. Короткая форма периодической системы элементов.

ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ																	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
								1 H									2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni ²	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						
<i>s</i> -блок		<i>d</i> -блок										<i>p</i> -блок					
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu				
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr				
<i>f</i> -блок																	

Рис. 2.5. Длинная форма периодической системы элементов.

Часто из числа переходных элементов исключают элементы 12 группы: цинк (Zn), кадмий (Cd) и ртуть (Hg), поскольку при увеличении заряда ядра на единицу по сравнению с предыдущим элементом происходит изменение числа *s*-электронов, а заполнение *d*-оболочки уже полностью завершено у меди (Cu), серебра (Ag) и золота (Au) соответственно. Если к переходным металлам причислять только элементы со строящейся *d*-оболочкой (еще не заполненной), то надо было бы исключить и элементы 11-й группы, т.е. медь, серебро и золото. Химики этого не делают, так как свойства данных элементов хорошо вписываются в общий ряд переходных металлов. Что касается палладия, то у него вообще отсутствуют внешние *s*-электроны, так что внешней оказывается *d*-оболочка, хотя и полностью заполненная. Элементы *f*-блока подразделяются на более легкие *лантаниды* и более тяжелые *актиниды*. В них происходит заполнение *f*-оболочки, вмещающей 14 электронов. Теперь понятно, почему 6-й период (как и 7-й, если бы он был завершен) содержит 32 элемента: $2 + 6 + 10 + 14 = 32$. *f*-Состояния обладают той особенностью, что занимающие их электроны находятся ближе к ядру, и изменение их числа мало влияет на химические свойства атомов, в гораздо большей степени зависящие от внешних электронов. Поэтому химические свойства лантанидов очень схожи (преимущественно в степени окисления +3). Это не дает возможность разместить их по различным группам системы: все они включены в подгруппу Шб (клетка La) и отдельно расшифрованы под таблицей. Сказанное относится и к актинидам, хотя они и проявляют гораздо более широкий диапазон степеней окисления (плоть до +7 у Np, Pu, Am).

Общепринято деление элементов на *металлы* и *неметаллы*. К неметаллам относят 22 элемента: H, B, C, Si, N, P, As, O, S, Se, Te, галогены и благородные газы, к металлам – все остальные элементы. Иногда для неярко выраженных металлов применяют термин *полуметалл*, хотя в русскоязычной литературе более привычное название *металлоид*. Эта терминология признана устаревшей.

Металлы, взаимодействуя с неметаллами, чаще всего образуют соединения, которые при обычных условиях являются твердыми труднолетучими веществами (NaCl, CaF₂, Al₂O₃). При химическом взаимодействии неметаллов друг с другом, как правило, образуются летучие молекулярные соединения (CO₂, PCl₃, SO₃). Смешивание металлов приводит к образованию сплавов, обладающих всеми свойствами чистых металлов. Сплавы обычно имеют широкую область гомогенности, в

которой плавное изменение состава не нарушает однородности смеси. Вместе с этим в системах на основе металлов могут образовываться твердые стехиометрические *соединения* (Ag_2Sr_3 , AgSr , Ag_5Sr_3 , Ag_4Sr), называемые *интерметаллидами*.

4. Происхождение и распространенность элементов

Изучение химического состава различных космических объектов показало, что распространенности химических элементов в атмосферах Солнца и звезд, метеоритах, земной коре, хотя и подвержены некоторым вариациям, но в главных чертах весьма похожи. Так, если отвлечься от резкого отличия в содержании водорода и гелия, то сходство кривых распространенности на Земле и Солнце становится очевидным. Малое содержание самых легких элементов H и He на Земле легко объяснить условиями образования и существования нашей планеты. В земных условиях наибольшую распространенность имеют такие элементы, как кремний, кислород, азот, углерод, алюминий, железо. Водорода и гелия, напротив, весьма мало. Гелий был открыт в свое время не на Земле, а в солнечной атмосфере спектроскопическими средствами. Химический и элементный состав современной земной коры и особенно атмосферы во многом является результатом жизнедеятельности организмов.

В целом во Вселенной резко преобладают водород (около 92% по числу атомов) и гелий (около 8%). Две другие *главные* особенности кривой *космической* распространенности элементов (рис. 4.2) состоят в следующем:

1. Содержание элементов, следующих за He, экспоненциально, т.е. весьма быстро, уменьшается приблизительно до массового числа $A = 100$.

2. При $A > 100$ распространенность практически не меняется, что указывает на разные механизмы образования легких и тяжелых элементов.

Более детальное изучение указанной кривой выявляет другие важные ее черты:

1. Сразу же за гелием наблюдается резкий провал в содержании изотопов лития (Li), бериллия (Be) и бора (B). Суммарное содержание всех этих элементов в сто миллионов раз меньше, чем водорода и в 300 раз меньше, чем значительно более тяжелого элемента кальция (Ca).

2. Затем кривая вновь резко устремляется вверх. Это связано с большой распространенностью изотопов элементов с четным массовым числом и равным количеством протонов и нейтронов в ядре ($A = 2Z = 2N$), т.е. углерода $^{12}_6\text{C}$, кислорода $^{16}_8\text{O}$, неона $^{20}_{10}\text{Ne}$, магния $^{24}_{12}\text{Mg}$, кремния $^{28}_{14}\text{Si}$ и т.д. Область заканчивается падением кривой к скандию (Sc), содержание которого очень мало по сравнению с предшествующим элементом кальцием («скандиевый провал»).

3. Третий и последний ярко выраженный максимум при $A = 50 - 60$ расположен в области железа (Fe), никеля (Ni) и соседних с ним элементов («железный максимум»). Заметим, что этот максимум соответствует элементам с наибольшей удельной энергией связи нуклонов в ядре (8.8 МэВ), что, конечно, не является случайностью (ср. рис. 4.2 и 4.3).

4. После «железного максимума» кривая снова резко падает вниз и, начиная с $A \approx 100$, изменяется относительно медленно. В этой области имеется несколько локальных, менее выраженных максимумов, соответствующих ядрам с «магическими» числами нейтронов $N = 50, 82, 126$.



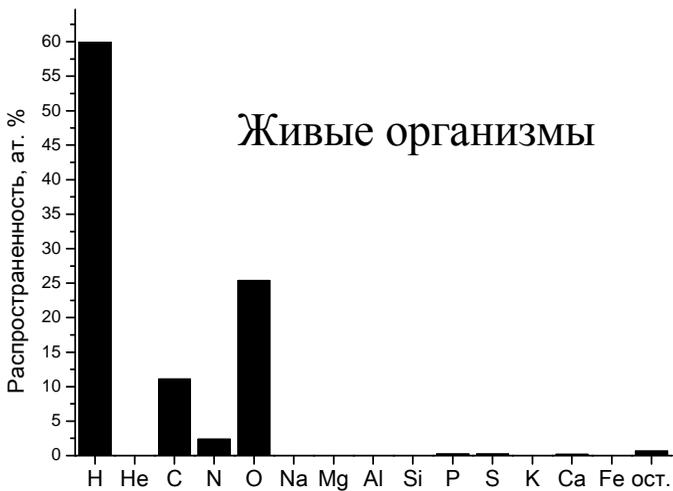
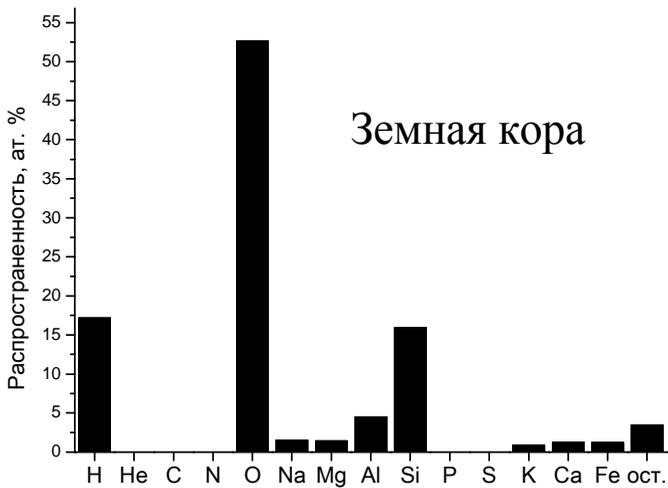


Рис. 4.1. Распространенность элементов в некоторых средах.

Считается, что все элементы тяжелее водорода образовались и еще продолжают образовываться в результате протекания ядерных реакций в недрах звезд. Оценки, основанные на данных о светимости Солнца и звезд, показывают, что некоторое количество гелия (около 3%) и возможно некоторое количество лития, должно было образоваться еще в дозвездную эпоху (*первичный нуклеосинтез*, табл. 4.2). Остальные 5% приходятся на ядерный синтез гелия из водорода в звездах (*звездный нуклеосинтез*). Наблюдаемое в настоящее время разбегание галактик заставляет думать, что ранее средняя плотность Вселенной была гораздо выше, а экстраполяция в прошлое приводит к представлению о том, что эволюция Вселенной началась с *Большого Взрыва*, произошедшего около 15 миллиардов лет назад. Природа этого взрыва может в настоящее время изучаться теоретически только в рамках общей теории относительности, которой пока ограничиваются наши фундаментальные знания. В табл. 4.1 представлены современные воззрения на хронологию эволюции Вселенной в целом.

Таблица 4.1. Общая хронология эволюции Вселенной.

Время	<i>T, K</i>	Состояние
$10^{-45} - 10^{-37} \text{ с}$	10^{26}	Инфляционное расширение
10^{-6} с	10^{13}	Возникновение кварков и электронов
10^{-5} с	10^{12}	Образование протонов и нейтронов
$10^{-4} \text{ с} - 3 \text{ мин}$	$10^{11} - 10^9$	Возникновение ядер дейтерия, гелия и лития
400 тыс. лет	4000	Образование атомов
15 млн. лет	300	Продолжение расширения газового облака
1 млрд. лет	20	Зарождение первых звезд и галактик
3 млрд. лет	10	Образование тяжелых ядер при взрывах звезд
10–15 млрд. лет.	3	Появление планет и разумной жизни

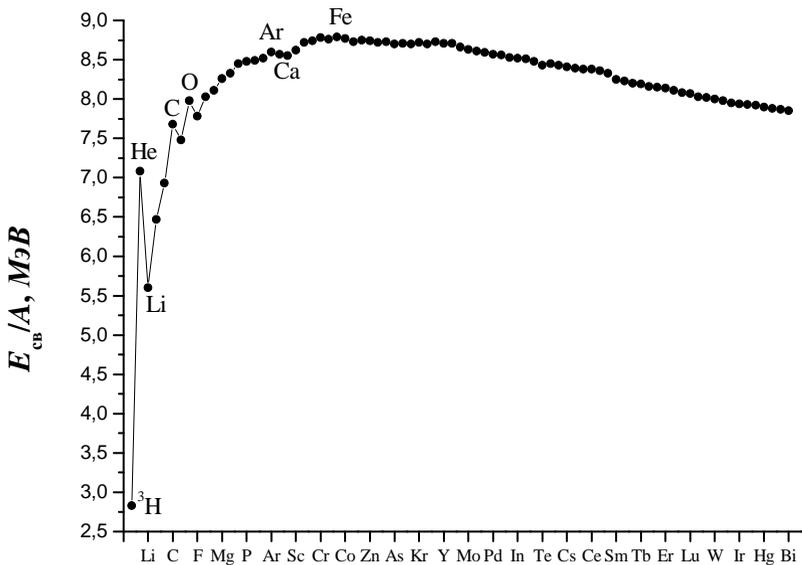


Рис. 4.3. Удельная энергия связи нуклонов в атомных ядрах наиболее распространенных изотопов. Данные для водорода относятся к ядру трития.

Большинство астрофизиков полагает, что звезды образовывались из газово-пылевого облака путем гравитационного сжатия, сопровождающегося повышением температуры. Ядерные реакции превращения водорода в гелий начинаются, когда температура в центральной части звезды достигает 5 – 10 миллионов градусов. Этот процесс является основным источником энергии, позволяющим звездам излучать, поддерживая при этом свое стационарное состояние. Образование гелия осуществляется по двум возможным механизмам, называемым *водородным* и *углеродным циклами* (табл. 4.3). Обе реакции протекают в несколько стадий, но имеют один результат – превращение 4 протонов (p) в ядро гелия-4 (α -частицу). Водородный цикл начинается со столкновения двух протонов (реакция В1) с образованием ядра дейтерия (D). Эта стадия очень медленная из-за участия слабого взаимодействия и

поэтому является *лимитирующей* для всего цикла. Тем не менее, скорости высвобождения ядерной энергии в последующих превращениях оказывается достаточно для того, чтобы остановить гравитационное сжатие звезды с массой порядка солнечной.

Таблица 4.3. Звездный нуклеосинтез: образование гелия.

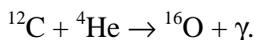
Водородный цикл ($T < 20 \cdot 10^6 K$)		Углеродный цикл ($T > 13 \cdot 10^6 K$)	
№	Реакция	№	Реакция
B1	$p + p \rightarrow D + e^+ + \nu_e$	У1	$^{12}\text{C} + p \rightarrow ^{13}\text{N} + \gamma$
B2	$D + p \rightarrow ^3\text{He} + \gamma$	У2	$^{13}\text{N} \rightarrow ^{13}\text{C} + e^+ + \nu_e$
B3	$^3\text{He} + p \rightarrow ^4\text{Li} + \gamma$ ¹⁾	У3	$^{13}\text{C} + p \rightarrow ^{14}\text{N} + \gamma$
B4	$^3\text{He} + p \rightarrow ^4\text{He} + e^+ + \nu_e$ ²⁾	У4	$^{14}\text{N} + p \rightarrow ^{15}\text{O} + \gamma$
B5	$^3\text{He} + ^3\text{He} \rightarrow ^4\text{He} + 2p$	У5	$^{15}\text{O} \rightarrow ^{15}\text{N} + e^+ + \nu_e$
B6	$^3\text{He} + ^4\text{He} \rightarrow ^7\text{Be} + \gamma$	У6	$^{15}\text{N} + p \rightarrow ^{12}\text{C} + ^4\text{He}$
B7	$^7\text{Be} + e^- \rightarrow ^7\text{Li} + \nu_e$		
B8	$^7\text{Li} + p \rightarrow ^8\text{Be}^* \rightarrow 2^4\text{He}$		
Суммарный процесс: $4p + e^- \rightarrow ^4\text{He} + e^+ + 2\nu_e + 2\gamma + 26.7 \text{ МэВ}$		Суммарный процесс: $4p \rightarrow ^4\text{He} + 2e^+ + 2\nu_e + 3\gamma + 26.8 \text{ МэВ}$	

¹⁾ Реакция не идет, так как изотоп ^4Li не существует.

²⁾ Реакция очень медленная, так как протекает с участием слабого взаимодействия.

В углеродном цикле ядро углерода-12 играет роль *катализатора*, участвуя в ядерных реакциях, но высвобождаясь на конечной стадии. Данный механизм может быть основным в звездах, более массивных, чем Солнце, поскольку его эффективность по сравнению с водородным циклом становится выше при температурах ($> 13 \cdot 10^6 K$), которые выше солнечной. Разумеется, углеродный цикл может эффективно работать только тогда, когда накоплена достаточно высокая концентра-

ция изотопа $^{12}_6\text{C}$. Образование элементов тяжелее гелия вплоть до изотопа кислорода $^{16}_8\text{O}$ происходит параллельно с «выгоранием» водорода. Аномально низкая космическая распространенность Li, Be и B легко объясняется тем, что эти элементы образуются очень медленно, а сгорают очень быстро. Например, практически единственный способ образования изотопа ^7_3Li в цепочке реакций В6 – В7 имеет малую скорость из-за низкого содержания изотопа ^3_2He . В то же время образовавшийся литий быстро сгорает в водородной среде звезды по реакции В8. Нуклиды $^{12}_6\text{C}$ и $^{16}_8\text{O}$ образуются непосредственно из гелия в реакциях



Это объясняет высокую распространенность данных изотопов. Первая реакция в действительности протекает в две стадии, поскольку тройное соударение маловероятно. Сначала реагируют две α -частицы с образованием нестабильного ядра ^8_4Be (табл. 4.4, реакция 1), которое, несмотря на малое время жизни ($\sim 10^{-16}$ с) успевает прореагировать с третьей α -частицей (табл. 4.4, реакция 2).

Образование основной доли элементов тяжелее кислорода происходит после выгорания гелия в центральных областях звезды. По этой причине ядро звезды вновь начинает уплотняться и разогреваться. Когда температура достигает примерно $6 \cdot 10^8$ К, начинаются реакции 4 – 10 (табл. 4.4), в которых вместе с углеродом сгорает некоторое количество кислорода. Модельные расчеты по указанным реакциям дают хорошее согласие с наблюдаемыми распространенностями магния, неона и натрия. Однако интенсивное горение кислорода, основным продуктом которого является изотоп кремния $^{28}_{14}\text{Si}$, происходит уже после выгорания основного количества углерода. Вслед за выгоранием кислорода наступает очередное сжатие и разогрев ядра звезды. С достижением температуры порядка $3 \cdot 10^9$ К ведущим становится процесс фоторасщепления атомных ядер, ведущий к повторному появлению сво-

бодных α -частиц, протонов и нейтронов (реакция 11). В результате фоторасщепления начинают протекать реакции образования более тяжелых элементов из кремния (реакция 12). Подобные реакции последовательного присоединения α -частиц в конце концов приводят к образованию ядер с $A = 2 - 57$, т.е. элементов в области «железного максимума». Корреляция данного максимума с максимумом на кривой удельной энергии связи нуклонов говорит о том, что соответствующие ему ядра образовались в условиях термодинамического равновесия. Таким образом, эффект накопления элементов в области «железного максимума» представляет собой, в сущности, конечный пункт ядерной эволюции вещества.

Таблица 4.4. Звездный нуклеосинтез: образование тяжелых элементов (до Fe).

Горение He ($T > 10^8$ K)	Горение C, O ($T > 5 \cdot 10^8$ K)	Фоторасщепление ядер ($T > 3 \cdot 10^9$ K)
1 ${}^4\text{He} + {}^4\text{He} \rightarrow {}^8\text{Be}^*$	4 ${}^{12}\text{C} + {}^{12}\text{C} \rightarrow {}^{20}\text{Ne} + {}^4\text{He}$	1 ${}^{28}\text{Si} + \gamma \rightarrow {}^{24}\text{Mg} + {}^4\text{He}$
2 ${}^8\text{Be}^* + {}^4\text{He} \rightarrow {}^{12}\text{C}^*$	5 ${}^{12}\text{C} + {}^{12}\text{C} \rightarrow {}^{23}\text{Na} + \text{p}$	2 ${}^{28}\text{Si} + {}^4\text{He} \rightarrow {}^{32}\text{S} + \gamma$
3 ${}^{12}\text{C} + {}^4\text{He} \rightarrow {}^{16}\text{O} + \gamma$	6 ${}^{12}\text{C} + {}^{12}\text{C} \rightarrow {}^{23}\text{Mg} + \text{n}$	
	7 ${}^{12}\text{C} + {}^{12}\text{C} \rightarrow {}^{24}\text{Mg} + \gamma$	
	8 ${}^{12}\text{C} + {}^{16}\text{O} \rightarrow {}^{24}\text{Mg} + {}^4\text{He}$	
	9 ${}^{16}\text{O} + {}^{16}\text{O} \rightarrow {}^{28}\text{Si} + {}^4\text{He}$	
	10 ${}^{16}\text{O} + {}^{16}\text{O} \rightarrow {}^{31}\text{P} + \text{p}$	

Что касается элементов с $A > 100$, то слабая зависимость их распространенности от атомной массы заставляет предполагать, что они не могли образовываться в реакциях с заряженными частицами. Единственным механизмом является радиационный захват нейтронов ядрами элементов группы железа. Более легкие и распространенные ядра ${}^{12}_6\text{C}$ и ${}^{16}_8\text{O}$ имеют слишком малые сечения захвата нейтронов, поэтому маловероятно, чтобы данный процесс начинался именно с них. Сами ней-

троны являются продуктом других ядерных реакций, отсутствовавших на ранних стадиях развития Вселенной.

Предположение об образовании химических элементов в недрах звезд поднимает вопрос о механизме выброса вещества в космическое пространство. Единственным известным способом является взрыв *Сверхновой*, которым заканчивается эволюция некоторых звезд, и который сопровождается выбросом огромной массы вещества, превышающей массу Солнца, со скоростью порядка $5000 \text{ км}\cdot\text{с}^{-1}$. В период взрыва светимость звезды возрастает в миллиарды раз, что обуславливает появление новой звезды на небосклоне. По имеющейся статистике вспышки Сверхновой происходят один раз в 300 лет среди 10^{11} звезд, что соответствует одному взрыву раз в 50 – 100 лет в пределах Галактики³. Несмотря на столь малую частоту явления, оценки показывают, что вещества, выбрасываемого Сверхновыми, достаточно для обеспечения нашей Галактики наблюдаемым количеством элементов.

5. Термодинамические и кинетические характеристики реакций

Химия имеет дело с *макроскопическими* массами вещества ($n \sim 10^{-8} - 10^7 \text{ моль}$), для которых в дополнение к фундаментальным взаимодействиям между частицами вступают в силу *статистические* закономерности. Физические величины, относящиеся к макроскопическим телам в состоянии *равновесия*, называются *термодинамическими*. Они имеют две особенности:

1. Термодинамическая величина получается путем усреднения по *статистическому распределению*. Случайные отклонения от среднего значения называют *флуктуациями*, однако в подавляющем большинстве случаев они настолько малы, что никак себя не проявляют, если флуктуациями не интересоваться специально.

³ Последняя видимая невооруженным глазом вспышка Сверхновой в нашей Галактике, подтвержденная историческими свидетельствами, была зафиксирована арабскими и китайскими астрономами в 1054 г. н. э. во времена правления на Руси Ярослава Мудрого. Именно в этот момент световой сигнал от взрыва, пройдя расстояние в 6500 световых лет, достиг Земли. В настоящее время остатки звезды можно наблюдать на небосводе в созвездии Тельца в виде *Крабовидной туманности*, в центре которой, как считают, находится нейтронная звезда.

2. Существуют термодинамические величины, которые для системы, состоящей из небольшого числа частиц, теряют смысл, например, *энтропия*, температура, *химический потенциал*.

Основными термодинамическими величинами являются внутренняя энергия (U) и энтропия (S). Понятие температуры (T), давления (P) и химического потенциала (μ) может быть установлено на их основе с помощью постулата о равновесии, 1-ого и 2-ого начал термодинамики. Остальные наиболее употребительные величины (*функции*), такие как *энтальпия* ($H = U + PV$), *энергия Гельмгольца* ($F = U - TS$), *энергия Гиббса*⁴ ($G = H - TS$), большой термодинамический потенциал ($\Omega = F - \mu l$) строят из указанных величин лишь из удобства их использования. В химической термодинамике, где процессы часто изучаются при постоянстве T и P , из последнего набора наиболее удобными термодинамическими функциями являются H и G . В указанных условиях изменение энтальпии системы ΔH в результате процесса (например, химической реакции) равно *теплоте* процесса Q , а изменение энергии Гиббса ΔG равно *максимальной полезной работе*⁵ W'_{\max} , которая может быть получена в процессе при *обратимом* его проведении.

Энтальпия образования

Каждое количество химического вещества имеет определенную внутреннюю энергию, обусловленную всеми видами взаимодействия составляющих элементарных частиц, включая нуклоны, и интенсивностью их движения. Однако для численного выражения энергии необходимо выбрать уровень отсчета⁶. Так как все функции, имеющие размерность энергии, включают U в качестве слагаемого, то начало отсчета сказывается и на их значениях. Ниже будем пока иметь в виду энтальпию. Для выбора начала отсчета поступают следующим образом:

⁴ Устаревшими, но еще используемыми названиями являются *свободная энергия* и *свободная энергия Гиббса*.

⁵ Полная работа за вычетом работы изменения объема (сжатия – расширения).

⁶ Использование известного соотношения Эйнштейна $E = mc^2$ для определения абсолютного значения энергии путем измерения массы, хотя и возможно принципиально, но непрактично в химических приложениях.

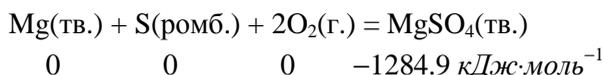
1. Вводят понятие *стандартного состояния* индивидуального (чистого) вещества. Это состояние часто выбирают недостижимым в реальности, т.е. воображаемым. Так согласно принятому соглашению под стандартным состоянием реального газообразного соединения понимают *идеальный* газ того же вещества, взятый при давлении $1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$ и произвольной температуре. Указанное давление является стандартным для веществ в любом агрегатном виде. Для конденсированных веществ стандартным состоянием считают то, которое устойчиво при выбранной температуре. Например, Na при комнатной температуре и давлении 1 бар является твердым, поэтому стандартным состоянием будет твердый металл. Если процесс, в котором участвует Na, изучается при температуре 800 K , то за стандартное состояние выбирают жидкий натрий, поскольку в этих условиях устойчивой является жидкость. Для обозначения стандартного состояния используют надстрочный индекс $^\circ$ (кружок), так что запись $H^\circ(\text{CO}_2, \text{ тв.}, 298.15)$ означает энтальпию твердого углекислого газа (сухого льда) при давлении 1 бар и температуре 298.15 K .

В справочной литературе широкого пользования термодинамические величины обычно приводят к определенной температуре (298.15 K или 0 K), которую тоже называют стандартной (T°). Стандартная температура необходима также, если изучается температурная зависимость какой-либо величины. Например, $H^\circ(T) - H^\circ(298)$ есть изменение *стандартной* энтальпии соединения при изменении температуры от $T^\circ = 298.15 \text{ K}$ до T .

2. Энтальпию простых веществ в стандартных состояниях принимают равной *нулю* при *всех* температурах. Так при $T = 280 \text{ K}$ имеем $H^\circ(\text{H}_2, \text{ г.}) = H^\circ(\text{O}_2, \text{ г.}) = H^\circ(\text{C}, \text{ графит}) = H^\circ(\text{Ni}, \text{ тв.}) = H^\circ(\text{Fe}, \text{ тв.}, \alpha) = H^\circ(\text{Br}, \text{ ж.}) = H^\circ(\text{P}, \text{ тв.}, \text{ белый}) = H^\circ(\text{S}, \text{ тв.}, \text{ ромбич.}) = 0$. При этом для железа указана его кристаллическая модификация α , для углерода – графит (а не алмаз), для серы – ромбическая форма, а для брома жидкость, так как при выбранной температуре и стандартном давлении именно эти состояния являются устойчивыми. Поскольку выбор стандартного состояния всецело обусловлен решаемой задачей и удобством использования, встречаются исключения из правила. Таким исключением является фосфор, для которого стандартным состоянием считается белый фосфор, построенный из тетраэдрических молекул P_4 несмотря на то, что при комнатной температуре более стабильны его красная

и черная формы. Кислород как простое вещество имеет еще одну аллотропную модификацию (озон), однако $H^\circ(\text{O}_3, \text{г.}) \neq 0$, т.е. озон не считается стандартным состоянием кислорода.

3. Изменение энтальпии в формально записанной химической реакции, в которой 1 моль химического соединения образуется в своем стандартном состоянии из составляющих элементов, также находящихся в стандартных состояниях, называется *стандартной энтальпией образования* соединения и обозначается символом $\Delta_f H^\circ(T)$ или $\Delta_f H_T^{\circ 7}$. По определению для простых веществ эта величина равна нулю. Например, для кристаллического сульфата магния стандартная реакция образования имеет вид



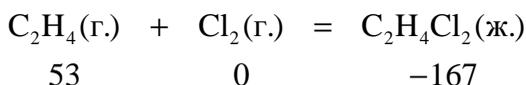
Численное значение энтальпии образования совпадает с тепловым эффектом образования 1 моль соединения из простых веществ, поскольку предполагается, что реакция идет при постоянном (стандартном) давлении. По соглашению для *экзотермической* реакции энтальпия реакции ($\Delta_f H^\circ$) отрицательна (теплота выделяется), для *эндотермической* реакции положительна (теплота поглощается). Заметим, что реакция образования чаще всего не является реакцией, с помощью которой осуществляют синтез данного соединения, и вполне может быть воображаемой.

Из определения $\Delta_f H^\circ$ вытекает алгоритм, по которому из известных значений энтальпий образования участников реакции можно вычислить энтальпию реакции:

$$\Delta_r H^\circ = \left(\sum \Delta_f H^\circ \right)_{\text{продукты}} - \left(\sum \Delta_f H^\circ \right)_{\text{реагенты}}. \quad (5.1)$$

Вычислим, например, стандартную энтальпию реакции хлорирования этилена с образованием жидкого 1,2-дихлорэтана (под химическими формулами указаны стандартные энтальпии образования соединений при 298.15 K в $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$):

⁷ Индекс “f” происходит от слова *formation* – образование.



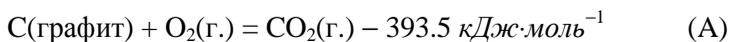
Имеем: $\Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) - \Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2) = -167 - 53 - 0 = -220 \text{ кДж}$. Обратим внимание, что полученное значение относится к реакции в том виде, в котором она записана. Если бы в реакцию вступало n моль реагентов, то энтальпию следовало бы умножить на n .

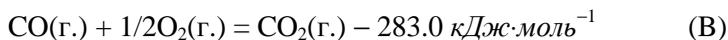
Закон Гесса

Изучая выделение теплоты при нейтрализации серной кислоты раствором аммиака, Г.И. Гесс установил «закон постоянства сумм теплот реакций», который он опубликовал в 1840 г. В современной формулировке закон Гесса утверждает, что тепловой эффект реакции не зависит от пути ее проведения, а зависит только от начального и конечного состояния системы. В частности он не зависит от того, какие промежуточные продукты образуются в ходе реакции. С его помощью можно вычислить тепловой эффект реакции без непосредственного измерения калориметрическими методами.

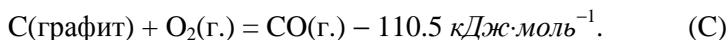
Закон Гесса (основной закон *термохимии*) является естественным следствием того, что теплоту реакции, т.е. величину, представляющую собой функцию процесса, можно выразить через изменение функции состояния – энтальпии: $Q = \Delta_r H$. Поэтому энтальпия (в частности стандартная) сложной реакции может быть представлена как сумма энтальпий простых реакций, на которые может быть разбита сложная реакция. Существенно, что промежуточные продукты и приводящие к ним стадии реакции совсем не обязательно должны быть реализуемы в действительности.

Благодаря закону Гесса с формулами веществ в *термохимических уравнениях* можно оперировать, как с членами математических уравнений. При этом соединения должны находиться в идентичных состояниях. Так, расчет стандартной теплоты образования угарного газа (CO) при 298.15 K сводится к решению следующей системы, состоящей из реакций горения веществ в кислороде:





Вычитая уравнение (В) из уравнения (А), получаем уравнение реакции образования угарного газа (С):



Очевидно, что экспериментально изучать реакции А и В проще, чем реакцию С, поскольку при сжигании графита трудно избавиться от образования углекислого газа (CO_2), который в данном случае будет побочным продуктом.

Термодинамические циклы

Поскольку величины U , H , F , G , S являются *функциями состояния* (а не процесса!), то это позволяет рассматривать превращения веществ в виде наглядных диаграмм, изображающих переход из заданных начальных состояний в заданные конечные состояния различными путями. Замыкаясь, эти пути образуют *цикл*, как изображено ниже для образования газообразного NF_3 из элементов:

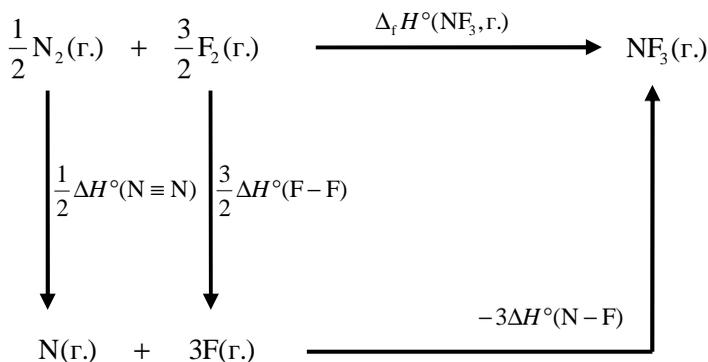


Рис. 5.1.

В приведенном выше примере реакции А, В и С также составляют цикл, в данном случае термохимический. Схема на рис. 5.1 наглядно показывает, что процесс образования 2 моль NF_3 из простых веществ

можно представить как разрыв 1 *моль* химических связей $N \equiv N$ в молекулах N_2 , 3 *моль* связей $F-F$ в молекулах F_2 и образования 6 *моль* химических связей $N-F$ в молекулах NF_3 . Двигаясь по циклу по часовой стрелке от начальных веществ к конечным продуктам, можно вычислить изменение энтальпии (или любой другой функции состояния), складывая символы, относящиеся к соответствующим промежуточным стадиям, направленным по часовой стрелке, и вычитая то, что относится к стадиям, направленным против часовой стрелки:

$$\Delta_f H^\circ(NF_3, г.) = \frac{1}{2} \Delta H^\circ(N \equiv N) + \frac{3}{2} \Delta H^\circ(F-F) - 3 \Delta H^\circ(N-F) .$$

Однако цикл на рис. 5.1 не является единственно возможным для данного процесса. Другой вариант (рис. 5.2) в качестве промежуточных продуктов предусматривает ионы N^{3+} и F^- , следовательно цикл включает соответствующие энергии ионизации (в случае атома фтора данная величина называется *сродством к электрону*). Очевидно, существует бесконечное число циклов, которые можно использовать для термодинамической интерпретации реакции образования. Выбор цикла зависит от двух факторов. Первый – это точность экспериментальных значений характеристик этапов цикла, на которых он основан. Второй, наиболее важный момент касается возможностей теоретической химии интерпретировать термодинамические параметры цикла.

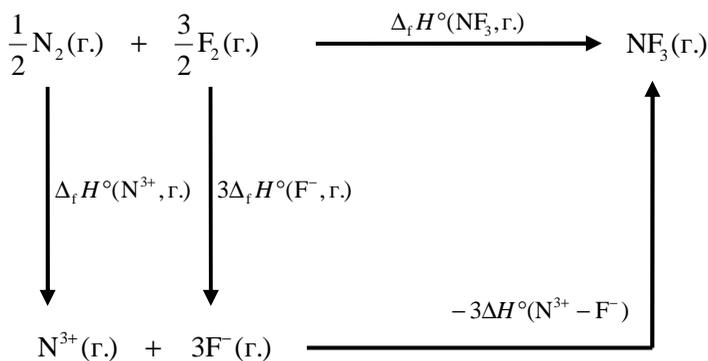


Рис. 5.2.

Энергетический профиль реакции

При сближении частиц (молекул, ионов, радикалов), участвующих в *элементарной* химической реакции в качестве исходных реагентов, на короткое время образуется более сложная (составная) частица. При этом происходит постепенное изменение взаимного расположения ядер атомов, проявляющееся в изменении длин связей и валентных углов (углов между направлениями связей). Если относительная энергия сталкивающихся частиц достаточна для протекания реакции, то те химические связи, которые определяют характер реакции, испытывают не только деформацию, но и полный разрыв. Вместо них образуются новые связи с последующим разделением составной частицы на продукты. Конкретное поведение ядерной конфигурации зависит от способа соударения частиц, в частности, от прицельного расстояния и взаимной ориентации. В ходе элементарного акта реакции благодаря взаимному влиянию электронного и ядерного движения может, вообще говоря, измениться электронное состояние составной частицы. Тогда потенциальное поле, в котором движутся ядра⁸, претерпевает скачкообразное изменение, и плавный (*адиабатический*) ход реакции нарушается. Это усложняет описание элементарной реакции. Но поскольку вероятность электронного перехода, как правило, мала, мы будем предполагать, что таковой отсутствует.

Для подавляющего большинства реакций существует некоторая минимальная энергия столкновений, называемая *энергией активации* (E_a) ниже которой реакция не идет. Типичные значения E_a лежат в диапазоне $10 - 100 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, что по порядку величины близко к энергии химических связей. Всегда существует также определенный *путь реакции*, при котором система реагирующих частиц проходит через минимально возможный потенциальный барьер. Этот путь может быть реализован или не реализован при конкретном столкновении. В первом случае преодолевается барьер, равный E_a . В других случаях этот барьер выше. Составная частица, находящаяся на вершине минимального потенциального барьера, называется *активированным комплексом*. Комплекс похож на молекулу, но в отличие от нее неустойчив к распаду на

⁸ Это поле создается «электронным облаком», форма и плотность которого зависят от электронного состояния, и взаимным кулоновским отталкиванием ядер.

продукты реакции. Если энергии столкновения оказалось достаточно для его образования, то неизбежно успешное завершение реакции.

Пусть общее число ядер в исходных реагентах (а значит и в продуктах и в активированном комплексе) равно N . Тогда полное описание ядерной конфигурации при любом способе соударения и на любом этапе реакции требует $3N - 6$ переменных⁹. Но при конкретном пути реакции межъядерные расстояния изменяются согласованно, в результате чего достаточно всего одной переменной, называемой *координатой реакции*.

Рассмотрим, например, реакцию двухатомной молекулы А–В с атомом С, в которой для простоты атом все время движется вдоль оси молекулы (все три ядра находятся на одной прямой). В данном предположении конфигурация ядер полностью описывается двумя переменными. С приближением атома к молекуле со стороны В расстояние $r(\text{В–С})$ сокращается, а длина связи $r(\text{А–В})$ увеличивается. Реакция завершается отрывом атома А и образованием новой молекулы В–С. На промежуточных этапах имеется система ядер $\text{А} \cdots \text{В} \cdots \cdots \text{С}$ с переменными межъядерными расстояниями. При выборе конкретного пути реакции определенному расстоянию В–С соответствует определенное расстояние А–В, что наглядно видно на рис. 5.3. Из вида пути реакции на этапе сближения реагентов нетрудно догадаться, что в данном примере молекула АВ перед вступлением в реакцию совершала колебания. Для описания взаимного движения ядер мы здесь пользуемся классическим языком. На квантовом языке следовало бы говорить, что молекула находилась в возбужденном колебательном состоянии. Наоборот, образовавшаяся молекула ВС оказалась в основном (невозбужденном) колебательном состоянии.

⁹ Формула получается вычитанием из полного числа $3N$ степеней свободы ядер 3 переменных, описывающих положение центра инерции системы ядер, и 3 переменных, описывающих ориентацию системы в пространстве как целого. Это значение совпадает с числом колебательных степеней свободы обычной *нелинейной* молекулы. Если же молекула линейна, т.е. ядра расположены на одной оси, то число колебательных степеней свободы будет на единицу меньше, т.е. $3N - 6$, так как вращение вокруг данной оси отсутствует. При изучении вращения такой системы, рассматриваемой как твердое тело, ее в механике называют *ротатором*.

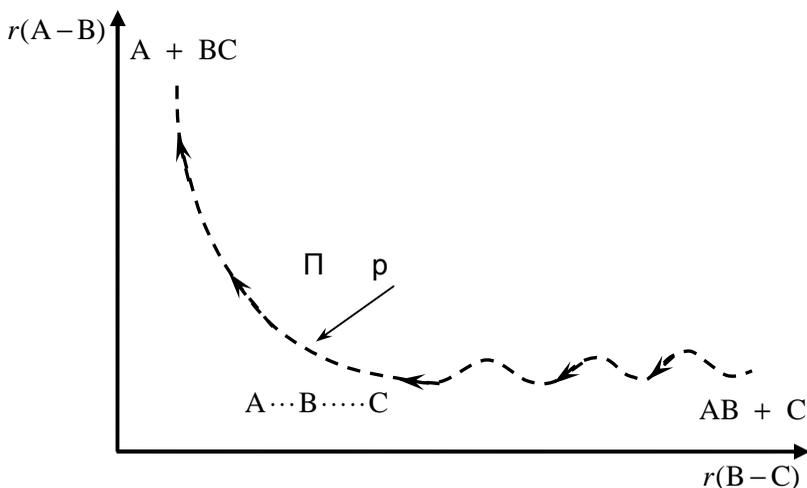


Рис. 5.3.

Если рассматривать частицы, участвующие в элементарном акте реакции как изолированную систему, то полная энергия системы сохраняется. Кинетическая же и потенциальная энергия ядер в отдельности изменяются. Откладывая на графике потенциальную энергию системы как функцию координаты реакции, получаем кривую вида, изображенного на рис. 5.4. Кривая отражает как термодинамическую, так и кинетическую характеристику реакции. Первая представляет собой разность энергии неподвижных продуктов и исходных веществ, т.е. энергию реакции $\Delta_r U$, которая в данном случае совпадает с энтальпией реакции $\Delta_r H$, поскольку число соединений-реагентов равно числу продуктов. Такие реакции называются *изомолекулярными*. В рассматриваемом примере энергетический профиль изображает экзотермическую реакцию, так как суммарная энтальпия продуктов ниже, чем исходных веществ. Соответственно, обратная реакция $BC + A \rightarrow AB + C$ эндотермическая, причем $\Delta_r H_{\text{обр}} = -\Delta_r H_{\text{прям}}$. Энергия активации является кинетической характеристикой – главным фактором, определяющим скорость реакции. В отличие от энтальпии и других термодинамических характеристик, энергия активации обратной реакции отличается от E_a прямой реакции.

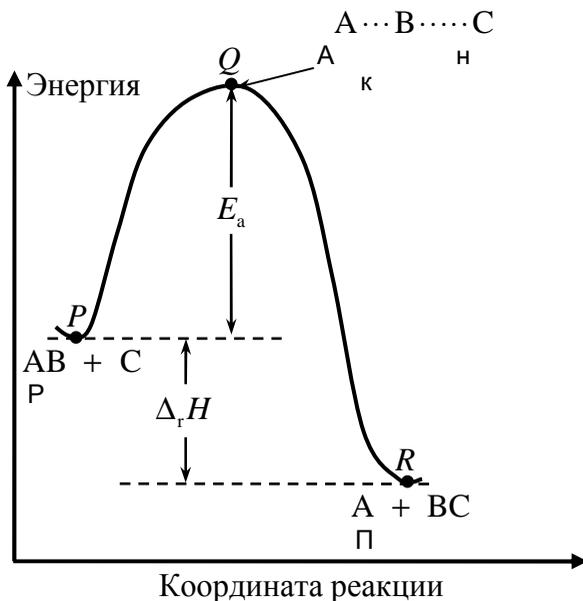


Рис. 5.4.

Константа равновесия реакции

Рассмотрим произвольную химическую реакцию:



В уравнении использована двойная стрелка, поскольку, вообще говоря, реакция в той или иной степени протекает как в прямом, так и в обратном направлении. После достижения термодинамического равновесия между количествами веществ в реакторе устанавливается определенное соотношение, не изменяющееся в дальнейшем. Это соотношение выражается *константой равновесия K*, являющейся функцией *активностей* a_i исходных веществ и продуктов:

$$K(T, P) = \frac{a_K^k \cdot a_L^l \cdot a_M^m \cdot \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdot a_C^c \cdot \dots} \quad (5.3)$$

Активности компонентов реакционной смеси являются удобным способом описания отклонения раствора (независимо от того, является ли он твердым, жидким или газообразным) от идеальности. Идеальные растворы и идеальные газы часто используются в физической химии в качестве систем сравнения. Величины a_i зависят от концентрации всех компонентов, температуры и общего давления в смеси. Зависимость от давления в конденсированных растворах (жидких или твердых), как правило, очень слабая. Активности *чистых* веществ (индивидуальных соединений) при стандартном давлении равны 1 и формально выпадают из константы равновесия. При малых концентрациях компонента (разбавленный раствор) его активность без существенной ошибки можно заменить самой концентрацией. Размерность активности совпадает с размерностью выбранной единицы концентрации. Однако в константу равновесия активность фактически (но скрытно) входят в виде отношения a_i/a_i° , где в знаменателе стоит активность в стандартном состоянии компонента¹⁰, которое всегда выбирается так, что $a_i^\circ = 1$ соответствующей размерности. Поэтому в конечном итоге активности можно рассматривать как безразмерные.

Рассмотрим отдельно реакции в разбавленных растворах и идеально-газовой смеси. Будем считать, что реакция протекает без участия *растворителя*, т.е. вещества, составляющего основную массу раствора. Концентрации c_i *растворенных веществ*, участвующих в реакции, считаем малыми, поэтому их активности заменяем на концентрации. Тогда константа равновесия реакции (5.2) записывается в виде

$$K_C(T, P) = \frac{c_K^k \cdot c_L^l \cdot c_M^m \cdot \dots}{c_A^a \cdot c_B^b \cdot c_C^c \cdot \dots} = \frac{[K]^k \cdot [L]^l \cdot [M]^m \cdot \dots}{[A]^a \cdot [B]^b \cdot [C]^c \cdot \dots} \quad (5.4)$$

¹⁰ Одним из вариантов выбора стандартного состояния компонента раствора является чистое вещество при тех же температуре и давлении, что и раствор (реальное состояние). Другой вариант – чистое вещество, но находящееся как бы в состоянии бесконечного разбавления, когда частицы (молекулы или ионы) окружены только молекулами растворителя, а между собой не взаимодействуют (воображаемое состояние). Конкретный выбор стандартного состояния обусловлен удобством использования в конкретной задаче.

Концентрации веществ часто обозначают символом соединения, взятым в квадратные скобки. Распространенными единицами измерения концентрации в растворах является $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (*молярность*) и $1 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ (*моляльность*). В первом случае подразумевается количество вещества, приходящееся на единицу объема *раствора*, во втором – на единицу массы *чистого растворителя*. Нижний индекс (*c*) при константе указывает на то, что она записана через концентрации. Если растворитель участвует в реакции, то в разбавленном растворе он может считаться почти чистым веществом, поэтому его концентрация с хорошей точностью равна концентрации чистого растворителя.

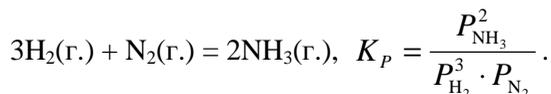
В случае реакции в газовой фазе константу равновесия удобно выражать через активности, имеющие размерность давления. При условии, что реагирующие газы столь разрежены, что их можно считать идеальными, активности переходят в парциальные давления P_i компонентов. Таким образом

$$K_p(T) = \frac{P_K^k \cdot P_L^l \cdot P_M^m \cdot \dots}{P_A^a \cdot P_B^b \cdot P_C^c \cdot \dots} \quad (5.5)$$

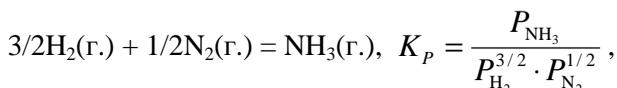
Поскольку за стандартное давление принят $1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$ (до недавнего времени $1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$), то парциальные давления следует выражать в этих же единицах. Отметим, что константа равновесия K_p , в отличие от K_C , зависит только от температуры и не зависит от общего давления. Впрочем, зависимость K_C от P в конденсированных растворах в обычных химических условиях настолько слабая, что обычно ей пренебрегают.

Формулы (5.4) и (5.5) выражают собой *закон действующих масс*. Физический смысл этого закона в том, что если в растворе при постоянстве температуры изменить концентрацию какого-нибудь одного или нескольких участников реакции (например, добавляя количество реагента), то по достижении нового состояния равновесия концентрации всех веществ изменятся, но так, чтобы сохранилось значение константы K_C . Аналогично будут вести себя парциальные давления участников газофазной реакции. В последнем случае на величину K_p не влияет изменение общего давления в реакторе, хотя парциальные давления всех газов изменяются. В качестве примера записи константы

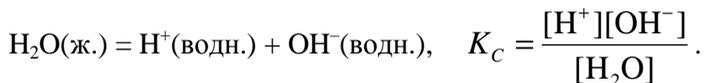
равновесия реакции в газовой фазе возьмем реакцию синтеза аммиака, имеющую промышленное значение:



Использование других стехиометрических множителей меняет вид константы:



но указанные выше ее свойства сохраняются. Из приведенных выражений следует, что выход продукта (NH_3) зависит как от температуры, так и от общего давления. Знание величины константы равновесия позволяет рассчитывать *равновесный* выход продуктов любой реакции. Чем больше значение константы, тем более сильно смещено равновесие в сторону образования продуктов. Примером константы равновесия в растворе может служить константа ионизации воды в жидком состоянии (этот процесс самоионизации называется *автопротолизом*):



Так как степень ионизации очень мала, то концентрация воды близка к $1000/18 \approx 55.6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Если увеличивать концентрацию $[\text{H}^+]$, добавляя в чистую воду небольшое количество водного раствора какой-нибудь кислоты, то концентрация $[\text{OH}^-]$ будет падать в той же пропорции, поскольку в разбавленном растворе концентрация воды практически не изменится. Таким образом, в указанных условиях сохраняется не только константа K_C , но и произведение $K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ в отдельности. Величину K_w называют *ионным произведением* воды. Как и константа равновесия, K_w зависит практически только от температуры. При 25°C $K_w = 10^{-14} \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}$. Поскольку в чистой воде концентрации ионов во-

дорода и гидроксид-ионов одинаковы, то при данной температуре $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Пусть в реакции (5.2) участвуют только чистые жидкие или твердые вещества, т.е. реагенты и продукты нерастворимы друг в друге. Тогда на любом этапе реакции активности всех компонентов постоянны (равны 1, если давление в системе стандартное), как формально и сама константа равновесия. Другими словами, константа равновесия теряет свой главный смысл. Очевидно, что равновесие в реакции будет (формально) достигнуто только в момент ее окончания, когда полностью израсходуется хотя бы один из реагентов. Этот случай представляет собой пример прохождения реакции до конца: если массы реагентов подобраны в соответствии со стехиометрией реакции, то по ее окончании присутствуют только продукты. При взаимной растворимости хотя бы одной пары веществ положение меняется. Сам факт существования константы равновесия показывает, что в этом случае полное протекание реакции невозможно. Противное означало бы обращение в нуль какой-нибудь концентрации или парциального давления, что, в свою очередь, приводило бы к обращению в нуль или бесконечность константы K_C или K_p . Можно говорить лишь о сильном смещении равновесия в сторону исходных веществ, либо продуктов. В первом случае константа будет очень мала, а реакция пройдет в очень небольшой степени. Во втором случае константа очень велика, а смесь будет состоять в основном из продуктов, но обязательно останется некоторое, пусть ничтожное, количество реагентов. О прохождении реакции до конца можно говорить только в *практическом* смысле.

Константа равновесия (5.3), как и другие ее формы (5.4) и (5.5), являющиеся ее частными случаями, будучи термодинамической величиной, связана со *стандартной* энергией Гиббса реакции соотношением, называемым *уравнением изотермы Вант-Гоффа*:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K . \quad (5.6)$$

Оно является основным соотношением химической термодинамики и широко используется для термодинамического описания химических систем. Величина $\Delta_r G^\circ$, т.е. разность сумм стандартных энергий Гиббса *чистых* продуктов и исходных реагентов, может быть вычислена из стандартных молярных энергий Гиббса *образования* соединений,

обычно приводимых в таблицах термодинамических свойств индивидуальных веществ. Формула для расчета аналогична (5.1):

$$\Delta_r G^\circ = \left(\sum \Delta_f G^\circ \right)_{\text{продукты}} - \left(\sum \Delta_f G^\circ \right)_{\text{реагенты}} . \quad (5.7)$$

Подчеркнем, что из уравнения Вант-Гоффа непосредственно видна невозможность обращения константы равновесия в нуль или бесконечность.

При термодинамическом анализе реакции часто удобно разделить величину $\Delta_r G^\circ$ на две части. В соответствии с определением энергии Гиббса $G = H - TS$ для любого изотермического процесса

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ . \quad (5.8)$$

Из формулы (5.6) следует

$$K = e^{\frac{\Delta_r S^\circ}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT}} . \quad (5.9)$$

Как видно, экзотермический характер реакции ($\Delta_r H^\circ < 0$) способствует увеличению константы равновесия, т.е. смещению равновесия в сторону образования продуктов. Но даже эндотермические реакции могут протекать достаточно глубоко за счет *энтропийного фактора*, когда изменение стандартной энтропии положительно и велико. Величины $\Delta_r S^\circ$ могут быть рассчитаны из справочных данных по формуле

$$\Delta_r S^\circ = \left(\sum S^\circ \right)_{\text{продукты}} - \left(\sum S^\circ \right)_{\text{реагенты}} . \quad (5.10)$$

Поскольку, в отличие от энтальпии, энергии и других подобных им функций, *абсолютные* значения стандартных молярных энтропий элементов или соединений могут быть определены с использованием *третьего закона термодинамики*, в таблицах приводятся именно эти величины, а не энтропии образования, что и отражено в выражении (5.10).

Константа скорости реакции

Вопрос о скорости химической реакции является предметом изучения химической кинетики. Для простых (элементарных) реакций скорость r по определению есть число элементарных актов, происходящих в единичном объеме реакционного пространства в единицу времени. Это число принято выражать не в абсолютных единицах, а в молях, поэтому размерность наиболее употребительной единицы скорости реакции равна $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. На практике об этой величине судят по изменению во времени концентрации веществ. В общем случае вклад в изменение концентраций могут вносить и нехимические процессы, например отбор или приток вещества в реактор извне. Мы будем иметь в виду самый простой случай *закрытого* реактора, исключаящего обмен веществом с внешней средой, и однородной реакционной смеси. Запишем реакцию (5.2) в виде



Эта форма записи подчеркивает, что мы пренебрегаем обратной реакцией и что вид продуктов не важен для кинетического анализа реакции. Если реакция элементарная, то согласно одному из основных постулатов химической кинетики (*кинетическому закону действующих масс*) скорость реакции выражается формулой

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \dots = -\frac{d\xi}{dt} = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdot [C]^c \dots \quad (5.12)$$

Об определении величины ξ см. раздел 2 о химических реакциях. Знак минус перед производными связан с тем, что в ходе реакции концентрации исходных реагентов убывают. Уравнение (5.12) связывает скорость реакции с концентрациями компонентов реакционной смеси, в данном случае, исходных веществ. Такие соотношения называют *кинетическими уравнениями*. Как видим, концентрации веществ входят в правую часть кинетического уравнения в том же виде, что и в константу равновесия (5.4). Для элементарных реакций показатели степени совпадают с *целочисленными* стехиометрическими множителями реакции и определяют *молекулярность реакции* по определенному веществ-

ву. Так молекулярность по веществу А равна a . Общая молекулярность является суммой молекулярностей по отдельным исходным веществам и представляет собой минимальное число частиц, необходимое для реализации элементарного акта данной реакции. Столкновение большого числа частиц одновременно является маловероятным событием, поэтому молекулярность практически никогда не превышает 3 (*тримолекулярные* реакции). Если в каждом элементарном акте единственная частица превращается в продукты, то это означает ее распад как неустойчивой системы. В этом случае реакция называется *мономолекулярной*. Полным аналогом такой реакции в ядерных процессах является радиоактивный распад атомных ядер. Самый частый случай – реакция, происходящая при столкновении двух частиц (*бимолекулярная* реакция). Обратим внимание, что в кинетическое уравнение (5.12) входят концентрации только реагентов и отсутствуют концентрации продуктов реакции.

Коэффициент пропорциональности k в уравнении (5.12) называется *константой скорости* реакции и является важнейшим кинетическим параметром. Константа k зависит только от температуры и не зависит от того, протекают в реакционной смеси какие-либо другие реакции или нет. Другими словами, одна и та же элементарная реакция может быть стадией различных химических превращений, причем ее константа скорости от этого не меняется. В связи с этим численные значения констант скорости табулируются в физико-химических справочниках. Размерность k зависит от общей молекулярности реакции. Например, для бимолекулярной реакции она равна $л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$.

Если реакция (5.11) сложная, то в большинстве случаев ее кинетическое уравнение тоже имеет вид (5.12), но с тем отличием, что показатели степени при концентрациях уже не обязательно равны стехиометрическим множителям:

$$W = -\frac{d\xi}{dt} = k_{эфф} \cdot [A]^{n_A} \cdot [B]^{n_B} \cdot [C]^{n_C} \dots \quad (5.13)$$

Числа n , называемые теперь *порядками* реакции по соответствующему веществу, могут быть дробными, нулевыми, принимать отрицательные значения ($1/2$, $-3/2$ и т.п.). Коэффициент пропорциональности $k_{эфф}$ должен рассматриваться как некоторая *эффективная* (кажущаяся, наблю-

даемая, экспериментальная) константа скорости. В отличие от истинной константы скорости k она зависит не только от температуры, но и концентраций реагентов, продуктов реакции, а также посторонних веществ. Отметим еще, что степенная форма (5.13) кинетического уравнения сложных реакций не является обязательной. Она может быть дробно-линейной, полиномиальной или какой-либо другой. Ниже под символом k будем иметь в виду константу скорости независимо от того, является реакция простой или сложной.

Экспериментально температурная зависимость $k(T)$ обычно может быть с хорошей точностью представлена *уравнением Аррениуса*

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}, \quad (5.14)$$

где A и E_A – положительные величины, очень мало изменяющиеся с температурой. Последняя величина может интерпретироваться как *опытная энергия активации* реакции. Истинная энергия активации имеет смысл только для элементарных реакций, но даже в этом случае ее значение хотя и не сильно, но отличается от опытного. Заметим кстати, что физический смысл истинной энергии активации E_a зависит от модели, с помощью которой реакция изучается в теориях химической кинетики. Из уравнений (5.12) и (5.12) видно, что скорость химической реакции зависит от концентрации реагентов, однако эта зависимость не сильная, обычно не сильнее, чем квадратичная. Формула Аррениуса показывает, что температура в гораздо большей степени оказывает влияние на скорость реакции, чем концентрации. Для оценок полезно *правило Вант-Гоффа*, согласно которому изменение температуры на каждые 10°C приводит к изменению скорости реакции в несколько раз. Из формулы (5.14) видно также, что скорость реакции увеличивается при нагревании.

Всякая химическая реакция в растворе или газовой фазе в той или иной степени обратима. Это ясно уже из факта существования константы равновесия, принимающей конечные и ненулевые значения. Реакцию полагают необратимой (односторонней) в том случае, если скоростью обратной реакции можно пренебречь. Рассмотрим снова реакцию (5.2). Равновесие устанавливается, когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными:

$$k_{\text{прям}} \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdot [C]^c \dots = k_{\text{обр}} \cdot [K]^k \cdot [L]^l \cdot [M]^m \dots \quad (5.15)$$

При этом концентрации всех веществ принимают *равновесные* значения. Сравнивая с (5.4), находим, что константы скорости прямой и обратной реакций связаны с константой равновесия соотношением

$$K = \frac{k_{\text{прям}}}{k_{\text{обр}}} \quad (5.16)$$

Из формул (5.16) и (5.14) имеем

$$K = \frac{A_{\text{прям}}}{A_{\text{обр}}} e^{-\frac{E_{\text{прям}} - E_{\text{обр}}}{RT}} \quad (5.17)$$

С другой стороны, сравнивая с выражением (5.9) для константы равновесия через термодинамические параметры реакции, получаем

$$\begin{aligned} E_{\text{прям}} - E_{\text{обр}} &= \Delta_r H^\circ, \\ \frac{A_{\text{прям}}}{A_{\text{обр}}} &= e^{\frac{\Delta_r S^\circ}{R}} \end{aligned} \quad (5.18)$$

Из этих результатов следует, что параметр уравнения Аррениуса $E_A = E_{\text{прям}}$, т.е. энергию активации прямой реакции, следует интерпретировать как энтальпийный член реакции образования активированного комплекса из исходных реагентов (см. рис. 5.4). Аналогично $E_{\text{обр}}$ интерпретируется как энтальпия реакции образования того же комплекса из продуктов в обратной реакции. Что касается предэкспоненты A в формуле (5.14), то она связана с изменением энтропии при образовании комплекса из соответствующих участников реакции.

6. Стабильность (устойчивость) химических соединений

К понятию стабильности следует относиться с осторожностью, потому что в разных случаях в него вкладывается различный смысл. Рассмотрим сначала стабильность отдельных, т.е. изолированных, частиц независимо от их химической природы. Согласно квантовой механике устойчивость частицы к распаду означает, что она пребывает в

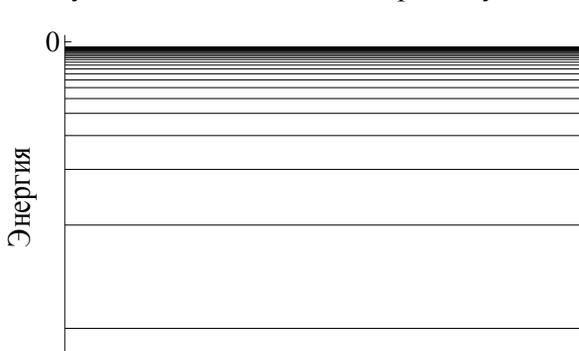


Рис. 6.1.

стационарном состоянии, принадлежащем *дискретному* энергетическому спектру. В этом случае волновая функция частицы такова, что вероятность найти любую составную ее часть на бесконечном расстоянии от центра инерции равна нулю. В таком состоянии, называемом *связанным*,

плотность вероятности экспоненциально падает с расстоянием. Состояния, принадлежащие *сплошному (непрерывному)* спектру энергии, являются *несвязанными (распадными)*. Для них указанная выше вероятность отлична от нуля, что на языке квантовой механики и означает распад. Возьмем, например, простейший атом – атом водорода. Единственный путь распада – разрыв электрона и ядра, являющийся ничем иным, как *ионизацией* атома. Спектр энергетических уровней электрона в поле ядра показан на рис. 6.1. Отрицательные значения энергии¹¹ принадлежат дискретному спектру и описываются известной формулой (в атомных единицах энергии, 1 а. е. = 27.21 эВ)

$$E_n = -\frac{1}{2n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (6.1)$$

¹¹ За начало отсчета энергии принимается суммарная энергия электрона и ядра, удаленных на бесконечное расстояние.

в которой n – главное квантовое число. Между *основным* уровнем с энергией $E_1 = -1/2$ и уровнем $E = 0$, с которого начинается сплошной спектр, имеется бесконечное множество уровней, все более сгущающихся с ростом энергии. При $n \rightarrow \infty$ промежуток между соседними уровнями стремиться к нулю, так что имеет место плавный переход в непрерывный спектр.

Если атом водорода находится в состоянии, соответствующем дискретному спектру, то он абсолютно устойчив, т.е. будет находиться в данном состоянии сколь угодно долго. Пребывание в состоянии непрерывного спектра говорит о том, что атом ионизирован. Самопроизвольный переход в ионизированное состояние невозможен, для этого требуется внешнее воздействие.

В многоэлектронных атомах энергетические уровни устроены более сложно, но спектр также имеет дискретный и сплошной диапазоны. Критерий устойчивости остается прежним, однако увеличение числа степеней свободы меняет положение дел в отношении способов распада (ионизации). Если пользоваться представлением о состояниях отдельных электронов в атоме (*атомных орбиталях*), то имеет место следующая картина. Энергия системы электронов атома в первую очередь зависит от электронной конфигурации. При переходе одного или нескольких электронов с одних орбиталей на другие энергия может изменяться на несколько или даже на десятки электрон-вольт. Эту разность обычно называют *энергией промотирования*. Для возбуждения электронов, находящихся в глубоко лежащих оболочках, может потребоваться энергия в несколько сотен электрон-вольт, когда речь идет о достаточно тяжелых атомах (с большим зарядом ядра). Если при этом *в течение некоторого времени* не происходит ионизация атома, то электрон попадает на одну из орбиталей, принадлежащих внешним оболочкам (не важно, на какую именно, так как энергии внешних электронов на порядки больше энергии внутренних электронов, движущихся в основном вблизи ядра). Орбиталь, занятая электроном ранее, образует, как говорят, *дырку*.

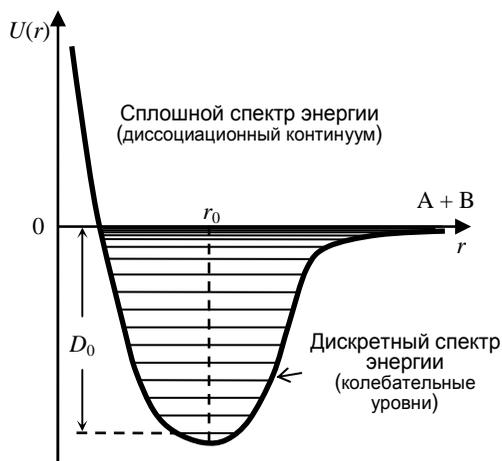


Рис. 6.2. Кривая потенциальной энергии молекулы АВ.

Поскольку в результате описанного перехода энергия атома возрастает на величину (скажем, 300 эВ), заведомо превышающую энергию ионизации, т.е. минимальную энергию, необходимую для удаления одного электрона, то возбужденный атом фактически оказывается неустойчивым. Это следует из того, что уровни энергии, лежащие выше предела ионизации, принадлежат сплошному спектру, т.е. соответствуют *инфинитному* движению. Значит рано или поздно должна автоматически произойти ионизация атома, т.е. «выброс» одного из электронов. Благодаря относительной слабости взаимодействия между электронами *время жизни* τ такого (*квазистационарного*) состояния может достаточно большим, чтобы можно было говорить о дискретных уровнях энергии, называемых *рентгеновскими термами*. Этот уровень, однако, приобретает некоторую конечную ширину \hbar/τ . Время жизни определяется вероятностью всевозможных процессов, ведущих к обратному заполнению образовавшейся дырки. Переходы, сопровождающиеся излучением, длина волны которого в соответствии с большой энергией перехода оказывается в рентгеновской области, характерны для тяжелых атомов. В легких атомах преобладающую роль могут играть безизлучательные переходы, при которых высвобождающаяся при заполнении дырки энергия передается другому внутреннему электрону, покидающему атом. В результате процесс сопровождается

ионизацией атома. В этом состоит *эффект Оже*. Ширина уровня, распадающегося по причине оже-процесса, может достигать $1 - 10$ эВ. Это конечно очень большая величина в сравнении с характерными энергиями внешних электронов, но относительно малая, если сравнивать с энергиями электронов внутренних.

Таким образом, атом или атомный ион всегда устойчив в основном состоянии, но может быть неустойчивым в возбужденном состоянии. Полезно помнить, что радиоактивный распад атомных ядер представляет собой процесс, совершенно аналогичный описанному выше. Ядро, способное к самопроизвольному распаду, находится именно в квазистационарном состоянии и имеет конечное время жизни. Правда, в отличие от атомов, диапазон времени жизни может варьироваться от малых долей секунды до миллионов лет.

У многоатомных частиц благодаря появлению степеней свободы, связанных с взаимным движением ядер, возникают новые пути распада – диссоциация на составные части. Рассмотрим простейший случай двухатомной молекулы АВ. На рис. 6.2 изображена *кривая потенциальной энергии*, отвечающая одному из электронных состояний молекулы, в данном случае основного. Кривая представляет собой сумму энергии электронной оболочки и энергии кулоновского отталкивания ядер как функцию параметра r – расстояния между ядрами. Начало отсчета энергии соответствует ее значению для разделенных атомов А и В, принимаемому за нуль. Энергия $U(r)$ является потенциальной энергией ядер в эффективном поле, в котором они движутся в данном электронном состоянии. Вращение молекулы как целого приводит к незначительному искажению формы кривой, не меняющему ее общего вида. Если энергия движения ядер, имеющего, вообще говоря, квантовый характер, лежит ниже энергии атомов, разнесенных на бесконечное расстояние, то молекула совершает колебания. При этом вероятность обнаружить атомы на определенном расстоянии друг от друга экспоненциально уменьшается с ростом r , как всегда бывает для волновых функций связанных состояний, и стремится к нулю при $r \rightarrow \infty$. В любом колебательном состоянии молекула устойчива, т.е. не может самопроизвольно распасться на атомы. Обратим внимание, что мы рассматриваем сейчас только ядерную составляющую волновой функции молекулы, предполагая, что электронная волновая функция отвечает связанному состоянию электронной системы и поэтому ионизация изо-

лированной молекулы невозможна. Основной (низший) колебательный уровень лежит выше минимума потенциальной ямы¹² на величину $\frac{1}{2}\hbar\omega_0$, где ω_0 – частота (так называемые *нулевые колебания*) и ниже уровня отсчета энергии на величину D_0 . Если энергия колебательного возбуждения превышает D_0 , то молекула попадает в область непрерывного спектра ядерного движения, что означает диссоциацию. Поэтому D_0 – минимальная энергия, необходимая для диссоциации молекулы, находящейся в основном электронном состоянии. По мере увеличения энергии колебаний уровни энергии сгущаются, но в отличие от атома водорода, число уровней конечно, так что переход в непрерывный спектр не плавный.

На рис. 6.2 показано только одно электронное состояние (основное). В действительности молекула обладает еще целым набором возбужденных состояний, для каждого из которых имеется своя кривая потенциальной энергии. Некоторые кривые могут вовсе не иметь минимума (состояние 3 на рис. 6.3б), тогда они отвечают чисто отталкивающим силам между атомами. Попав в такое электронное состояние, молекула неминуемо распадается на части (атомы или противоположно заряженные ионы).

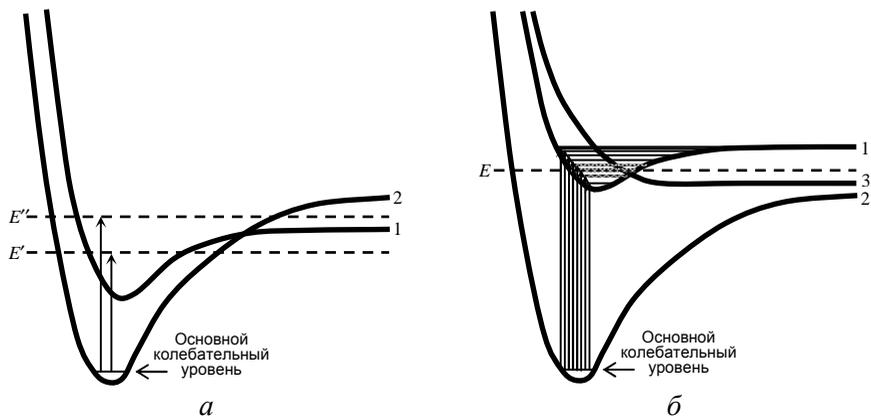


Рис. 6.3.

¹² Положение минимума определяет *равновесное* межъядерное расстояние r_0 в молекуле, являющееся величиной, усредненной по основному колебательному квантовому состоянию.

Благодаря наличию других электронных состояний диссоциация молекулы может произойти даже в том случае, если уровень ее энергии лежит ниже предела диссоциации. Пусть молекула обладает полной энергией E' и находится в электронном состоянии 2 (рис. 6.3а). Это означает, что она занимает некоторый колебательный уровень данного состояния, причем он лежит ниже границы начала непрерывного спектра как состояния 2, так и состояния 1. В этом случае молекула устойчива. Если же полная энергия равна E'' , то в состоянии 2 это по-прежнему колебательный уровень, но для состояния 1 он уже пересекается с *диссоциационным континуумом*. В результате уровень E'' становится квазистационарным и приобретает конечную ширину (размывается) и конечное время жизни. Поэтому при электронном переходе $2 \rightarrow 1$ произойдет диссоциация *без* изменения полной энергии. Данное явление носит название *преддиссоциации*. Указанный переход был бы невозможен при полном отсутствии взаимодействия электронного и ядерного движения в молекуле. В действительности определенная вероятность перехода, хотя и небольшая, существует. Ее величина зависит от взаимного расположения кривых и полной энергии молекулы. На рис. 6.3а показаны пересекающиеся кривые, хотя для возможности перехода это не обязательно, что можно видеть, сравнивая состояния 1 и 2 и положение уровня E , который попадает в непрерывный спектр ядерного движения состояния 2 (рис. 6.3б). В случае непересекающихся потенциальных кривых характерное время жизни квазистационарного уровня составляет $10^{-11} - 10^{-10}$ с. Однако пересечение кривых резко увеличивает вероятность перехода, особенно когда энергия E близка к энергии, соответствующей точке пересечения кривой 1 и кривой оттачивания 3. На рисунке это уровень имеет наибольшую ширину по сравнению с соседними уровнями (уровни показаны размытыми). При наличии пересечения время жизни составляет $10^{-5} - 10^{-4}$ с.

Молекула может оказаться в электронном состоянии 1 (рис. 6.3б) в результате возбуждения, например при поглощении фотона. В зависимости от энергии возбуждения возможны переходы (изображены стрелками), при которых молекула попадает в различные колебательные состояния. Обратим внимание, что стрелки нарисованы вертикально, и это не случайно. Благодаря большой разнице в массах электронов и ядер за время электронного перехода ($\sim 10^{-17} - 10^{-15}$ с) яд-

ра не успевают сместиться на заметное расстояние, и электронный переход происходит при почти неизменном межъядерном расстоянии (*принцип Франка-Кондона*). Аналогичное положение имеет место и при самопроизвольном переходе, ведущем к преддиссоциации. Тот факт, что переход с заметной вероятностью происходит при равенстве эффективных потенциальных энергий двух электронных состояний, т.е. в точке пересечения кривых, имеет те же физические корни.

Устойчивость многоатомных частиц тоже можно интерпретировать на основе принципов, изложенных выше. Различие состоит в том, что электронная энергия зависит теперь от большего числа параметров, описывающих взаимное расположение ядер. В результате приходится рассматривать не кривые потенциальной энергии, а *поверхности* в пространстве $3N - 6$ (нелинейные молекулы) или $3N - 5$ (нелинейные молекулы) переменных. В химии, неустойчивые квантовые состояния отдельных частиц могут возникнуть, например, при высвобождении атома или многоатомной частицы в результате химической реакции в качестве конечного или промежуточного продукта. В фотохимии реакции инициируют электромагнитным излучением УФ или видимого диапазона. Поглощение фотона может переводить частицы исходных реагентов в несвязанное возбужденное состояние, обуславливая тем самым дальнейшие их превращения.

Если частицы определенного сорта, например метильный радикал CH_3^\bullet , устойчивы в свободном состоянии, то это еще не значит, что образованное из них вещество будет стабильно. Если вообразить себе гипотетический газ из частиц CH_3^\bullet , то при не слишком высоких температурах данные частицы прореагируют друг с другом с образованием газа этана C_2H_6 . Образование химической связи $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ сопровождается высвобождением энергии, которая, в зависимости от условий, в которые поставлена наша система, может пойти на ее разогрев илиделиться в виде теплоты во внешнюю среду. При достаточно высоких температурах в равновесном газе метана присутствует заметное количество метильных радикалов. Еще один пример связан с устойчивостью сульфат-аниона SO_4^{2-} . В свободном состоянии, т.е. в разреженном газе, такие ионы неустойчивы и самопроизвольно эмитируют электроны, давая однозарядный анион SO_4^- . Это означает, что SO_4^- имеет отрицательное сродство к электрону. В водных растворах двухзарядный ион SO_4^{2-} вполне устойчив и всегда образуется при растворении серной ки-

слоты и ее солей. Очевидно, окружение растворителя в виде ассоциированных с анионом молекул воды стабилизирует данную частицу.

Вопросы устойчивости системы частиц как *вещества* решает термодинамика и кинетика. Система считается устойчивой, если в ней не наблюдается заметных изменений во времени. Но существует четкое разграничение между истинной и кажущейся устойчивостью. В первом случае система находится в состоянии *равновесия* и устойчива в строгом смысле, т.е. никакие макроскопические изменения не могут произойти самопроизвольно (без внешнего воздействия). Во втором случае равновесие отсутствует и принципиально возможно по крайней мере одно направление изменения, но *скорость* его пренебрежимо мала. Классический пример – газообразная смесь водорода и кислорода при комнатной температуре. Термодинамика предсказывает практически полное превращение в воду при равновесии, но вследствие большой энергии активации реакция идет чрезвычайно медленно. Известно, что при иницировании реакции искрой она начинает протекать очень бурно. В первом случае говорят о *термодинамической*, а во втором случае – о *кинетической устойчивости* вещества.

Термодинамическая стабильность

Для любой термодинамической системы существует однозначный критерий возможности или невозможности протекания в ней произвольного процесса, будь то химический или физический процесс. Конкретная формулировка этого критерия зависит от внешних условий, в которые поставлена система, хотя все они имеют одну основу – второе начало термодинамики. В химии наиболее часто приходится иметь дело с процессами, протекающими в системах, находящихся во внешней среде с постоянной температурой и давлением. Эти же значения T и P имеет и сама система. В этом случае критерий формулируется следующим образом: если в результате процесса энергия Гиббса G системы уменьшается, то процесс термодинамически разрешен. В противном случае имеет место термодинамический запрет на протекание процесса. В состоянии равновесия величина G как функция параметров, описывающих процесс¹³, достигает минимума. Другими словами, для само-

¹³ Для химической реакции таким параметром может служить химическая переменная ξ (степень полноты реакции).

произвольного процесса $\Delta G < 0$. Отметим, что факт запрета или разрешения процесса не зависит от абсолютной величины ΔG , а обусловлен только знаком.

В упомянутом выше примере с кислородно-водородной смесью¹⁴ реакция $\text{H}_2(\text{г.}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$ при постоянстве T и P сопровождается сильным уменьшением энергии Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Очевидно, что единственным фактором, обуславливающим данный результат, является экзотермический характер реакции (ΔH имеет большое отрицательное значение), поскольку образование воды ведет к уменьшению энтропии, что в нашем случае способствует увеличению G . Можно сказать, что *энергетический фактор* превалирует.

Представим себе, что в колбу с водой бросили некоторое количество твердой соли. Процесс растворения идет при атмосферном (постоянном) давлении и может, в зависимости от химической природы соли, сопровождаться как выделением, так и поглощением теплоты. Температуру предполагаем неизменной, что обеспечивается медленностью растворения. Сам факт растворения означает, что энергия Гиббса системы раствор – соль уменьшается. Этому способствует рост энтропии, вклад в который вносит переход соли в раствор (в виде ионов) и выравнивание концентрации соли в растворе, а также изменение энтальпии, если процесс экзотермический. При эндотермическом растворении этот фактор работает против процесса. Если анионы или катионы в растворе подвергаются *гидролизу*, т.е. разложению при взаимодействии с молекулами воды, то и эта химическая реакция будет влиять на изменение энергии Гиббса, в какую сторону – зависит от конкретного растворяемого вещества. Величина G системы достигнет наименьшего значения, когда либо соль растворится полностью, либо раствор станет насыщенным, т.е. установится равновесие раствор – соль.

Приведем еще один, не химический, пример, чтобы продемонстрировать, как работают другие критерии направления процессов. Если изотермический процесс самопроизвольно протекает при постоянстве *объема* V , то это всегда сопровождается уменьшением энергии Гельмгольца $\Delta F = \Delta U - T\Delta S < 0$. Что при этом происходит с энергией

¹⁴ Предполагается, что смесь однородна и давление постоянно вдоль реактора, так что химическая реакция является единственной возможностью изменений в системе.

Гиббса, уже не имеет значения. Пусть некоторая жидкость введена в вакуумированный сосуд определенного объема. Жидкость начинает испаряться, поглощая при этом теплоту из внешней среды. При этом энергия Гельмгольца системы будет уменьшаться и достигнет минимума, когда пар станет насыщенным. Давление пара в сосуде не может превысить давление насыщенного пара, поскольку это привело бы к росту F , что запрещено термодинамикой. Испарение требует затраты энергии, так что $\Delta U > 0$. Как видно, в данном примере уменьшение F происходит только благодаря росту энтропии системы за счет образования пара (энтропия газа всегда выше энтропии того же жидкого вещества). Таким образом, единственной причиной образования пара служит *энтропийный фактор*.

Рассмотренные выше критерии носят абсолютный характер: процессы с их нарушением не могут происходить ни в какой степени, если отвлечься от несущественных флуктуаций. Для их практического применения к химическим реакциям необходимо рассчитывать термодинамические функции реакционной смеси в различных состояниях, например, при разных концентрациях всех участников химической реакции. Это принципиально можно сделать в каждом конкретном случае, пользуясь справочными данными об индивидуальных веществах, но вызывает неудобства при необходимости быстрой оценки стабильности системы. Поэтому прибегают к использованию термодинамических функций соединений в стандартных состояниях, основанному на соотношении (5.6). Большое положительное значение $\Delta_r G^\circ$ реакции предполагает очень малую величину ее константы равновесия. В этом случае продукты будут образовываться лишь в небольших равновесных количествах по сравнению с исходными веществами. Это означает, что реагенты устойчивы по отношению к продуктам. Наоборот, при большом отрицательном значении $\Delta_r G^\circ$ константа равновесия велика, и тогда реагенты неустойчивы, поскольку для достижения равновесия необходимо образование значительных количеств продуктов реакции. Изменение стандартной энергии Гиббса в реакции зависит только от начального и конечного состояния системы с химической реакцией. Таким образом, термодинамическая устойчивость или неустойчивость не зависит от пути (механизма) реакции. Подчеркнем, что рассмотренный критерий ($\Delta_r G^\circ > 0$), который можно назвать практическим, отличается по своей сути от «истинного» критерия тем, что не запрещает

реакцию вовсе, а лишь говорит о том, что равновесие сдвинуто в сторону исходных реагентов.

Кинетическая стабильность

В отличие от термодинамической, кинетическая устойчивость зависит от механизма реакции. Это ясно уже из факта существования химических катализаторов. На рис. 6.4 показаны два пути реакции $A + B \rightarrow C$. Первый путь проходит через одну стадию (кривая 1). Во втором механизме, имеющем две стадии, участвует катализатор К (кривая 2). На первом этапе катализатор, реагируя с одним из исходных веществ (А), образует совместно с ним активированный комплекс, отличный от комплекса, возникающего в механизме 1, который превращается в *промежуточный продукт* АК¹⁵. В свою очередь, промежуточный продукт вступает в реакцию со вторым реагентом (В). Эта стадия также проходит через образование своего активированного комплекса (АВ[‡])К. Наконец последний распадается на окончательные продукты реакции, высвобождая (регенерируя) при этом каталитическое вещество К. Каталитический процесс, таким образом, имеет две энергии активации. Для случая, показанного на рисунке энергия активации второй стадии существенно больше, чем для первой, поэтому скорость всей реакции определяется величиной E_2 . Другими словами, стадия превращения АК в продукты реакции является *лимитирующей*. Но если E_2 заметно больше $E_{\text{некат}}$, то катализатор окажет очень сильное влияние на скорость реакции. Например, если эта разность составляет $40 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, то при температуре 300 К скорость каталитической реакции больше скорости реакции в отсутствие катализатора примерно в $2.5 \cdot 10^8$ раз!

Механизм реакции изменяется при добавлении катализатора, но термодинамика процесса остается неизменной. Поскольку катализатор по завершении реакции возвращается в начальное состояние, исходное и конечное состояние системы остаются теми же самими. Можно утверждать, что катализатор не способен сместить равновесие.

¹⁵ Продукт АК, в отличие от активированного комплекса, является устойчивой частицей, так как ей соответствует некоторый, пусть и неглубокий, минимум на потенциальной кривой.

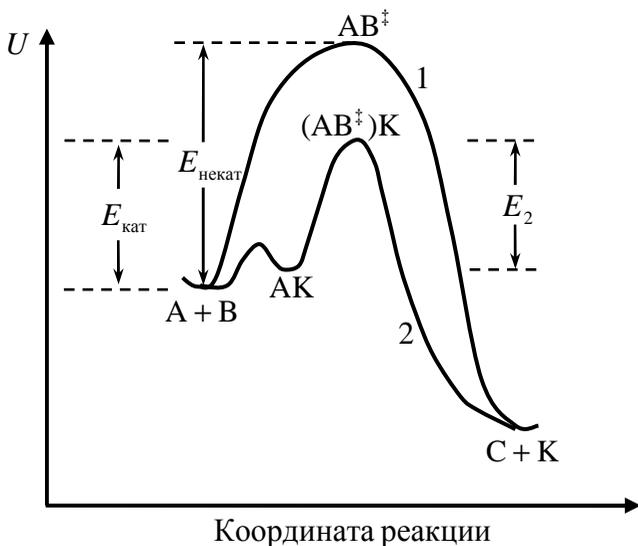
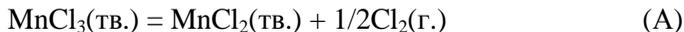


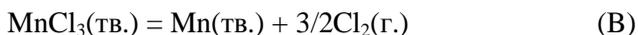
Рис. 6.4. Потенциальные кривые для некаталитической (1) и каталитической (2) реакции.

Химическое соединение кинетически устойчиво, если для него существует одна или более возможных реакций разложения, но они идут с бесконечно малой скоростью. Указанные реакции устанавливаются термодинамически из данных по энергии Гиббса образования вещества, получаемых экспериментально, либо путем расчета. Если окажется, что все реакции разложения имеют достаточно большую положительную величину $\Delta_r G^\circ$, то соединение будет устойчивым. Если одна или несколько из них окажутся отрицательными, то соединение может быть либо неустойчивым, либо устойчивым. Последний случай имеет место, когда термодинамически выгодные реакции окажутся кинетически заторможенными.

При обсуждении неустойчивости соединения важно указать ту реакцию, по отношению к которой оно неустойчиво. Например, твердый *трихлорид* марганца неустойчив при температуре 298 K, разлагаясь на твердый *дихлорид* марганца и элементарный хлор:



Это означает, что $\Delta_r G^\circ(A) < 0$. Отрицательный знак обусловлен, очевидно, тем, что MnCl_3 легко отщепляет атом Cl и энергия, выделяющаяся при образовании молекулы Cl_2 с лихвой компенсирует затрату энергии на отрыв атома¹⁶. В то же время, энергия Гиббса образования $\Delta_r G^\circ(\text{MnCl}_3, \text{тв.})$ несомненно меньше нуля, поэтому для реакции разложения на простые вещества (обратная реакция)



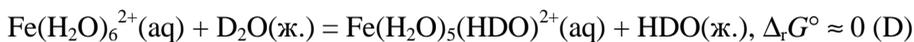
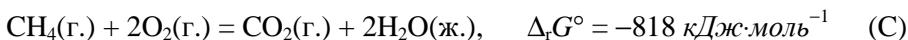
$\Delta_r G^\circ(\text{B})$ должна быть положительна. Из этого следует, что MnCl_3 *устойчив* по отношению к данному процессу.

Взаимоотношение термодинамики и кинетики

Теплотворная способность химической реакции является одним из двух факторов, от которых зависит направление ее самопроизвольного протекания. Если абсолютная величина термохимической теплоты $\Delta_r H^\circ$ большая, то, как правило, именно она определяет знак $\Delta_r G^\circ$. Энтропийный фактор $T\Delta_r S^\circ$ играет наиболее существенную роль при высоких температурах. Казалось бы, наиболее бурно должны идти сильно экзотермические реакции. Действительно, уже давно было известно, что более экзотермические реакции обычно имеют тенденцию идти быстрее, чем менее экзотермические. Однако в действительности общая связь между константой скорости реакции и константой равновесия отсутствует. Если бы это имело место, то должно было бы существовать соотношение, связывающее $\Delta_r G^\circ$ или $\Delta_r H^\circ$ с энергией активации E_a – величиной, наиболее сильно влияющей на скорость реакции. Как видно из рис. 5.4, константа скорости сильно зависит от разности энергий, определяемой координатами точек P и Q , в то время как тепловой эффект реакции зависит от координат точек P и R .

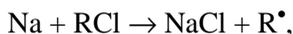
Нельзя вовсе отрицать наличие некоторой корреляции между скоростью реакции и изменением стандартной энергии Гиббса, но всегда имеются исключения из правил, установленных в отдельных случаях эмпирическими закономерностями. Наглядной иллюстрацией служат следующие реакции:

¹⁶ Разумеется, вклады в $\Delta_r G^\circ(A)$ вносят и другие факторы, но две указанные величины являются определяющими.



Реакция С горения метана очень выгодна энергетически, но при комнатной температуре идет крайне медленно. Реакция D представляет собой изотопный обмен, в котором атом водорода в одном из 6 *лигандов* комплексного иона (молекуле H_2O) замещается на атом дейтерия. Изотопное замещение очень слабо сказывается на энергиях химических связей. Кроме того, схожесть реагентов и продуктов обеспечивают компенсирующий эффект для энтропии. Поэтому изменения всех термодинамических функций в реакции близки к нулю. Тем не менее, реакция D быстрая, как и подавляющее большинство ионных реакций в растворах. Таким образом, соединение может быть устойчиво либо по кинетической, либо по термодинамической причине, причем одна из другой никак не следует.

В то же время, если рассматривать семейства однотипных реакций, то можно выявить определенное соответствие между скоростями и теплотами реакций. Например, Поляни с сотрудниками показал, что связь такого рода имеет место в реакциях паров натрия с алкилгалогенидами в газовой фазе, приводящих к образованию галогенида натрия и алкильного радикала R:



где R = CH_3- , C_2H_5- , C_3H_7- , ... , а в качестве галогена выступает хлор. Скорости реакций варьировали в широких пределах, а их изменения определяли по изменениям энергии активации. Оказалось, что изменения E_a пропорциональны соответствующим изменениям в теплоте реакции, т.е.

$$E_{ai} = a + b\Delta H_i,$$

где a и b – константы. Другими словами, для группы схожих реакций существует почти линейная связь между энергией активации и энтальпией реакции. При сравнении двух групп реакций (например, в одной

группе фигурирует Cl, а в другой Br), выясняется, что фактор пропорциональности b тем меньше, чем более экзотермична реакция. Наглядное представление об указанных закономерностях дает рис. 6.5, где показаны потенциальные кривые для одного семейства реакций.

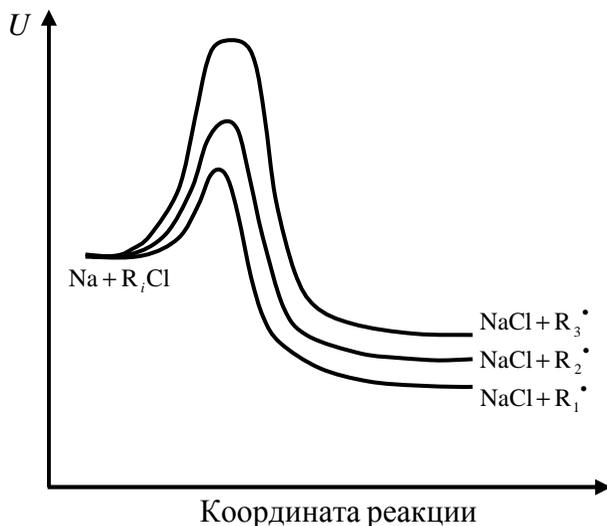


Рис. 6.5. Для реагентов принято единое начало отсчета энергии.

Можно сказать, что увеличение абсолютной величины ΔH (которая отрицательна) «тянет» за собой уменьшение высоты потенциального барьера, т.е. энергии активации.

Таблица П1. Тривиальные названия некоторых веществ.

Название	Формула	Название	Формула
Аммонийная селитра	NH_4NO_3	Киноварь	HgS
Алюмокалиевые квасцы	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Корунд	Al_2O_3
Английская соль	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Красная кровяная соль	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Баритовые белила	BaSO_4	Кремнезем	SiO_2
Белая сажа	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Кристаллическая сода	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Белый графит	BN (гекс)	Медный купорос	$\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Берлинская лазурь	$\text{KFe}^{+3}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Медная лазурь	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$
Бертолетова соль	KClO_3	Мел	CaCO_3
Болотный газ	CH_4	Нашатырный спирт	NH_4OH
Боразон	BN (куб)	Нашатырь	NH_4Cl
Бура	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Питьевая сода	NaHCO_3
Веселящий газ	N_2O	Поташ	K_2CO_3
Гашеная известь	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Пруссеновская лазурь	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
Гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Свинцовые белила	$\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$
Глауберова соль	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Свинцовый купорос	PbSO_4

Двойной суперфосфат	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Сернистый газ	SO_2
Едкий барит	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	Силикагель	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \leq 6$)
Едкий натр	NaOH	Сулема	HgCl_2
Едкое кали	KOH	Сурик	Pb_3O_4
Железный купорос	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Сусальное золото	SnS_2
Железокалиевые квасцы	$\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Сухой лед	CO_2 (тв)
Желтая кровяная соль	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Турнбулева синь	$\text{KFe}^{+2}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Жженая магнезия	MgO	Угарный газ	CO
Жженный гипс	$2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Углекислый газ	CO_2
Известковая селитра	$\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Фреон-12	CF_2Cl_2
Негашеная известь	CaO	Фосген	COCl_2
Калийная селитра	KNO_3	Хлорное железо	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Каломель	Hg_2Cl_2	Хромовый купорос	$\text{CrSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Кальцинированная сода	Na_2CO_3	Хромпик	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Каменная соль	NaCl	Цементит	Fe_3C
Каустическая сода	NaOH	Чилийская селитра	NaNO_3

Таблица П2. Технические названия некоторых смесей.

Название	Состав
Аммиачная вода	Водный раствор NH_3
Баритовая вода	Насыщенный раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$
Бордосская жидкость	Раствор CuSO_4 в <i>известковом молоке</i>
Бромная вода	Водный раствор Br_2 (содержит HBrO и HBr)
Водяной газ	Смесь CO и H_2
Генераторный газ	Смесь CO (25% об.) и N_2 (70% об.) и CO_2 (4% об.)
Гидравлический гипс	Смесь CaSO_4 и CaO
Гипсовая вода	Насыщенный раствор CaSO_4
Гремучий газ	Смесь H_2 (2/3 объема) и O_2 (1/3 объема)
Жидкое стекло	Щелочной водный раствор Na_2SiO_3 и K_2SiO_3
Известка	Смесь $\text{Ca}(\text{OH})_2$, песка и воды
Известковая вода	Насыщенный водный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$
Известковое молоко	Суспензия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в <i>известковой воде</i>
Известь венская	Смесь CaO и MgO
Иодная настойка	Раствор, содержащий 5 г. I_2 , 2 г. KI , 50 мл 96 %-ного раствора этилового спирта на каждые 50 мл воды

Купоросное масло	Концентрированный раствор H_2SO_4
Ляпис	Смесь $AgNO_3$ и KNO_3
Олеум	Раствор SO_3 в H_2SO_4 (содержит $H_2S_2O_7$)
Пергидроль	30%-ный водный раствор перекиси водорода H_2O_2
Плавиковая кислота	Концентрированный водный раствор HF
Свинцовый уксус	Водный раствор $Pb(CH_3COO)_2$
Серная известь	Неочищенный $Ca(CH_3COO)_2$
Сероводородная вода	Насыщенный водный раствор H_2S
Синильная кислота	Водный раствор HCN
Соляная кислота	35-36 %-ный водный раствор HCl
Термит	Смесь порошкообразных Al и Fe_3O_4
Уксус	3-7 %-ный водный раствор уксусной кислоты CH_3COOH
Уксусная эссенция	80 %-ный водный раствор CH_3COOH
Формалин	37 %-ный водный раствор формальдегида $HCHO$
Хлорная вода	Водный раствор Cl_2 (содержит $HClO$ и HCl)
Хлорная известь	Смесь $Ca(OCl)_2$, $CaCl_2$ и $Ca(OH)_2$
Царская водка	Смесь концентрированной HNO_3 (1/4 объема) и <i>соляной кислоты</i> (3/4 объема)

Таблица П3. Переводные множители между различными единицами энергии.

	1 Дж	1 Дж·моль ⁻¹	1 эВ	1 см ⁻¹	1 К
1 Дж		6.022·10 ²³	0.624·10 ¹⁹	0.504·10 ²³	0.725·10 ²³
1 Дж·моль ⁻¹	1.661·10 ⁻²⁴		1.036·10 ⁻⁵	8.361·10 ⁻²	0.1204
1 эВ	1.602·10 ⁻¹⁹	96485		8065.5	11605
1 см ⁻¹	1.986·10 ⁻²³	11.96	1.240·10 ⁻⁴		1.439
1 К	1.380·10 ⁻²³	8.306	0.862·10 ⁻⁴	0.6950	

Таблица П4. Некоторые фундаментальные постоянные (СИ).

Название	Символ	Значение	Размерность
Скорость света	c	2.998·10 ⁸	м·с ⁻¹
Элементарный заряд	e	1.602·10 ⁻¹⁹	Кл
Постоянная Авогадро	N_A	6.022·10 ²³	моль ⁻¹
Постоянная Фарадея	$F = eN_A$	96485	Кл·моль ⁻¹
Постоянная Больцмана	k_B	1.381·10 ⁻²³	Дж·К ⁻¹
Газовая постоянная	$R = kN_A$	8.31447	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
Постоянная Планка	h	6.626·10 ⁻³⁴	Дж·с
	$\hbar = h/2\pi$	1.055·10 ⁻³⁴	Дж·с

Атомная единица массы	<i>a. e. m.</i>	$1.661 \cdot 10^{-27}$	<i>кг</i>
Масса электрона	m_e	$9.109 \cdot 10^{-31}$	<i>кг</i>
Масса протона	m_p	$1.673 \cdot 10^{-27}$	<i>кг</i>
Масса нейтрона	m_n	$1.675 \cdot 10^{-27}$	<i>кг</i>
Электрическая постоянная	ϵ_0	$8.854 \cdot 10^{-12}$	<i>Дж⁻¹·Кл²·м⁻¹</i>
Радиус Бора	$a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$	$5.292 \cdot 10^{-11}$	<i>м</i>

Таблица П5. Приставки для обозначения кратных единиц.

Масштабный коэффициент	Название	Символ	Масштабный коэффициент	Название	Символ
10^{12}	тера	Т	10^{-2}	санτι	с
10^9	гига	Г	10^{-3}	милли	м
10^6	мега	М	10^{-6}	микро	мк
10^3	кило	к	10^{-9}	нано	н
10^2	гекто	г	10^{-12}	пико	п
10	дека	да	10^{-15}	фемто	ф
10^{-1}	деци	д	10^{-18}	атто	а

Литература

Ко всему курсу:

1. К. Хаускрофт, Э. Констебл, *Современный курс общей химии*. В 3-х томах. - М.: Мир, 2002.
2. Н.Л. Глинка. *Общая химия*. - М., 2004.*
3. Н.Е. Кузьменко, В.В. Еремин, В.А. Попков. *Начала химии*. - М., 2001-2007.*
4. Н.С. Ахметов. *Общая и неорганическая химия*. Высшая школа, 2005.
5. Д. Шрайвер, П. Эткинс. *Неорганическая химия*. В 2-х томах. - М.: Мир, 2004.
6. И.И. Грандберг. *Органическая химия*. - М.: Дрофа, 2002.
7. А. Ленинджер. *Основы биохимии*. В 3-х томах. - М.: Мир, 1985.
8. В.В. Еремин, В.В. Лунин и др. *Основы физической химии*. - М.: Экзамен, 2005.*
9. П. Эткинс. *Физическая химия*. В 2-х томах. - М.: Мир, 1980.
10. Б.В. Романовский. *Основы химической кинетики*. - М.: Экзамен, 2006.

К вводной части:

1. *Химическая энциклопедия*. В 5-ти томах. - М.: Советская энциклопедия, 1988.
2. Л. Аллер. *Распространенность химических элементов*. - М.: ИЛ, 1963.
3. Д. Джонсон. *Термодинамические аспекты неорганической химии*. - М.: Мир, 1985.

* Основные учебники