

Глава 6. Основные понятия и законы химии

6.1. Основные понятия

Химия - это наука о составе и превращении различных веществ. Природа химических взаимодействий - электромагнитная, поэтому для них справедливы все физические законы электромагнетизма, статистической и квантовой физики.

Физическим изменением вещества называют такое изменение, при котором внутреннее строение, состав и химические свойства вещества не изменяются. При химических изменениях происходят изменения не только физических свойств прореагировавших веществ, но и их химический состав и свойства. Химические процессы лежат также в основе жизнедеятельности всех живых организмов (биохимия).

Неизменной единицей в химических превращениях выступает атом, химический элемент рассматривается как разновидность изотопов, т.е. атомов, обладающих одинаковым зарядом и отличающихся по массе. Превращение химии в науку завершилось во второй половине XVIII века, когда был сформулирован закон сохранения массы вещества при химических реакциях (М.В. Ломоносов, А.Л. Лавуазье). В 60-х годах XIX А.М. Бутлеров создал теорию строения химических соединений, а Д.И. Менделеев открыл периодическую систему элементов.

АТОМ (от греч. atomos - неделимый), наименьшая частица хим. элемента, носитель его св-в. Каждому хим. элементу соответствует совокупность определенных атомов. Связываясь друг с другом, атомы одного или разных элементов образуют более сложные частицы, напр. молекулы. Все многообразие хим. в-в (твердых, жидких и газообразных) обусловлено разл. сочетаниями атомов между собой. Атомы могут существовать и в своб. состоянии (в газе, плазме). Св-ва атома, в т. ч. важнейшая для химии способность атома образовывать хим. соедин., определяются особенностями его строения.

МОЛЕКУЛА (новолат. *molecula*, уменьшит. от лат. *moles*-масса), микрочастица, образованная из двух или большего числа атомов и способная к самостоят. существованию. Имеет постоянный состав (качеств. и количеств.) входящих в нее атомных ядер и фиксир. число электронов и обладает совокупностью св-в, позволяющих отличать одну молекулу от других, в т. ч. от молекул того же состава. Молекула как система, состоящая из взаимодействующих электронов и ядер, может находиться в разл. состояниях и переходить из одного состояния в другое вынужденно (под влиянием внеш. воздействий) или самопроизвольно. При хим. превращениях молекулы одного в-ва обмениваются атомами с молекулами др. в-ва, распадаются на молекулы с меньшим числом атомов, а также вступают в хим. р-ции др. типов. Поэтому **химия** изучает в-ва и их превращения в неразрывной связи со строением и состоянием молекул.

6.2. Распространенность химических элементов в природе

Все доступные для исследования вещества состоят из одних и тех же химических элементов; их количественные соотношения (распространенность), в пределах порядка величины, практически одинаковы (Вернадский, 1926).

Распространенность химических элементов в природе подчиняется следующим основным эмпирическим правилам:

- распространенность уменьшается с ростом заряда ядра;
- зависимость распространенности элементов от заряда ядра имеет две ветви - крутую для легких элементов (до Cu, Zn) и значительно более пологую для более тяжелых;
- четные химические элементы распространены больше, чем их нечетные соседи (<правило Оддо-Гаркинса>) (исключения - H, He, а также Li, Be, B);
- наблюдаются отчетливые максимумы на кривой распространенности элементов группы Fe (Cr, Mn, Fe, Co, Ni), а также менее выраженные в области Xe-Ba, Pt и Pb;
- наблюдается резко пониженная распространенность Li, Be, B.

6.3. Валентность, степень окисления и строение молекул

ВАЛЕНТНОСТЬ (от лат. *valentia* - сила), способность атома присоединять или замещать определенное число др. атомов или атомных групп с образованием хим. связи. Количеств. мерой валентности атома элемента Э служит число атомов водорода или кислорода (эти элементы принято считать соотв. одно- и двухвалентными), к-рые Э присоединяет, образуя гидрид ЭН_x или оксид $\text{Э}_n\text{О}_m$. Валентность элемента м.б. определена и по др. атомам с известной валентностью. В разл. соединениях атомы одного и того же элемента могут проявлять разл. валентности. Так, сера двухвалентна в H_2S и CuS , четырехвалентна в SO_2 и SF_4 , шестивалентна в SO_3 и SF_6 . Макс. валентность элементов одной и той же группы периодич. системы обычно соответствует ее порядковому номеру. Напр., макс. валентность атома С должна быть равной 4, Cl - 7. Электростатич. теория хим. связи привела к формулировке близкого к валентности и дополняющего ее понятия **степени окисления** (окислит. числа), соответствующей заряду, к-рый приобрел бы атом, если бы все электронные пары его хим. связей сместились в сторону более электроотрицат. атомов. При этом электронные пары, обобщенные одинаковыми атомами, делятся пополам. По знаку степень окисления, как правило, совпадает с экспериментально определяемым эффективным зарядом атома, но численно намного превышает его. Напр., степень окисления серы в SO_3 равна +6, а ее эффективный заряд - ок. + 2.

На международном съезде химиков в Карлсруэ в 1860 году были приняты определения понятий молекулы и атома. Молекула была определена как наименьшая частица химического вещества, обладающая всеми его химическими свойствами.

Классическая теория химического строения

В классической теории химического строения молекула рассматривается как наименьшая стабильная частица вещества, обладающая всеми его химическими свойствами.

Молекула данного вещества имеет постоянный состав, то есть одинаковое количество атомов, объединённых химическими связями, при этом химическая индивидуальность молекулы определяется именно совокупностью и конфигурацией химических связей, то есть валентными взаимодействиями между входящими в её состав атомами, обеспечивающими её стабильность и основные свойства в достаточно широком диапазоне внешних условий. Невалентные взаимодействия (например, водородные связи), которые зачастую могут существенно влиять на свойства молекул и вещества, образуемого ими, в качестве критерия индивидуальности молекулы не учитываются.

Центральным положением классической теории является положение о химической связи, при этом допускается наличие не только двухцентровых связей, объединяющих пары атомов, но и наличие многоцентровых (обычно трёхцентровых, иногда — четырёхцентровых) связей с «мостиковыми» атомами — как, например, мостиковых атомов водорода в боранах, природа химической связи в классической теории не рассматривается — учитываются лишь такие интегральные характеристики, как валентные углы, диэдральные углы (углы между плоскостями, образованными тройками ядер), длины связей и их энергии.

Таким образом, молекула в классической теории представляется динамической системой, в которой атомы рассматриваются как материальные точки и в которой атомы и связанные группы атомов могут совершать механические вращательные и колебательные движения относительно некоторой равновесной ядерной конфигурации, соответствующей минимуму энергии молекулы и рассматривается как система гармонических осцилляторов.

6.4. Понятие изомерии

ИЗОМЕРИЯ (от изо... и греч. μέρος - доля, часть), существование соединений (гл. обр. органических), одинаковых по составу и мол. массе, но различных по физ. и хим. св-вам. Такие соедин. наз. изомерами. В итоге полемики Ю. Либиха и Ф. Вёлера было установлено (1823), что существуют два резко различных по св-вам в-ва состава AgCNO - циановокислое и гремучее серебро. Еще одним примером послужили винная и виноградная к-ты, после исследования к-рых И. Берцелиус в 1830 ввел термин "изомерия" и высказал предположение, что различия возникают из-за "различного распределения простых атомов в сложном атоме" (т. е. молекуле). Подлинное объяснение изомерия получила лишь во 2-й пол. 19 в. на основе теории хим. строения А. М. Бутлерова (структурная изомерия) и стереохим. учения Я. Г. Вант-Гоффа (пространственная изомерия).

Структурная изомерия — результат различий в химическом строении.

Пространственная изомерия (стереоизомерия) возникает в результате различий в пространственной конфигурации молекул, имеющих одинаковое химическое строение.

Химические превращения, в результате которых структурные изомеры превращаются друг в друга, называется **изомеризацией**. Такие процессы имеют важное значение в промышленности. Так, например, проводят изомеризацию нормальных алканов в изоалканы для повышения октанового числа моторных топлив; изомеризуют пентан в изопентан для последующего дегидрирования в изопрен. Изомеризацией являются и внутримолекулярные перегруппировки, из которых большое значение имеет, например, перегруппировка Бекмана — превращение циклогексаноноксима в капролактам (сырьё для производства капрона).

6.5. Концепции обратимости химических реакции

ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ — химические превращения, в которых продукты взаимодействия исходных веществ (прямая реакция), реагируя друг с другом, снова образуют исходные вещества (обратная реакция). В результате система приходит в состояние химического равновесия, характеризующегося равенством скоростей прямой и обратной реакций. При этом концентрации участвующих в обратимой реакции веществ при неизменных условиях остаются постоянными сколь угодно долгое время. Теоретически все химические реакции являются обратимыми, однако во многих случаях скорость обратного процесса весьма мала и в целом реакция практически необратима

При химических реакциях атомы или молекулы веществ, вступающих в реакцию, должны войти в тесное соприкосновение — столкновение, перестроить свои атомные или молекулярные орбитали, с тем чтобы они могли образовать новые химические связи и построить новые молекулы продуктов реакции. В результате этого взаимодействия концентрация начальных продуктов будет уменьшаться, а конечных — увеличиваться. Химические реакции могут быть необратимыми, т. е. идущими только в одном направлении, но могут быть и обратимыми, направление которых будет зависеть от внешних условий — p , T , C . Обратимые реакции не доходят до конца, а только до состояния равновесия

Окисление-восстановление, окислительно-восстановительные реакции, химические реакции, сопровождающиеся изменением окислительных чисел атомов. Первоначально (со времени введения в химию кислородной теории горения А. Лавуазье, конец 18 в.) окислением назывались только реакции соединения с кислородом, восстановлением — отнятие кислорода. С введением в химию электронных представлений (1920—1930) оказалось возможным широко обобщить понятие окисления-восстановления и распространить его на реакции, в которых кислород не участвует. Согласно электронной теории, окислением называется отдача электронов атомом, молекулой или ионом: $Zn - 2e = Zn^{2+}$.

Восстановлением называется присоединение электронов атомом, молекулой или ионом: $Cl_2 + 2e = 2Cl^-$

Окислителями называется нейтральный атом, молекула или ион, принимающие электроны (во втором примере молекула хлора Cl_2), **восстановителями** — нейтральный атом, молекула или ион, отдающие электроны (в первом примере — атом Zn). **Окисление и восстановление** — взаимосвязанные процессы, которые всегда протекают одновременно. Когда одно вещество окисляется, то другое восстанавливается, и наоборот. Так, приведённые выше частные реакции окисления и восстановления составляют единый процесс окисления-восстановления: $Zn + Cl_2 = ZnCl_2$.

Здесь Zn окисляется до Zn^{2+} , а Cl_2 восстанавливается до $2Cl^-$.

В основе технического производства таких важнейших химических продуктов, как **аммиак, азотная кислота, серная кислота**, процессов сжигания топлива и горения также лежат реакции окисления-восстановления. В гальванических элементах (Химические источники тока) возникновение электродвижущей силы обусловлено протеканием реакции окисления-восстановления. При проведении электролиза на аноде происходит электрохимическое окисление, на катоде — электрохимическое восстановление. Например, при производстве хлора электролизом раствора NaCl на аноде идёт реакция $Cl^- - 1e = 1/2Cl_2$ (окисление аниона Cl^-), на катоде $H^+ + 1e = 1/2H_2$ (восстановление катиона H^+). Коррозия металлов также связана с реакциями окисления-восстановления и заключается в окислении металлов.

Дыхание, усвоение растениями углекислого газа с выделением кислорода (Фотосинтез), обмен веществ и др. биологически важные явления представляют собой реакции окисления-восстановления (Окисление биологическое).