

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.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

ПЕРИОДЫ	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В																	
	A I	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	B VIII	B									
1	(H)						H Hydrogenium Водород	He Helium Гелий										
2	Li Lithium Литий	Be Beryllium Бериллий	B Borum Бор	C Carboneum Углерод	N Nitrogenium Азот	O Oxygenium Кислород	F Fluorium Фтор	Ne Neon Неон										
3	Na Natrium Натрий	Mg Magnesium Магний	Al Aluminium Алюминий	Si Silicium Кремний	P Phosphorus Фосфор	S Sulfur Сера	Cl Chlorium Хлор	Ar Argon Аргон										
4	K Kalium Калий	Ca Calcium Кальций	Sc Scandium Скандий	Ti Titanium Титан	V Vanadium Ванадий	Cr Chromium Хром	Mn Manganium Марганец	Fe Ferrum Железо	Co Cobaltum Кобальт	Ni Niccolum Никель								
	Cu Cuprum Медь	Zn Zincum Цинк	Ga Gallium Галлий	Ge Germanium Германий	As Arsenicum Мышьяк	Se Selenium Селен	Br Bromium Бром	Kr Krypton Криптон										
5	Rb Rubidium Рубидий	Sr Strontium Стронций	Y Yttrium Иттрий	Zr Zirconium Цирконий	Nb Niobium Нйбий	Mo Molybdaenum Молибден	Tc Technetium Технеций	Ru Ruthenium Рутений	Rh Rhodium Родий	Pd Palladium Палладий								
	Ag Argentum Серебро	Cd Cadmium Кадмий	In Indium Индий	Sn Stannum Олово	Sb Stibium Сурьма	Te Tellurium Теллур	I Iodium Иод	Xe Xenon Ксенон										
6	Cs Cesium Цезий	Ba Barium Барий	La* Lanthanum Лантан	Hf Hafnium Гафний	Ta Tantalum Тантал	W Wolframium Вольфрам	Re Rhenium Рений	Os Osmium Осмий	Ir Iridium Иридий	Pt Platinum Платина								
	Au Aurum Золото	Hg Hydrargyrum Ртуть	Tl Thallium Таллий	Pb Plumbum Свинец	Bi Bismuthum Висмут	Po Polonium Полоний	At Astatium Астат	Rn Radon Радон										
7	Fr Francium Франций	Ra Radium Радий	Ac** Actinium Актиний	Rf Rutherfordium Фезерфордий	Db Dubnium Дубний	Sg Seaborgium Сиборгий	Bh Bohrium Борий	Hs Hassium Хассий	Mt Meitnerium Мейтнерий									
	R ₂ O		RO	R ₂ O ₃		RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄								
				RH ₄		RH ₃	RH ₂	RH										
ЛАНТАНОИДЫ*	Ce Ceria Церий	Pr Praseodymium Прозимий	Nd Neodymium Неодимий	Pm Promethium Прометий	Sm Samarium Самарий	Eu Europium Европий	Gd Gadolinium Гадолиний	Tb Terbium Тербий	Dy Dysprosium Диспрозий	Ho Holmium Гольмий	Er Erbium Эрбий	Tm Thulium Тулий	Yb Ytterbium Иттербий	Lu Lutetium Лютеций				
АКТИНОИДЫ**	Th Thorium Торий	Pa Protactinium Протактиний	U Uranium Уран	Np Neptunium Нептуний	Pu Plutonium Плутоний	Am Americium Америций	Cm Curium Кюрий	Bk Berkelium Беркелий	Cf Californium Калифорний	Es Einsteinium Эйнштейний	Fm Fermium Фермий	Md Mendelevium Менделевий	No Nobelium Нобелий	Lr Lawrencium Лавренсий				

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).