

# Электронное строение

# Периодическая таблица Д. И. Менделеева

Период	Ряд	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ													
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII						
1	1	<b>(H)</b>						<b>H</b> <sup>1</sup> Водород 1,00797	<b>He</b> <sup>2</sup> Гелий 4,0026	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="text-align: left;">Обозначение элемента</div> <div style="text-align: right;">Атомный номер</div> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 5px auto; width: 80px;"> <b>Li</b><sup>3</sup> Литий 6,939                 </div> <div style="text-align: right;">Относительная атомная масса</div>					
2	2	<b>Li</b> <sup>3</sup> Литий 6,939	<b>Be</b> <sup>4</sup> Бериллий 9,0122	<b>B</b> <sup>5</sup> Бор 10,811	<b>C</b> <sup>6</sup> Углерод 12,01115	<b>N</b> <sup>7</sup> Азот 14,0067	<b>O</b> <sup>8</sup> Кислород 15,9994	<b>F</b> <sup>9</sup> Фтор 18,9984	<b>Ne</b> <sup>10</sup> Неон 20,179						
3	3	<b>Na</b> <sup>11</sup> Натрий 22,9898	<b>Mg</b> <sup>12</sup> Магний 24,305	<b>Al</b> <sup>13</sup> Алюминий 26,9815	<b>Si</b> <sup>14</sup> Кремний 28,086	<b>P</b> <sup>15</sup> Фосфор 30,9738	<b>S</b> <sup>16</sup> Сера 32,064	<b>Cl</b> <sup>17</sup> Хлор 35,453	<b>Ar</b> <sup>18</sup> Аргон 39,948						
4	4	<b>K</b> <sup>19</sup> Калий 39,102	<b>Ca</b> <sup>20</sup> Кальций 40,08	<b>Sc</b> <sup>21</sup> Скандий 44,956	<b>Ti</b> <sup>22</sup> Титан 47,90	<b>V</b> <sup>23</sup> Ванадий 50,942	<b>Cr</b> <sup>24</sup> Хром 51,996	<b>Mn</b> <sup>25</sup> Марганец 54,9380	<b>Fe</b> <sup>26</sup> Железо 55,847	<b>Co</b> <sup>27</sup> Кобальт 58,9330	<b>Ni</b> <sup>28</sup> Никель 58,71				
	5	<b>Cu</b> <sup>29</sup> Медь 63,546	<b>Zn</b> <sup>30</sup> Цинк 65,37	<b>Ga</b> <sup>31</sup> Галлий 69,72	<b>Ge</b> <sup>32</sup> Германий 72,59	<b>As</b> <sup>33</sup> Мышьяк 74,9216	<b>Se</b> <sup>34</sup> Селен 78,96	<b>Br</b> <sup>35</sup> Бром 79,904	<b>Kr</b> <sup>36</sup> Криптон 83,80						
5	6	<b>Rb</b> <sup>37</sup> Рубидий 85,47	<b>Sr</b> <sup>38</sup> Стронций 87,62	<b>Y</b> <sup>39</sup> Иттрий 88,905	<b>Zr</b> <sup>40</sup> Цирконий 91,22	<b>Nb</b> <sup>41</sup> Ниобий 92,906	<b>Mo</b> <sup>42</sup> Молибден 95,94	<b>Tc</b> <sup>43</sup> Технеций [99]	<b>Ru</b> <sup>44</sup> Рутений 101,07	<b>Rh</b> <sup>45</sup> Родий 102,905	<b>Pd</b> <sup>46</sup> Палладий 106,4				
	7	<b>Ag</b> <sup>47</sup> Серебро 107,868	<b>Cd</b> <sup>48</sup> Кадмий 112,40	<b>In</b> <sup>49</sup> Индий 114,82	<b>Sn</b> <sup>50</sup> Олово 118,69	<b>Sb</b> <sup>51</sup> Сурьма 121,75	<b>Te</b> <sup>52</sup> Теллур 127,60	<b>I</b> <sup>53</sup> Иод 126,9044	<b>Xe</b> <sup>54</sup> Ксенон 131,30						
6	8	<b>Cs</b> <sup>55</sup> Цезий 132,905	<b>Ba</b> <sup>56</sup> Барий 137,34	<b>La*</b> <sup>57</sup> Лантан 138,91	<b>Hf</b> <sup>72</sup> Гафний 178,49	<b>Ta</b> <sup>73</sup> Тантал 180,948	<b>W</b> <sup>74</sup> Вольфрам 183,85	<b>Re</b> <sup>75</sup> Рений 186,2	<b>Os</b> <sup>76</sup> Осмий 190,2	<b>Ir</b> <sup>77</sup> Иридий 192,2	<b>Pt</b> <sup>78</sup> Платина 195,09				
	9	<b>Au</b> <sup>79</sup> Золото 196,967	<b>Hg</b> <sup>80</sup> Ртуть 200,59	<b>Tl</b> <sup>81</sup> Таллий 204,37	<b>Pb</b> <sup>82</sup> Свинец 207,19	<b>Bi</b> <sup>83</sup> Висмут 208,980	<b>Po</b> <sup>84</sup> Полоний [210]*	<b>At</b> <sup>85</sup> Астат [210]	<b>Rn</b> <sup>86</sup> Радон [222]						
7	10	<b>Fr</b> <sup>87</sup> Франций [223]	<b>Ra</b> <sup>88</sup> Радий [226]	<b>Ac**</b> <sup>89</sup> Актиний [227]	<b>Rf</b> <sup>104</sup> Резерфордий [261]	<b>Db</b> <sup>105</sup> Дубний [262]	<b>Sg</b> <sup>106</sup> Сиборгий [263]	<b>Bh</b> <sup>107</sup> Борий [262]	<b>Hs</b> <sup>108</sup> Хассий [265]	<b>Mt</b> <sup>109</sup> Майтнерий [266]	<b>Ds</b> <sup>110</sup> Дармштадтий [271]				
	11	<b>Rg</b> <sup>111</sup> Рентгений [272]	<b>Cn</b> <sup>112</sup> Коперниций [285]	<b>Nh</b> <sup>113</sup> Нихоний [286]	<b>Fl</b> <sup>114</sup> Флеровий	<b>Mc</b> <sup>115</sup> Московский	<b>Lv</b> <sup>116</sup> Ливерморий	<b>Ts</b> <sup>117</sup> Теннессин	<b>Og</b> <sup>118</sup> Оганесон [294]						

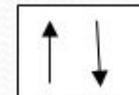
Лантаноиды*	58 <b>Ce</b> 140,12 Церий	59 <b>Pr</b> 140,907 Празеодим	60 <b>Nd</b> 144,24 Неодим	61 <b>Pm</b> [147]* Прометий	62 <b>Sm</b> 150,35 Самарий	63 <b>Eu</b> 151,96 Европий	64 <b>Gd</b> 157,25 Гадолиний	65 <b>Tb</b> 158,924 Тербий	66 <b>Dy</b> 162,50 Диспрозий	67 <b>Ho</b> 164,930 Гольмий	68 <b>Er</b> 167,26 Эрбий	69 <b>Tm</b> 168,934 Тулий	70 <b>Yb</b> 173,04 Иттербий	71 <b>Lu</b> 174,97 Лютеций
Актиноиды**	90 <b>Th</b> 232,038 Торий	91 <b>Pa</b> [231] Протактиний	92 <b>U</b> 238,03 Уран	93 <b>Np</b> [237] Нептуний	94 <b>Pu</b> [244] Плутоний	95 <b>Am</b> [243] Америций	96 <b>Cm</b> [247] Кюрий	97 <b>Bk</b> [247] Берклий	98 <b>Cf</b> [252]* Калифорний	99 <b>Es</b> [254] Эйнштейний	100 <b>Fm</b> [257] Фермий	101 <b>Md</b> [257] Менделеев	102 <b>No</b> [259] Нобелий	103 <b>Lr</b> [260] Лоуренсий

# АТОМНАЯ ОРБИТАЛЬ (АО)

- трехмерная область пространства, нахождение электрона в которой наиболее вероятно (90-98%)
- каждая атомная орбиталь (её энергия, размеры, форма, ориентация в пространстве) описывается безразмерными числами, называемыми квантовыми числами ( $n, l, m, (s)$ ).

# Принцип Паули

- Четыре квантовых числа полностью характеризуют движение электрона в атоме: его энергию, форму АО, ориентацию в пространстве, спин
- У каждого электрона свой индивидуальный набор 4-х квантовых чисел. И должен соблюдаться принцип (запрет) Паули
- В атоме не может быть двух электронов, у которых были бы одинаковыми все четыре квантовых числа.
- На АО – могут быть только 2 электрона,  $s = +1/2$ ,  $s = -1/2$



Из принципа Паули вытекает следствие: *максимально возможное число электронов на каждом энергетическом уровне равно удвоенному значению квадрата главного квантового числа:*

Число АО на уровне  $n^2$   
Число электронов на уровне  $2n^2$

Значения $l$	Значения $m$	Число АО//число электронов на подуровне $(2l+1) // 2(2l+1)$	Графическое изображение АО (энергетические ячейки)
0 (s-подуровень)	0	1//2	
1 (p-подуровень)	-1, 0, +1	3//6	
2 (d-подуровень)	-2, -1, 0, +1, +2	5//10	
3 (f-подуровень)	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7//14	

Число АО на уровне  $n^2$

# Закономерности формирования энергетических уровней и подуровней

## Принцип минимума энергии

Принцип минимума энергии определяет порядок заполнения АО, имеющих различные энергии.

**а) Электроны занимают в первую очередь наиболее энергетически выгодные орбитали, имеющие наименьшую энергию.**

### **1. Ряд энергий**

Возрастание энергии по энергетическим подуровням происходит в следующем порядке:

**Порядок начала формирования п/у**

$$ns < (n-2)f \leq (n-1)d < np$$

## 2. Правило Хунда

Минимальной энергии соответствует следующая конфигурация:

Она определяет порядок заполнения орбиталей с одинаковой энергией (многоэлектронных п/у).

**В пределах энергетического подуровня электроны располагаются так, чтобы их суммарный спин был максимальным** (максимальное число неспаренных электронов с одинаковым положительным спином).

# 3. Минимум энергии для многоэлектронных подуровней

3. Известно, что минимальная энергия имеет место у подуровней, которые не заполнены вообще (нет электронов), заполнены наполовину или заполнены полностью.

● Наиболее устойчивыми электронными конфигурациями являются следующие:

●  $s^0 - s^1 - s^2$ ,  $p^0 - p^3 - p^6$ ,  $d^0 - d^5 - d^{10}$ ,  $f^0 - f^7 - f^{14}$

●  ${}_{24}\text{Cr } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$  - не минимум энергии

●  ${}_{24}\text{Cr } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$  минимум энергии

(основное)  ${}_{29}\text{Cu } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$  →

${}_{29}\text{Cu } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

# I. Структура группы

III-я группа ПСЭ

Главная подгруппа

p – элементы:  
B, Al, Ga, In, Tl

$\text{Э} [\dots] ns^2$   
 $np^1$

Побочные подгруппы

d – элементы:  
Sc, Y, La, Ac

$\text{Э} [\dots]$   
 $(n-1)d^1 ns^2$

f – элементы:  
Ln: Ce – Lu  
An: Th – Lr

Ln  $[\dots] 4f^n [5s^2 5p^6] 5d^{0(1)} 6s^2$   
An  $[\dots] 6s^2 6p^6 5f^n 6d^{0(1)} 7s^2$

# Электронное строение лантаноидов

2. Лантаноиды элементы аналоги с близкими свойствами, так как их основное состояние характеризуется одинаковым электронным строением внешних, доступных для взаимодействия электронных подуровней

(кроме Gd Lu)



3. Для всех лантаноидов характерна

**общая степень окисления +3,**

Малая энергия перехода одного электрона с f-подуровня на d-подуровень, компенсируется энергией, которая выделяется при образовании дополнительной химической связи, которую



# Электронное строение лантаноидов

**f-электроны закрыты экраном и не могут вступать в химические взаимодействия, не доступны для образования химической связи**



Конфигурация  $5d^1 6s^2$  определяет хим. свойства

# Характеристика РЗЭ

4. Для некоторых Ln характерна переменная степень окисления. Переменная степень окисления связана со стремлением атомов приобрести устойчивую конфигурацию f-подуровня,  $4f^0$ ,  $4f^7$ ,  $4f^{14}$

- Церий, тербий могут проявлять как валентность III, так и валентность IV
- Европий, иттербий могут проявлять валентность II и III.

# Периодическая таблица Д. И. Менделеева

Период	Ряд	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ													
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII						
1	1	<b>(H)</b>						<b>H</b> <sup>1</sup> Водород 1,00797	<b>He</b> <sup>2</sup> Гелий 4,0026	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="text-align: left;">Обозначение элемента</div> <div style="text-align: right;">Атомный номер</div> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 10px auto; width: 80px;"> <b>Li</b><sup>3</sup> Литий 6,939                 </div> <div style="text-align: right;">Относительная атомная масса</div>					
2	2	<b>Li</b> <sup>3</sup> Литий 6,939	<b>Be</b> <sup>4</sup> Бериллий 9,0122	<b>B</b> <sup>5</sup> Бор 10,811	<b>C</b> <sup>6</sup> Углерод 12,01115	<b>N</b> <sup>7</sup> Азот 14,0067	<b>O</b> <sup>8</sup> Кислород 15,9994	<b>F</b> <sup>9</sup> Фтор 18,9984	<b>Ne</b> <sup>10</sup> Неон 20,179						
3	3	<b>Na</b> <sup>11</sup> Натрий 22,9898	<b>Mg</b> <sup>12</sup> Магний 24,305	<b>Al</b> <sup>13</sup> Алюминий 26,9815	<b>Si</b> <sup>14</sup> Кремний 28,086	<b>P</b> <sup>15</sup> Фосфор 30,9738	<b>S</b> <sup>16</sup> Сера 32,064	<b>Cl</b> <sup>17</sup> Хлор 35,453	<b>Ar</b> <sup>18</sup> Аргон 39,948						
4	4	<b>K</b> <sup>19</sup> Калий 39,102	<b>Ca</b> <sup>20</sup> Кальций 40,08	<b>Sc</b> <sup>21</sup> Скандий 44,956	<b>Ti</b> <sup>22</sup> Титан 47,90	<b>V</b> <sup>23</sup> Ванадий 50,942	<b>Cr</b> <sup>24</sup> Хром 51,996	<b>Mn</b> <sup>25</sup> Марганец 54,9380	<b>Fe</b> <sup>26</sup> Железо 55,847	<b>Co</b> <sup>27</sup> Кобальт 58,9330	<b>Ni</b> <sup>28</sup> Никель 58,71				
	5	<b>Cu</b> <sup>29</sup> Медь 63,546	<b>Zn</b> <sup>30</sup> Цинк 65,37	<b>Ga</b> <sup>31</sup> Галлий 69,72	<b>Ge</b> <sup>32</sup> Германий 72,59	<b>As</b> <sup>33</sup> Мышьяк 74,9216	<b>Se</b> <sup>34</sup> Селен 78,96	<b>Br</b> <sup>35</sup> Бром 79,904	<b>Kr</b> <sup>36</sup> Криптон 83,80						
5	6	<b>Rb</b> <sup>37</sup> Рубидий 85,47	<b>Sr</b> <sup>38</sup> Стронций 87,62	<b>Y</b> <sup>39</sup> Иттрий 88,905	<b>Zr</b> <sup>40</sup> Цирконий 91,22	<b>Nb</b> <sup>41</sup> Ниобий 92,906	<b>Mo</b> <sup>42</sup> Молибден 95,94	<b>Tc</b> <sup>43</sup> Технеций [99]	<b>Ru</b> <sup>44</sup> Рутений 101,07	<b>Rh</b> <sup>45</sup> Родий 102,905	<b>Pd</b> <sup>46</sup> Палладий 106,4				
	7	<b>Ag</b> <sup>47</sup> Серебро 107,868	<b>Cd</b> <sup>48</sup> Кадмий 112,40	<b>In</b> <sup>49</sup> Индий 114,82	<b>Sn</b> <sup>50</sup> Олово 118,69	<b>Sb</b> <sup>51</sup> Сурьма 121,75	<b>Te</b> <sup>52</sup> Теллур 127,60	<b>I</b> <sup>53</sup> Иод 126,9044	<b>Xe</b> <sup>54</sup> Ксенон 131,30						
6	8	<b>Cs</b> <sup>55</sup> Цезий 132,905	<b>Ba</b> <sup>56</sup> Барий 137,34	<b>La*</b> <sup>57</sup> Лантан 138,91	<b>Hf</b> <sup>72</sup> Гафний 178,49	<b>Ta</b> <sup>73</sup> Тантал 180,948	<b>W</b> <sup>74</sup> Вольфрам 183,85	<b>Re</b> <sup>75</sup> Рений 186,2	<b>Os</b> <sup>76</sup> Осмий 190,2	<b>Ir</b> <sup>77</sup> Иридий 192,2	<b>Pt</b> <sup>78</sup> Платина 195,09				
	9	<b>Au</b> <sup>79</sup> Золото 196,967	<b>Hg</b> <sup>80</sup> Ртуть 200,59	<b>Tl</b> <sup>81</sup> Таллий 204,37	<b>Pb</b> <sup>82</sup> Свинец 207,19	<b>Bi</b> <sup>83</sup> Висмут 208,980	<b>Po</b> <sup>84</sup> Полоний [210]*	<b>At</b> <sup>85</sup> Астат [210]	<b>Rn</b> <sup>86</sup> Радон [222]						
7	10	<b>Fr</b> <sup>87</sup> Франций [223]	<b>Ra</b> <sup>88</sup> Радий [226]	<b>Ac**</b> <sup>89</sup> Актиний [227]	<b>Rf</b> <sup>104</sup> Резерфордий [261]	<b>Db</b> <sup>105</sup> Дубний [262]	<b>Sg</b> <sup>106</sup> Сиборгий [263]	<b>Bh</b> <sup>107</sup> Борий [262]	<b>Hs</b> <sup>108</sup> Хассий [265]	<b>Mt</b> <sup>109</sup> Майтнерий [266]	<b>Ds</b> <sup>110</sup> Дармштадтий [271]				
	11	<b>Rg</b> <sup>111</sup> Рентгений [272]	<b>Cn</b> <sup>112</sup> Коперниций [285]	<b>Nh</b> <sup>113</sup> Нихоний [286]	<b>Fl</b> <sup>114</sup> Флеровий	<b>Mc</b> <sup>115</sup> Московский	<b>Lv</b> <sup>116</sup> Ливерморий	<b>Ts</b> <sup>117</sup> Теннессин	<b>Og</b> <sup>118</sup> Оганесон [294]						

Лантаноиды*	58 <b>Ce</b> 140,12 Церий	59 <b>Pr</b> 140,907 Празеодим	60 <b>Nd</b> 144,24 Неодим	61 <b>Pm</b> [147]* Прометий	62 <b>Sm</b> 150,35 Самарий	63 <b>Eu</b> 151,96 Европий	64 <b>Gd</b> 157,25 Гадолиний	65 <b>Tb</b> 158,924 Тербий	66 <b>Dy</b> 162,50 Диспрозий	67 <b>Ho</b> 164,930 Гольмий	68 <b>Er</b> 167,26 Эрбий	69 <b>Tm</b> 168,934 Тулий	70 <b>Yb</b> 173,04 Иттербий	71 <b>Lu</b> 174,97 Лютеций
Актиноиды**	90 <b>Th</b> 232,038 Торий	91 <b>Pa</b> [231] Протактиний	92 <b>U</b> 238,03 Уран	93 <b>Np</b> [237] Нептуний	94 <b>Pu</b> [244] Плутоний	95 <b>Am</b> [243] Америций	96 <b>Cm</b> [247] Кюрий	97 <b>Bk</b> [247] Берклий	98 <b>Cf</b> [252]* Калифорний	99 <b>Es</b> [254] Эйнштейний	100 <b>Fm</b> [257] Фермий	101 <b>Md</b> [257] Менделеев	102 <b>No</b> [259] Нобелий	103 <b>Lr</b> [260] Лоуренсий

# Электронное строение актиноидов

2. Различие в энергиях  $5f$ - и  $6d$ -орбиталей меньше, чем  $4f$ - и  $5d$ -орбиталей.

!!! Полагают, что  $5f$  орбитали выходят за пределы  $6s$  и  $6p$  облака и становятся доступными для взаимодействия

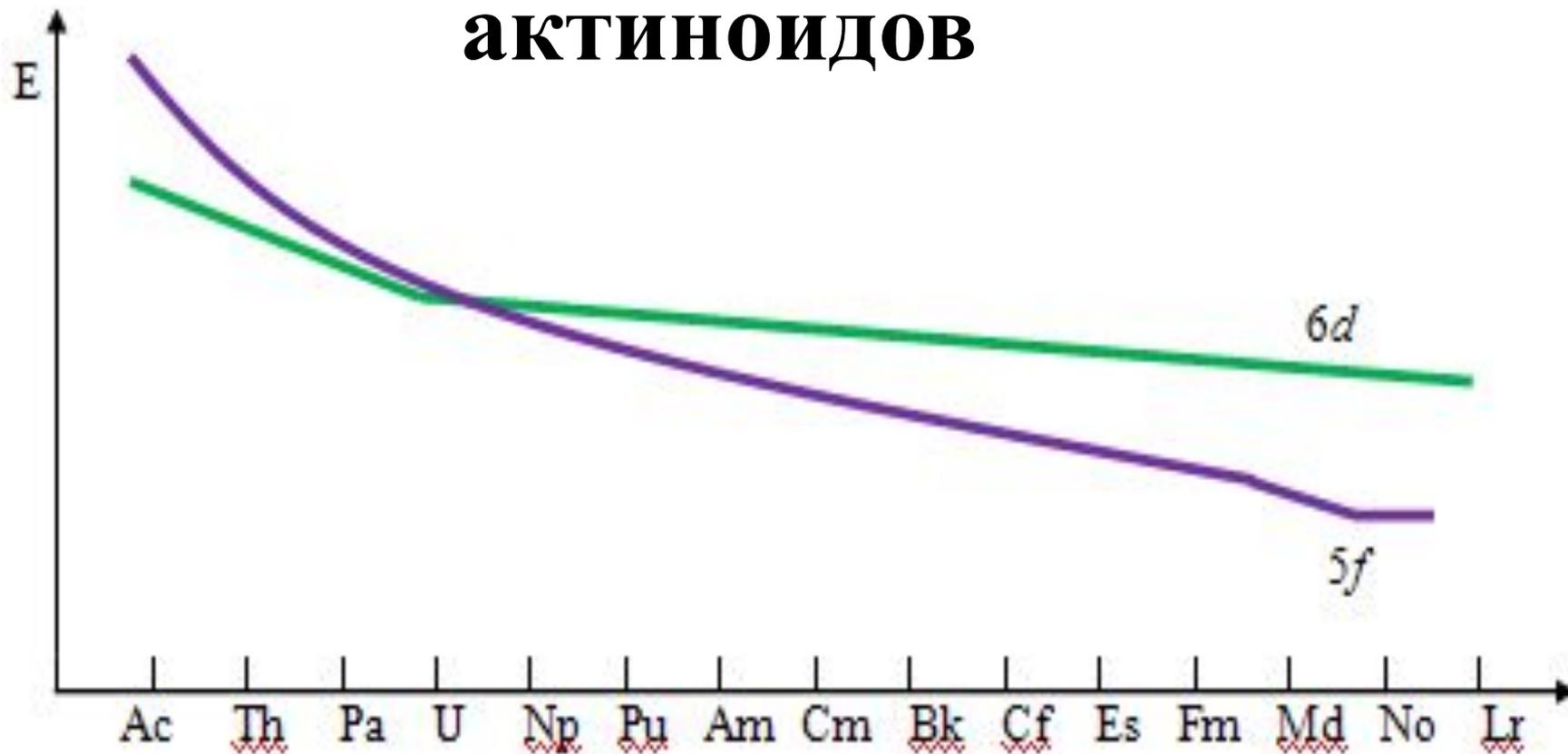


где  $k$  изменяется от 2 до 14,

а  $m$  равно 0 или 1

3. Энергия электронов на  $5f$ - подуровне меняется по мере его заполнения

# Изменение энергий $5f$ - и $6d$ - подуровней по ряду актиноидов



# Особенность электронного строения

4. Для актиноидов первой половины ряда  $5f$  нестабилен, энергии  $5f$ ,  $6d$ ,  $7s$  и  $7p$  орбиталей примерно одинаковы и могут участвовать в образовании химических связей

(полагают, что  $5f$  орбитали выходят за пределы  $6s$  и  $6p$  облака)

Легкие актиноиды характеризуются большим разнообразием степеней окисления, и более склонны к образованию комплексных соединений, чем лантаноиды, больше орбиталей способных участвовать в донорно-акцепторных взаимодействиях.

# Особенность электронного строения



- Энергии орбиталей **5f-, 6d-, 7s-** и **7p-** примерно одинаковы.
- Они все могут принимать участие в образовании химических связей.
- Степени окисления:  
от **+3** до **+6**,  
наиболее устойчивые **+4** и **+6**

# Особенность электронного строения

5. Для актиноидов первой половины семейства возможны переменные степени окисления от +3 до максимальных:

	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
Мах ст. окисления	4	5	6	7	7	6	4

# Особенность электронного строения

6. Элементы второй половины семейства актиноидов (от кюрия до лоуренсия) вследствие стабилизации  $5f$ -подуровня, заполненного электронами наполовину и более чем наполовину, подобно лантаноидам, проявляют наиболее устойчивую степень окисления +3 (иногда +2)

## **Химическая связь —**

**совокупность электростатических сил притяжения и отталкивания, создающая динамически устойчивую систему из двух и более атомов.**

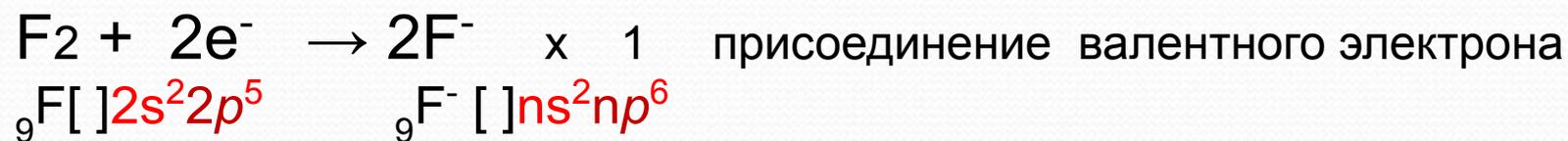
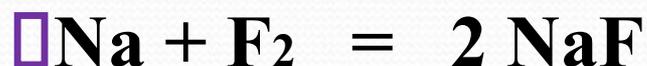
### **Основные характеристики химической связи:**

- энергия связи (прочность связи)
- длина связи
- полярность связи
- направленность (валентный угол)
- поляризуемость связи

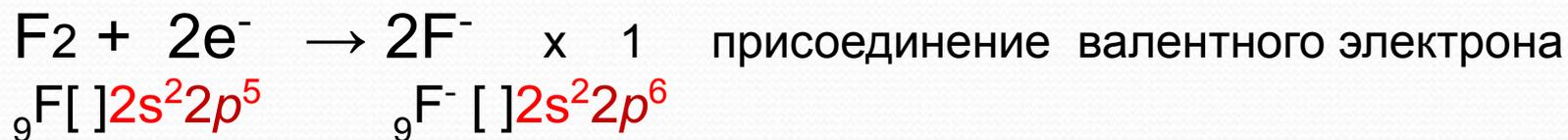
## Общие сведения о химической связи

Большинство химических элементов, вступая во взаимодействие между собой, стремится приобрести устойчивую конфигурацию инертных газов

Путем отдачи или присоединения, или обобществления валентных электронов



## Общие сведения о химической связи



# Периодическая таблица Д. И. Менделеева

Период	Ряд	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ											
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII				
1	1	(H)							<b>H</b> <sup>1</sup> Водород 1,00797	<b>He</b> <sup>2</sup> Гелий 4,0026	Обозначение элемента Атомный номер 		
2	2	<b>Li</b> <sup>3</sup> Литий 6,939	<b>Be</b> <sup>4</sup> Бериллий 9,0122	<b>B</b> <sup>5</sup> Бор 10,811	<b>C</b> <sup>6</sup> Углерод 12,01115	<b>N</b> <sup>7</sup> Азот 14,0067	<b>O</b> <sup>8</sup> Кислород 15,9994	<b>F</b> <sup>9</sup> Фтор 18,9984	<b>Ne</b> <sup>10</sup> Неон 20,179				
3	3	<b>Na</b> <sup>11</sup> Натрий 22,9898	<b>Mg</b> <sup>12</sup> Магний 24,305	<b>Al</b> <sup>13</sup> Алюминий 26,9815	<b>Si</b> <sup>14</sup> Кремний 28,086	<b>P</b> <sup>15</sup> Фосфор 30,9738	<b>S</b> <sup>16</sup> Сера 32,064	<b>Cl</b> <sup>17</sup> Хлор 35,453	<b>Ar</b> <sup>18</sup> Аргон 39,948				
4	4	<b>K</b> <sup>19</sup> Калий 39,102	<b>Ca</b> <sup>20</sup> Кальций 40,08	<b>Sc</b> <sup>21</sup> Скандий 44,956	<b>Ti</b> <sup>22</sup> Титан 47,90	<b>V</b> <sup>23</sup> Ванадий 50,942	<b>Cr</b> <sup>24</sup> Хром 51,996	<b>Mn</b> <sup>25</sup> Марганец 54,9380	<b>Fe</b> <sup>26</sup> Железо 55,847	<b>Co</b> <sup>27</sup> Кобальт 58,9330	<b>Ni</b> <sup>28</sup> Никель 58,71		
	5	<b>Cu</b> <sup>29</sup> Медь 63,546	<b>Zn</b> <sup>30</sup> Цинк 65,37	<b>Ga</b> <sup>31</sup> Галлий 69,72	<b>Ge</b> <sup>32</sup> Германий 72,59	<b>As</b> <sup>33</sup> Мышьяк 74,9216	<b>Se</b> <sup>34</sup> Селен 78,96	<b>Br</b> <sup>35</sup> Бром 79,904	<b>Kr</b> <sup>36</sup> Криптон 83,80				
5	6	<b>Rb</b> <sup>37</sup> Рубидий 85,47	<b>Sr</b> <sup>38</sup> Стронций 87,62	<b>Y</b> <sup>39</sup> Иттрий 88,905	<b>Zr</b> <sup>40</sup> Цирконий 91,22	<b>Nb</b> <sup>41</sup> Ниобий 92,906	<b>Mo</b> <sup>42</sup> Молибден 95,94	<b>Tc</b> <sup>43</sup> Технеций [99]	<b>Ru</b> <sup>44</sup> Рутений 101,07	<b>Rh</b> <sup>45</sup> Родий 102,905	<b>Pd</b> <sup>46</sup> Палладий 106,4		
	7	<b>Ag</b> <sup>47</sup> Серебро 107,868	<b>Cd</b> <sup>48</sup> Кадмий 112,40	<b>In</b> <sup>49</sup> Индий 114,82	<b>Sn</b> <sup>50</sup> Олово 118,69	<b>Sb</b> <sup>51</sup> Сурьма 121,75	<b>Te</b> <sup>52</sup> Теллур 127,60	<b>I</b> <sup>53</sup> Иод 126,9044	<b>Xe</b> <sup>54</sup> Ксенон 131,30				
6	8	<b>Cs</b> <sup>55</sup> Цезий 132,905	<b>Ba</b> <sup>56</sup> Барий 137,34	<b>La*</b> <sup>57</sup> Лантан 138,91	<b>Hf</b> <sup>72</sup> Гафний 178,49	<b>Ta</b> <sup>73</sup> Тантал 180,948	<b>W</b> <sup>74</sup> Вольфрам 183,85	<b>Re</b> <sup>75</sup> Рений 186,2	<b>Os</b> <sup>76</sup> Осмий 190,2	<b>Ir</b> <sup>77</sup> Иридий 192,2	<b>Pt</b> <sup>78</sup> Платина 195,09		
	9	<b>Au</b> <sup>79</sup> Золото 196,967	<b>Hg</b> <sup>80</sup> Ртуть 200,59	<b>Tl</b> <sup>81</sup> Таллий 204,37	<b>Pb</b> <sup>82</sup> Свинец 207,19	<b>Bi</b> <sup>83</sup> Висмут 208,980	<b>Po</b> <sup>84</sup> Полоний [210]*	<b>At</b> <sup>85</sup> Астат [210]	<b>Rn</b> <sup>86</sup> Радон [222]				
7	10	<b>Fr</b> <sup>87</sup> Франций [223]	<b>Ra</b> <sup>88</sup> Радий [226]	<b>Ac**</b> <sup>89</sup> Актиний [227]	<b>Rf</b> <sup>104</sup> Резерфордий [261]	<b>Db</b> <sup>105</sup> Дубний [262]	<b>Sg</b> <sup>106</sup> Сиборгий [263]	<b>Bh</b> <sup>107</sup> Борий [262]	<b>Hs</b> <sup>108</sup> Хассий [265]	<b>Mt</b> <sup>109</sup> Майтнерий [266]	<b>Ds</b> <sup>110</sup> Дармштадтий [271]		
	11	<b>Rg</b> <sup>111</sup> Рентгений [272]	<b>Cn</b> <sup>112</sup> Коперниций [285]	<b>Nh</b> <sup>113</sup> Нихоний [286]	<b>Fl</b> <sup>114</sup> Флеровий	<b>Mc</b> <sup>115</sup> Московский	<b>Lv</b> <sup>116</sup> Ливерморий	<b>Ts</b> <sup>117</sup> Теннессин	<b>Og</b> <sup>118</sup> Оганесон [294]				

Лантаноиды*	58 <b>Ce</b> 140,12 Церий	59 <b>Pr</b> 140,907 Празеодим	60 <b>Nd</b> 144,24 Неодим	61 <b>Pm</b> [147]* Прометий	62 <b>Sm</b> 150,35 Самарий	63 <b>Eu</b> 151,96 Европий	64 <b>Gd</b> 157,25 Гадолиний	65 <b>Tb</b> 158,924 Тербий	66 <b>Dy</b> 162,50 Диспрозий	67 <b>Ho</b> 164,930 Гольмий	68 <b>Er</b> 167,26 Эрбий	69 <b>Tm</b> 168,934 Тулий	70 <b>Yb</b> 173,04 Иттербий	71 <b>Lu</b> 174,97 Лютеций
Актаиноиды**	90 <b>Th</b> 232,038 Торий	91 <b>Pa</b> [231] Протактиний	92 <b>U</b> 238,03 Уран	93 <b>Np</b> [237] Нептуний	94 <b>Pu</b> [244] Плутоний	95 <b>Am</b> [243] Америций	96 <b>Cm</b> [247] Кюрий	97 <b>Bk</b> [247] Берклий	98 <b>Cf</b> [252]* Калифорний	99 <b>Es</b> [254] Эйнштейний	100 <b>Fm</b> [257] Фермий	101 <b>Md</b> [257] Менделеев	102 <b>No</b> [259] Нобелий	103 <b>Lr</b> [260] Лоуренсий

# Химическая связь

## 1. Природа сил химической связи – электростатические взаимодействия электронов и ядер

совокупность электростатических сил притяжения и отталкивания, создающая динамически устойчивую систему из двух и более атомов.

## 2. Основной принцип образования химической связи - принцип минимума энергии

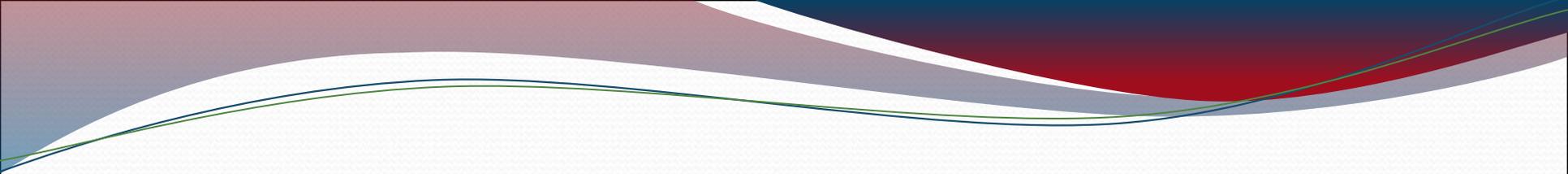
$$E_{\text{молекулы}} < \sum E_{\text{изолированных атомов}}$$

# Химическая связь

## принцип минимума энергии

При образовании химической связи всегда  
выделяется энергия





# **Химическая связь**

## **3. Основные виды химической связи**

# Химическая связь

- К основным видам химической связи относят :
- ковалентную,
- ионную,
- металлическую,
- (внутримолекулярная водородная связь)
- (Межмолекулярные взаимодействия, межмолекулярные водородные связи)

# Химическая связь

## ● Ковалентная химическая связь

● Химическая связь, образованная двумя атомами путем обобществления пары электронов, называется ковалентной связью (полярная и неполярная )

● Между атомами неметаллов:

●  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $PH_3$ ,  $CCl_4$

## ● Ионная связь

● Ионная химическая связь представляет собой электростатическое взаимодействие отрицательно и положительно заряженных ионов в химическом соединении. (можно рассматривать как предельный случай ковалентной полярной связи).

# Химическая связь

## ● Металлическая связь

- Металлическая связь – это химическая связь, обусловленная взаимодействием обобществленных валентных электронов металлов с остовом положительно заряженных ионов кристаллич. Решётки (катионов с металла в кристаллической решетке). По природе близка к ковалентной связи.
- Характерна для металлов и сплавов: Na, Ag, Sn, Rb, сплав Au+Cu и ...

### 3. Зависимость

типа связи от электроотрицательности  
взаимодействующих атомов.

Тип связи	Соединение	$\Delta\chi$	Тип связи в соединении
<b>Ковалентная Связь</b> $\Delta\chi = (0 - 2)$ <b>неполярная</b> $\Delta\chi = (0 - 0,4)$ <b>полярная</b> $\Delta\chi = (0,4 - 2)$	<b><math>\text{PH}_3</math></b>  <b><math>\text{HCl}</math></b>	$\chi(\text{P}) = 2,1; \chi(\text{H}) = 2,2$ $\Delta\chi = (2,2 - 2,1)$  $\chi(\text{H}) = 2,2; \chi(\text{Cl}) = 3,1$ $\Delta\chi = (3,1 - 2,2)$	<b>Ковалентная</b> <b>Неполярная</b>  <b>Полярная</b>
<b>Ионная</b> $\Delta\chi > 2$	<b><math>\text{CsCl}</math></b>	$\chi(\text{Cs}) = 0,8; \chi(\text{Cl}) = 3,1$ $\Delta\chi = (3,1 - 0,8)$	<b>Ионная</b>



# Ковалентная связь

## Особые свойства ковалентной связи

### Направленность ковалентной связи

1.  $\sigma$  -,  $\pi$  -,  $\delta$  - это способы перекрывания АО в пространстве.

Наиболее прочная связь - это  $\sigma$  -связь, она создает большую электронную плотность в межъядерном пространстве и ближе к ядрам взаимодействующих атомов.

### 2. Гибридизация АО



# ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ УРАВНЕНИЯ

*При составлении ионно-молекулярных уравнений реакций следует помнить:*

- 1) малорастворимые, малодиссоциирующие и газообразные вещества записывают в виде молекул;
- 2) растворимые сильные электролиты, как полностью диссоциированные, записывают в виде ионов;
- 3) сумма электрических зарядов ионов левой части уравнения должна быть равна сумме электрических зарядов правой части.



# ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ УРАВНЕНИЯ

**Сильные Электролиты** (практически полностью диссоциируют на ионы):

1. Сильные кислоты:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

2. Сильные основания, т.е. гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов:  $\text{LiOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$  и т.д.

3. Все хорошо растворимые в воде соли ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  и др.).  
Все хорошо растворимые в воде соли ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  и др.).

Кислые ( $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaHS}$  и др.) и основные ( $\text{ZnOHCl}$ ,  $\text{Al(OH)}_2\text{NO}_3$ ,  $\text{CrOHSO}_4$  и др.) соли диссоциируют в водных растворах как сильные электролиты по первой ступени. В ионно-молекулярных уравнениях кислые и основные соли записываются в виде ионов, которые образуются в результате диссоциации по первой ступени.



# ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ УРАВНЕНИЯ

## Слабые электролиты в водных растворах

1. Органические кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{HCOOH}$  и др.), а также слабые неорганические кислоты ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  **$\text{H}_3\text{PO}_4$**  и другие).
2. Все малорастворимые в воде основания ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и другие, а также  $\text{NH}_4\text{OH}$ ).
3. Оксиды и  $\text{H}_2\text{O}$  в ионно-молекулярных уравнениях записываются в виде молекул.

# Термодинамика

- **Термодинамика – это наука, изучающая взаимные превращения различных форм энергии.**
- Она позволяет оценивать вероятность самопроизвольного перехода системы из одного состояния в другое и энергетические эффекты этих переходов. В термодинамике свойства систем рассматриваются для состояния равновесия.

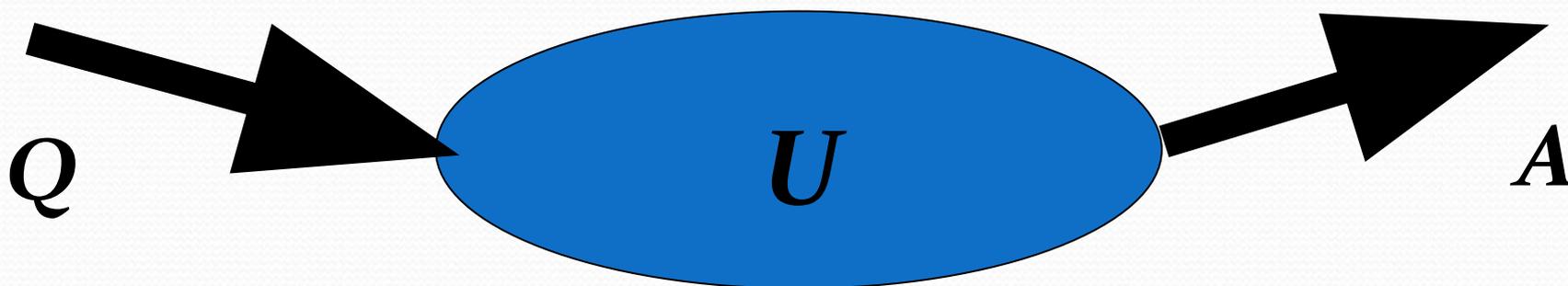
## 2. Термодинамические функции состояния

Для характеристики химических систем используют функции состояния.

- Функция состояния (ф.с.) - это такая функция, которая не зависит от пути, а определяется только начальным и конечным состояниями системы.
  - внутренняя энергия  $U$ , кДж/моль или кДж; ( $\Delta U$ )
- энтальпия  $H$ , кДж/моль или кДж; ( $\Delta H$ )
- энтропия  $S$ , Дж/моль\*К; ( $\Delta S$ )
- энергия Гиббса  $G$ , кДж/моль или кДж; ( $\Delta G$ )

# Первое начало термодинамики

Специальный вид закона  
сохранения энергии.



Количество тепла  $\Delta Q$ , сообщенное системе, идет на изменение внутренней энергии  $\Delta U$  системы и на работу  $A$ , совершаемую системой против внешних сил (тел).

$$Q = \Delta U + A$$

# Законы термохимии

- Закон Лавуазье, Лапласа (1780).

*тепловой эффект образования химического соединения равен по величине, но обратен по знаку тепловому эффекту его разложения, т. е.*

$$\Delta H_{\text{обр.}} = -\Delta H_{\text{разл.}}$$

- Закон Гесса (1840) (следствие  $Q = \Delta U + A$ )

*тепловой эффект химической реакции не зависит от пути ее протекания, а зависит лишь от начального и конечного состояний системы (при  $p, T = \text{const}$  или  $V, T = \text{const}$ ). Вывод из  $Q = \Delta U + A$*

- При  $V, T = \text{const}$ ,

$$Q_V = \Delta U$$

- При  $p, T = \text{const}$ ,

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = \Delta H$$

*функции  
состояния*

# Условия стандартного состояния веществ

Состояние вещества	Стандартное состояние вещества
Твердое или жидкое вещество	Чистое кристаллическое или жидкое вещество
Газообразное состояние	Парциальное давление 100 кПа или 1 атм
Растворенное вещество	Концентрация 1 моль/л
Температура	Постоянная (298К, 25°C)

# Стандартные условия

- Обозначение термодинамических функций приведенных к стандартным условиям

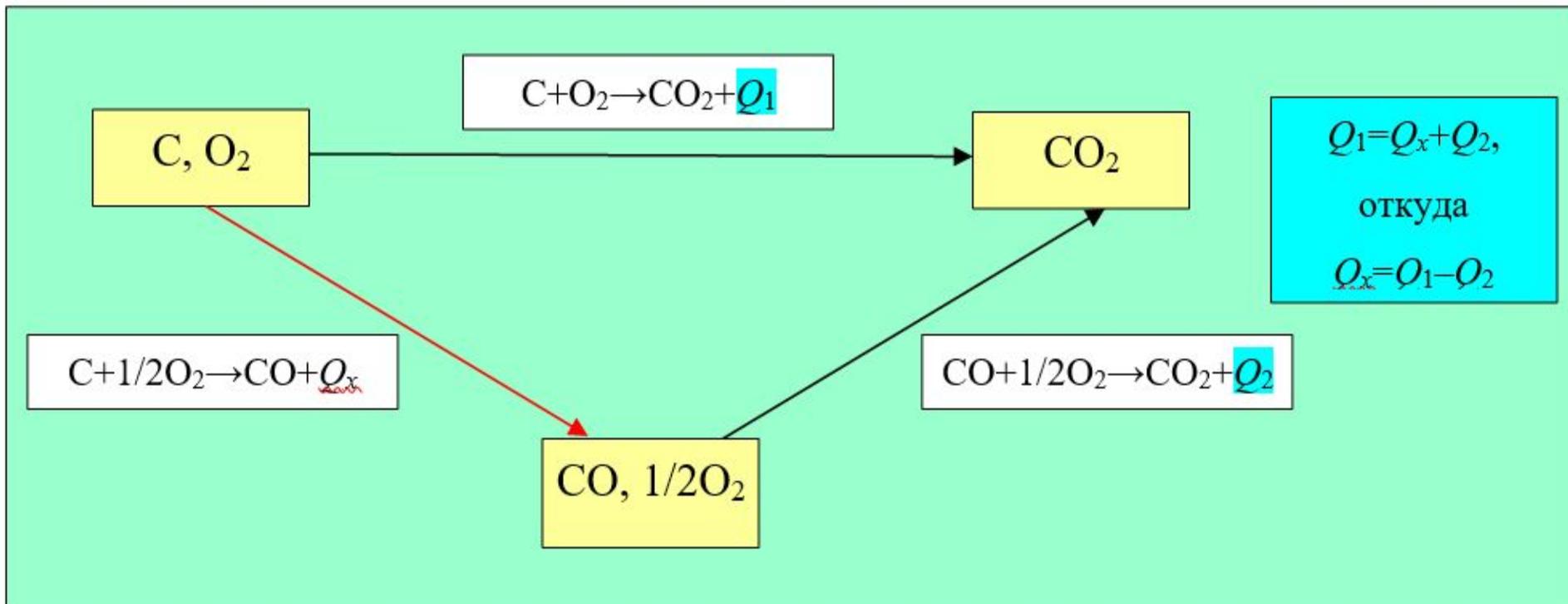


# Расчетные методы определения тепловых эффектов реакций

- Расчетные методы определения тепловых эффектов базируются на законах термохимии (Лавуазье, Лапласа и Гесса) и следствиям из этих законов.
- **1 способ:** Комбинирование заданных термохимических или термодинамических уравнений

# Расчетные методы определения тепловых эффектов реакций

- **1 способ:** Комбинирование заданных термохимических уравнений I и II с их известными тепловыми эффектами по закону Гесса позволит определить неизвестный тепловой эффект  $Q_x$  искомой реакции  $C + 1/2O_2 \rightarrow CO + Q_x$



# Стандартная энтальпия образования

- **2 способ.** Из закона Гесса следует, что при постоянном давлении тепловой эффект химической реакции можно рассчитать по энтальпиям продуктов и исходных веществ.
- $\Delta H_{\text{реакции}} = \sum b_j (H)_j - \sum a_i (H)_i$ .
- **!!!** Но абсолютные значения энтальпии неизвестны, так как величина энтальпии включает в качестве слагаемого внутреннюю энергию. В связи с этим вещества характеризуют не абсолютными значениями энтальпий, а энтальпиями образования (тепловыми эффектами или теплотами образования) веществ, которые в справочниках приводят для стандартных условий.

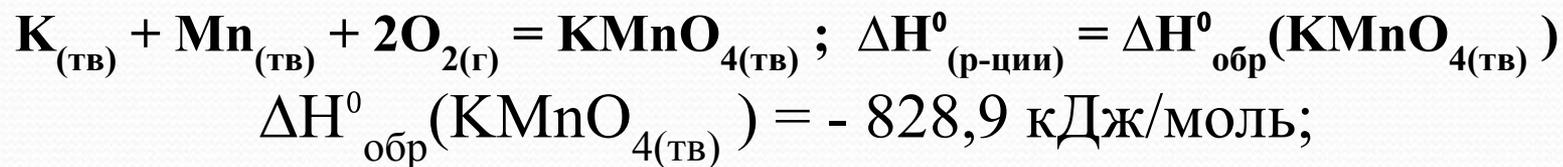
# Стандартная энтальпия образования

Стандартной энтальпией образования (теплотой образования) вещества называется тепловой эффект реакции образования одного моля данного вещества из соответствующих количеств простых веществ, находящихся в наиболее устойчивом состоянии при стандартных условиях.

- Стандартную энтальпию (теплоту) образования обозначают как  $\Delta H_{\text{обр},298}^{\circ}$  или  $\Delta_f H^{\circ}$ ,  
(или  $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ )

# Стандартная энтальпия образования

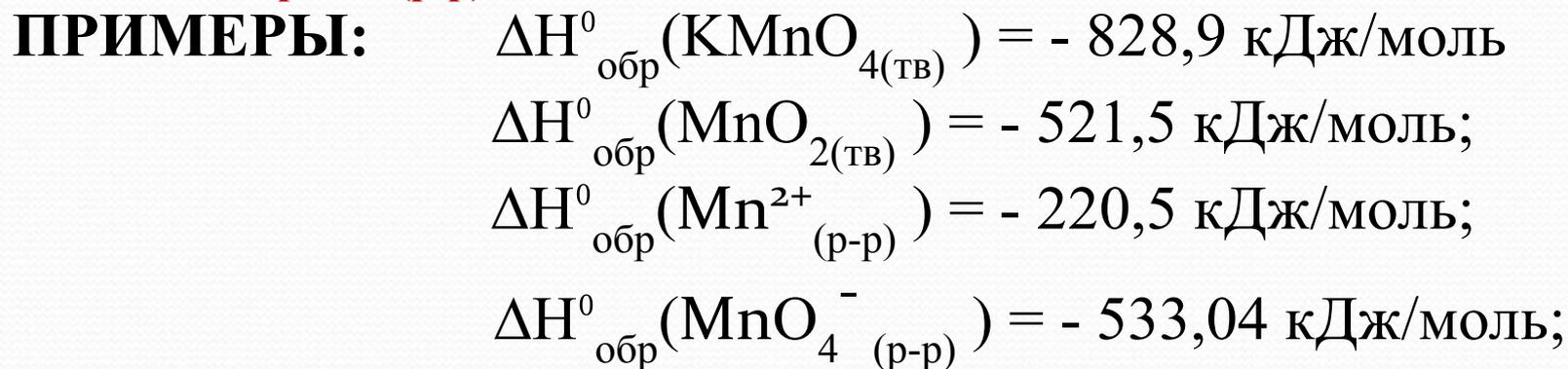
- **2 способ** – это расчет теплового эффекта путем использования справочных данных по стандартным энтальпиям (теплотам) образования химических соединений
- Стандартная энтальпия (теплота) образования есть тепловой эффект реакции образования одного моля этого соединения из простых веществ в их наиболее устойчивом состоянии при стандартных условиях.



**!!! –справочное данное**

# Справочные данные $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$

- Если известны теплоты (энтальпии) образования исходных веществ и продуктов реакции, то можно рассчитать и тепловой эффект реакции, протекающей с участием этих веществ.
- **!!!  $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$  (простых веществ в устойчивой форме) = 0 кДж/моль;**
- **!!!  $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$  ( $\text{H}^+$  (р-р)) = 0 кДж/моль;**



# Стандартная энтальпия образования

- **СЛЕДСТВИЕ** из закона ГЕССА:
- **РАСЧЕТ**  $\Delta H^0_{\text{реакции}}$ , используя справочные данные  $\Delta H^0_{\text{обр}}$
- Тепловой эффект (энтальпия) реакции равна разности сумм стандартных теплот (энтальпий) образования конечных и начальных участников реакций с учетом их стехиометрических коэффициентов.

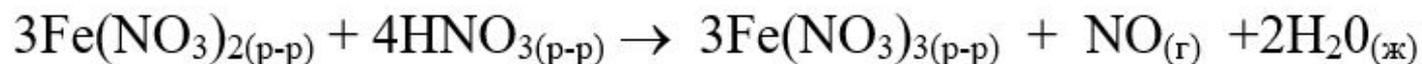
$$\Delta H^0_{\text{реакц}} = \sum \nu_i \Delta H^0_{\text{обр}_i} (\text{продукты}) - \sum \nu_j \Delta H^0_{\text{обр}_j} (\text{исх. вещества})$$

# Примеры термохимических расчетов

## Пример 3

(Расчет  $\Delta H^0$  реакции по способу 2, т.е. по справочным данным  $\Delta H_{\text{обр},298}^0$ )

Определите  $\Delta H^0$  реакции, протекающей в растворе при температуре 25 °С:



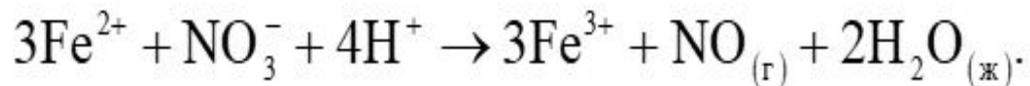
При расчете тепловых эффектов химических реакций, протекающих в водных растворах, следует учитывать электролитическую диссоциацию химических соединений. Для тех соединений, которые диссоциируют в растворе, в расчетах используются  $\Delta H_{\text{обр}}^0$  соответствующих ионов, а для тех, которые не диссоциируют, молекул.

***Расчет  $\Delta H^0$  реакций, протекающих в водных растворах, проводится по ионно-молекулярной форме уравнения.***

# Примеры термохимических расчетов

Решение.

Ионно-молекулярное уравнение реакции имеет вид:



Справочные данные:

Стандартные теплоты образования компонентов реакции

Компонент реакции	$\text{Fe}_{(\text{p-p})}^{2+}$	$\text{Fe}_{(\text{p-p})}^{3+}$	$\text{NO}_{3(\text{p-p})}^-$	$\text{NO}_{(\text{г})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
$\Delta H_{\text{обр}}^0$ , кДж/моль	-87,9	-47,4	-206,6	90,4	-285,8

# Примеры термохимических расчетов

По закону Гесса, используя справочные данные  $\Delta H_{\text{обр},298}^0$ , получим:

$$\Delta H^0 = 3\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{Fe}^{3+}) + \Delta H_{\text{обр}}^0(\text{NO}_{(\text{г})}) + 2\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - \\ - 3\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{Fe}^{2+}) - \Delta H_{\text{обр}}^0 \text{NO}_3^- = -154,0 \text{ кДж}$$

# Примеры термохимических расчетов

- Энергия химической связи  $E_{x.c}$  – энергия, которую нужно затратить, чтобы превратить один моль газообразных молекул в отдельные газообразные атомы (при н. у.) (энергия атомизации).
- Средние стандартные энтальпии связи могут быть определены путем усреднения значений, найденных для целых классов соединений:

$$\langle E_{x.c.} \rangle = \Delta H^\circ_{\text{атомизации}} / \sum x.c.$$

# II начало термодинамики.

## Энтропия

- **ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ**, один из основных законов термодинамики, устанавливающий необратимость реальных термодинамических процессов.
- Второе начало термодинамики **сформулировано как закон природы** Н. Л. С. Карно в 1824, Р. Клаузиусом в 1850 и У. Томсоном (Кельвином) в 1851 в различных, но эквивалентных формулировках.

# II начало термодинамики.

## Энтропия

- **Формулировки второго начала термодинамики:**
- «Невозможен процесс, единственным конечным результатом которого является превращение тепла, взятого от нагревателя, в эквивалентную ему работу» (**Кельвин**).
- «Невозможен процесс, единственным конечным результатом которого является передача тепла от менее нагретого тела более нагретому» (**Клаузиус**).
- «Природа стремится сама собой перейти от состояний менее вероятных к состояниям более вероятным» (**Больцман**)

# II начало термодинамики.

## Энтропия

- **Термодинамическое определение энтропии:**
- Энтропией называется отношение теплоты, подводимой к термодинамической системе в некотором процессе, к абсолютной температуре этого тела

- $$dS = \frac{dQ}{T} \quad \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \right]$$

**Энтропия**-мера статистического беспорядка в изолированной термодинамической системе.

$$S = R \cdot \ln W$$

$R = 8,31$  Дж/моль·К; универсальная газовая постоянная

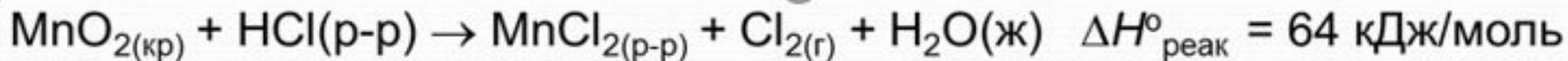
$W$  - Термодинамическая вероятность состояния (беспорядок) системы

- **Число микросостояний, через которое реализуется данное макросостояние, называют термодинамической вероятностью этого состояния.**

термодинамическая вероятность  $W \gg 1$ ,  $S > 0$

# Свободная Энергия Гиббса

- *Направление реальных процессов является итогом конкуренции двух противоположных факторов: энергетического и вероятностного (энтропийного). Преобладание благоприятного фактора и определяет возможность самопроизвольного протекания процесса.*
- **Благоприятные факторы:**
- $\Delta H < 0$   к минимуму энергии
- $\Delta S > 0$   к наиболее вероятному процессу с большим беспорядком



- **Но  $\Delta S > 0$  !!! реакция идет самопроизвольно**



- **а  $\Delta S < 0$ , реакция идет самопроизвольно**

# процессов. Свободная Энергия Гиббса

- *Функция, которая является однозначным критерием направления процесса - это энергия Гиббса ( $\Delta G$ )*
- *$\Delta G$  объединяет энергетический и энтропийный факторы,*
- *определяет возможность самопроизвольного протекания процесса*

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ – уравнение Гиббса}$$

# Критерии направления реакций

$\Delta G^\circ_{\text{реакции}} < 0$	$1 \rightarrow 2$	возможно самопроизвольное протекание ПРЯМОГО процесса
$\Delta G^\circ_{\text{реакции}} > 0$	$2 \rightarrow 1$	возможно самопроизвольное протекание ОБРАТНОГО процесса
$\Delta G^\circ_{\text{реакции}} = 0$	$1 \rightleftharpoons 2$	система находится в состоянии химического РАВНОВЕСИЯ

# Использование значений $\Delta G$ на

## практике при нестандартных условиях

На практике условия чаще всего нестандартные. Однако и в этом случае можно судить о направлении самопроизвольного протекания реакции по значению  $\Delta G^\circ_{\text{реакц}}$ :

- $\Delta G^\circ_{\text{реакц}} < -40 \text{ кДж}$  – реакция протекает в прямом направлении;
- $\Delta G^\circ_{\text{реакц}} > +40 \text{ кДж}$  – реакция протекает в обратном направлении;
- $-40 < \Delta G^\circ_{\text{реакц}} < +40 \text{ кДж}$  – реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлении.
- **40 кДж – поправка на нестандартность условий в энергетических единицах. (любые: парциальное давление, концентрация, состояние)**

# Стандартная Энергия Гиббса образования, $\Delta G^{\circ}_{\text{обр}}$

- *Стандартная энергия Гиббса образования вещества ( $\Delta G^{\circ}_{298}$ ) – изменение  $\Delta G$  реакции образования одного моля вещества из простых веществ в их устойчивом состоянии при стандартных условиях.*
- **!!!  $\Delta G^{\circ}_{\text{обр}}$  - это справочные данные**
- **!!!  $\Delta G^{\circ}_{\text{обр}}$  (простых веществ в устойчивой форме) = 0 кДж/моль;**
- **!!!  $\Delta G^{\circ}_{\text{обр}}(\text{H}^+_{(\text{p-p})}) = 0$  кДж/моль;**

# Способы расчета $\Delta G^\circ_{\text{реакц}}$

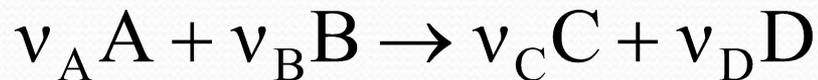
Рассчитать изменение энергии Гиббса реакции  $\Delta G^\circ_{\text{реакц}}$  можно двумя способами.

**Первый способ** - по уравнению Гиббса:

$$\Delta G_{\text{реакц}} = \Delta H_{\text{реакц}} - T\Delta S_{\text{реакц}}$$

**Второй способ** (пример1)

расчет  $\Delta G_{\text{реакц}}$  выполняют по табличным значениям  $\Delta G^\circ_{\text{обр},29}$



$$\Delta G^\circ_{\text{реакц}} = \sum \nu_i \Delta G^\circ_{\text{обр},i} (\text{продукты}) - \sum \nu_j \Delta G^\circ_{\text{обр},j} (\text{исх. вещества})$$

$$\Delta G^\circ_{\text{реакц}} = \nu_C \Delta G^\circ_{\text{обр}} (C) + \nu_D \Delta G^\circ_{\text{обр}} (D) - \nu_A \Delta G^\circ_{\text{обр}} (A) - \nu_B \Delta G^\circ_{\text{обр}} (B)$$

# Приближенный метод расчета $\Delta G^\circ$ реакц, T для любой температуры

$$\Delta G^\circ_{\text{реакц},T} = \Delta H^\circ_{\text{реакц},298} - T\Delta S^\circ_{\text{реакц},298}$$

Данный способ справедлив для реакций, в которых в заданном интервале температур компоненты реакции не меняют своего агрегатного состояния.

В этом случае можно принять

$\Delta H^\circ_{\text{реакц}}$  не зависит от температуры

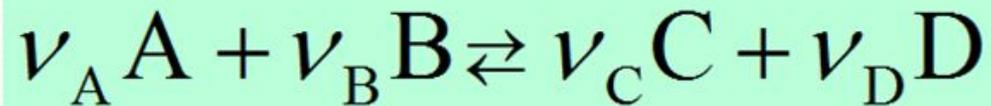
$\Delta S^\circ_{\text{реакц}}$  не зависит от температуры

# Химическое равновесие

- Основные понятия
- Условие химического равновесия.
- Химический потенциал и активность компонентов
- Закон действующих масс
- Термодинамические и концентрационные константы равновесия.
- Расчет констант равновесия и равновесных концентраций и степени превращения
- Выражения для констант равновесия гомогенных и гетерогенных реакций
- Влияние различных факторов на равновесие. Смещение равновесия.

# Химическое равновесие

**Химическое равновесие** – это динамическое (подвижное) состояние системы, при котором скорости прямой и обратной реакций равны, а количественное соотношение компонентов (концентраций) системы во времени не меняется.



$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$$



$$Kc = \frac{C_C^{\nu_C} \cdot C_D^{\nu_D}}{C_A^{\nu_A} \cdot C_B^{\nu_B}} = \text{const}$$



**Основной закон химического равновесия**

**ВАЖНО!!!** Хотя концентрации компонентов при равновесии не меняются, реакция не остановилась, она продолжает протекать в двух противоположных направлениях и может протекать бесконечно долго.

## Термодинамическое условие химического равновесия.

Условия равновесия (химического, фазового) наиболее простым и универсальным способом выражаются через химические потенциалы  $\mu$

Для равновесия  $dG_{p,T} = 0$  и  $\sum \mu_i dv_i = 0$ ,

а так как  $dG_{p,T} = f(v_1, v_2, \dots, v_i)$ ,

то для любой равновесной химической реакции

**условие химического равновесия**

$$\sum \mu_i \nu_i (\text{продукты}) - \sum \mu_j \nu_j (\text{исх. в-в}) = 0$$

(1)

### III. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ, $\mu$

*Химический потенциал данного вещества,  $\mu_i$*

**Химический потенциал** – частная производная энергии Гиббса системы по числу молей данного компонента при условии постоянства других параметров.

$$\mu = \left( \frac{\partial G_{\text{сист}}}{\partial n_i} \right)_{p, T, n = \text{const}}$$

***n-число моль остальных  
компонентов***

## **ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ, $\mu$**

***Химический потенциал данного вещества в многокомпонентной системе,  $\mu_i$  - это величина энергии Гиббса системы, отнесенная к одному молю этого вещества, т.е. парциальная мольная энергия Гиббса***

Для многокомпонентной системы  $\mu_i$  показывает, как изменится энергия Гиббса при добавлении в систему бесконечно малого количества одного из компонентов, если никакие другие изменения ( $p, T$  и количеств иных компонентов) не происходят.

# СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛ, $\mu$

Связь химического потенциал с составом:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad - \text{идеальные газы,}$$

$$\left. \begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^0 + RT \ln C_i \\ \mu_i &= \mu_i^0 + RT \ln X_i \end{aligned} \right\} - \text{идеальные газы или растворы,}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad - \text{реальные газы или растворы,}$$

где  $p_i$ ,  $C_i$ ,  $X_i$ ,  $a_i$  – парциальное давление,

молярная концентрация, мольная доля,

активность компонента в системе, взятые в

относительных единицах, т.е. отнесенных

к стандартному значению, которое равно единице;

$\mu_i^0$  – стандартный химический потенциал компонента

Стандартную энтальпию (теплоту) образования обозначают как  $\Delta H_{\text{обр},298}^{\circ}$  или  $\Delta H_f^{\circ}$  (или  $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ )

Стандартный химический потенциал вещества при постоянных давлении и температуре является постоянной величиной, его можно назвать также стандартной энергией Гиббса.

Значения  $\mu^{\circ}$  определены для большого числа веществ и приведены в справочниках как  $\Delta G_{\text{обр},298}^{\circ}$ .

$$\mu_i^{\circ} = \Delta G_{\text{обр.в-ва}}$$

# АКТИВНОСТЬ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ

**Активность компонентов** – функция, определяющая свойства реальных систем, заменяющая собой концентрацию, имеющая размерность концентрации и связанная с ней следующими соотношениями (для неэлектролитов):

где  $y_i, \gamma_i, f_i$

$$a_i = y_i c_i$$

$$a_{mi} = \gamma_i c_{mi}$$

$$a_{xi} = f_i X_i$$

коэффициенты активности (молярный, моляльный, мольнодолевой) – безразмерные величины, показывающие степень отклонения свойств реальной системы от идеальной вследствие различных физико-химических взаимодействий между компонентами

$c, c_m, X$  – молярная, моляльная концентрации и мольная доля;

# ЗДМ химической реакции: $K_a$ , $K_C$ , $K_p$

Термодинамическая константа равновесия, const при  $T = \text{const}$

$$K_a = \frac{a_C^{\leftrightarrow v_C} \cdot a_D^{\leftrightarrow v_D}}{a_A^{\leftrightarrow v_A} \cdot a_B^{\leftrightarrow v_B}} = \text{const}$$

Концентрационные константы равновесия const при  $T = \text{const}$

$$K_p = \frac{p_C^{\leftrightarrow v_C} \cdot p_D^{\leftrightarrow v_D}}{p_A^{\leftrightarrow v_A} \cdot p_B^{\leftrightarrow v_B}}$$

$$K_C = \frac{\bar{C}_C^{\leftrightarrow v_C} \cdot \bar{C}_D^{\leftrightarrow v_D}}{\bar{C}_A^{\leftrightarrow v_A} \cdot \bar{C}_B^{\leftrightarrow v_B}}$$

$$K_X = \frac{X_C^{\leftrightarrow v_C} \cdot X_D^{\leftrightarrow v_D}}{X_A^{\leftrightarrow v_A} \cdot X_B^{\leftrightarrow v_B}}$$

$$K_{Cm} = \frac{Cm_C^{\leftrightarrow v_C} \cdot Cm_D^{\leftrightarrow v_D}}{Cm_A^{\leftrightarrow v_A} \cdot Cm_B^{\leftrightarrow v_B}}$$

$$K_a = K_C \frac{y_C^{\leftrightarrow v_C} y_D^{\leftrightarrow v_D}}{y_A^{\leftrightarrow v_A} y_B^{\leftrightarrow v_B}}$$

Связь между концентрационной и термодинамической константами равновесия

## Выводы:

□ Термодинамическая константа равновесия  $K_a$  не зависит от активности (концентрации) и давления системы, а определяется лишь химической природой вещества и температурой;

□  $K_a \neq K_p \neq K_c \neq K_{c_m} \neq K_x$  (В разбавленных растворах  $K_a = K_c$ , в разреженных газах  $K_a = K_p$ );

□ Константу равновесия можно определить 2 способами:

- По известным значениям равновесных активностей, концентраций, давлений и т.д. ;

$$K_c = \frac{(\vec{c}_C^{v_C})(\vec{c}_D^{v_D})}{(\vec{c}_A^{v_A})(\vec{c}_B^{v_B})}$$

- По термодинамическим характеристикам  $\Delta G_{\text{реакц}}^a = -RT \ln K_a$

□ По величине константы равновесия можно судить о степени протекания реакции:

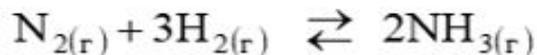
$$K \rightarrow \alpha, \quad \alpha = \frac{n'}{n_0} = \frac{C'}{C_0}$$

$$K \gg 1 \Rightarrow \alpha \rightarrow 1$$

$$K \ll 1 \Rightarrow \alpha \rightarrow 0$$

# Примеры записи выражений ЗДМ для реакций

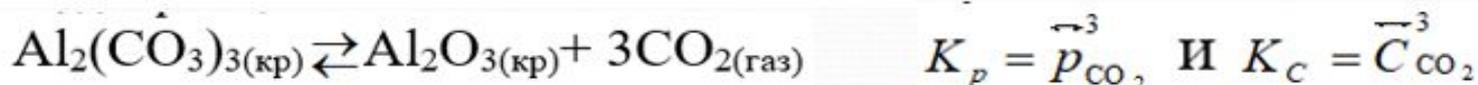
1 Гомогенная газовая реакция



$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}; \quad K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3},$$

Где равновесные молярные концентрации компонентов обозначены  $[\text{NH}_3]$ ,  $[\text{N}_2]$ ,  $[\text{H}_2]$

2 Гетерогенная реакция с участием газа



3 Гетерогенная реакция в растворе, константа равновесия записывается для краткой ионной форме уравнения



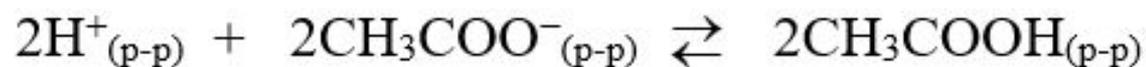
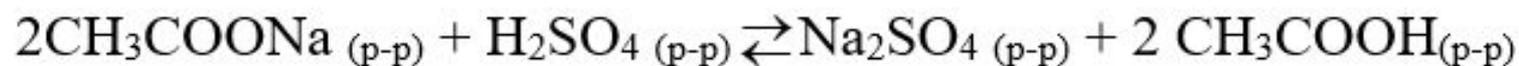
$$K_{p,c} = \frac{p_{\text{NH}_3}}{(C_{\text{NH}_4^+})(C_{\text{OH}^-})} \quad K_c = \frac{C_{\text{NH}_3}}{(C_{\text{NH}_4^+})(C_{\text{OH}^-})}$$

# Примеры записи выражений ЗДМ для реакций

*Реакции в растворе.* Обратимые реакции, протекающие в растворе, записываются в сокращенной ионно-молекулярной форме и для ионно-молекулярной формы составляется выражение константы равновесия через активности или концентрации.

Гомогенная реакция в растворе

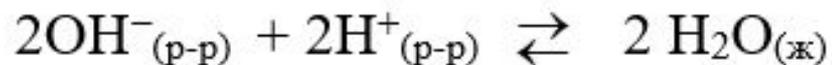
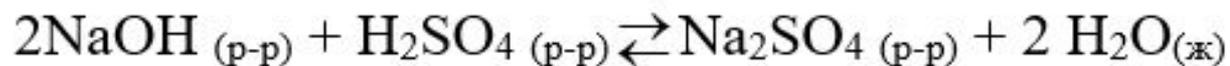
:



$$K_a = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}(p-p)}^2}{a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^2}, \quad K_c = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}(p-p)}^2}{C_{\text{H}^+}^2 \cdot C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^2}$$

# Примеры записи выражений ЗДМ для реакций

Гомогенная реакция, разбавленный раствор



$$K_a = \frac{1}{a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{OH}^-}^2} \quad K_c = \frac{1}{c_{\text{H}^+}^2 \cdot c_{\text{OH}^-}^2}, \text{ так как } a(\text{H}_2\text{O}_{ж}) = 1$$

# Примеры записи выражений ЗДМ для реакций

## Гетерогенные процессы

Если реакция является гетерогенной

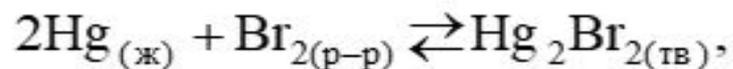
(компоненты находятся в разных фазах),

то активности чистых твердых и жидких веществ

не входят в выражение для константы равновесия,

так как величины их активностей как у чистых веществ

*принимаются* равными единице:



$$K_a = \frac{a_{\text{Hg}_2\text{Br}_{2(тв)}}}{a_{\text{Hg}_{(ж)}}^2 \cdot a_{\text{Br}_{2(р-р)}}} = \frac{1}{a_{\text{Br}_{2(р-р)}}},$$

так как  $a_{\text{Hg}_{(ж)}} = 1$  и  $a_{\text{Hg}_2\text{Br}_{2(тв)}} = 1$ .

# ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

- Равновесие диссоциации воды. Водородный показатель
- Равновесие диссоциации слабых кислот и оснований.  
Закон разбавления Оствальда
- Примеры расчетов степени диссоциации и равновесных концентраций
- $pH$  водных растворов кислот и оснований.  
Примеры расчетов
- Равновесие в растворах малорастворимых солей
- Равновесие гидролиза

# Равновесие диссоциации слабых электролитов

## Выводы:

- Диссоциация слабых многовалентных оснований и многоосновных кислот протекает по ступеням. Причем каждая последующая ступень протекает слабее предыдущей
- $K_{д1} \gg K_{д2} \gg K_{д3} \gg \dots$
- По значениям  $K_{д}$  можно определять степень диссоциации слабого электролита, концентрации ионов в растворе, рН, рОН.
- $K_{д}$  - справочные величины !!!

# Равновесие диссоциации слабых электролитов

Пользуясь константой диссоциации и законом разбавления Оствальда, можно определять равновесные концентрации ионов в растворах слабых электролитов и степень электролитической диссоциации.

Пример.

Рассчитайте рН водного раствора слабого основания  $\text{NH}_4\text{OH}$  заданной концентрации:  $C_{\text{NH}_4\text{OH}} = 0,5$  моль/л.  $K_{\text{д}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$

*Решение.* Так как  $\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}$ , предварительно следует рассчитать концентрацию ионов  $\text{H}^+$  в водном растворе.

$\text{NH}_4\text{OH}$  – слабое основание ( $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ ),

следовательно,

$$K_{\text{д}} = 1,75 \cdot 10^{-5} = \frac{\vec{C}_{\text{NH}_4^+} \cdot \vec{C}_{\text{OH}^-}}{\vec{C}_{\text{NH}_4\text{OH}}} = \frac{x^2}{C-x} \approx \frac{x^2}{C}$$

где  $x$  – равновесная концентрация ионов  $\text{OH}^-$ .

## Равновесие диссоциации слабых электролитов

Так как  $K_{\text{д}} \ll 1$ , то  $C-x \approx C$

Отсюда

$$x = \sqrt{K_{\text{д}} \cdot C} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

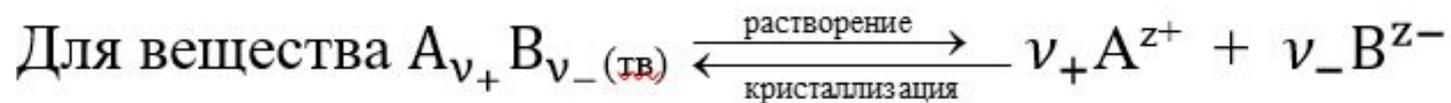
$$C_{\text{H}^+} = \frac{10^{-14}}{3 \cdot 10^{-3}} = 3,3 \cdot 10^{-12},$$

$$\text{pH} = -\lg 3,3 \cdot 10^{-12} = 11,5.$$

# III. Равновесие в растворах малорастворимых веществ

## Произведение растворимости (ПР)

Так как насыщенный раствор малорастворимого вещества является предельно разбавленным ( $C_i \rightarrow 0$ ), то активность ионов можно приравнять к концентрациям, а произведение растворимости может быть выражено и через концентрации ионов.



$$\text{ПР} = \overset{\leftrightarrow}{a}_{A^{z+}}^{\nu_A} \cdot \overset{\leftrightarrow}{a}_{B^{z-}}^{\nu_B} \approx \overset{\leftrightarrow}{C}_{A^{z+}}^{\nu_A} \cdot \overset{\leftrightarrow}{C}_{B^{z-}}^{\nu_B}$$

## III. Равновесие в растворах малорастворимых веществ

**Произведение растворимости** – это произведение равновесных активностей или концентраций ионов малорастворимого вещества в насыщенном растворе, взятых в степенях, равных соответствующим стехиометрическим индексам ( $\nu_+$ ,  $\nu_-$ ).

Произведение растворимости является постоянной величиной при постоянной температуре.

По величине ПР можно рассчитать

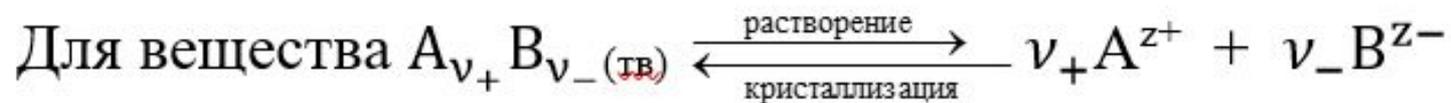
растворимость вещества ( $\tilde{C}$ ) и концентрации его ионов в насыщенном растворе.

**Растворимость вещества ( $\tilde{C}$ )** – это его концентрация в насыщенном растворе

# III. Равновесие в растворах малорастворимых веществ

## Произведение растворимости (ПР)

Так как насыщенный раствор малорастворимого вещества является предельно разбавленным ( $C_i \rightarrow 0$ ), то активность ионов можно приравнять к концентрациям, а произведение растворимости может быть выражено и через концентрации ионов.



$$\text{ПР} = \overset{\leftrightarrow}{a}_{A^{z+}}^{\nu_A} \cdot \overset{\leftrightarrow}{a}_{B^{z-}}^{\nu_B} \approx \overset{\leftrightarrow}{C}_{A^{z+}}^{\nu_A} \cdot \overset{\leftrightarrow}{C}_{B^{z-}}^{\nu_B}$$

# Значение ПР.

## По значению ПР можно определять:

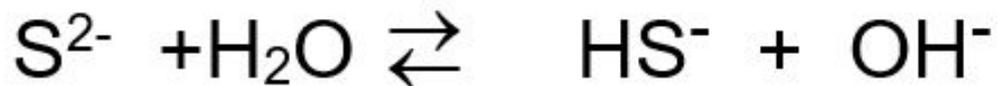
- ❖ Растворимость соли ( $C_{\text{пр}} = C_{\text{пр}}^{\text{пр}} = [\text{моль/л}]$ ) – максимальная (предельная) концентрация растворённого вещества при данной температуре, или концентрация насыщенного раствора;
- ❖ Равновесные концентрации ионов соли в её насыщенном растворе;
- ❖ Условия образования, растворения или переосаждения осадков.

## Выводы:

- Гидролиз солей I, II, III – валентных металлов и одно-, двух- и трёхосновных кислот протекает в основном по первой ступени;

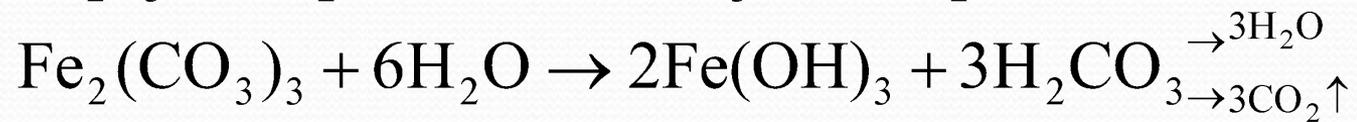
$$K_{г1} > K_{г2} > K_{г3}$$

- В результате гидролиза рН водных растворов солей смещается в кислую область при гидролизе по катиону и в щелочную – при гидролизе по аниону;



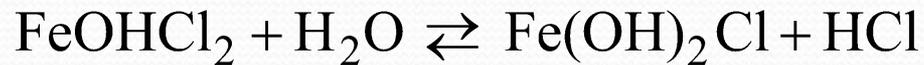
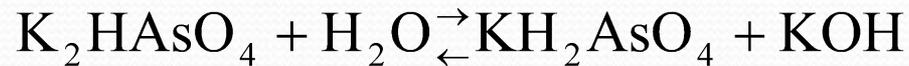
## Выводы:

- Полному необратимому гидролизу подвергаются только соли, образованные слабой, неустойчивой кислотой и и малорастворимым основанием: либо сульфиды, либо карбонаты металлов, дающие малорастворимые основания.



## Выводы:

- Гидролиз кислых или основных солей протекает по первой ближайшей ступени:



# ***ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА*** *Общие закономерности*

- Основные понятия
- Молекулярность и порядок реакции
- Основной закон химической кинетики.
- Зависимость скорости реакции от концентрации
- Уравнение ЗДМ кинетики
- Зависимость скорости реакции от температуры
- Зависимость скорости реакции от природы реагентов
- Зависимость скорости реакции от температуры

# 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ:

## 1.1. СКОРОСТЬЮ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

называется **изменение количества**

одного из реагирующих веществ

**в единицу времени**

**в единице реакционного пространства**

(для гомогенной реакции – в единице объема,

для гетерогенной – на единице площади).

**Для гомогенной реакции:**

**Скорость – это изменение концентрации за единицу времени**

Для *гомогенной* реакции



$$v = \frac{dn_i}{V d\tau} \cong \frac{d(n_i/V)}{d\tau} = \frac{dC_i}{d\tau}$$

$$v_A = -\frac{dC_A}{d\tau} = \left| \frac{dC_A}{d\tau} \right|$$

$$v_B = -\frac{dC_B}{d\tau} = \left| \frac{dC_B}{d\tau} \right|$$

$$v_C = \frac{dC_C}{d\tau}$$

$$v_D = \frac{dC_D}{d\tau}$$

скорости реакции

*по конкретным компонентам*

Изменения количеств реагентов относятся,  
как стехиометрические коэффициенты 1.2.

$$|dn_A|:|dn_B|:\dots:dn_C:dn_D:\dots = |v_A|:|v_B|:\dots:v_C:v_D:\dots$$

Отсюда

$$v_A:v_B:\dots:v_C:v_D:\dots = |v_A|:|v_B|:\dots:v_C:v_D:\dots$$

и

$$-\frac{v_A}{|v_A|} = -\frac{v_B}{|v_B|} = \dots = \frac{v_C}{v_C} = \frac{v_D}{v_D} = \dots v$$



*скорость химической реакции*

## 2. Зависимость скорости реакции от концентрации

Если реакция



протекает в несколько стадий, она называется **СЛОЖНОЙ**

### Основной закон кинетики

Для реакции (простой, сложной)

$$v = k C_A^{n_A} C_B^{n_B} \dots$$

**кинетическое уравнение**  
или уравнение ЗДМ кинетики  
или уравнение скорости

$n_A, n_B$

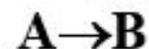
- **частные порядки** реакции по конкретному компоненту, могут **НЕ СОВПАДАТЬ** с коэффициентами  $\nu_A, \nu_B$  если реакция сложная и принимать даже **нулевые, дробные** и **отрицательные** значения

$n_A + n_B = n$  - **общий порядок** реакции

## УРАВНЕНИЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА. ПЕРИОД ПОЛУРАСПАДА

К реакциям первого порядка относятся реакции фотохимической диссоциации, изомеризации, радиоактивного распада.

Рассмотрим реакцию первого порядка общего вида:



Обозначим:  $C_0$  - начальная концентрация вещества А  
 $C$  - текущая концентрация вещества А.

Уравнение скорости в дифференциальной форме имеет вид:

$$v = - \frac{dC}{d\tau} = kC.$$

Разделим переменные, проинтегрируем:

$$\frac{dC}{C} = - k d\tau,$$

Получим уравнение зависимости концентрации от времени:

$$C = C_0 e^{-k\tau} \text{ или } \ln C = \ln C_0 - k\tau.$$

## УРАВНЕНИЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА. ПЕРИОД ПОЛУРАСПАДА

**период полупревращения  
(полураспада)**

**реакции первого порядка**

$$\text{Если } C = C_0/2, \text{ то } \tau_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C_0/2} = \frac{\ln 2}{k},$$

$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

**!!! Период полупревращения не зависит  
от начальной концентрации**

**!!! Время полного превращения реагента  
стремится к бесконечности**

$$C = C_0 e^{-k\tau} \text{ или } \ln C = \ln C_0 - k\tau.$$

# ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ПРИРОДЫ РЕАГЕНТОВ И ТЕМПЕРАТУРЫ

## Уравнение Аррениуса

Зависимость скорости химической реакции от энергии активации и от взаимной ориентации частиц выражается следующим образом:

$$k = p \cdot z \cdot e^{-E_a/RT} = A \cdot e^{-E_a/RT} \text{ – уравнение Аррениуса,}$$

где  $p$  – стерический фактор или фактор вероятности;

$z$  – число столкновений реагирующих частиц в  $1 \text{ см}^3$  в секунду;

$A$  – предэкспоненциальный множитель;

$E_a$  – энергия активации.

## ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

**Правило Вант-Гоффа (1864 г.)**

С повышением температуры на каждые  $10^\circ$  скорость реакции возрастает примерно в 2–4 раза

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Правило носит приближенный характер и применимо не ко всем реакциям и не к любым температурным диапазонам

**Уравнение Аррениуса (1889 г.)**

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

$E_A$  – **энергия активации** – это то избыточное количество энергии (по сравнению со средней величиной), которой должны обладать реагирующие частицы, чтобы произошло химическое взаимодействие между ними