

Электронное строение

Периодическая таблица Д. И. Менделеева

Период	Ряд	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ													
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII						
1	1	(H)						H ¹ Водород 1,00797	He ² 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;"> Li³ Литий 6,939 </div> <div style="text-align: right;">Относительная атомная масса</div>					
2	2	Li ³ Литий 6,939	Be ⁴ Бериллий 9,0122	B ⁵ Бор 10,811	C ⁶ Углерод 12,01115	N ⁷ Азот 14,0067	O ⁸ Кислород 15,9994	F ⁹ Фтор 18,9984	Ne ¹⁰ Неон 20,179						
3	3	Na ¹¹ Натрий 22,9898	Mg ¹² Магний 24,305	Al ¹³ Алюминий 26,9815	Si ¹⁴ Кремний 28,086	P ¹⁵ Фосфор 30,9738	S ¹⁶ Сера 32,064	Cl ¹⁷ Хлор 35,453	Ar ¹⁸ Аргон 39,948						
4	4	K ¹⁹ Калий 39,102	Ca ²⁰ Кальций 40,08	Sc ²¹ Скандий 44,956	Ti ²² Титан 47,90	V ²³ Ванадий 50,942	Cr ²⁴ Хром 51,996	Mn ²⁵ Марганец 54,9380	Fe ²⁶ Железо 55,847	Co ²⁷ Кобальт 58,9330	Ni ²⁸ Никель 58,71				
	5	Cu ²⁹ Медь 63,546	Zn ³⁰ Цинк 65,37	Ga ³¹ Галлий 69,72	Ge ³² Германий 72,59	As ³³ Мышьяк 74,9216	Se ³⁴ Селен 78,96	Br ³⁵ Бром 79,904	Kr ³⁶ Криптон 83,80						
5	6	Rb ³⁷ Рубидий 85,47	Sr ³⁸ Стронций 87,62	Y ³⁹ Иттрий 88,905	Zr ⁴⁰ Цирконий 91,22	Nb ⁴¹ Ниобий 92,906	Mo ⁴² Молибден 95,94	Tc ⁴³ Технеций [99]	Ru ⁴⁴ Рутений 101,07	Rh ⁴⁵ Родий 102,905	Pd ⁴⁶ Палладий 106,4				
	7	Ag ⁴⁷ Серебро 107,868	Cd ⁴⁸ Кадмий 112,40	In ⁴⁹ Индий 114,82	Sn ⁵⁰ Олово 118,69	Sb ⁵¹ Сурьма 121,75	Te ⁵² Теллур 127,60	I ⁵³ Иод 126,9044	Xe ⁵⁴ Ксенон 131,30						
6	8	Cs ⁵⁵ Цезий 132,905	Ba ⁵⁶ Барий 137,34	La* ⁵⁷ Лантан 138,91	Hf ⁷² Гафний 178,49	Ta ⁷³ Тантал 180,948	W ⁷⁴ Вольфрам 183,85	Re ⁷⁵ Рений 186,2	Os ⁷⁶ Осмий 190,2	Ir ⁷⁷ Иридий 192,2	Pt ⁷⁸ Платина 195,09				
	9	Au ⁷⁹ Золото 196,967	Hg ⁸⁰ Ртуть 200,59	Tl ⁸¹ Таллий 204,37	Pb ⁸² Свинец 207,19	Bi ⁸³ Висмут 208,980	Po ⁸⁴ Полоний [210]*	At ⁸⁵ Астат [210]	Rn ⁸⁶ Радон [222]						
7	10	Fr ⁸⁷ Франций [223]	Ra ⁸⁸ Радий [226]	Ac** ⁸⁹ Актиний [227]	Rf ¹⁰⁴ Резерфордий [261]	Db ¹⁰⁵ Дубний [262]	Sg ¹⁰⁶ Сиборгий [263]	Bh ¹⁰⁷ Борий [262]	Hs ¹⁰⁸ Хассий [265]	Mt ¹⁰⁹ Майтнерий [266]	Ds ¹¹⁰ Дармштадтий [271]				
	11	Rg ¹¹¹ Рентгений [272]	Cn ¹¹² Коперниций [285]	Nh ¹¹³ Нихоний [286]	Fl ¹¹⁴ Флеровий	Mc ¹¹⁵ Московский	Lv ¹¹⁶ Ливерморий	Ts ¹¹⁷ Теннессин	Og ¹¹⁸ Оганесон [294]						

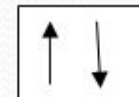
Лантаноиды*	58 Ce 140,12 Церий	59 Pr 140,907 Празеодим	60 Nd 144,24 Неодим	61 Pm [147]* Прометий	62 Sm 150,35 Самарий	63 Eu 151,96 Европий	64 Gd 157,25 Гадолиний	65 Tb 158,924 Тербий	66 Dy 162,50 Диспрозий	67 Ho 164,930 Гольмий	68 Er 167,26 Эрбий	69 Tm 168,934 Тулий	70 Yb 173,04 Иттербий	71 Lu 174,97 Лютеций
Актаиноиды**	90 Th 232,038 Торий	91 Pa [231] Протактиний	92 U 238,03 Уран	93 Np [237] Нептуний	94 Pu [244] Плутоний	95 Am [243] Америций	96 Cm [247] Кюрий	97 Bk [247] Берклий	98 Cf [252]* Калифорний	99 Es [254] Эйнштейний	100 Fm [257] Фермий	101 Md [257] Менделеев	102 No [255] Нобелий	103 Lr [256] 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	(H)						H ¹ Водород 1,00797	He ² 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;"> Li³ Литий 6,939 </div> <div style="text-align: right;">Относительная атомная масса</div>		
2	2	Li ³ Литий 6,939	Be ⁴ Бериллий 9,0122	B ⁵ Бор 10,811	C ⁶ Углерод 12,01115	N ⁷ Азот 14,0067	O ⁸ Кислород 15,9994	F ⁹ Фтор 18,9984	Ne ¹⁰ Неон 20,179			
3	3	Na ¹¹ Натрий 22,9898	Mg ¹² Магний 24,305	Al ¹³ Алюминий 26,9815	Si ¹⁴ Кремний 28,086	P ¹⁵ Фосфор 30,9738	S ¹⁶ Сера 32,064	Cl ¹⁷ Хлор 35,453	Ar ¹⁸ Аргон 39,948			
4	4	K ¹⁹ Калий 39,102	Ca ²⁰ Кальций 40,08	Sc ²¹ Скандий 44,956	Ti ²² Титан 47,90	V ²³ Ванадий 50,942	Cr ²⁴ Хром 51,996	Mn ²⁵ Марганец 54,9380	Fe ²⁶ Железо 55,847	Co ²⁷ Кобальт 58,9330	Ni ²⁸ Никель 58,71	
	5	Cu ²⁹ Медь 63,546	Zn ³⁰ Цинк 65,37	Ga ³¹ Галлий 69,72	Ge ³² Германий 72,59	As ³³ Мышьяк 74,9216	Se ³⁴ Селен 78,96	Br ³⁵ Бром 79,904	Kr ³⁶ Криптон 83,80			
5	6	Rb ³⁷ Рубидий 85,47	Sr ³⁸ Стронций 87,62	Y ³⁹ Иттрий 88,905	Zr ⁴⁰ Цирконий 91,22	Nb ⁴¹ Ниобий 92,906	Mo ⁴² Молибден 95,94	Tc ⁴³ Технеций [99]	Ru ⁴⁴ Рутений 101,07	Rh ⁴⁵ Родий 102,905	Pd ⁴⁶ Палладий 106,4	
	7	Ag ⁴⁷ Серебро 107,868	Cd ⁴⁸ Кадмий 112,40	In ⁴⁹ Индий 114,82	Sn ⁵⁰ Олово 118,69	Sb ⁵¹ Сурьма 121,75	Te ⁵² Теллур 127,60	I ⁵³ Иод 126,9044	Xe ⁵⁴ Ксенон 131,30			
6	8	Cs ⁵⁵ Цезий 132,905	Ba ⁵⁶ Барий 137,34	La* ⁵⁷ Лантан 138,91	Hf ⁷² Гафний 178,49	Ta ⁷³ Тантал 180,948	W ⁷⁴ Вольфрам 183,85	Re ⁷⁵ Рений 186,2	Os ⁷⁶ Осмий 190,2	Ir ⁷⁷ Иридий 192,2	Pt ⁷⁸ Платина 195,09	
	9	Au ⁷⁹ Золото 196,967	Hg ⁸⁰ Ртуть 200,59	Tl ⁸¹ Таллий 204,37	Pb ⁸² Свинец 207,19	Bi ⁸³ Висмут 208,980	Po ⁸⁴ Полоний [210]*	At ⁸⁵ Астат [210]	Rn ⁸⁶ Радон [222]			
7	10	Fr ⁸⁷ Франций [223]	Ra ⁸⁸ Радий [226]	Ac** ⁸⁹ Актиний [227]	Rf ¹⁰⁴ Резерфордий [261]	Db ¹⁰⁵ Дубний [262]	Sg ¹⁰⁶ Сиборгий [263]	Bh ¹⁰⁷ Борий [262]	Hs ¹⁰⁸ Хассий [265]	Mt ¹⁰⁹ Майтнерий [266]	Ds ¹¹⁰ Дармштадтий [271]	
	11	Rg ¹¹¹ Рентгений [272]	Cn ¹¹² Коперниций [285]	Nh ¹¹³ Нихоний [286]	Fl ¹¹⁴ Флеровий	Mc ¹¹⁵ Московский	Lv ¹¹⁶ Ливерморий	Ts ¹¹⁷ Теннессин	Og ¹¹⁸ Оганесон [294]			

Лантаноиды*	58 Ce 140,12 Церий	59 Pr 140,907 Празеодим	60 Nd 144,24 Неодим	61 Pm [147]* Прометий	62 Sm 150,35 Самарий	63 Eu 151,96 Европий	64 Gd 157,25 Гадолиний	65 Tb 158,924 Тербий	66 Dy 162,50 Диспрозий	67 Ho 164,930 Гольмий	68 Er 167,26 Эрбий	69 Tm 168,934 Тулий	70 Yb 173,04 Иттербий	71 Lu 174,97 Лютеций
Актиноиды**	90 Th 232,038 Торий	91 Pa [231] Протактиний	92 U 238,03 Уран	93 Np [237] Нептуний	94 Pu [244] Плутоний	95 Am [243] Америций	96 Cm [247] Кюрий	97 Bk [247] Берклий	98 Cf [252]* Калифорний	99 Es [254] Эйнштейний	100 Fm [257] Фермий	101 Md [257] Менделеев	102 No [255] Нобелий	103 Lr [256] 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

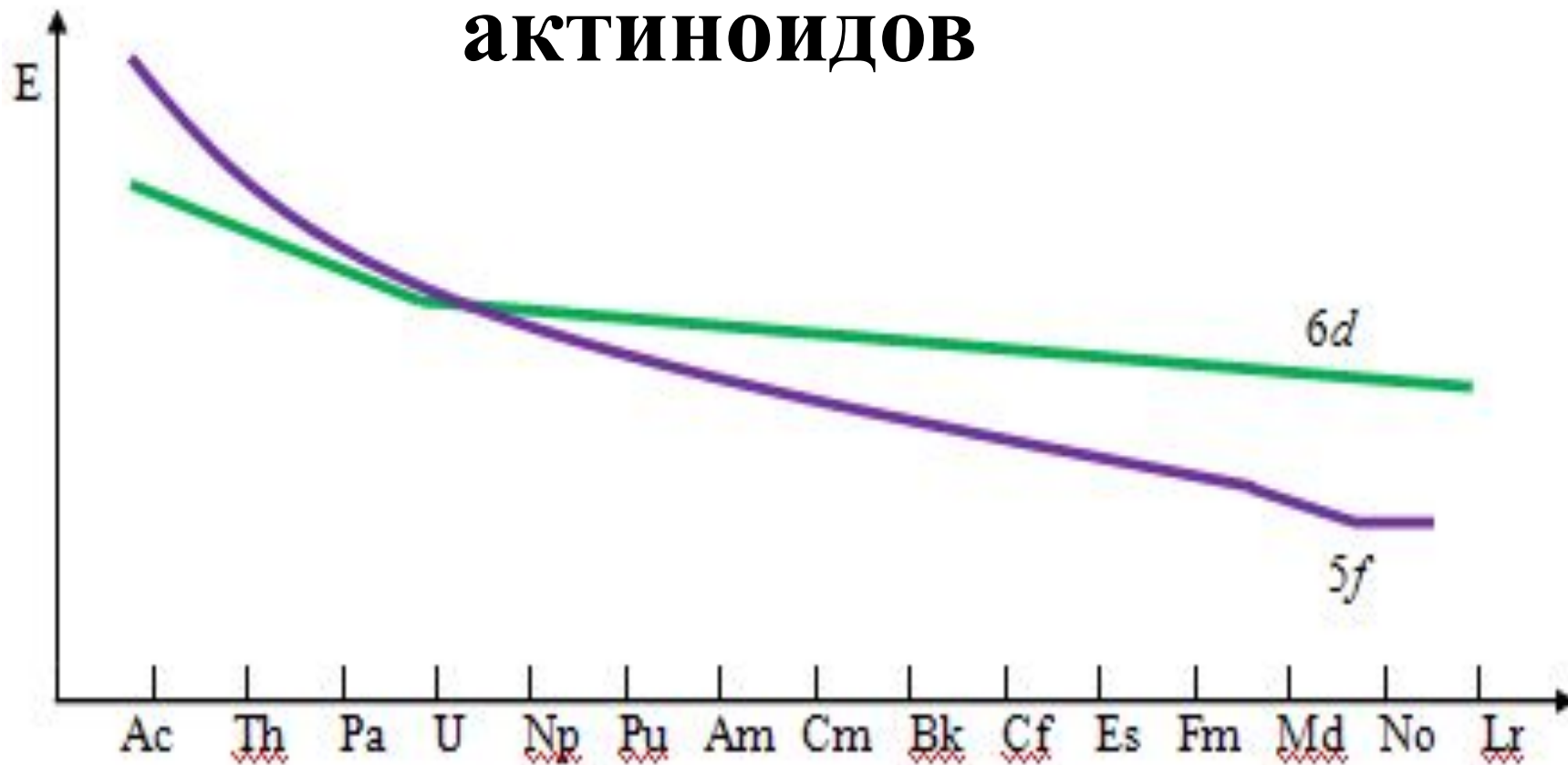


где k изменяется от 2 до 14,

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.

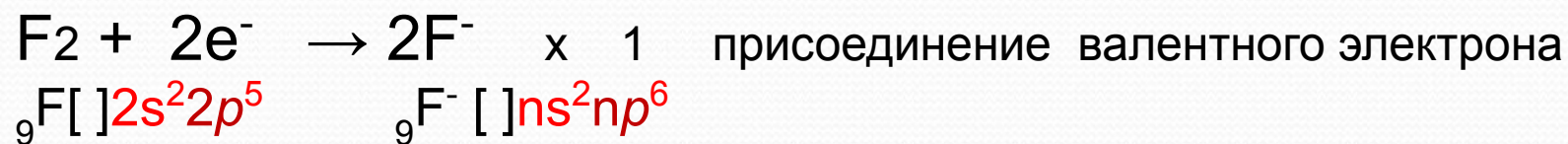
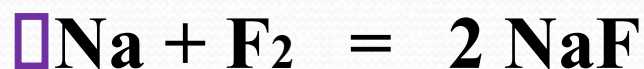
Основные характеристики химической связи:

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

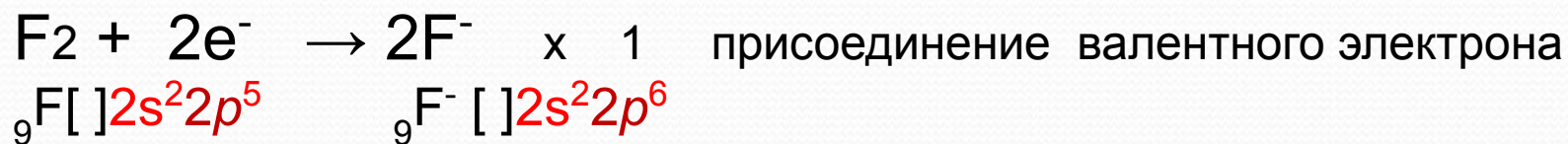
Общие сведения о химической связи

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)						H ¹ Водород 1,00797	He ² 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;"> Li³ Литий 6,939 </div> <div style="text-align: right;">Относительная атомная масса</div>					
2	2	Li ³ Литий 6,939	Be ⁴ Бериллий 9,0122	B ⁵ Бор 10,811	C ⁶ Углерод 12,01115	N ⁷ Азот 14,0067	O ⁸ Кислород 15,9994	F ⁹ Фтор 18,9984	Ne ¹⁰ Неон 20,179						
3	3	Na ¹¹ Натрий 22,9898	Mg ¹² Магний 24,305	Al ¹³ Алюминий 26,9815	Si ¹⁴ Кремний 28,086	P ¹⁵ Фосфор 30,9738	S ¹⁶ Сера 32,064	Cl ¹⁷ Хлор 35,453	Ar ¹⁸ Аргон 39,948						
4	4	K ¹⁹ Калий 39,102	Ca ²⁰ Кальций 40,08	Sc ²¹ Скандий 44,956	Ti ²² Титан 47,90	V ²³ Ванадий 50,942	Cr ²⁴ Хром 51,996	Mn ²⁵ Марганец 54,9380	Fe ²⁶ Железо 55,847	Co ²⁷ Кобальт 58,9330	Ni ²⁸ Никель 58,71				
	5	Cu ²⁹ Медь 63,546	Zn ³⁰ Цинк 65,37	Ga ³¹ Галлий 69,72	Ge ³² Германий 72,59	As ³³ Мышьяк 74,9216	Se ³⁴ Селен 78,96	Br ³⁵ Бром 79,904	Kr ³⁶ Криптон 83,80						
5	6	Rb ³⁷ Рубидий 85,47	Sr ³⁸ Стронций 87,62	Y ³⁹ Иттрий 88,905	Zr ⁴⁰ Цирконий 91,22	Nb ⁴¹ Ниобий 92,906	Mo ⁴² Молибден 95,94	Tc ⁴³ Технеций [99]	Ru ⁴⁴ Рутений 101,07	Rh ⁴⁵ Родий 102,905	Pd ⁴⁶ Палладий 106,4				
	7	Ag ⁴⁷ Серебро 107,868	Cd ⁴⁸ Кадмий 112,40	In ⁴⁹ Индий 114,82	Sn ⁵⁰ Олово 118,69	Sb ⁵¹ Сурьма 121,75	Te ⁵² Теллур 127,60	I ⁵³ Иод 126,9044	Xe ⁵⁴ Ксенон 131,30						
6	8	Cs ⁵⁵ Цезий 132,905	Ba ⁵⁶ Барий 137,34	La* ⁵⁷ Лантан 138,91	Hf ⁷² Гафний 178,49	Ta ⁷³ Тантал 180,948	W ⁷⁴ Вольфрам 183,85	Re ⁷⁵ Рений 186,2	Os ⁷⁶ Осмий 190,2	Ir ⁷⁷ Иридий 192,2	Pt ⁷⁸ Платина 195,09				
	9	Au ⁷⁹ Золото 196,967	Hg ⁸⁰ Ртуть 200,59	Tl ⁸¹ Таллий 204,37	Pb ⁸² Свинец 207,19	Bi ⁸³ Висмут 208,980	Po ⁸⁴ Полоний [210]*	At ⁸⁵ Астат [210]	Rn ⁸⁶ Радон [222]						
7	10	Fr ⁸⁷ Франций [223]	Ra ⁸⁸ Радий [226]	Ac** ⁸⁹ Актиний [227]	Rf ¹⁰⁴ Резерфордий [261]	Db ¹⁰⁵ Дубний [262]	Sg ¹⁰⁶ Сиборгий [263]	Bh ¹⁰⁷ Борий [262]	Hs ¹⁰⁸ Хассий [265]	Mt ¹⁰⁹ Майтнерий [266]	Ds ¹¹⁰ Дармштадтий [271]				
	11	Rg ¹¹¹ Рентгений [272]	Cn ¹¹² Коперниций [285]	Nh ¹¹³ Нихоний [286]	Fl ¹¹⁴ Флеровий	Mc ¹¹⁵ Московский	Lv ¹¹⁶ Ливерморий	Ts ¹¹⁷ Теннессин	Og ¹¹⁸ Оганесон [294]						

Лантаноиды*	58 Ce 140,12 Церий	59 Pr 140,907 Празеодим	60 Nd 144,24 Неодим	61 Pm [147]* Прометий	62 Sm 150,35 Самарий	63 Eu 151,96 Европий	64 Gd 157,25 Гадолиний	65 Tb 158,924 Тербий	66 Dy 162,50 Диспрозий	67 Ho 164,930 Гольмий	68 Er 167,26 Эрбий	69 Tm 168,934 Тулий	70 Yb 173,04 Иттербий	71 Lu 174,97 Лютеций
Актинοиды**	90 Th 232,038 Торий	91 Pa [231] Протактиний	92 U 238,03 Уран	93 Np [237] Нептуний	94 Pu [244] Плутоний	95 Am [243] Америций	96 Cm [247] Кюрий	97 Bk [247] Берклий	98 Cf [252]* Калифорний	99 Es [254] Эйнштейний	100 Fm [257] Фермий	101 Md [257] Менделеев	102 No [255] Нобелий	103 Lr [256] 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
Ковалентная Связь $\Delta\chi = (0 - 2)$ неполярная $\Delta\chi = (0 - 0,4)$ полярная $\Delta\chi = (0,4 - 2)$	PH_3 HCl	$\chi(\text{P}) = 2,1; \chi(\text{H}) = 2,2$ $\Delta\chi = (2,2 - 2,1)$ $\chi(\text{H}) = 2,2; \chi(\text{Cl}) = 3,1$ $\Delta\chi = (3,1 - 2,2)$	Ковалентная Неполярная Полярная
Ионная $\Delta\chi > 2$	CsCl	$\chi(\text{Cs}) = 0,8; \chi(\text{Cl}) = 3,1$ $\Delta\chi = (3,1 - 0,8)$	Ионная



Ковалентная связь

Особые свойства ковалентной связи

Направленность ковалентной связи

1. σ -, π -, δ - это способы перекрывания АО в пространстве.

Наиболее прочная связь - это σ -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: HNO_3 , HCl , HBr , HI , HClO_4 , HMnO_4 , H_2SO_4 .

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

3. Все хорошо растворимые в воде соли (NaCl , KNO_3 , Na_2SO_4 , FeCl_3 и др.).
Все хорошо растворимые в воде соли (NaCl , KNO_3 , Na_2SO_4 , FeCl_3 и др.).

Кислые (KHCO_3 , Na_2HPO_4 , NaHS и др.) и основные (ZnOHCl , $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, 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 (CH_3COOH , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HCOOH и др.), а также слабые неорганические кислоты (H_2S , H_2SO_3 , HCN , H_2CO_3 , HClO , HNO_2 , H_2SiO_3 , H_3BO_3 , **H_3PO_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 NH_4OH).
3. Оксиды и H_2O 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.

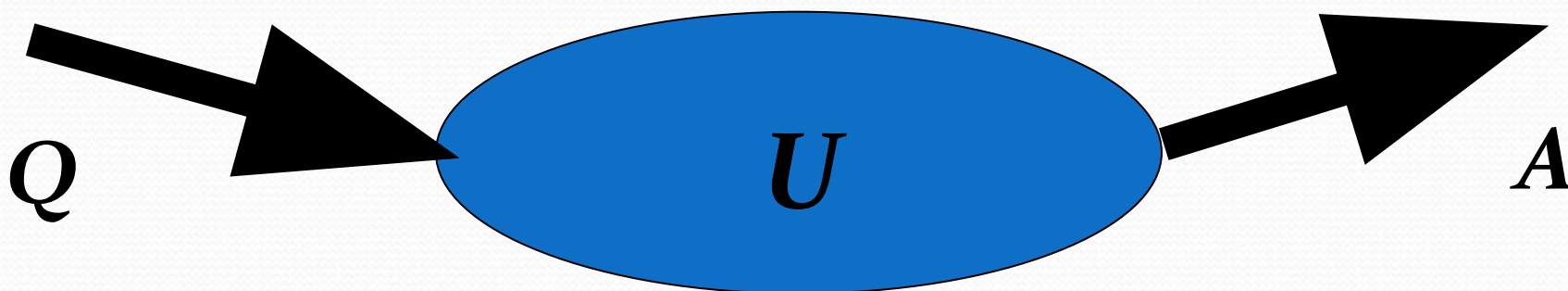
2. Термодинамические функции состояния

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; (ΔU)
- энтальпия H , кДж/моль или кДж; (ΔH)
- энтропия S , Дж/моль*К; (ΔS)
- энергия Гиббса G , кДж/моль или кДж; (ΔG)

Первое начало термодинамики

Специальный вид закона
сохранения энергии.



Количество тепла ΔQ , сообщенное системе, идет на изменение внутренней энергии ΔU 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 $p, T = \text{const}$,

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

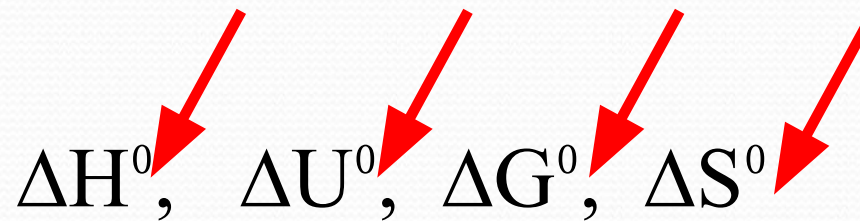
*функции
состояния*

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

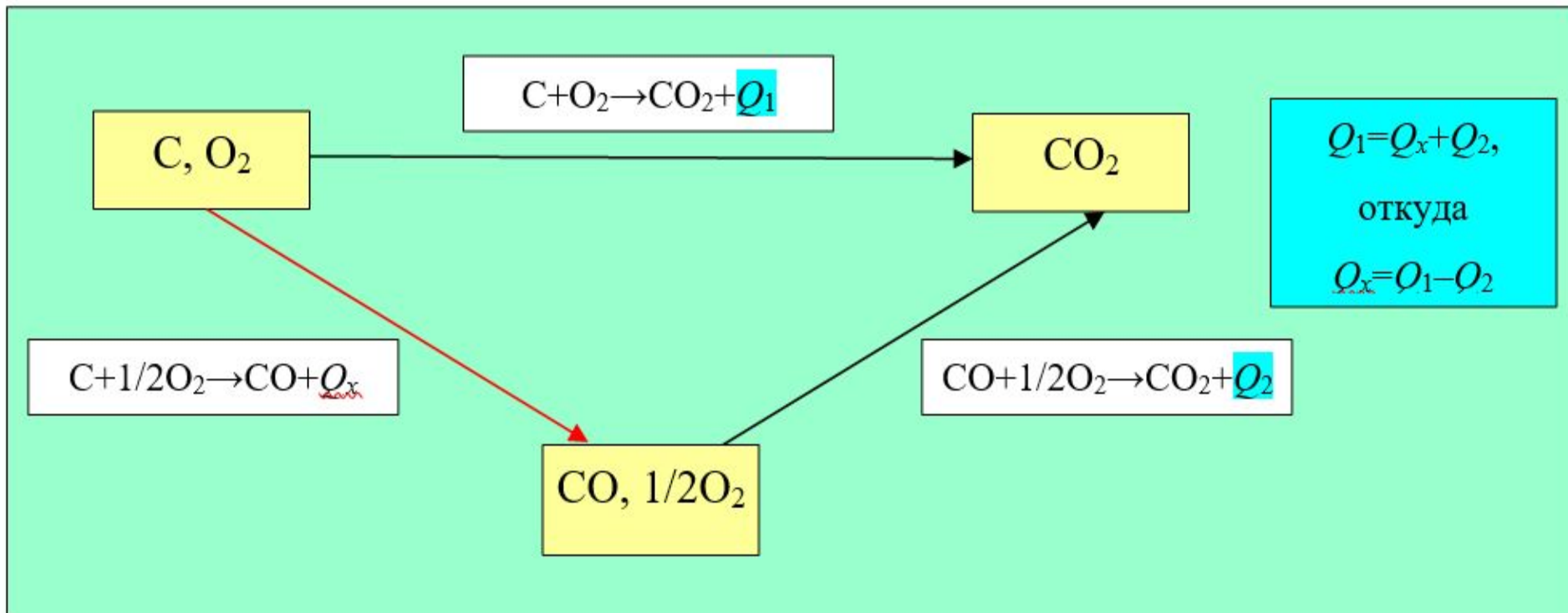


Расчетные методы определения тепловых эффектов реакций

- 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.

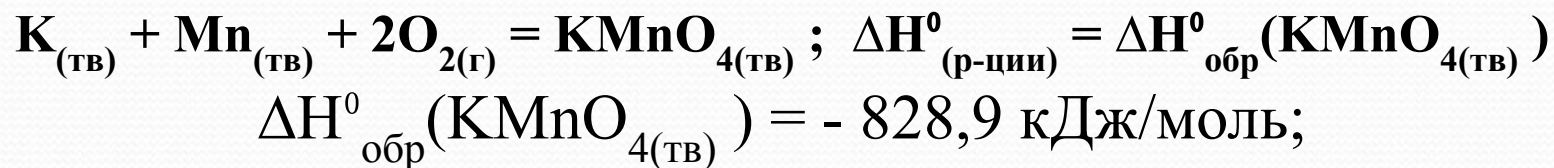
Стандартная энтальпия образования

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

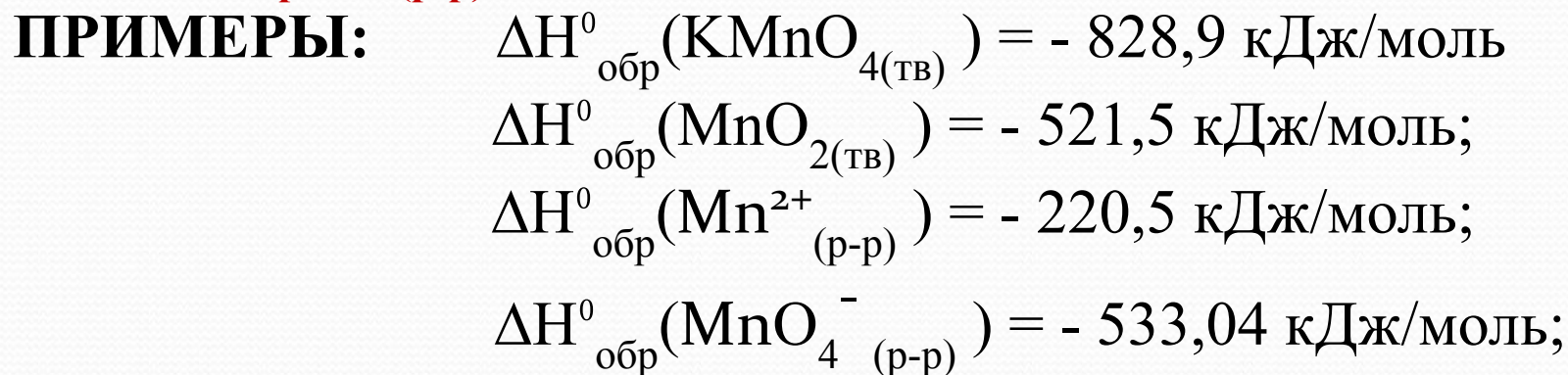
- **2 способ** – это расчет теплового эффекта путем использования справочных данных по стандартным энтальпиям (теплотам) образования химических соединений
- Стандартная энтальпия (теплота) образования есть тепловой эффект реакции образования одного моля этого соединения из простых веществ в их наиболее 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;**
- **!!! $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$ (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.

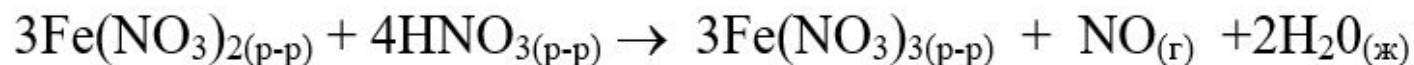
$$\Delta H^0_{\text{реакц}} = \sum \nu_i \Delta H^0_{\text{обр}_i} (\text{продукты}) - \sum \nu_j \Delta H^0_{\text{обр}_j} (\text{исх. вещества})$$

Примеры термохимических расчетов

Пример 3

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

Определите ΔH^0 реакции, протекающей в растворе при температуре 25 °С:



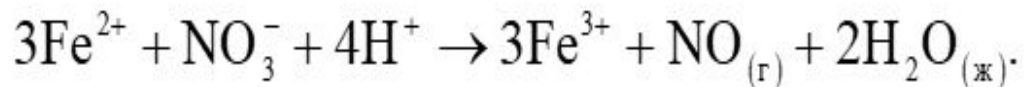
При расчете тепловых эффектов химических реакций, протекающих в водных растворах, следует учитывать электролитическую диссоциацию химических соединений. Для тех соединений, которые диссоциируют в растворе, в расчетах используются $\Delta H_{\text{обр}}^0$ соответствующих ионов, а для тех, которые не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

Расчет ΔH^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

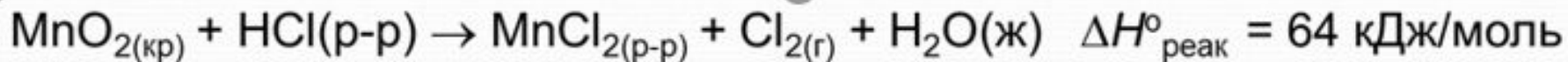
W - Термодинамическая вероятность состояния (беспорядок) системы

- **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 (ΔG)*
- *ΔG 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 ΔG 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 (ΔG°_{298}) – изменение ΔG 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 $\Delta G^\circ_{\text{реакц}}$

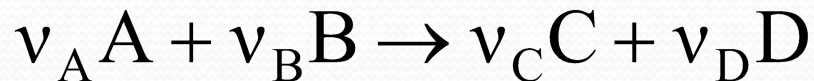
Рассчитать изменение энергии Гиббса реакции $\Delta G^\circ_{\text{реакц}}$ можно двумя способами.

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 ΔG° 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

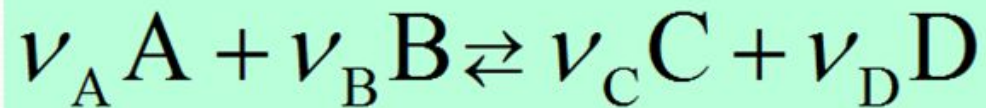
$\Delta S^\circ_{\text{реакц}}$ не зависит от температуры

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 μ

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, μ

Химический потенциал данного вещества, μ_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, μ

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

Для многокомпонентной системы μ_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, μ

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;

μ_i^0 – стандартный химический потенциал компонента

Стандартную энтальпию (теплоту) образования обозначают как $\Delta H_{\text{обр},298}^{\circ}$ или ΔH_f° (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 μ° 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, γ_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:

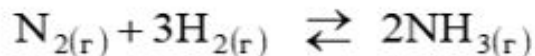
$$K \rightarrow \alpha, \quad \alpha = \frac{n'}{n_0} = \frac{C'}{C_0}$$

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

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

Примеры записи выражений ЗДМ для реакций

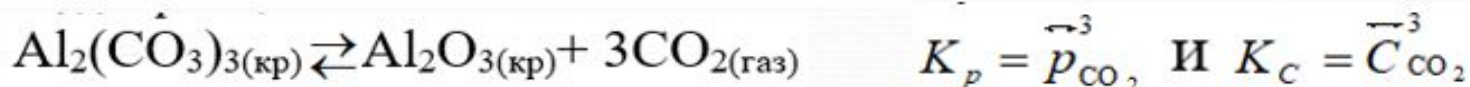
1 Гомогенная газовая реакция



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

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



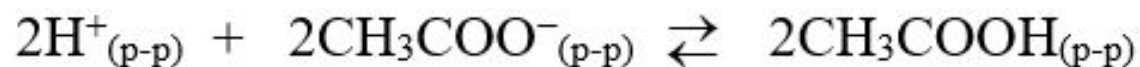
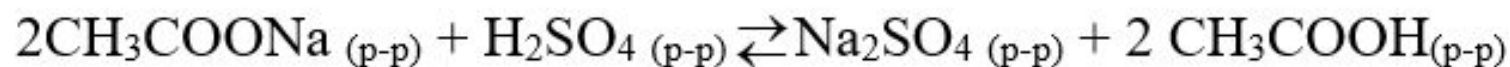
$$K_{p,c} = \frac{p_{\text{NH}_3}}{(C_{\text{NH}_4^+})(C_{\text{OH}^-})} \quad K_c = \frac{C_{\text{NH}_3}}{(C_{\text{NH}_4^+})(C_{\text{OH}^-})}$$

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

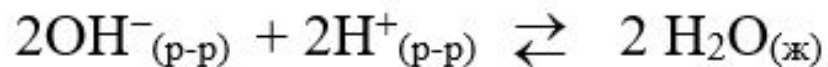
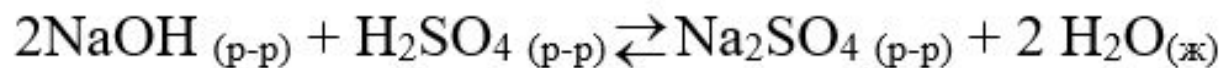
:



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

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

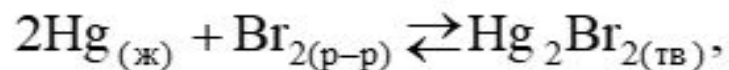
(компоненты находятся в разных фазах),

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:



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

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 NH_4OH 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 H^+ в водном растворе.

NH_4OH – 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 OH^- .

Равновесие диссоциации слабых электролитов

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

Отсюда

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

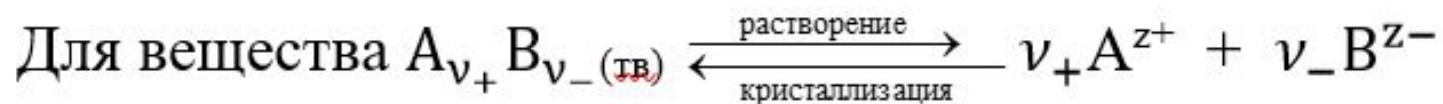
$$C_{\text{H}^+} = \frac{10^{-14}}{3 \cdot 10^{-3}} = 3,3 \cdot 10^{-12},$$

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

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 (ν_+ , ν_-).

Произведение растворимости является постоянной величиной при постоянной температуре.

По величине ПР можно рассчитать

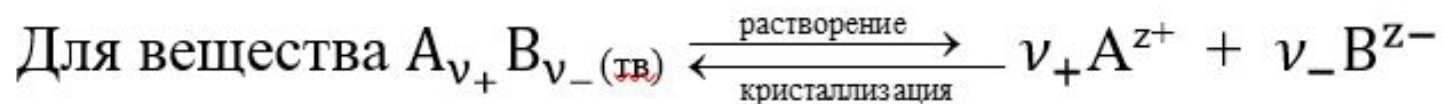
растворимость вещества (\tilde{C}) и концентрации его ионов в насыщенном растворе.

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:

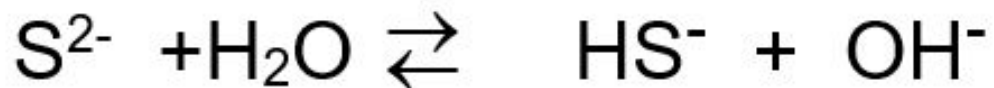
- ❖ Растворимость соли (C_{max} [моль/л] – максимальная (предельная) концентрация растворённого вещества при данной температуре, или концентрация насыщенного раствора;
- ❖ Равновесные концентрации ионов соли в её насыщенном растворе;
- ❖ Условия образования, растворения или переосаждения осадков.

Выводы:

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

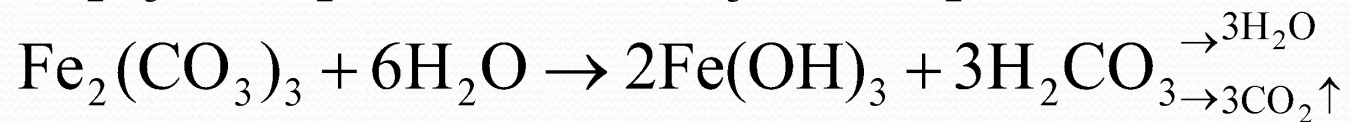
$$K_{г1} > K_{г2} > K_{г3}$$

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



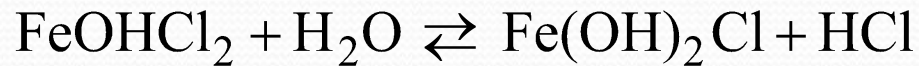
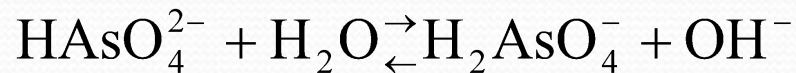
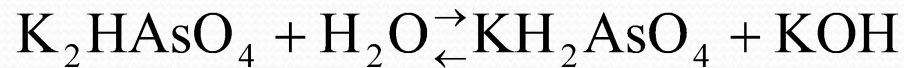
Выводы:

- 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

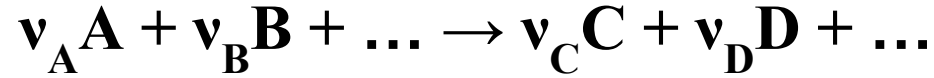
(для гомогенной реакции – в единице объема,

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

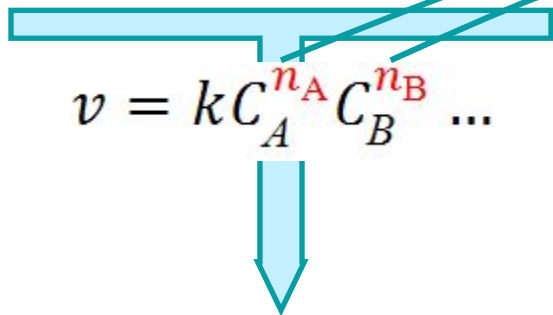
Если реакция



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

Основной закон кинетики

Для реакции (простой, сложной)



кинетическое уравнение
или уравнение ЗДМ кинетики
или уравнение скорости

n_A, n_B

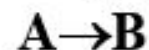
- **частные порядки** реакции по конкретному компоненту, могут **НЕ СОВПАДАТЬ** с коэффициентами v_A, v_B если реакция сложная и принимать даже **нулевые, дробные** и **отрицательные** значения

$n_A + n_B = n$ - **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 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° 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