

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
ЧАСТЬ I. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	5
1. Основы химической термодинамики	6
1.1. Первый закон термодинамики. Закон Гесса. Энтальпийные диаграммы. Зависимость энтальпии от температуры. Теплоемкость	6
1.2. Энтропия. Второй закон термодинамики. Энергия Гиббса. Критерий самопроизвольности процесса	14
1.3. Реальные условия. Константа равновесия	23
1.4. Фазовые равновесия	27
1.5. Равновесия в растворах. Кислотно-основные равновесия	38
1.6. Окислительно-восстановительные реакции	53
2. Основы химической кинетики	64
3. Строение атома	72
3.1. Атом как понятие	72
3.2. Модель строения атома. Уравнение Шрёдингера	73
3.3. Орбитали. Квантовые числа	74
3.4. Электроны на орбиталях	77
3.5. Характеристические свойства атомов	80
3.6. Строение атомного ядра. Превращения атомов	84
4. Химическая связь	87
4.1. Природа химической связи	87
4.2. Ковалентная связь	89
4.3. Метод валентных связей	92
4.4. Гибридизация	94
4.5. Гипервалентные и электронно-дефицитные молекулы	97
4.6. Резонансные структуры	98
4.7. Ограничения метода валентных связей	99
4.8. Теория взаимного отталкивания электронных пар. Метод Гиллеспи	99
4.9. Основы метода молекулярных орбиталей	102
4.10. Гомоатомные молекулы элементов второго периода ..	105

4.11. Гетероатомные молекулы элементов второго периода	108
4.12. Ионная связь	110
4.13. Водородная связь	112
4.14. Вандерваальсовы силы	115
5. Периодический закон и Периодическая система элементов Д. И. Менделеева	118
5.1. Химический элемент. Понятие	118
5.2. Периодическая система элементов Менделеева. История открытия	118
5.3. Современная Периодическая система химических элементов	120
5.4. Периодичность свойств химических элементов	123
5.5. Тенденции, связанные с периодичностью. Элементы и простые вещества	127
5.6. Тенденции, связанные с периодичностью. Химические соединения	131
5.7. Распространенность элементов	136
6. Координационные соединения	140
6.1. Основные понятия и определения	140
6.2. Изомерия	144
6.3. Строение комплексных соединений	147
6.4. Теория кристаллического поля	149
6.5. Метод молекулярных орбиталей для описания комплексных соединений	156
6.6. Устойчивость комплексов	159
6.7. Полиядерные комплексы, кластеры и полиоксометаллаты	162
7. Кристаллическое и электронное строение твердых тел ..	167
7.1. Общие понятия	167
7.2. Кристаллическая структура твердых тел	167
7.3. Структурные типы	170
7.4. Дефекты и нестехиометрия	173
7.5. Зонная структура твердого тела	175
7.6. Металлы, полупроводники и диэлектрики	178
ЧАСТЬ II. ХИМИЯ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	181
8. Водород	182
8.1. Общая характеристика	182
8.2. Простое вещество	183
8.2.1. Физические свойства	183

8.2.2. Химические свойства	184
8.2.3. Получение и применение	186
8.3. Гидриды	188
8.4. Соединения водорода с кислородом	189
8.4.1. Вода	189
8.4.2. Пероксид водорода	192
8.4.3. Другие соединения	193
9. Элементы первой группы	195
9.1. Общая характеристика	195
9.2. Химия лития	197
9.3. Простые вещества	199
9.3.1. Получение и применение	199
9.3.2. Физические свойства	200
9.3.3. Химические свойства	201
9.4. Соединения с кислородом	204
9.5. Гидроксиды	206
9.6. Соли и комплексные соединения щелочных металлов	207
10. Элементы второй группы	212
10.1. Общая характеристика	212
10.2. Сходство и различие между бериллием и алюминием	215
10.3. Простые вещества	216
10.3.1. Физические свойства	216
10.3.2. Химические свойства. Получение металлов	217
10.4. Соединения с кислородом	218
10.5. Гидроксиды	219
10.6. Соли и комплексные соединения	221
11. Элементы 13 группы	227
11.1. Общая характеристика	227
11.2. Простые вещества	230
11.2.1. Физические свойства	230
11.2.2. Химические свойства	231
11.2.3. Получение	234
11.3. Соединения с водородом и металлами	235
11.4. Оксиды, гидроксиды, соли и комплексные соединения	239
11.5. Соединения с галогенами и азотом	247
12. Элементы 14 группы	251
12.1. Общая характеристика	251
12.2. Простые вещества	254

12.2.1. Физические свойства	254
12.2.2. Химические свойства	257
12.2.3. Получение	259
12.3. Соединения с металлами	260
12.4. Водородные соединения и высшие галогениды	261
12.5. Оксиды, гидроксиды, соли, комплексные соединения	263
12.6. Углерод	263
12.7. Кремний	266
12.8. Германий	269
12.9. Олово	271
12.10. Свинец	273
12.11. Сульфиды и тиосоли германия, олова, свинца ...	276
13. Элементы 15 группы	278
13.1. Общая характеристика	278
13.2. Простые вещества	281
13.2.1. Физические свойства	281
13.2.2. Химические свойства	283
13.2.3. Получение	285
13.3. Водородные соединения	286
13.4. Галогениды	293
13.5. Кислородсодержащие соединения	296
13.6. Сульфиды и тиосоли мышьяка, сурьмы и висмута	321
14. Элементы 16 группы	324
14.1. Общая характеристика	324
14.2. Простые вещества	326
14.2.1. Физические свойства	326
14.2.2. Химические свойства	331
14.2.3. Получение	334
14.3. Водородные соединения	334
14.4. Галогениды, оксогоалогениды, нитриды	338
14.5. Соединения с кислородом	340
15. Элементы 17 группы	351
15.1. Общая характеристика	351
15.2. Простые вещества	353
15.2.1. Физические свойства. Льюисова кислотность	353
15.2.2. Химические свойства	355
15.2.3. Получение галогенов	359
15.3. Галогеноводороды и галогениды	360

15.4. Соединения с кислородом	365
15.5. Межгалогенные соединения	373
15.6. Псевдогалогены и родственные соединения	375
16. Химия элементов 18 группы	377
16.1. Общая характеристика	377
16.2. Простые вещества	379
16.2.1. Физические свойства	379
16.2.2. Химические свойства. Фториды ксенона ...	380
ЧАСТЬ III. ХИМИЯ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	385
17. Элементы четвертой группы	386
17.1. Общая характеристика	386
17.2. Простые вещества	387
17.2.1. Физические свойства	387
17.2.2. Химические свойства	388
17.2.3. Получение и применение	389
17.3. Соединения элементов четвертой группы в степени окисления +4	390
17.3.1. Диоксиды	390
17.3.2. Гидроксиды	391
17.3.3. Галогениды	394
17.4. Соединения элементов группы титана в низких степенях окисления	396
18. Элементы пятой группы	398
18.1. Общая характеристика	398
18.2. Простые вещества	400
18.2.1. Физические свойства	400
18.2.2. Химические свойства	400
18.2.3. Получение	401
18.3. Соединения элементов пятой группы в высшей степени окисления	402
18.4. Соединения ванадия в низких степенях окисления	409
18.5. Соединения ниобия и тантала в низких степенях окисления	412
19. Элементы шестой группы	415
19.1. Общая характеристика	415
19.2. Простые вещества	417
19.2.1. Физические свойства	417
19.2.2. Химические свойства	417
19.2.3. Получение и применение	418

19.3. Кислородные соединения элементов шестой группы в степени окисления +6	420
19.4. Кислородные соединения элементов шестой группы в степенях окисления +4 и +5	431
19.5. Кислородные соединения элементов шестой группы в степени окисления +3	434
19.6. Кислородные соединения элементов шестой группы в степени окисления +2	438
19.7. Галогениды и оксогалогениды	440
20. Элементы седьмой группы	444
20.1. Общая характеристика	444
20.2. Простые вещества	446
20.2.1. Физические свойства	446
20.2.2. Химические свойства	447
20.2.3. Получение и применение	448
20.3. Общий обзор кислородных соединений марганца. Оксиды	449
20.4. Кислородные соединения элементов седьмой группы в высшей степени окисления	452
20.5. Соединения марганца в степени окисления +5 и +6	454
20.6. Соединения марганца в степени окисления +4	456
20.7. Соединения марганца в степени окисления +3	458
20.8. Соединения марганца в степени окисления +2	460
20.9. Галогениды металлов седьмой группы. Соединения технеция и рения в низких степенях окисления ...	462
21. Элементы восьмой, девятой и десятой групп	466
21.1. Общая характеристика	466
21.2. Простые вещества	469
21.2.1. Физические свойства	469
21.2.2. Химические свойства	472
21.2.3. Получение	474
21.2.4. Применение	476
21.3. Соединения элементов восьмой группы	477
21.3.1. Высокие степени окисления	477
21.3.2. Степень окисления +3	480
21.3.3. Степень окисления +2	485
21.4. Соединения элементов девятой группы	488
21.4.1. Соединения кобальта, родия и иридия в высоких степенях окисления	488
21.4.2. Степень окисления +3	491
21.4.3. Степень окисления +2	495
21.4.4. Степень окисления +1	497

21.5. Соединения металлов десятой группы	499
21.5.1. Степень окисления +4	499
21.5.2. Степень окисления +3	502
21.5.3. Степень окисления +2	503
21.6. Карбонилы и карбонильные комплексы металлов 8–10 групп	511
22. Элементы 11 группы	513
22.1. Общая характеристика	513
22.2. Простые вещества	515
22.2.1. Физические свойства	515
22.2.2. Химические свойства	516
22.2.3. Получение	518
22.2.4. Применение	519
22.3. Соединения меди, серебра и золота в высоких степенях окисления	519
22.4. Соединения меди, серебра и золота в степени окисления +3	520
22.5. Соединения меди, серебра и золота в степени окисления +2	524
22.6. Соединения меди, серебра и золота в степени окисления +1	529
23. Элементы 12 группы	535
23.1. Общая характеристика	535
23.2. Простые вещества	536
23.2.1. Физические свойства	536
23.2.2. Химические свойства	537
23.2.3. Получение	539
23.2.4. Применение	539
23.3. Соединения элементов 12 группы в степени окисления +2	540
23.4. Соединения элементов 12 группы в степени окисления +1	546
24. Редкоземельные элементы	549
24.1. Общая характеристика третьей группы	549
24.2. Простые вещества и соединения элементов третьей группы	550
24.3. Общая характеристика лантаноидов	553
24.4. Простые вещества лантаноиды	556
24.4.1. Физические свойства	556
24.4.2. Химические свойства	558
24.4.3. Получение	558
24.4.4. Применение	559

24.5. Соединения лантаноидов в степени окисления +3 ..	560
24.6. Соединения РЗЭ в степени окисления +4	563
24.7. Соединения РЗЭ в степени окисления +2	565
25. Актиноиды.....	567
25.1. Общая характеристика	567
25.2. Химия тория.....	571
25.3. Химия урана.....	573
25.3.1. Свойства простого вещества	573
25.3.2. Соединения урана(+6)	574
25.3.3. Соединения урана(+4) и урана(+3)	577

ПРЕДИСЛОВИЕ

В 2019 г. мир отмечал 150-летний юбилей периодического закона, открытого Д. И. Менделеевым. Организация Объединенных Наций объявила 2019 г. Международным годом Периодической таблицы химических элементов. Юбилейные мероприятия состоялись во многих странах, начиная с торжественного открытия в Париже в январе и заканчивая официальным закрытием в Токио в декабре. В нашей стране в рамках празднования этого грандиозного научного события был проведен XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, в работе которого основное внимание было уделено достижениям мировой химической науки, включая фундаментальные разработки, и развитию современного химического образования на разных уровнях, были отмечены влияние химии на прогресс нашей цивилизации в целом, в том числе огромный вклад в обновление промышленных технологий и улучшение условий жизни человека как индивидуума. В работе этого юбилейного съезда приняли участие ведущие российские и зарубежные ученые.

В свете 150-летия периодического закона особое значение приобретает неорганическая химия, которая изучает свойства простых веществ и соединений, а также закономерности изменения их свойств, охватывая все элементы. Периодическая таблица служит прочной платформой для систематического изучения химии элементов и разработки методов получения новых материалов.

В МГУ неорганическая химия как учебная дисциплина ведет свою историю с 1875 г., когда на кафедре химии физико-математического факультета Московского университета было создано отделение неорганической химии, позже преобразованное в кафедру неорганической химии. В 1877 г. профессор А. П. Сабанеев прочел студентам первый курс неорганической химии. С тех пор неорганическая химия как основная учебная дисциплина прочно вошла в систему подготовки студентов-химиков. Практика обучения неорганической химии на химическом факультете МГУ всегда была основана на сочетании углубленной теоретической подготовки с практическими занятиями в лаборатории и научными изысканиями.

Кафедру неорганической химии в разные годы возглавляли академик Н. С. Курнаков, профессор Э. Ф. Краузе, академик В. И. Спицын, академик Ю. Д. Третьяков, научными лабораториями руководили академик А. В. Новоселова и академик И. И. Черняев. Сотрудниками кафедры были выполнены основополагающие работы по химии редких элементов, созданы технологии разделения циркония и гафния, выделения из руд бериллия, молибдена и вольфрама и получения этих металлов в чистом виде; пионерские работы в области химии и технологии урана и скандия, химии

полупроводниковых и сегнетоэлектрических материалов и высокотемпературных сверхпроводников получили высокую оценку специалистов в нашей стране и зарубежных научных школ.

Сегодня на кафедре неорганической химии проводятся фундаментальные и прикладные исследования в области наносистем и нанотехнологий, кристаллохимического дизайна, синтеза новых классов неорганических соединений, биоматериалов, материалов для электрохимической и солнечной энергетики, решаются важные задачи по созданию веществ с заданными свойствами.

Настоящий учебник соответствует программе учебного курса «Неорганическая химия» на химическом факультете МГУ имени М. В. Ломоносова. Учебник состоит из трех частей. Согласно учебному плану, на химическом факультете изучение неорганической химии происходит на первом курсе, предшествуя курсу физической химии. Поэтому в первых двух главах первой части кратко изложены основы физической химии в объеме, необходимом для анализа превращений неорганических веществ. Следующие главы этой части посвящены природе химической связи, строению и свойствам комплексных соединений, химии твердого тела.

В главах второй и третьей частей излагается химия непериодных и переходных элементов. За основу классификации взят длиннопериодный вариант Периодической таблицы, рекомендованный ИЮПАК, где непериодные элементы (группы 1, 2, 13–18) разделены блоком переходных металлов (группы 3–12). Главное внимание уделено общим закономерностям и тенденциям в изменении свойств элементов, простых веществ и соединений, причем более подробно представлена химия переходных металлов и координационных соединений.

Учебник входит в единый учебный комплект с задачником и практикумом. Учебник предназначен для студентов химических факультетов и отделений университетов, обучающихся по программам бакалавриата и специалитета.

Главы 1 и 2 написаны доцентом М. Е. Тамм, главы 3–7 — профессором А. В. Шевельковым, главы 8–25 — доцентом А. А. Дроздовым.

Профессор, доктор химических наук
А. В. Шевельков

ЧАСТЬ I

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1. Первый закон термодинамики. Закон Гесса. Энтальпийные диаграммы. Зависимость энтальпии от температуры. Теплоёмкость

Для установления возможности протекания химической реакции или фазового перехода необязательно экспериментально проводить процесс. Ответ можно получить путем несложных расчетов, не требующих особой математической подготовки. Вместе с тем, чтобы сделать обоснованные выводы, необходимо знать основы химической термодинамики и кинетики. При этом необходимо ответить на следующие основные вопросы.

1. Вероятен ли данный процесс?
2. Если процесс вероятен, то каков выход продуктов?
3. Как надо изменить условия для увеличения выхода продуктов реакции?

Химическая термодинамика изучает энергетику химических и фазовых превращений и направление протекания физико-химических процессов в термодинамических системах. Что же такое термодинамическая система?

Пусть имеется эластичный контейнер, герметически отделенный от внешней среды; в контейнере находится жидкость. Это и есть *термодинамическая система*, в описанном случае — *закрытая* система, так как с внешней средой возможен обмен энергией, но нет обмена веществом. Кроме того, системы бывают *открытые*, где происходит обмен и веществом, и энергией, и *изолированные*, где не возможен никакой обмен (рис. 1.1).

Главная характеристика любой термодинамической системы — внутренняя энергия U , которая определяется в основном кинетической энергией составляющих систему частиц (молекул, атомов, электронов, ядер и т. д.) и энергией их взаимодействия. Абсолютное значение внутренней энергии нельзя ни измерить,

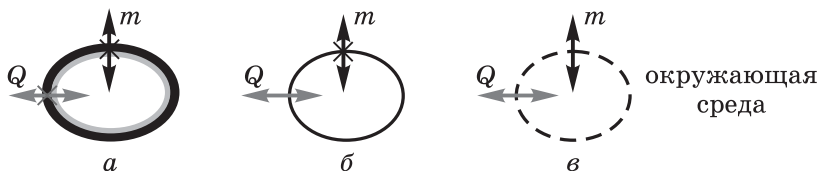


Рис. 1.1. Термодинамические системы: изолированная (а), закрытая (б) и открытая (в)

ни рассчитать; можно только определить изменение внутренней энергии при переходе из начального состояния 1 в конечное 2:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (1.1)$$

Наряду с внутренней энергией термодинамическую систему характеризует еще ряд параметров: не зависящие от количества вещества *интенсивные* параметры (температура T , давление P , молярная концентрация C) и зависящие от количества вещества *экстенсивные* параметры (например, объем V и масса m).

Рассмотрим, что произойдет с описанной выше системой, когда к системе подводят энергию в виде теплоты Q , т. е. при нагревании (рис. 1.2). Параметры системы при этом меняются: повышается температура, изменяется внутренняя энергия, жидкость частично испаряется, т. е. в системе произойдет работа E , в результате которой происходит перераспределение массы вещества. При увеличении давления пара система совершает работу *расширения* A — контейнер раздувается.

$$A = P\Delta V \quad (1.2)$$

И наконец, при растяжении стенок контейнера система совершает *работу* W .

Итак, теплота, сообщаемая системе извне, расходуется на увеличение внутренней энергии и на работу, совершаемую системой:

$$Q = \Delta U + A + E + W \quad (1.3)$$

Это одна из формулировок *первого закона* термодинамики — частного случая всеобщего закона сохранения энергии.

Внутренняя энергия (U и ΔU) характеризует *состояние* системы и не зависит от пути, которым система перешла из состояния 1 в состояние 2; такие свойства системы *называют функциями состояния*. Теплота Q и работа A — это формы энергии для обеспечения изменения состояния системы; эти функции зависят от пути протекания процесса, подобно тому, как длина дороги от Москвы до Нижнего Новгорода зависит от того, едете ли вы на поезде по железной дороге (путь 1) или плывете на теплоходе по реке (путь 2).

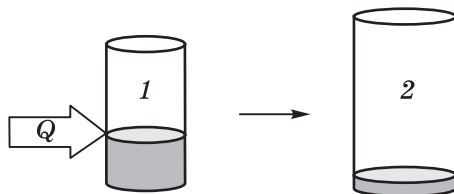


Рис. 1.2. Пример изменений, происходящих в системе при поглощении теплоты Q : 1 — начальное состояние; 2 — конечное состояние

Помимо рассмотренных выше функций в термодинамике используют величины, которые тождественны сумме нескольких термодинамических параметров. Так, функция состояния, называемая энтальпией H , равна сумме $H \equiv U + PV$. Многие химические процессы происходят при постоянном давлении ($P = \text{const}$) — это *изобарные* процессы. В этих условиях изменение энтальпии выражается уравнением

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (1.4)$$

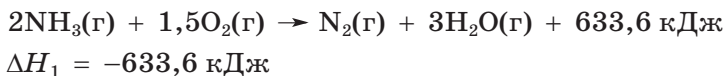
Если система при постоянном давлении P не совершает другой работы, кроме работы расширения, изменение энтальпии равно теплоте Q_p :

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V = \Delta H \quad (1.5)$$

Используя соотношения (1.3)–(1.5), можно оценить изменения внутренней энергии и энтальпии основополагающих термодинамических функций путем измерения теплового эффекта реакции.

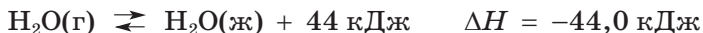
Раздел химической термодинамики, в котором изучают тепловые эффекты химических реакций, называется *термохимией*. В термохимических уравнениях обязательно указывают агрегатное состояние вещества и тепловой эффект реакции как один из продуктов взаимодействия.

Рассмотрим реакцию горения аммиака.

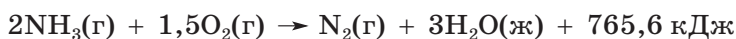


Согласно уравнению реакции, из 2 моль аммиака образуются 1 моль азота, 3 моль водяных паров и выделяется теплота $Q = 633,6 \text{ кДж}$, но изменение энтальпии $\Delta H = -633,6 \text{ кДж}$. Противоположные знаки при Q и ΔH означают, что энтальпия характеризует изменения системы, а тепловой эффект Q (термохимический термин) — изменения в окружающей среде: при $Q > 0$ система отдает тепло в окружающую среду. При *экзотермическом* процессе $Q > 0$, а $\Delta H < 0$, при *эндотермическом* — $Q < 0$, а $\Delta H > 0$.

Необходимость указания агрегатного состояния веществ вызвана тем, что переход вещества из одного агрегатного состояния в другое сопровождается энергетическими затратами системы, например при конденсации водяного пара теплота выделяется:



В уравнении реакции горения аммиака 3 моль H_2O , при конденсации которых выделяется теплота: $\Delta H_2 = -44,0 \cdot 3 = -132,0 \text{ кДж}$. При образовании жидкой воды тепловой эффект увеличится: $633,6 + 132,0 = 765,6 \text{ кДж}$.



$$\Delta H_3 = -765,6 \text{ кДж}$$

Такой простой расчет теплового эффекта этой реакции обусловлен тем, что изменение функций состояния U , H и т. д. не зависит от пути процесса. Эта закономерность была открыта экспериментально в 1840 г. русским химиком Г. И. Гессом.

Закон Гесса: тепловой эффект химической реакции, проводимой в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях, не зависит от числа промежуточных стадий, а определяется только состоянием исходных веществ и продуктов реакции.

Обратимся к рис. 1.3, *а*, где показаны разные пути превращения смеси $\text{NH}_3(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$ в продукты $\text{N}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$. Согласно закону Гесса, $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$. Этот закон можно проиллюстрировать *энтальпийной диаграммой* (рис. 1.3, *б*), где на оси энергий отложена суммарная энергия исходных веществ $\text{NH}_3(\text{г})$ и $\text{O}_2(\text{г})$. В реакции с образованием газообразной воды энтальпия системы уменьшается на $\Delta H_1(\text{N}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}))$. При конденсации водяного пара энтальпия уменьшается еще на $\Delta H_2(\text{N}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}))$. Следовательно, при окислении аммиака до азота и жидкой воды энтальпия уменьшается на $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$. Видно, что изменение энтальпии реакции в каждом промежуточном состоянии не зависит от абсолютных энергий, а зависит только от их относительных значений, т. е. относительного положения уровней на диаграмме.

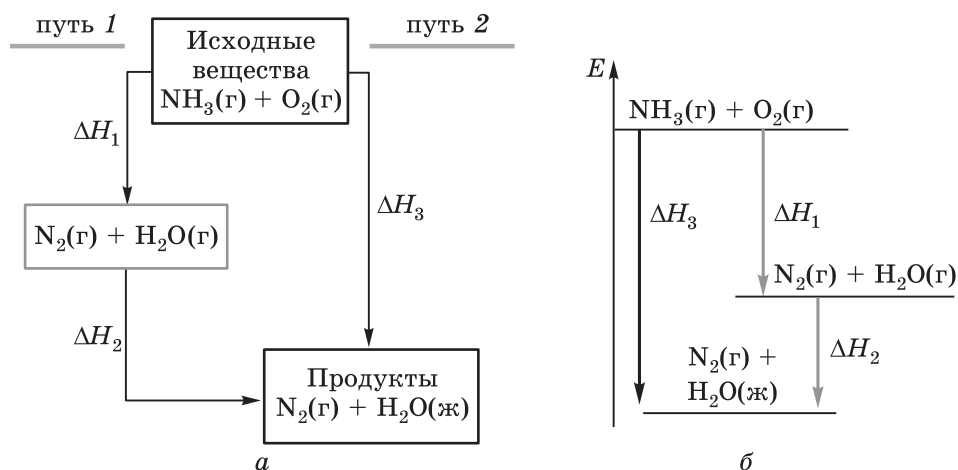


Рис. 1.3. Схема для объяснения закона Гесса (*а*) и энтальпийная диаграмма (*б*)

Отсюда следует *другой способ* определения изменения энтальпии реакции. Для этого вводится понятие *стандартной энтальпии образования* $\Delta_f H^\circ$, которое определено как изменение энтальпии при образовании 1 моль соединения из простых веществ в стандартном¹ состоянии при температуре 25 °С (298,15 К), давлении 1 атм (101 325 Па). Приведем примеры стандартных состояний для хлора — двухатомный газ $\text{Cl}_2(\text{г})$, для серы — твердое вещество, устойчивая ромбическая модификация $\text{S}(\text{ромб.})$, для брома — жидкий $\text{Br}_2(\text{ж})$. Энтальпия образования простых веществ принята равной нулю. Стандартные энтальпии образования соединений рассчитаны и их можно найти в справочных таблицах. Тогда, согласно закону Гесса (рис. 1.4), изменение энтальпии любой реакции ($\Delta_r H^\circ$) в стандартных условиях равно разности сумм энтальпий образования всех продуктов реакции и всех исходных веществ:

$$\Delta_r H^\circ = \sum_j \nu_j \Delta_f H_j^\circ - \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ \quad (1.6)$$

Здесь ν_i и ν_j — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции; индексы i и j относятся к исходным веществам и продуктам реакции соответственно.

Вернемся к реакции горения аммиака с образованием жидкой воды и запишем для нее изменение энтальпии:

$$\Delta_r H^\circ = 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) + \Delta_f H^\circ(\text{N}_2(\text{г})) - 2\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{г})) - 1,5\Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{г}))$$

По определению, $\Delta_f H^\circ(\text{N}_2(\text{г})) = 0$ и $\Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{г})) = 0$; найдем из таблиц: $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) = -285,8$ кДж/моль, $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{г})) = -45,9$ кДж/моль.

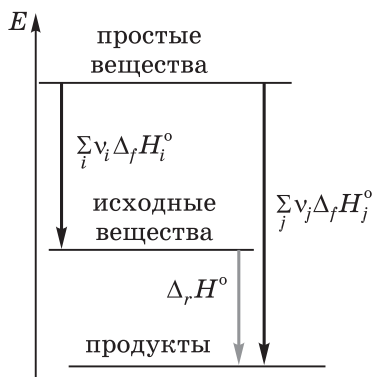


Рис. 1.4. Энтальпийная диаграмма, иллюстрирующая использование энтальпий образования

¹ Обычно стандартное состояние обозначают значком °, например $\Delta_f H^\circ$; при этом считают активности всех компонентов равными единице (см. разд. 1.3).

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) - 2\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{г})) = \\ &= 3 \cdot (-285,8) - 2 \cdot (-45,9) = -765,6 \text{ кДж}\end{aligned}$$

Таким образом, для расчета изменения энтальпии реакции $\Delta_r H^\circ$ достаточно знать (найти в таблицах) энтальпии образования исходных веществ и продуктов реакции.

При термодинамических расчетах надо выделить процессы, для которых известны стандартные изменения энтальпий. Некоторые энергетические изменения в веществах имеют исторические названия (табл. 1.1.), что поможет в поиске соответствующих таблиц.

Таблица 1.1. Названия изменения энтальпий в некоторых процессах

Процесс	Название изменения энтальпии
$\text{NaCl}(\text{т}) \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{г}) + \text{Cl}^-(\text{г})$	Энергия кристаллической решетки хлорида натрия
$\text{Na}(\text{т}) \rightleftharpoons \text{Na}(\text{г})$	Энергия атомизации натрия
$\text{Na}(\text{г}) - \bar{e} \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{г})$	Потенциал ионизации атома натрия
$\text{Cl}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{Cl}(\text{г})$	Энергия диссоциации молекулы хлора
$\text{Cl}(\text{г}) + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^-(\text{г})$	Энергия сродства к электрону атома хлора
$\text{Na}^+(\text{г}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{р-р})$	Энергия гидратации иона натрия
$\text{CO}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{г}) + \text{O}(\text{г})$	Энергия связи С—О в молекуле СО

До сих пор мы рассматривали процессы, происходящие без изменения температуры, — *изотермические* процессы. Однако внутренняя энергия системы и, естественно, энтальпия изменяются с температурой, причем количество теплоты, которое требуется для нагревания разных веществ, не может быть одинаковым. Способность вещества нагреваться характеризуют *теплоемкостью*.

Количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моль вещества на 1 градус, называется **молярной теплоемкостью**.

Теплоемкость зависит от температуры, причем довольно сложным образом, а при температуре фазовых переходов меняется скачком (рис. 1.5). В расчетах обычно используют теплоемкость при постоянном давлении (c_p):

$$c_p = dH/dT \quad (1.7)$$

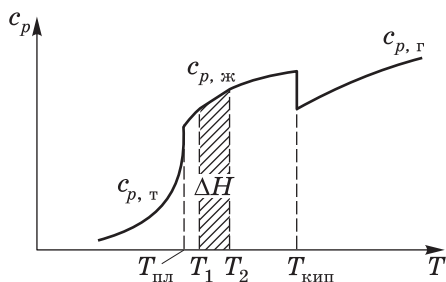


Рис. 1.5. Зависимость теплоемкости от температуры

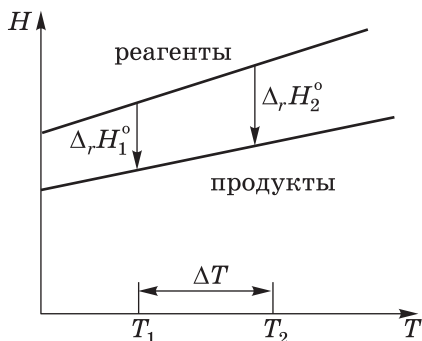


Рис. 1.6. Изменение $\Delta_r H^\circ$ при изменении температуры

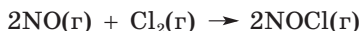
При увеличении температуры от T_1 до T_2 изменение энтальпии равно площади под кривой $c_p(T)$ или:

$$H_{T_2} = H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} c_p dT + \sum \Delta_{\text{ф.п.}} H \quad (1.8)$$

Здесь $\sum \Delta_{\text{ф.п.}} H$ — сумма изменений энтальпии при фазовых переходах, происходящих в заданном интервале температур.

С увеличением температуры энтальпия веществ всегда растет, но изменение энтальпии реакции $\Delta_r H^\circ$ изменяется незначительно (рис. 1.6). Поэтому в дальнейшем при расчетах можно пренебречь изменением энтальпии реакции при изменении температуры, что очень упростит расчетные задачи.

Пример 1. Для реакции образования нитрозилхлорида



определите $\Delta_r H^\circ$ при температурах 298 К и 398 К; определите также изменение энтальпии хлора при нагревании от 298 до 398 К.

	NO(г)	Cl ₂ (г)	NOCl(г)
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	91,26	0	52,59
c_p , Дж/(моль·К)	29,86	33,93	39,37

Решение. Согласно закону Гесса (1.6): $\Delta_r H_{298}^\circ = 2 \cdot 52,59 - 2 \cdot 91,26 = -77,34$ кДж. При увеличении температуры реакции энтальпия об-

разования каждого компонента увеличивается. Например, для хлора при условии, что c_p не зависит от температуры:

$$\Delta H^\circ = c_p \cdot (T_2 - T_1) = 33,93 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 100 \text{ К} = 3393 \text{ Дж/моль}$$

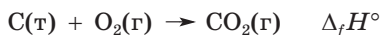
Для реакции при температуре 398 К используем уравнение (1.8):

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{398}^\circ &= \Delta_r H_{298}^\circ + [2c_p(\text{NOCl}) - 2c_p(\text{NO}) - 2c_p(\text{Cl}_2)] \cdot (T_1 - T_2) = \\ &= -77340 - 1491 = -78831 \text{ Дж} \end{aligned}$$

Таким образом, повышение температуры на 100 К приводит к уменьшению изменения энтальпии реакции всего на 2%.

Пример 2. Определите энергию связи C=O в молекуле CO_2 , если известно, что $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_{\text{ат}} H^\circ(\text{C}) = 716,7 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_{\text{дисс}} H^\circ(\text{O}_2) = 498,4 \text{ кДж/моль}$. Постройте энтальпийную диаграмму.

Решение. Энтальпия реакции $\text{CO}_2(\text{г}) \rightarrow \text{C}(\text{г}) + 2\text{O}(\text{г})$ соответствует энергии разрыва двух связей C=O.



$$\Delta_r H^\circ = 2E_{\text{C=O}} = \Delta_{\text{ат}} H^\circ + \Delta_{\text{дисс}} H^\circ - \Delta_f H^\circ = 1608,6 \text{ кДж}$$

$$E_{\text{C=O}} = 804,3 \text{ кДж}$$

Энтальпийная диаграмма приведена на рис. П.1.1

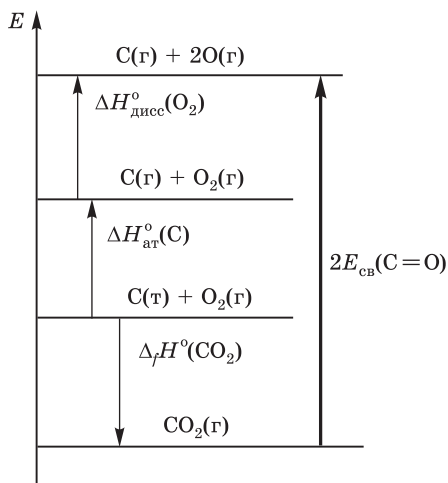


Рис. П.1.1. Энтальпийная диаграмма, иллюстрирующая расчет $E_{\text{C=O}}$ в молекуле CO_2

1.2. Энтропия. Второй закон термодинамики. Энергия Гиббса. Критерий самопроизвольности процесса

Теперь мы знаем, как, не прибегая к эксперименту, можно определить тепловой эффект химической реакции, но это не дает ответа на вопрос, пойдет ли процесс самопроизвольно, т. е. без воздействия извне, или он принципиально невозможен.

Если бросить щепотку поваренной соли в воду, соль растворится. Если открыть бутылку с газированной водой, оттуда выделится газ. Если к питьевой соде NaHCO_3 добавить уксусную кислоту CH_3COOH , произойдет бурное выделение углекислого газа CO_2 . Все это примеры самопроизвольно протекающих процессов.

Принципиальную возможность протекания любого процесса регламентирует *второй закон* термодинамики. Но перед тем как привести формулировку второго закона термодинамики, надо познакомиться с еще одним фундаментальным свойством термодинамической системы — энтропией S . Это понятие ввел в конце XIX в. немецкий физик Р. Клаузиус¹.

Энтропия — это такое *свойство системы*, изменение которого *при обратимом процессе* численно равно отношению теплоты, выделившейся или затраченной в процессе, к температуре, при которой этот процесс протекает:

$$\Delta S = Q/T \quad (1.9)$$

При $P = \text{const}$ $\Delta S = \Delta H/T$.

Рассмотрим реальную систему. Пусть при $T = 273 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$ происходит плавление 1 моль льда. Энтропия этой системы увеличится на ΔS .

$$\Delta S = \Delta H_{\text{пл}}/T_{\text{пл}} = 6020 \text{ Дж/моль} : 273 \text{ К} = 22,05 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

Суть энтропии удалось понять много позже, после развития статистической термодинамики.

Представим, что на трех энергетических уровнях E_0 , E_3 и E_6 (разница в энергии между уровнями $\Delta E = 3E$) находятся четыре частицы с общим запасом энергии $6E$. Такое условие можно осуществить двумя способами (рис. 1.7, а):

- 1) одна частица на уровне E_6 и три частицы на нулевом уровне E_0 ;
- 2) две частицы на уровне E_3 и две на нулевом E_0 .

¹ Клаузиус писал: «Предлагаю назвать функцию S энтропией (от греч. *преобразование*). Я подобрал слово «энтропия», созвучное со словом «энтальпия», так как эти две функции настолько сходны по физическому смыслу, что созвучие названий кажется мне полезным».

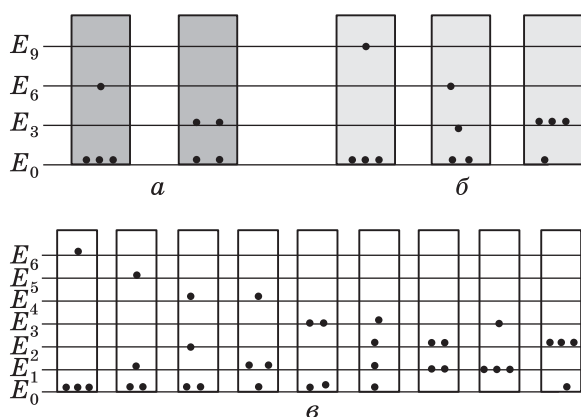


Рис. 1.7. Распределение частиц по энергии при разном общем запасе энергии (а и б), разном энергетическом зазоре ΔE между уровнями и одинаковом общем запасе энергии (а и в)

Для тех же четырех частиц и для того же расположения уровней ($\Delta E = 3E$), но при общем запасе энергии $9E$ вариантов расположения три (рис. 1.7, б).

Однако, если уровни энергии расположены более часто (разница в энергии между уровнями $\Delta E = 1E$), например $E_0, E_1, E_2, E_3, E_4, E_5, E_6$, число способов распределения четырех частиц при общем запасе энергии $6E$ увеличивается до девяти (рис. 1.7, в).

Из этих примеров видно, что, чем больше общий запас энергии или чем меньше энергетический зазор (ΔE) между уровнями, тем больше вариантов распределения частиц.

Каждое распределение частиц по энергетическим уровням называют *микросостоянием*, а набор всех возможных микросостояний реализует *макросостояние системы*. В системе из четырех частиц с запасом энергии $6E$ при $\Delta E = 3E$ макросостояние реализуется двумя микросостояниями, при $\Delta E = 1E$ — девятью микросостояниями. Число микросостояний (способов реализации макросостояния) характеризует *термодинамическую вероятность*¹. Энтропию можно отождествить с термодинамической вероятностью: чем больше способов реализации макросостояния, тем больше энтропия. Поэтому *энтропию считают мерой неупорядоченности системы*. Вероятностный смысл энтропии установил Л. Больцман, который предложил формулу

$$S = k \ln q_{U,V} \quad (1.10)$$

¹ В отличие от математической вероятности термодинамическая вероятность может быть существенно больше 1.

где $q_{U,V}$ — термодинамическая вероятность данного состояния системы при запасе внутренней энергии U и объеме V ; k — постоянная Больцмана, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

В реальном веществе частицы (атомы, ионы) совершают колебательное, вращательное и поступательное движение, причем полная энергия частицы может принимать только дискретные значения (уровни энергии). Для колебательной, вращательной и поступательной энергии частоту расположения уровней с разностью энергии ΔE оценивают как $\Delta E_{\text{кол}} : \Delta E_{\text{вр}} : \Delta E_{\text{пост}} = 1 : 10^{-3} : 10^{-6}$ (ср. рис. 1.7, а и в). Поэтому энтропия кристаллического вещества, где частицы могут только колебаться относительно положения равновесия, гораздо меньше энтропии жидкости, где при том же общем запасе энергии частицы еще и вращаются. У газов самая большая энтропия, поскольку там частицам доступны все три вида движения.

В идеальном кристалле при абсолютном нуле атомы находятся в единственном, самом низком энергетическом состоянии, вероятность которого 1, отсюда для идеального кристалла энтропия равна нулю. На основании этого можно сформулировать **третий закон термодинамики**, или **постулат Планка**:

энтропия идеального кристалла индивидуального вещества при температуре абсолютного нуля (0 К) равна нулю.

Таким образом, каждому веществу можно приписать абсолютное значение энтропии. Конечно, энтропию веществ не рассчитывают по уравнению Больцмана (1.10). Для этого используют уравнения классической термодинамики.

Рассмотрим, как изменяется энтропия некоторого вещества при нагревании (рис. 1.8). При повышении температуры от 0 К до температуры плавления $T_{\text{пл}}$ энтропия кристалла увеличивается благодаря доступности все более высоких уровней колебательной энергии (ср. с рис. 1.7, б). Энтропия системы при постоянном

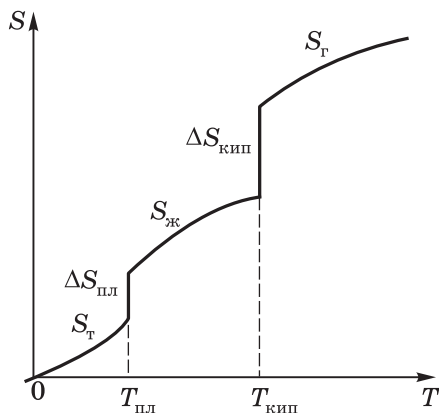


Рис. 1.8. Зависимость энтропии от температуры

давлении и при обратимом нагревании в этом интервале температур с учетом формул (1.9) и (1.7) может быть рассчитана по уравнению

$$S_{T_2} = S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT \quad (1.11)$$

По достижении температуры плавления энтропия увеличивается скачком, поскольку в жидкой фазе возможно вращательное движение и число состояний возрастает. Плавление происходит при постоянной температуре, и прирост энтропии составляет

$$\Delta S_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}}/T_{\text{пл}} \quad (1.12)$$

Далее до температуры кипения жидкости $T_{\text{кип}}$ изменение энтропии рассчитывается по уравнению (1.11). При температуре кипения энтропия испарения увеличивается скачком, причем $\Delta S_{\text{кип}} \gg \Delta S_{\text{пл}}$, так как число состояний с осуществлением поступательного движения резко возрастает. Затем происходит нагревание газа при постоянном давлении. Итак, для любого вещества энтропия при температуре T может быть рассчитана по формуле

$$S_T = S_0 + \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{c_{p,l}}{T} dT + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{c_{p,j}}{T} dT + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{c_{p,g}}{T} dT + \sum \Delta H_{\text{ф.п.}}/T_{\text{ф.п.}} \quad (1.13)$$

Стандартные энтропии S_{298}° (298 К и 1 атм) сведены в таблицы. Используя эти данные, можно рассчитать изменение энтропии в разных химических процессах, так как энтропия — это функция состояния и ее изменение не зависит от пути процесса [ср. с формулой (1.6)]:

$$\Delta_r S^\circ = \sum_j \nu_j S_j^\circ - \sum_i \nu_i S_i^\circ \quad (1.14)$$

Для многих процессов изменение энтропии можно качественно оценить, используя следующие известные закономерности.

1. Энтропия всегда увеличивается при переходе вещества из конденсированного состояния (твердое вещество, жидкость) в газообразное, например:

$$\Delta S_{\text{исп},298}^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 118,64 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

$$\Delta S_{\text{субл},298}^\circ(\text{I}_2) = 143,6 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

2. При переходе в раствор твердого и жидкого вещества энтропия увеличивается, причем тем больше, чем сильнее вещество диссоциирует в растворе, но при растворении газов энтропия уменьшается, например:

$$\Delta S_{\text{раств.},298}^\circ(\text{NaCl(т)}) = 43 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

$$\Delta S_{\text{раств.},298}^\circ(\text{HCl(г)}) = -131,5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

[...]