

ЕСТЕСТВЕННАЯ НАУКА В КОМИКСАХ

ХИМИЯ

ЗНАНИЙ
МНОГО
НЕ БЫВАЕТ!

«Трудно представить, как можно
сравниться с Гоником, не говоря
уже о том, чтобы превзойти его».

Booklist

ЛАРРИ ГОНИК

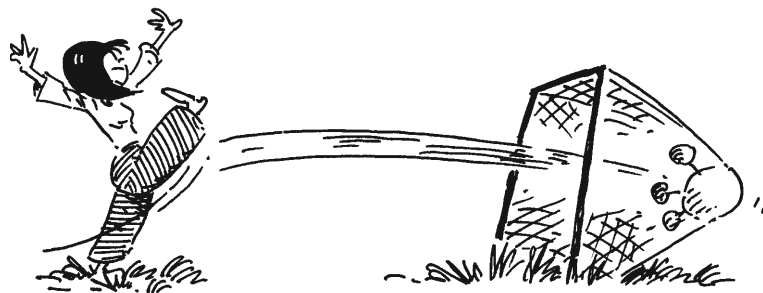
New York Times bestselling author

ЕСТЕСТВЕННАЯ НАУКА В КОМИКСАХ

ХИМИЯ

ЕСТЕСТВЕННАЯ НАУКА В КОМИКСАХ

ХИМИЯ



**ЛАРРИ ГОНИК
КРЕЙГ КРИДДЛ**

УДК 54
ББК 24
Г65

Larry Gonick and Craig Criddle
THE CARTOON GUIDE TO CHEMISTRY

Перевод с английского Виктора Горбункова
Оформление обложки Владиславы Матвеевой

Гоник Л.

Г65 Химия. Естественная наука в комиксах / Ларри Гоник и Крейз Кридгл ; пер. с англ. В. Горбункова. — М. : Колибри, Азбука-Аттикус, 2015. — 256 с., ил.

ISBN 978-5-389-08905-1

Химия — это наука о тайном, о невидимом, о скрытом. Неудивительно, что раскрытие ее секретов потребовало очень много времени. Но оно того стоило! Именно благодаря химии появилась цивилизация, именно с постижением основ этой всемогущей науки люди научились перерабатывать и сохранять продукты питания, перегонять нефть, изготавливать строительные материалы, пластмассы, удобрения, ткани, синтезировать лекарства... Эта замечательная книга с остроумными иллюстрациями дает представление об истории химии, знакомит с атомной теорией вещества, затрагивает важнейшие темы из областей физической и органической химии, биохимии, химии окружающей среды, электрохимии и других. Еще никогда о столь сложных вещах не говорилось так кратко, доходчиво и непринужденно.

УДК 54
ББК 24

ISBN 978-5-389-08905-1

© Lawrence Gonick and Craig Criddle, 2005
© Горбунков В.Д., перевод на русский язык, 2015
© ООО «Издательская Группа «Азбука-Аттикус», 2015
Колибри®

Оглавление

Глава 1	7
СКРЫТЫЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВА	
Глава 2	23
ДЕЛО ДОХОДИТ ДО ЭЛЕКТРИЧЕСТВА	
Глава 3	51
СОЕДИНЕНИЕ	
Глава 4	73
ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ	
Глава 5	91
ТЕПЛОТА РЕАКЦИИ	
Глава 6	111
СОСТОЯНИЯ МАТЕРИИ	
Глава 7	135
РАСТВОРЫ	
Глава 8	147
СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ И РАВНОВЕСИЕ	
Глава 9	171
КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ	
Глава 10	197
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА	
Глава 11	215
ЭЛЕКТРОХИМИЯ	
Глава 12	233
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
Приложение	249
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛОГАРИФМОВ	
Указатель	251

Деону Кридлу,
у которого всегда находилось время, чтобы
поддержать своего сына в молодежных
научных конкурсах

Памяти химиков Эмануэля Гоника
и Отто Гольдшмида

Ларри Гоник выражает благодарность своему ассистенту,
Хэмэн «Момо» Чжоу, чьи выдающиеся компьютерные навыки,
художественные способности и отменное чувство юмора
внесли огромный вклад в создание этой книги.

Глава I

Скрытые свойства вещества

Самой первой химической реакцией, которая потрясла наших предков, был огонь.



Хорошо, может быть, огонь был **ВТОРЫМ**, так вот...



Ну все равно огонь был **ОЧЕНЬ, ОЧЕНЬ ВАЖЕН**.

Огонь и другие подобные процессы выявляют **СКРЫТЫЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВА**. Если нагревать кусок дерева, сначала у вас будет просто горячий кусок дерева, но в какой-то момент дерево окутается пламенем. Откуда **ОНО** возьмется?



ХИМИЯ — это наука, которая отвечает на такие вопросы, а **ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ** — те странные превращения, которые раскрывают внутренние, **СКРЫТЫЕ, СВОЙСТВА** вещества.

Химия — это наука о тайном, о невидимом, о скрытом. Неудивительно, что раскрытие секретов химии потребовало столько времени. И все это начиналось с **ОГНЯ**.



Возможно, самое интересное свойство огня — то, что его можно использовать для управления **ДРУГИМИ** химическими реакциями — например приготовлением еды!



Вы знаете, что такое ученые: если они могут что-нибудь поджарить, они жарят все, что подвернется. Довольно скоро они начали жарить камни.



Звучит по-дурацки, но один из этих рассыпающихся зеленых камней расплавился и стал оранжевой жидкостью, которая, застыв, превратилась в блестящую металлическую **МЕДЬ**.



Вдохновившись, они переплавили красные камни в железо... Обожгли глину в кирпичи... Сварили из жира и золы мыло... И (без огня) сделали из молока йогурт... Научились сбраживать зерно и делать пиво... А из капусты — корейскую капусту. Итак, благодаря химии появилась **ЦИВИЛИЗАЦИЯ**.

Как объяснить секреты веществ? У древних греков было по меньшей мере три разные теории.

Атомисты, вслед за **ДЕМОКРИТОМ**, считали, что материя состоит из мельчайших неделимых частиц, или атомов (а-том = «не режется»). Если резать, резать и резать, полагали они, процесс когда-нибудь закончится.



Другой философ, **ГЕРАКЛИТ**, полагал, что все состоит из **ОГНЯ**.



Но атомы нельзя увидеть, а... огонь? Я думаю, да! Великий **АРИСТОТЕЛЬ** объявил, что на самом деле существуют **ЧЕТЫРЕ ЭЛЕМЕНТА**, или основных субстанции, из которых образовано все остальное. Это **ВОЗДУХ**, **ЗЕМЛЯ**, **ОГОНЬ** и **ВОДА**. Все прочие вещи, считал он, являются сочетанием этих четырех.



По некоторым причинам из этих трех идей наиболее сильно повлияла на средневековую науку теория Аристотеля. Мысль о том, что все вокруг является сочетанием четырех элементов, была удивительно **ОПТИМИСТИЧЕСКОЙ**, ведь это означало возможность превратить что угодно во что-то другое, просто немного изменив ингредиенты!



Свинец
в золото,
например...

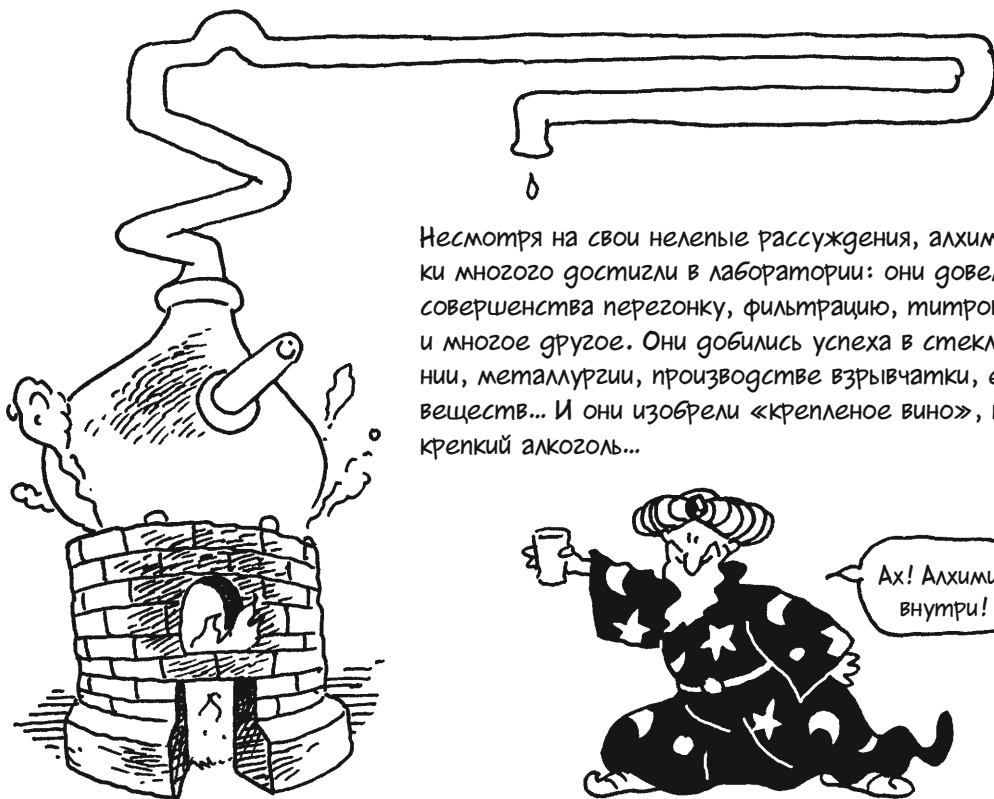
Эти безнадежные попытки предпринимали в Персии **ДЖАБИР** (VIII в.) и **АР-РАЗИ** (X в.), при этом они изобрели всевозможное полезное лабораторное оборудование и приемы работы. Это доказывает, что можно достичь потрясающего практического успеха с нелепыми идеями.



Средневековая Европа позаимствовала науку Востока, ее название **АЛХИМИЯ** («химия» по-арабски) и ее желание получить превращенное золото. Немецкий алхимик **ХЕННИГ БРАНД**, например, попытался получить золото, перегнав 60 ведер мочи.



По окончании процесса оборудование Бранда светилось в темноте. Он обнаружил фосфор – но не золото.



Несмотря на свои нелепые рассуждения, алхимики многого достигли в лаборатории: они довели до совершенства перегонку, фильтрацию, титрование и многое другое. Они добились успеха в стекловарении, металлургии, производстве взрывчатки, едких веществ... И они изобрели «крепленое вино», то есть крепкий алкоголь...

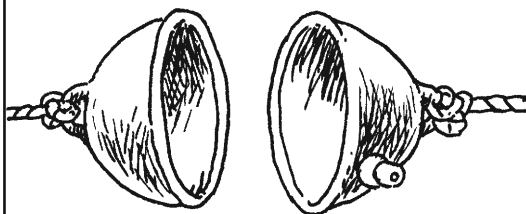
Однако их лабораторные методики упускали одну важную вещь: они были не в состоянии собирать **ГАЗЫ**. Если в реакции поглощался газ, алхимики никак не могли об этом узнать. Если газ выделялся, они позволяли ему испариться.



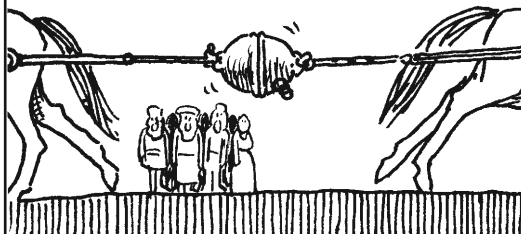
Это означало, что они не могли полностью учесть **ИНГРЕДИЕНТЫ** или **ПРОДУКТЫ** химических реакций.

Современное изучение газов, или «воздухов», началось в XVII веке с некоторых исследований влияния воздушного давления. Обратите внимание на эту демонстрацию **ОТТО ФОН ГЕРИКЕ** (1602–1686).

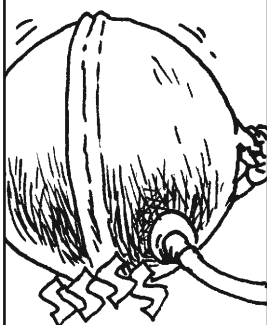
Фон Герике сделал две металлические полусферы с хорошим уплотнением между ними. Краник позволил ему откачать воздух изнутри.



Когда внутри сферы почти не осталось воздуха, лошади не смогли разделить ее половинки.



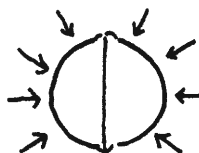
Затем он впустил воздух внутрь...



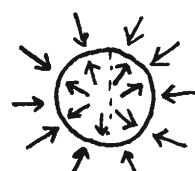
И полусферы легко разделились.



Разъяснение: воздух, который давит на внешнюю сторону сферы, прижимает половинки друг к другу. Но если воздух давит изнутри, это создает уравновешивающую силу, которая позволяет легко разделить половинки.



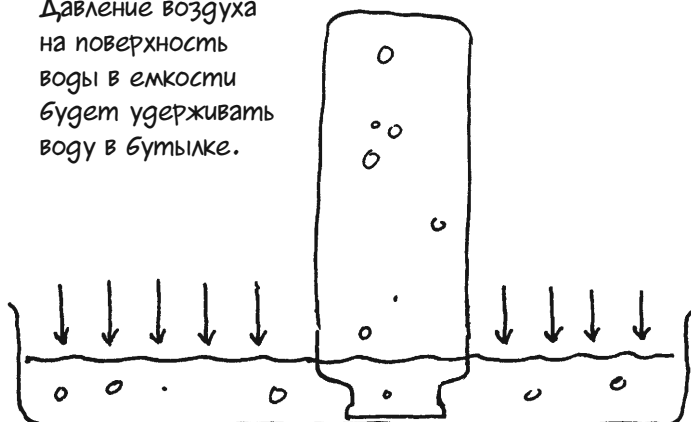
ТРУДНО
РАЗДЕЛИТЬ



ЛЕГКО
РАЗДЕЛИТЬ

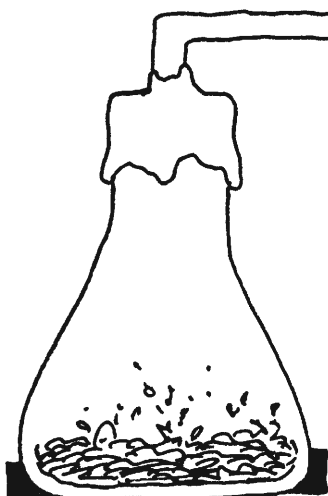
Простой эксперимент дома демонстрирует тот же принцип: налейте бутылку водой и плотно закройте ее. Переверните бутылку и поместите закрытый конец в емкость с водой. Вытащите пробку под водой. Бутылка останется полной.

Давление воздуха на поверхность воды в емкости будет удерживать воду в бутылке.



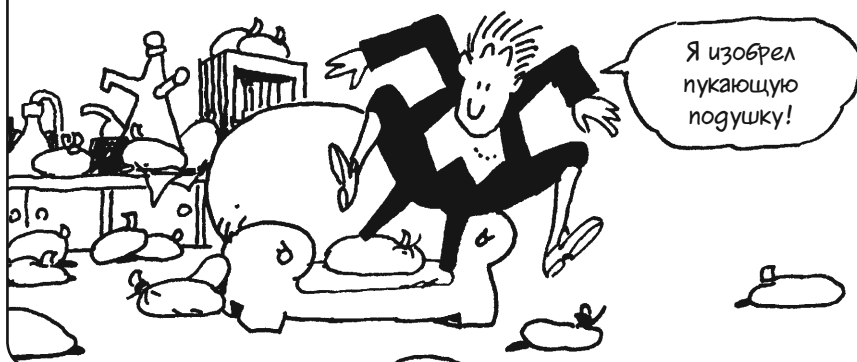


Такая перевернутая бутылка превратилась в сборник газа в руках **ДЖОЗЕФА ПРИСТЛИ** (1733–1804), министра, который организовал лабораторию у себя на кухне.



Пристли проводил реакции в закрытой колбе, которая была соединена трубкой с перевернутой бутылкой, наполненной жидкостью (бутылка была погружена в ту же жидкость*). При реакции образовывался газ, который пузырьками проходил через жидкость и собирался в бутылке.

Пристли хранил газы в свиных пузырях, которые у него были раскиданы по всему дому.



* Это была вода; если газ не растворялся в воде, в таких случаях Пристли использовал ртуть.

Например, когда он добавлял крепкую кислоту к железным опилкам, в ходе реакции образовывался газ, или «горючий воздух», который загорался со взрывом. Мы знаем его под названием **ВОДОРОД**.



В другом опыте Пристли нагревал твердое красное вещество под названием «жженная ртуть». По мере того как оно плавилось, на стенках сосуда конденсировались капельки чистой ртути, а в бутылке с водой собирался газ.



Пристли заметил, что в присутствии этого нового газа пламя горит очень ярко.



Поскольку он знал, что озон горит в «хорошем» (то есть пригодном для дыхания) воздухе и гаснет в плохом (как в угольной шахте), он отважился сделать вдох...



После этого он написал:

«Ощущения от него в моих легких не слишком отличались от обычного воздуха. Однако некоторое время спустя я понял, что мое дыхание стало более легким и простым. Кто знает, может, со временем этот чистый воздух станет изысканным предметом роскоши? Пока только две мыши и я имели привилегию дышать им».

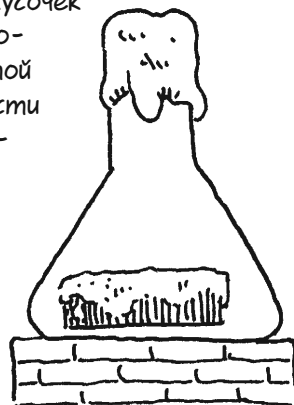


Еще не зная, что это кислород...

В то же самое время во Франции **АНТУАН ЛАВУАЗЬЕ** (1743–1794) проводил похожий эксперимент, но наоборот.



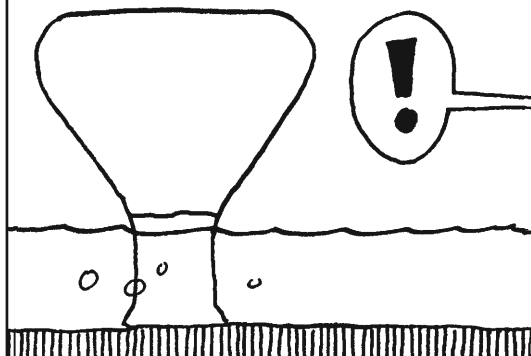
Лавуазье нагревал кусочек металлического олова в плотно закрытой колбе. На поверхности расплавленного олова появлялся серый пепел. Лавуазье нагревал его полтора дня, пока образование пепла не прекратилось.



После охлаждения колбы он перевернул ее и открыл под водой.



Он заметил, что вода поднялась на **ОДНУ ПЯТУЮ** высоты фляжки.



Вывод: в ходе реакции исчезла одна пятая часть воздуха, изначально находившегося в колбе. Этот газ должен был соединиться с оловом, образовав пеплообразное вещество.

Воздух, заключил Лавуазье, должен быть **СМЕСЬЮ** двух разных газов. Один из них, составляющий одну пятую всего объема, вступил в реакцию с оловом, а другой нет.

Другими словами, воздух не является элементом!



Затем Лавуазье повторил эксперимент с использованием ртути вместо олова. При сильном нагреве ртуть также образовывала пепел (или окалину) и поглощала газ из воздуха. Затем при аккуратном нагреве окалина отдавала газ и всю исходную ртуть, как у Пристли.

Этот эксперимент обратим!



Другими словами, «хороший воздух» Пристли был тем же самым газом, который открыл Лавуазье, определив его содержание в атмосфере в 20 %. Французский химик дал ему новое имя: **КИСЛОРОД**.

Он повсюду!



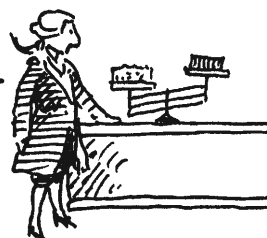
Пояснение: этот пепел представлял собой **СОЕДИНЕНИЕ** металла и кислорода (мы будем называть его оксид металла).

Кислород берется из воздуха в колбе.



Лавуазье подтвердил это взвешиванием: вес оставшегося (непрореагировавшего) металла вместе с весом пепла был **БОЛЬШЕ** веса исходного металла.

Дополнительный вес создается кислородом!



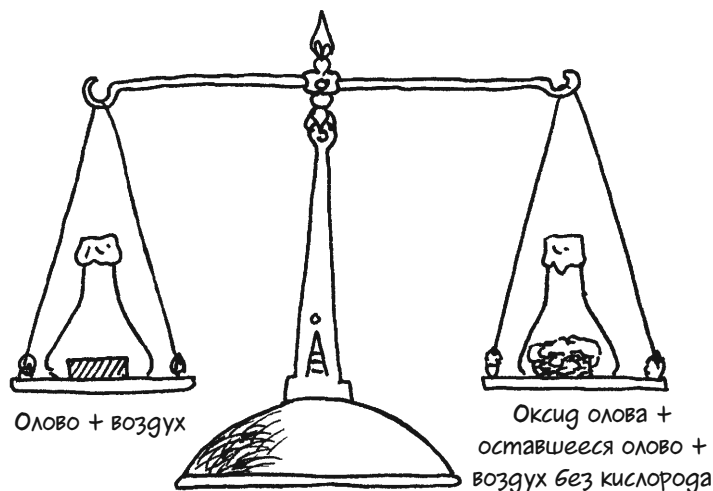
Лавуазье пришел к выводу: **ГОРЕНИЕ** — это процесс, при котором горючее соединяется с кислородом. Другими словами, **ОГОНЬ НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЭЛЕМЕНТОМ**; это химическая реакция, которая поглощает кислород и выделяет тепло и свет.

Что? У нас осталось всего **ДВА** элемента?

Прости, Ари...



Кроме того, Лавуазье обнаружил, что общий вес закрытой колбы с ее содержимым до и после реакции совпадает.



И он изложил
ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ МАТЕРИИ.

В химических реакциях ничего не создается и не уничтожается. Элементы просто располагаются в новых сочетаниях.



Лавуазье предложил для химии программу: искать элементы, их вес и правила их соединения. Через некоторое время, во время французской революции, он потерял голову, но его программа, как и его голова, были подхвачены другими.



Химики с энтузиазмом принялись за дело, и к 1800 году открыли около тридцати элементов — но среди них не было **ВОДЫ**. Она оказалась соединением кислорода и водорода.



И еще один путь
оказался ложным...

Ох...



И **СОЕДИНЕНИЯ**, которые они нашли, не были просто смесью по Аристотелю. Эти соединения всегда содержали элементы в **ФИКСИРОВАННЫХ ОТНОШЕНИЯХ**. Вода, например, всегда состояла точно из **ДВУХ** объемов водорода и **ОДНОГО** объема кислорода.

Как и повар,
природа склонна
к повторениям!



Эти исследования привели **ДЖОНА ДАЛЬТОНА** (1766–1844) к возрождению **АТОМНОЙ ТЕОРИИ ВЕЩЕСТВА**. Каждый элемент, рассуждал он, состоит из мельчайших невидимых атомов. Все атомы одного элемента одинаковы, но отличаются от атомов других элементов.



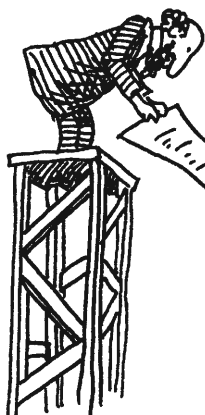
Составные вещества, утверждал Дальтон, состоят из постоянных групп атомов, называемых **МОЛЕКУЛАМИ**.



Хотя атомы очень малы и невидимы, ученые все же приняли атомную теорию, поскольку она объясняла то, что они наблюдали...

Тем временем они продолжали охоту на новые элементы, найдя к 1860-м годам около **СЕМИДЕСЯТИ** — и что это были за элементы! Твердые, жидкие или газообразные; желтые, зеленые, черные, белые или бесцветные; хрупкие или гибкие, легко реагирующие или инертные.

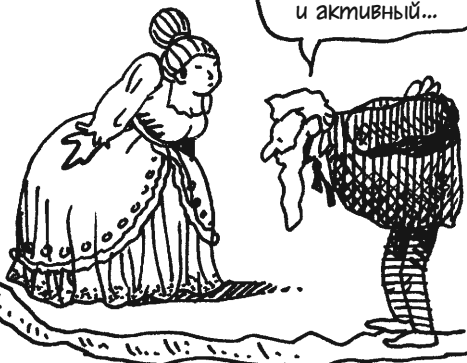
Где здесь
что-то общее?



Ясно стало одно: некоторые элементы более схожи между собой, чем с остальными. **НАТРИЙ** и **КАЛИЙ** оба бурно реагируют с водой. **ХЛОР**, **ФТОР** и **БРОМ** соединяются с натрием и калием в пропорции один к одному. Углерод и кремний связываются с двумя атомами **КИСЛОРОДА**... и т.д.

Хм! Элементы
объединяются
в **СЕМЕЙСТВА** — все
как у людей!

Натрий напоминает
мне мою
мамочку: едкий
и активный...





В одно утро 1869 года русский химик **ДМИТРИЙ ИВАНОВИЧ МЕНДЕЛЕЕВ** (1834–1907) проснулся с мыслью расположить элементы в порядке возрастания атомного веса в виде граф с регулярными интервалами.



В результате получилось что-то вроде таблицы, в ячейках которой расположились элементы. Это мини-версия таблицы Менделеева (полная таблица приведена в следующей главе).

Водород						
Литий	Бериллий	Бор	Углерод	Азот	Кислород	Фтор
Натрий	Магний	Алюминий	Кремний	Фосфор	Сера	Хлор
Калий	Кальций					

Элементы демонстрируют **ПЕРИОДИЧЕСКУЮ СИСТЕМУ**: каждый столбец содержит элементы с похожими химическими свойствами. Более того, Менделеев оставил в этой таблице пустые клетки и успешно предсказал **НОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ**, которые должны заполнить их.



Таблица была замечательной, но как ее объяснить? Более того, как объяснить что-либо в химии? Что принимать за атомный вес, какие элементы взаимодействуют друг с другом? Химики многого добились в интерпретации своих наблюдений, но в воздухе продолжал висеть вопрос: **ПОЧЕМУ?**



Чтобы найти ответ, ученые пошли по тому же пути размышлений, что и раньше: если вещества состоят из элементов, а элементы из атомов, то из чего, спрашивали они, состоят атомы?



Глава 2

Дело доходит до электричества

Кроме огня природа имеет и другие секреты... Ну как минимум поначалу они выглядят другими...



Этот относится к **ЯНТАРЮ**. Древние греки называли его **ЭЛЕКТРА**.

Ты хочешь сказать, что девицу, которая прикончила свою мамочку, на самом деле звали **ЯНТАРЬ**?

Ты потрясен?

Когда они натирали янтарь мехом, он странно себя вел, притягивая пух и перышки, а также волосы на тыльной стороне руки.

Есть чему удивляться!

Несколько столетий спустя англичанин по имени Уильям Гилберт обнаружил другие материалы с такими же свойствами. Он сказал, что у них присутствует «электра».



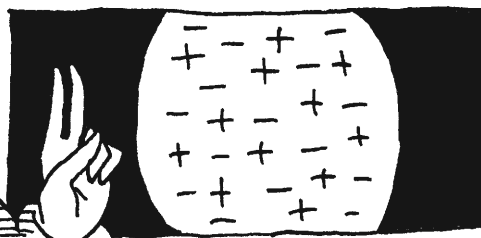
Затем люди обнаружили, что на самом деле существует два вида «электрических» материалов: один из них отталкивает то, что другой притягивает, и наоборот.



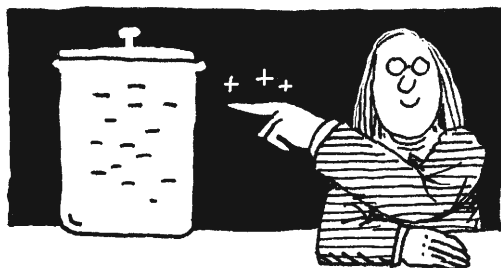
Около
1750 года
**БЕНДЖАМИН
ФРАНКЛИН**
(1706–1790)
первым назвал
эти два типа
электричества
ПОЛОЖИТЕЛЬ-
НЫМ и **ОТРИ-**
ЦАТЕЛЬНЫМ.



Положительный, говорил Франклин, отталкивает положительный; отрицательный отталкивает отрицательный; а положительный и отрицательный притягиваются и нейтрализуют друг друга. Обычно вещество **НЕЙТРАЛЬНО**, противоположные заряды присутствуют в нем в равном количестве.



Отрицательные заряды иногда покидают вещество, создавая разность зарядов: избыток отрицательных — там и положительных — здесь...



Но благодаря взаимному притяжению отрицательный заряд может быстро вернуться к положительному, вызывая искру.



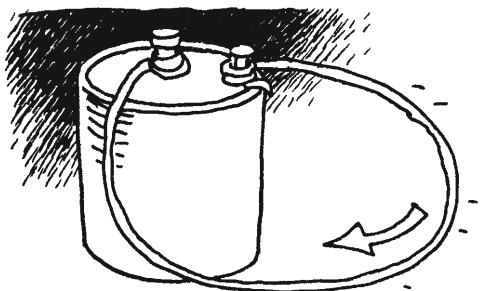
«Два вечера назад, собираясь умертвить индейку разрядом от двух больших стеклянных банок*, содержащих столько электрического огня, сколько помещается в сорока флаконах, я неосторожно провел его весь через собственные руки и тело, получив искру от проводов в одну руку, а другая образовала цепь, замкнувшуюся вне банок».

Бенджамин Франклин, 1750

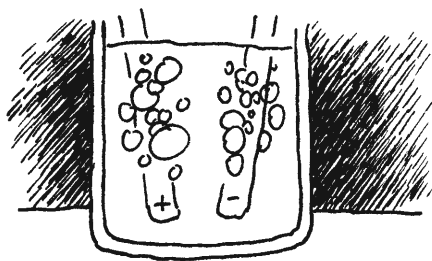


*Один из способов развлекаться у любящих весело проводить время отцов-основателей.

Когда в 1800 году Алессандро Вольта изобрел электрическую батарею, стало возможным получить направленный поток отрицательных зарядов — **ТОК** — через медную проволоку, а также и через другие материалы.



По мере протекания тока через электроды на отрицательной полоске, или **КАТОДЕ**, появились пузырьки **ВОДОРОДА**. Пузырьки **КИСЛОРОДА** образовались на положительной полоске, или **АНОДЕ**.



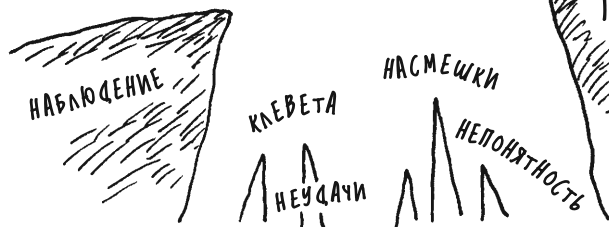
Химики попытались пропустить электричество через обычную воду. Они подсоединили к батарее две полоски металла, или электроды, и погрузили их в воду.



Электричество разделило воду! После этого ученые стали испытывать **ЭЛЕКТРОЛИЗ** (разделение электричеством) на других веществах. Им удалось разложить расплавленную поваренную соль на металлический **НАТРИЙ** на катоде и зеленый ядовитый газ **ХЛОР** на аноде.



Чтобы, заметив электричество в некоторых местах, увидеть его повсюду, нужно сделать большой шаг, но для этого у нас и есть наука.



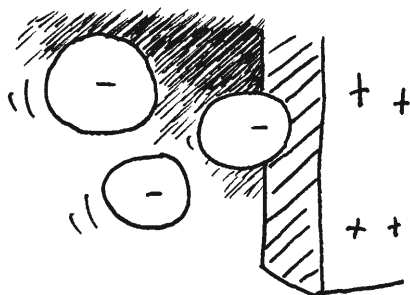
В конце XIX века ученые убедили всех, что атомы состоят из **ЭЛЕКТРИЧЕСКИ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ**.

Так оно и есть. Вот идея:

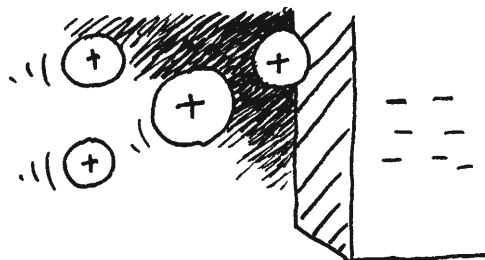
Атомы состоят из мельчайших электрически заряженных частиц (и некоторых нейтральных). Каждый атом имеет одинаковое число положительных и отрицательных зарядов. Отрицательно заряженные частицы, называемые **ЭЛЕКТРОНАМИ**, имеют малый вес и легко перемещаются.



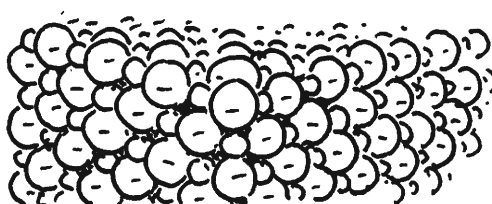
Другие виды атомов, **ПРИБРЕТАЯ** электроны, становятся отрицательно заряженными ионами, или **АНИОНАМИ**, и притягиваются к анодам.



Улетающий электрон оставляет положительно заряженный атом, или **ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЙ ИОН**. Эти ионы, которые притягиваются к отрицательно заряженным катодам, называются **КАТИОНАМИ**.



Например, в столовой соли катионы натрия притягиваются к анионам хлора, и вместе они образуют кристаллический **ХЛОРИД НАТРИЯ**.



При электролизе эти ионы мигрируют к электродам, и соль распадается.

Очень важный факт:



Атомы связываются химически, объединяя свои электроны или обмениваясь ими.

Поэтому, чтобы разбираться в химии, нам нужно знать, как электроны ведут себя с разными атомами.



Насколько малы эти мелочи? Давайте попробуем уменьшиться в **МИЛЛИОН РАЗ**. Теперь человеческий волос в толщину напоминает тридцатипятиэтажный дом, бактерия имеет размер торпеды, а атомы только едва видны как крошечные пятнышки.



Если уменьшиться еще в тысячу раз, мы перейдем к **НАНОМЕТРАМ** ($= 10^{-9}$ метра). Я буду ростом всего 2 нм. Теперь атомы будут примерно в одну десятую моего размера. Мы попадем в очень активную среду: вокруг летают световые волны и все атомы раскачиваются.

Это **ГРАФИТ** с карандашной стружки. Атомы углерода расположены слоями, которые легко могут скользить один по другому. Это объясняет, почему графит такая хорошая смазка*.



Давайте уменьшимся еще в десять раз, до 10^{-10} метра, и посмотрим на одиночный атом углерода. Я смутно чувствую несколько гудящих над ухом электронов, но на них трудно точно указать.



* В чистом виде. Грифель карандаша представляет собой смесь графита и глины.

Теперь я стал еще в сто раз меньше, и мой размер измеряется в **ПИКОМЕТРАХ**. Это одна миллионная от одной миллионной доли метра, или 10^{-12} . Теперь наконец я могу разглядеть положительные заряды, все они свились в комок в самом центре атома, в крошечную середину, или **ЯДРО**. Если диаметр атома будет равен длине футбольного поля, ядро будет меньше горошины. Атом в основном состоит из пустоты!

☺)

10^{-12} м



⑤'''

⑥'''



Если быть точным:

Частица	Масса
Протон	$1,673 \times 10^{-24} \text{ з}$
Нейтрон	$1,675 \times 10^{-24} \text{ з}$
Электрон	$0,00091 \times 10^{-24} \text{ з}$

30

Настало время для нескольких полезных

определений:

АТОМНЫМ НОМЕРОМ ЭЛЕМЕНТА считается количество протонов в его ядре. Атомный номер углерода – 6.



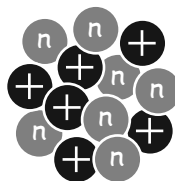
Более 99 % всех атомов углерода на Земле имеют в придачу к шести протонам шесть нейтронов. Мы называем такой углерод углеродом-12 (и иногда записываем его как ^{12}C , поскольку его масса очень близка к массе двенадцати ядерных частиц.

Для большей точности химики определили **АТОМНУЮ ЕДИНИЦУ МАССЫ**, или **А.Е.М.**, которая равна точно **ОДНОЙ ДВЕНАДЦАТОЙ МАССЫ АТОМА ^{12}C** . Общая масса атома углерода составляет ровно 12,000000 а.е.м. по определению. Массы всех остальных атомов вычисляются на основе этого эталона.

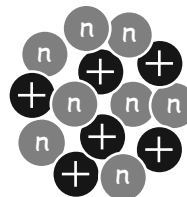


Еще 1,1 % атомов углерода имеют семь нейтронов. Они по-прежнему содержат шесть протонов (иначе это был бы не углерод), но эти атомы **УГЛЕРОДА-13** весят ощутимо больше, чем углерод-12.

^{12}C , ^{13}C и очень редкая форма, ^{14}C , с восемью нейтронами называются **ИЗОТОПАМИ** углерода. Изотопы элемента имеют одинаковое количество протонов, но разное число нейтронов.

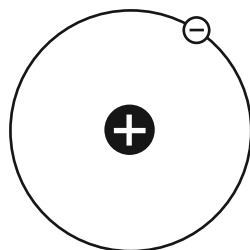


Ядро ^{13}C

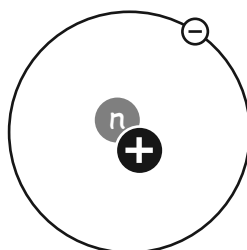


Ядро ^{14}C

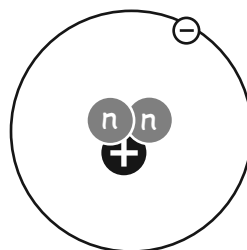
Самый простой атом из всех — это **ВОДОРОД**, который обозначается символом H , с атомным номером, равным единице. Почти у всех атомов водорода единственный электрон вращается вокруг единственного протона, однако имеются также изотопы с одним и двумя нейтронами.



1H

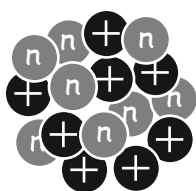


2H (дейтерий)

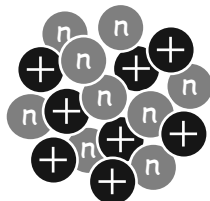


3H (тритий)

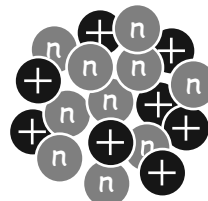
Другой известный элемент — **КИСЛОРОД**, символ O . Его атомный номер 8. Наиболее распространенный изотоп имеет восемь нейтронов, его атомный вес примерно равен 16*. Существуют также изотопы ^{17}O и ^{18}O .



Ядро ^{16}O



Ядро ^{17}O



Ядро ^{18}O



Возможно, вам захочется спросить, если любой элемент имеет атомный номер, найдется ли элемент для любого номера? Существует ли элемент с 37 протонами? С 52? С 92?



* Истинная масса ^{16}O составляет 15,9949 а.е.м. «Потеря массы» преобразуется в **ЭНЕРГИЮ** сильного взаимодействия, которая удерживает ядро от распада. Другие элементы также имеют дробные массы.

В природе на самом деле есть атомы с любым номером от 1 (водород) до 92 (уран), хотя некоторые элементы встречаются очень редко.



Эта последовательность прерывается потому, что большие ядра (после № 83, висмута) нестабильны. После урана, № 92, они распадаются так быстро, что в природе их не существует. Физикам удалось создать ядра с большим количеством протонов, но эти ядра живут недолго.

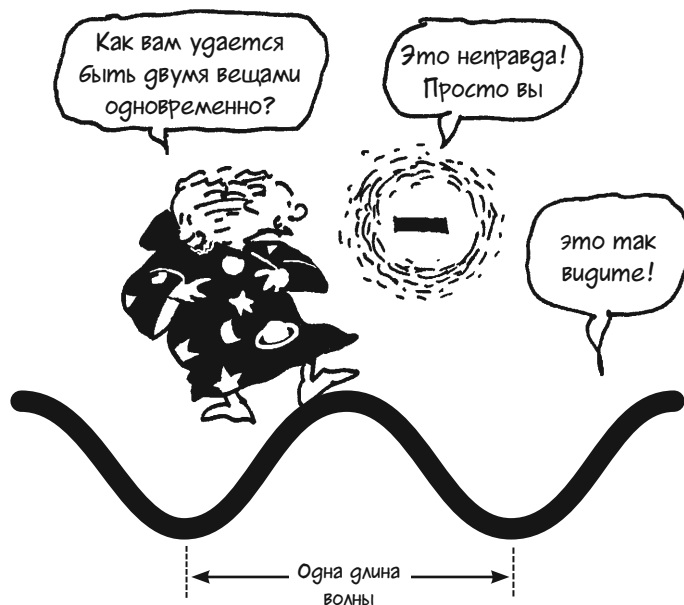
Вот список 92 встречающихся в природе элементов:

- | | | |
|------------------|------------------|---|
| 1. Водород, H | 29. Медь, Cu | 57. Лантан, La |
| 2. Гелий, He | 30. Цинк, Zn | 58–71 — Сейчас не важно! |
| 3. Литий, Li | 31. Галлий, Ga | 72. Гафний, Hf |
| 4. Бериллий, Be | 32. Германий, Ge | 73. Тантал, Ta |
| 5. Бор, B | 33. Мышьяк, As | 74. Вольфрам, W |
| 6. Углерод, C | 34. Селен, Se | 75. Рений, Re |
| 7. Азот, N | 35. Бром, Br | 76. Осмий, Os |
| 8. Кислород, O | 36. Криптон, Kr | 77. Иридий, Ir |
| 9. Фтор, F | 37. Рубидий, Rb | 78. Платина, Pt |
| 10. Неон, Ne | 38. Стронций, Sr | 79. Золото, Au |
| 11. Натрий, Na | 39. Иттрий, Y | 80. Ртуть, Hg |
| 12. Магний, Mg | 40. Цирконий, Zr | 81. Таллий, Tl |
| 13. Алюминий, Al | 41. Ниобий, Nb | 82. Свинец, Pb |
| 14. Кремний, Si | 42. Молибден, Mo | 83. Висмут, Bi |
| 15. Фосфор, P | 43. Технеций, Tc | 84. Полоний, Po |
| 16. Сера, S | 44. Рутений, Ru | 85. Астат, At |
| 17. Хлор, Cl | 45. Родий, Rh | 86. Радон, Rn |
| 18. Аргон, Ar | 46. Паладий, Pd | 87. Франций, Fr |
| 19. Калий, K | 47. Серебро, Ag | 88. Радий, Ra |
| 20. Кальций, Ca | 48. Кадмий, Cd | 89. Актиний, Ac |
| 21. Скандий, Sc | 49. Индий, In | 90. Торий, Th |
| 22. Титан, Ti | 50. Олово, Sn | 91. Протактиний, Pa |
| 23. Ванадий, V | 51. Сурьма, Sb | 92. Уран, U |
| 24. Хром, Cr | 52. Теллур, Te | (93, 94 и выше — искусственные и нестабильные.) |
| 25. Марганец, Mn | 53. Йод, I | |
| 26. Железо, Fe | 54. Ксенон, Xe | |
| 27. Кобальт, Co | 55. Цезий, Cs | |
| 28. Никель, Ni | 56. Барий, Ba | |

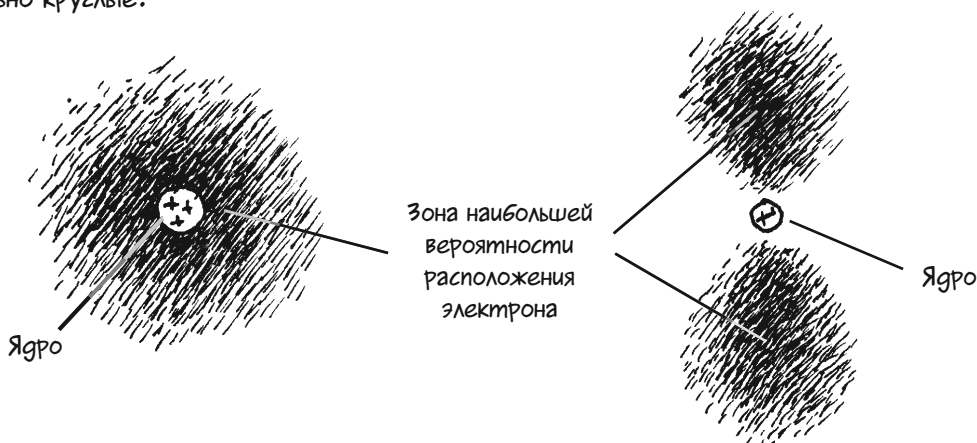
Неуловимый электрон

Чтобы превратить этот скучный список в периодическую таблицу — которая и является нашей целью, — давайте теперь рассмотрим другую неизменную часть атомов — их электроны. Однако следует предупредить: не поддавайтесь доводам здравого смысла, поскольку электроны, как вы знаете, следуют странным законам современной физики под названием **КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА**.

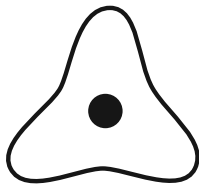
Подумайте вот о чем: электрон — это **ЧАСТИЦА**, как стеклянный шарик, но одновременно и **ВОЛНА**, как луч света. Как частица, он имеет определенную **МАССУ**, **ЗАРЯД** и **СПИН** и одновременно **ДЛИНУ ВОЛНЫ**. Он в некотором роде «размазан». Его точное положение всегда немного неопределенное. Понимаете? Мы не уверены!



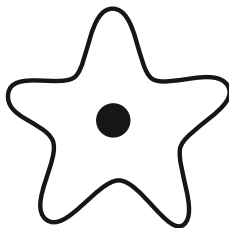
В своей ипостаси частицы электрон располагается в некотором «облаке вероятностей», а **НЕ** на круговой орбите. Наиболее плотная часть этого облака является тем местом, где электрон можно будет найти скорее всего — если бы он мог сказать, что где-то находится, чего точно не может быть. Кстати, эти облака не обязательно круглые.



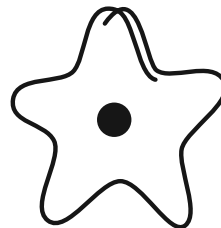
Мы также можем визуализировать электрон как волну, обвивающуюся вокруг ядра. На этом рисунке квантовая механика говорит нам, что электрон всегда является «стоячей волной». Это означает, что он «укладывается» вокруг ядра **ЦЕЛЫМ КОЛИЧЕСТВОМ ДЛИН ВОЛН**: 1, 2, 3, 4 и т.д., это значение не может быть дробным.



Да



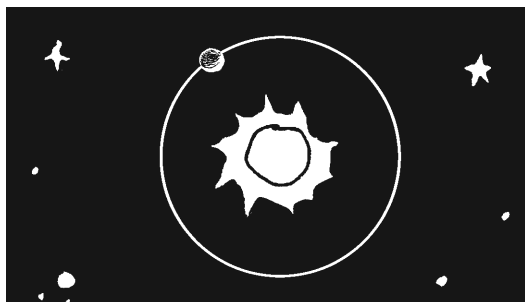
Да



Ни в коем случае!

Другими словами, для электрона в атоме пригодны только несколько дискретных «орбит».

Давайте сравним это с более привычной системой: планетой, вращающейся вокруг звезды.



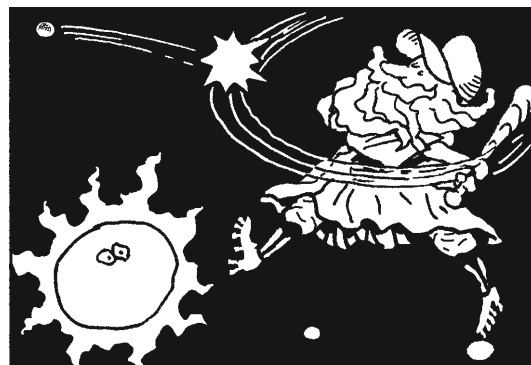
Дополнительная энергия выталкивает планету на более удаленную орбиту вокруг звезды.



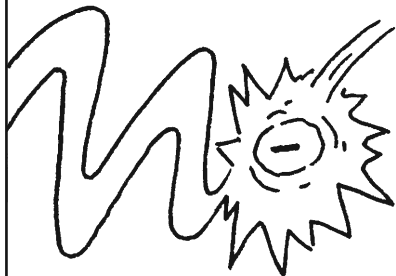
Представьте, будто планету что-то толкает, добавляя ей энергию.



На самом деле при достаточно сильном толчке планета полностью преодолит гравитационное притяжение звезды.

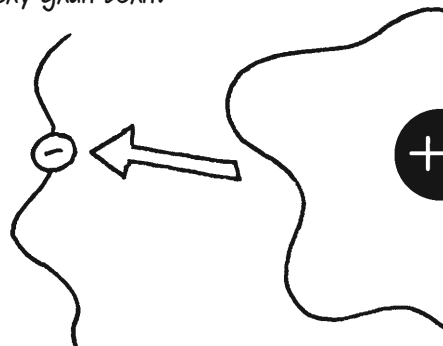


Вращающиеся на орбите электроны похожи на планеты: они тоже могут поглощать энергетические толчки, например световые лучи.



+

Но электрон может перескочить только на орбиту, соответствующую целому числу длин волн.



Это означает, что он может поглотить только определенные **ФИКСИРОВАННЫЕ ПОРЦИИ ЭНЕРГИИ**, ровно столько, сколько нужно электрону, чтобы перескочить на одну из более высоких орбит. В отличие от планеты, которая может поглощать энергию непрерывно и вращаться на любом расстоянии от звезды, энергия электрона может принимать только определенные дискретные значения.



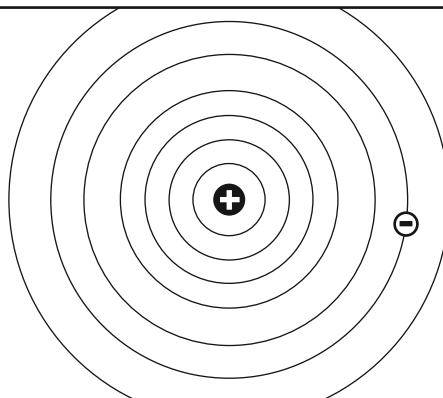
Мы говорим, что энергия электрона **КВАНТОВАНА**: в любом заданном атоме электроны могут иметь только определенные фиксированные дискретные энергетические уровни.



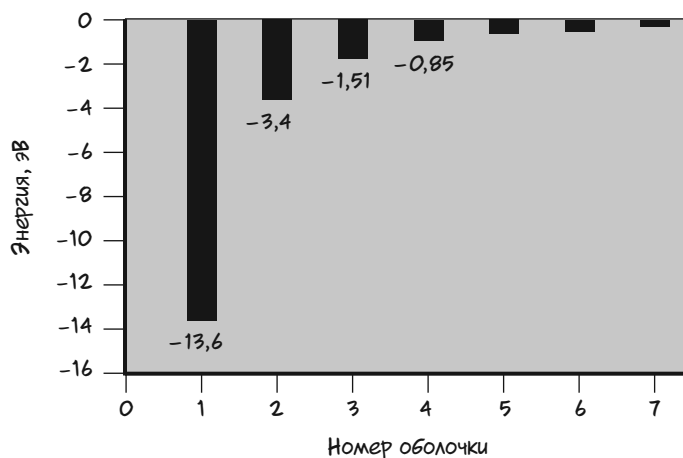
Конфигурации электронов на каждом энергетическом уровне называются **ОРБИТАЛЯМИ** (которые названы так, без сомнения, физиками, мечтавшими о собственных планетах).



Простейший пример – **ВОДОРОД**: один электрон притягивается одним протоном. Электрон может занимать один из семи различных уровней, или оболочек, неправильно изображенных здесь в виде круговых орбит.



На этом графике показана энергия электрона в каждой оболочке.



В качестве единиц энергии здесь выбраны **ЭЛЕКТРОН-ВОЛЬТЫ (эВ)**. Один эВ – это энергия, приобретаемая электроном под воздействием разности потенциалов в 1 вольт. (Заметим, что в атоме энергия электрона отрицательна, поскольку эта энергия должна добавляться для выхода электрона из атома. Энергия свободного электрона равна нулю.)

Чтобы поднять электрон из оболочки 1 в оболочку 2, необходима энергия, равная разности $(-3,4) - (-13,6) = 13,6 - 3,4 = 10,2$ эВ.



Чтобы полностью освободить электрон и получить ион водорода, требуется **13,6 эВ**. Это значение называется **ЭНЕРГИЕЙ ИОНИЗАЦИИ АТОМА**.



Теперь давайте
построим несколько
атомов побольше!



Более крупные атомы, такие как атомы гелия, лития или олова, также имеют семь электронных оболочек. Но в этих атомах «верхние» оболочки могут иметь больше электронов, чем «нижние».

Они выглядят как
собачки из воздушных шариков!

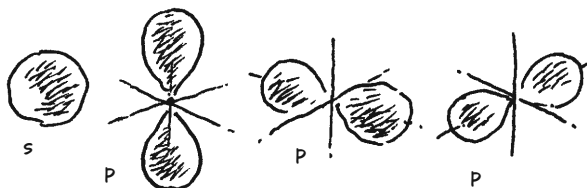


Электроны верхних оболочек также могут иметь более сложную конфигурацию, или **ОРБИТАЛИ**, чем электроны нижних. Вы можете думать об этих орбиталях как о подуровнях энергии. Разные подуровни обозначаются буквами s, p, d и f, и каждая орбиталь может иметь **ДО ДВУХ ЭЛЕКТРОНОВ**.

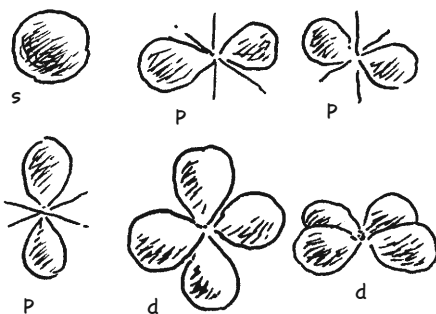
Оболочка 1 имеет только s-орбиталь сферической формы. Она может содержать один или два электрона.



Оболочка 2 имеет одну s- и три p-орбитали, которые немного похожи на гантели. Заполненная, эта оболочка содержит восемь электронов.

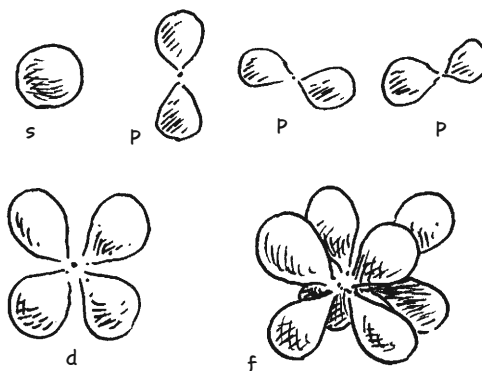


Оболочка 3 имеет одну s-, три p- и пять d-орбиталей (и не пытайтесь все это нарисовать!). Заполненная, она содержит 18 электронов ($2 \times [1 + 3 + 5]$).



И еще три d-орбитали

Оболочка 4 и все последующие содержат вдобавок к этому семь f-орбиталей. Заполненная, эта оболочка может содержать 32 электрона.



5 таких

7 таких

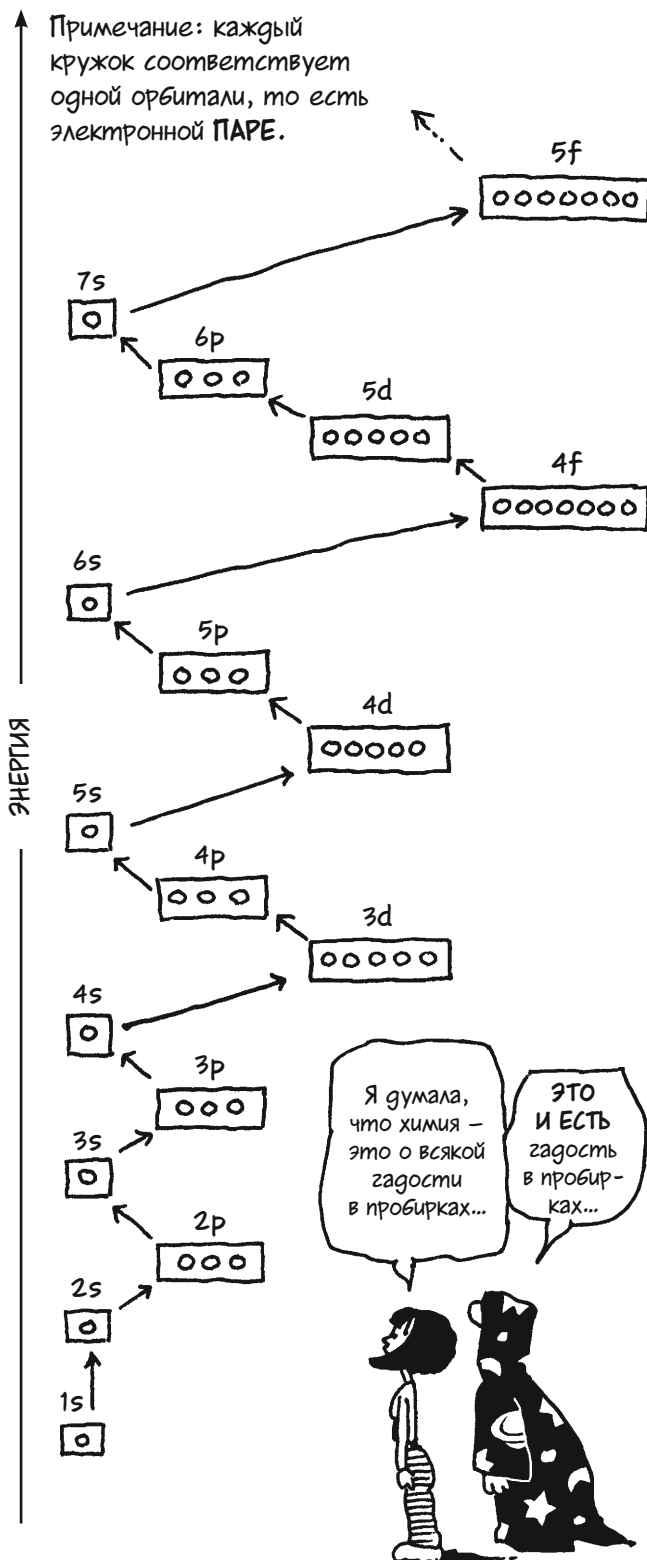


На этой схеме показаны энергетические уровни разных орбиталей. Чем выше орбиталь на странице, тем выше энергия.

Заметьте, что оболочки имеют **ПЕРЕКРЫВАЮЩИЕСЯ ЭНЕРГИИ**, так, некоторые орбитали 4-й оболочки (4d и 4f) имеют более высокую энергию, чем некоторые орбитали 5-й оболочки (5s), несмотря на то, что 4 «ниже», чем 5.

Примечание: 2s означает s-орбиталь 2-й оболочки, 4d означает d-орбиталь 4-й оболочки и т.д. Каждая стрелка указывает на орбиталь со следующей, более высокой энергией.

По мере того как мы строим атом, каждый электрон «хочет» расположиться в самом низком из доступных энергетических состояний. Мы начинаем с самого низкого, по мере его заполнения переходим к следующему самому низкому и т.д.



Теперь давайте построим несколько атомов.

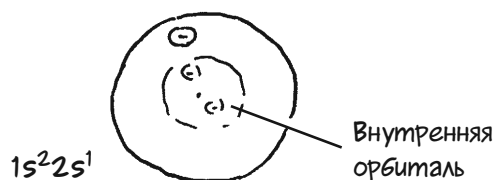
1. Водород, H, имеет один электрон. Он должен находиться на s-орбитали самой нижней оболочки. Мы записываем это как $1s^1$.



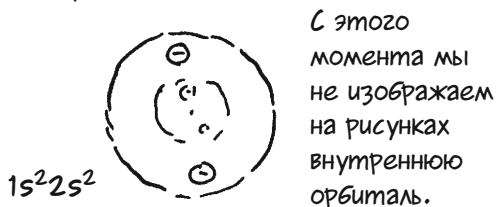
2. Гелий, He, добавляет на эту s-орбиталь второй электрон. Теперь 1-я оболочка заполнена, и мы пишем $1s^2$.



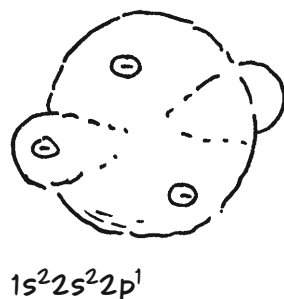
3. Литий, Li, добавляет третий электрон в новую оболочку, 2-ю.



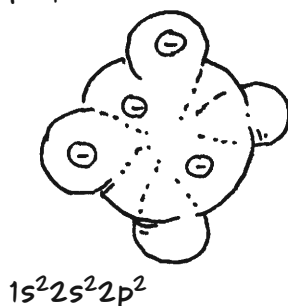
4. Бериллий, Be, заполняет 2s-орбиталь.



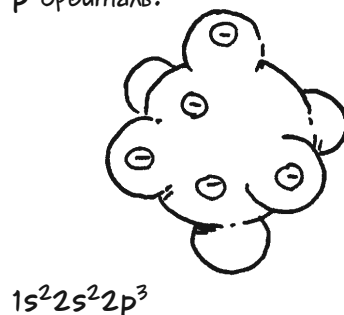
5. Бор, B, добавляет электрон на 2p-орбиталь.



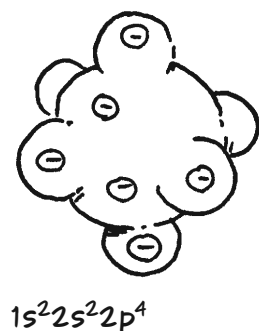
6. Углерод, C, добавляет электрон на вторую p-орбиталь.



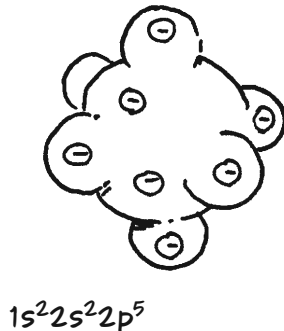
7. Азот, N, добавляет электрон на третью p-орбиталь.



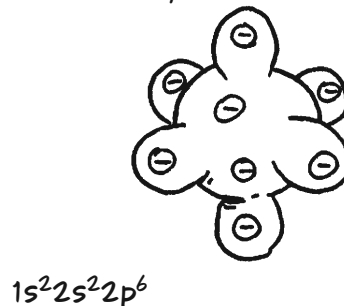
8. Кислород, O



9. Фтор, F



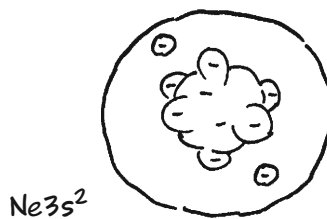
10. Неон, Ne, завершает 2-ю оболочку.



Чтобы понять, что произойдет с элементом № 11, посмотрите на схему на с. 39. После заполнения 2р незаполненной орбиталью с самой низкой энергией будет 3s, в 3-й оболочке, а за ней пойдет 3р. Итак, у нас получится:

11. Натрий, Na. Мы можем записать его как $Ne3s^1$, указывая, что один s-электрон находится вне группы электронов, аналогичной неону.

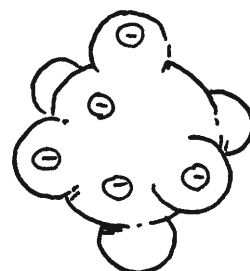
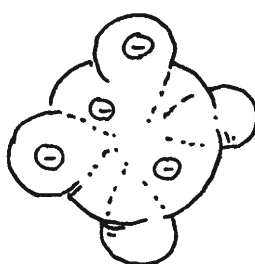
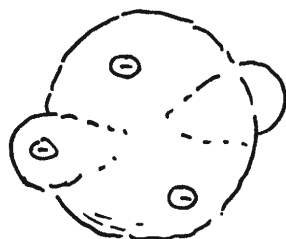
12. Магний, Mg. Аналогично мы можем записать его как $Ne3s^2$.



13. Алюминий, Al

14. Кремний, Si

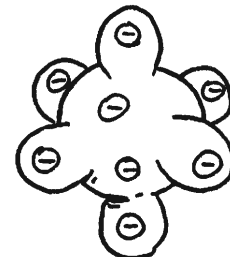
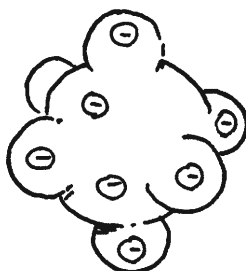
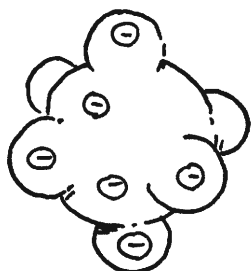
15. Фосфор, P



16. Сера, S

17. Хлор, Cl

18. Аргон, Ar



Если сравнить эти атомы с теми, что рассматривались на предыдущей странице, станет видно, что элементы 11–18 похожи на «старших братьев» элементов 3–10. Каждый из атомов на этой странице имеет **ВНЕШНЮЮ ОБОЛОЧКУ**, идентичную оболочке атомов на восемь элементов меньше!

Мы запишем первые 18 элементов в таблицу. В любом из столбцов все атомы имеют одинаковую конфигурацию внешних электронов.

1 H							2 He
3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar

(За исключением гелия, который находится в последнем столбце, потому что его внешняя оболочка заполнена.)

Далее, когда мы начнем четвертую строку таблицы, в соответствии со схемой на с. 39 заполнится 4s-орбиталь. Далее, в соответствии со схемой, электроны начнут занимать 3d-орбитали. Прежде чем мы продолжим заполнять четвертую орбиталь, на **ВНУТРЕННИЕ** орбитали должны попасть десять электронов. Мы запишем эти десять элементов в виде кольца, а после продолжим заполнять четвертую оболочку.

1 H							2 He
3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20						

25
Mn

26
Fe

27
Co



После этой десятки мы можем продолжить помещать электроны в четвертой оболочке, пока все 4s- и 4p-орбитали не будут заполнены — это произойдет на элементе 36, криптоне, Kr.

1 H							2 He
3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20						

25
Mn

26
Fe

27
Co

32

33
As

34
Se

35
Br

36
Kr

И снова в каждом «плоском» столбце атомы имеют одинаково выглядящие внешние оболочки.

Пятая строка заполняется точно так же, как четвертая, — сначала внешние s , потом внутренние d , а потом внешние p .

1 H																	2 He
3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne										
11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar										
19 K	20	32	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr											
37 Rb			51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe											
		25 Mn	26 Fe	27 Co													
		43 Tc	44 Ru	45 Rh													

Элементы, которые расположены «на плоскости», называются элементами **ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП**. Те, которые находятся на кольце, называются **ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**.

В шестой строке имеется кольцо внутри кольца, поскольку 4f-орбитали заполняются до 5d (см. с. 39!). Поскольку 4f-орбиталей семь, это кольцо содержит 14 элементов. Они называются лантанидами по названию первого элемента — лантана.

Седьмая строка самая к



Седьмая строка самая короткая, элементы закончились.



Поверните эту страницу набор, чтобы увидеть периодическую таблицу так, как ее обычно изображают. Кольца d сделаны плоскими, чтобы показать все элементы. Кольцо f с четырнадцатью элементами, начинающимися с элемента 57, лантана, вырезано и размещено ниже основной таблицы. «Хвост» таблицы (актиниды, элементы после номера 89) также размещен внизу.

1 H 1,01																	2 He 4,00	
3 Li 6,94	4 Be 9,01																	
11 Na 22,99	12 Mg 24,31																	
19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,88	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,69	29 Cu 63,55	30 Zn 65,39	31 Ga 69,72	32 Ge 72,59	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,90	36 Kr 83,80	
37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,94	43 Tc (98)	44 Ru 101,1	45 Rh 102,9	46 Pd 106,4	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,3	
55 Cs 132,9	56 Ba 137,3	57 La* 138,9	72 Hf 178,5	73 Ta 180,9	74 W 183,9	75 Re 186,2	76 Os 192,2	77 Ir 190,2	78 Pt 195,1	79 Au 197,0	80 Hg 200,5	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 209,0	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)	
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac** (227)																
58 *Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm (145)	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,3	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173,0	71 Lu 175,0					
90 **Th 232,0	91 Pa (231)	92 U (238)																

Каждая клеточка содержит атомный номер элемента, значок и атомный вес. Веса не являются целыми числами, поскольку соответствуют среднему значению для нескольких изотопов.

Прекрасную, информативную периодическую таблицу с подробными данными о каждом элементе можно найти в Интернете по адресу <http://pearl1.lanl.gov/periodic/default.htm>. Еще одна таблица в Интернете, по адресу www.colorado.edu/physics/2000/applets/a3.html, содержит энергии всех электронов для каждого атома.

Внешние электроны

[illegible]

Размер атомов

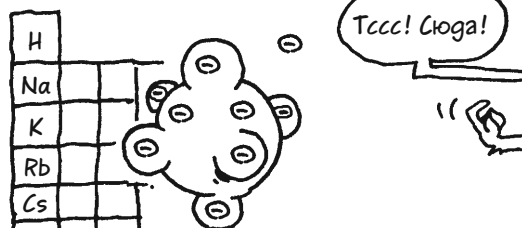
A periodic table of elements represented by spheres of varying sizes. The spheres are arranged in rows and columns, with their chemical symbols inside. The size of each sphere corresponds to the atomic radius of the element. The elements shown are: H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn.

45

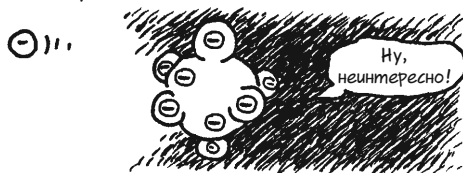
Энергия ионизации

ЭНЕРГИЯ ИОНИЗАЦИИ атома — энергия, необходимая для отрыва внешнего электрона, — зависит от размера атома.

Например, элементы группы 1 имеют один валентный электрон, который находится довольно далеко от ядра. Его, должно быть, легко оторвать. У этих элементов низкая энергия ионизации.



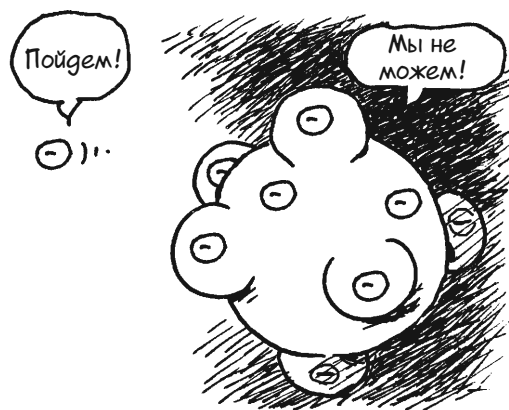
Так и есть. Элементы группы 1, литий, натрий, калий, рубидий, цезий — **ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ**, — легко отдают свои электроны.



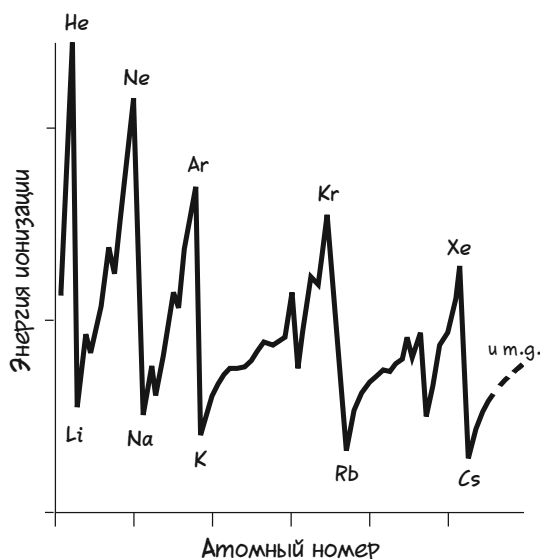
Фактически они настолько активны, что их невозможно встретить в естественном виде, а только в сочетании с другими элементами.



При перемещении вправо по строке электроны ближе прижимаются к ядру, которое удерживает их сильнее, поэтому энергия ионизации атомов возрастает, достигая максимума в последнем столбце.



В начале следующей строки, с новой внешней оболочкой, энергия ионизации снова понижается. На этом графике видна периодичность изменения энергии ионизации.



Сродство к электрону

Это свойство, обратная сторона энергии ионизации, оценивает «готовность» атома превратиться в анион, то есть приобрести дополнительный электрон.

Блуждающий электрон может почувствовать притяжение ядра и присоединиться к атому, особенно если у него есть незаполненные внешние орбитали.

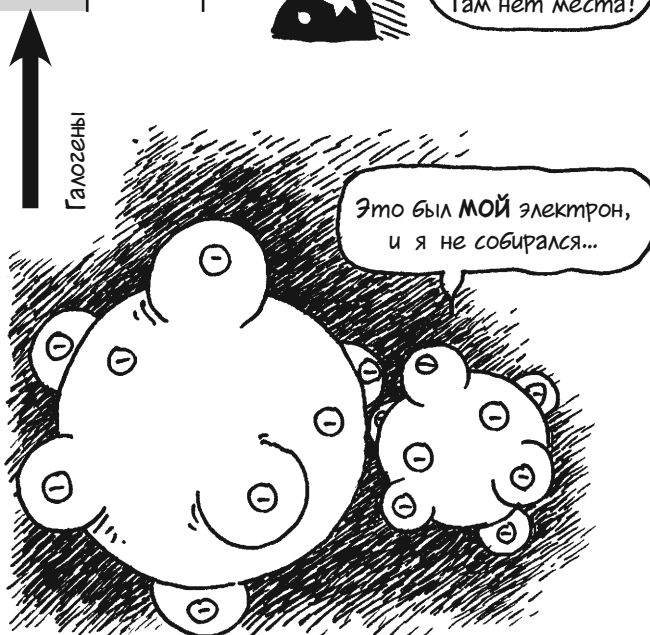
Повышение сродства к электрону →

					He
			O	F	Ne
			S	Cl	Ar
				Br	

Предпоследняя группа отличается особым аппетитом к электронам. Эти элементы, **ГАЛОГЕНЫ**, обладают малым диаметром и одной вакантной позицией на Р-орбиталях. Понятно, что галогены отлично сочетаются с теряющими электроны щелочными металлами из группы 1. Столовая соль, NaCl, — первый пример соединения щелочного металла с галогеном.



При движении вправо по периодической таблице сродство к электрону у атомов растет по мере уменьшения диаметра (так что электроны могут подлететь ближе), роста притяжения ядра и наличия одной-двух незаполненных орбиталей.



Периодическая таблица приблизительно делится ступенчатой границей на металлы и неметаллы, с несколькими смущающими «металлоидами» посередине. Металлы, расположенные слева, значительно превышают по количеству неметаллы, благодаря всем тем элементам, которые находятся в «кольцах».

	4 Be	5 B	6 C						
		13 Al	14 Si						
			32		33 As				
				51 Sb	52 Te				
					84 Po	85 At			

Металлы склонны легко отдавать электроны, а неметаллы в основном предпочитают захватывать их или использовать совместно. Однако металлы используют свои электроны совместно с другими металлами, образуя плотно упакованные твердые вещества с высокой плотностью. Неметаллы обычно образуют менее связанные структуры.

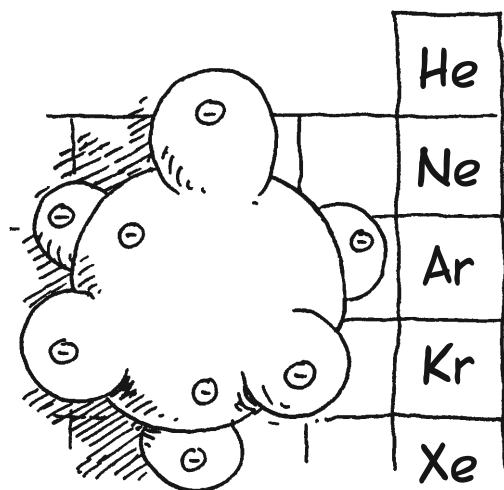
Свойства металлов

- Высокая плотность
- Высокая температура плавления и кипения
- Хорошая электропроводность
- Блеск
- Пластичность (легкость придания формы)
- Тягучесть (легкость вытягивания в проволоку)
- Реагируют с неметаллами

Свойства неметаллов

- Часто жидкие или газообразные при комнатной температуре
- Хрупкие в твердом виде
- Без блеска
- Плохая электропроводность
- Реагируют с металлами (кроме последней группы)





Последний столбец периодической таблицы кажется чужеродным. Его обитатели, живущие на самом правом краю, имеют **ВЫСОКУЮ ЭНЕРГИЮ ИОНИЗАЦИИ**, поэтому не могут с легкостью превращаться в катионы. Кроме того, они имеют **НИЗКОЕ СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНАМ**, поскольку их внешние орбитали заполнены, так что они не могут образовывать и анионы.



На деле они редко реагируют с чем-либо. Они просто существуют в несвязанном, недружелюбном газообразном состоянии, и поэтому известны также как **БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ**.

Вы уже знаете про **НЕОН**, но наиболее распространен **АРГОН** (почти 1% атмосферы). Он используется в колбах обычных ламп накаливания, поскольку не реагирует с раскаленной нитью.

Я ничего не возьму.
Я ничего не дам.

Да,
принцесса
Арзон!

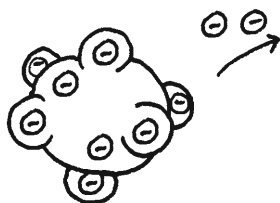


Как и истинное благородство, благородные газы являются предметом зависти обычных элементов. Каждый из них хочет иметь полный комплект из восьми внешних электронов.

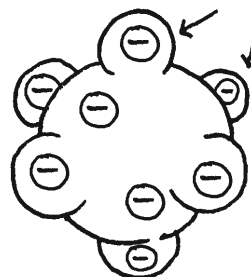


Мы называем это **ПРАВИЛОМ ОКТЕТОВ**. Атом стремится приобрести или отдать столько электронов, чтобы во внешней оболочке их было восемь – **ОКТЕТ ЭЛЕКТРОНОВ**.

Металлы
обычно отдают
электроны...



Неметаллы
обычно
приобретают их.



И это подводит нас к теме нашей следующей главы...



Перед тем как мы продолжим, оцените, какой потрясающей была эта глава. Начав с изучения некоторых странных свойств элементарных частиц, из которых состоят атомы, наука сумела описать атом, объяснить периодическую таблицу и открыть многие химические свойства элементов. Неудивительно, что атомная теория была названа «**ВАЖНЕЙШЕЙ ИДЕЕЙ В НАУКЕ**».

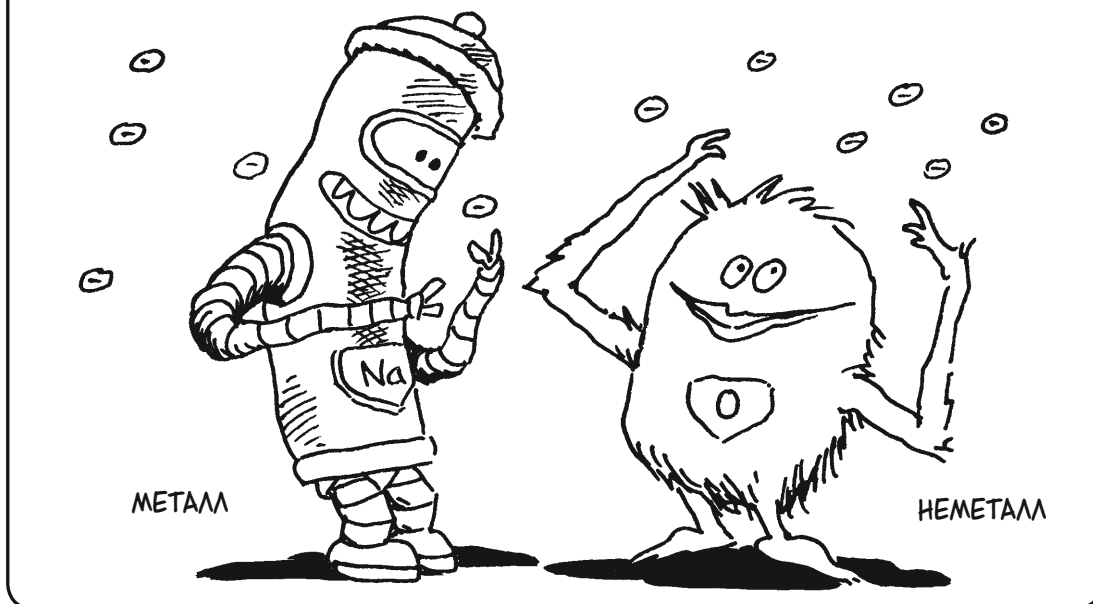
Глава 3

Соединение

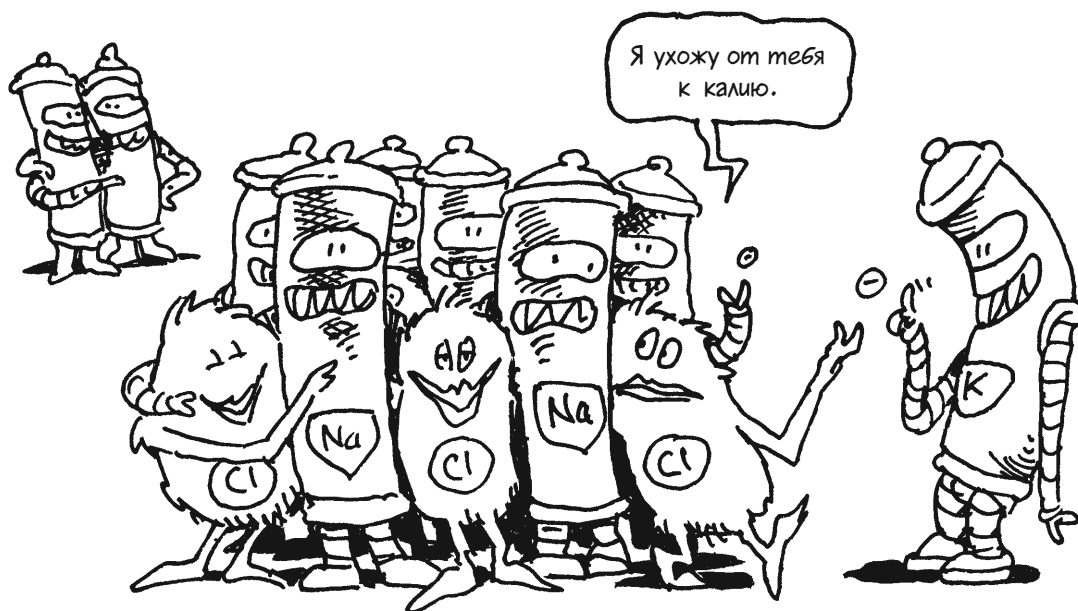
Если бы элементы и атомы были в здоровом уме, химия стала бы очень скучным предметом. Атомы болтались бы сами по себе, как группа благородных газов, и ничего бы не происходило.



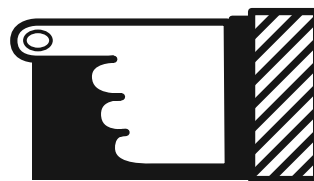
Но в реальности химия – это что-то вроде бешеного соединения. Большинство атомов – общительные маленькие существа... И вот так мы собираемся рисовать их время от времени... Как крошечных сказочных созданий.



Число сочетаний бесконечно. Металлы соединяются с металлами, неметаллы с неметаллами, металлы с неметаллами. Иногда атомы соединяются в небольшие кучки, а иногда – в необъятные массивы кристаллов. Выходит, что тема такая... соблазнительная!

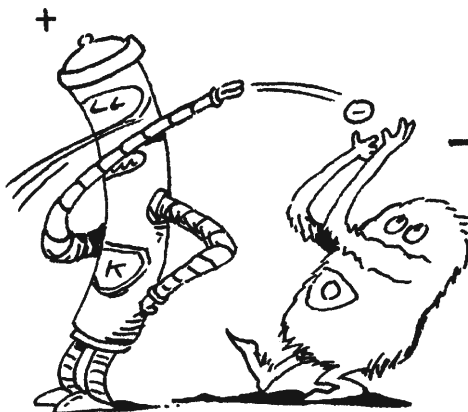


Атомы объединяются друг с другом, обмениваясь электронами или совместно используя их. Что происходит на самом деле, зависит от предпочтений отдельных атомов. «Желает» ли атом избавиться от электрона или подобрать его? И насколько сильно?

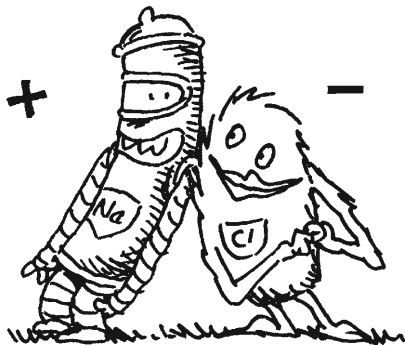


Ионные связи

Если сильно электроположительный атом встречается с сильно электроотрицательным, возникает ионная связь. Электроположительный атом легко отдает один или несколько электронов и становится положительно заряженным катионом. Электроотрицательный атом с удовольствием получает дополнительные электроны и превращается в анион.



Теперь на эти два иона действует электростатическое притяжение.



На самом деле они притягиваются не только друг к другу, но и к любым другим заряженным частицам по соседству.



Взаимное притяжение укладывает их в **ПЛОТНЫЙ ИОННЫЙ КРИСТАЛЛ** регулярного строения. В случае натрия и хлорида* каждый ион имеет единичный заряд, так что общая нейтральность достигается в такой простой кубической компоновке.

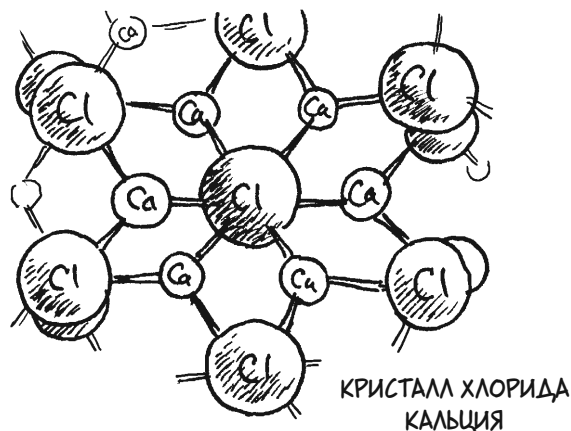


* Одноатомные анионы получают названия путем добавления суффикса «-ид» к корню — названию элемента. Фторид, оксид и т.д.

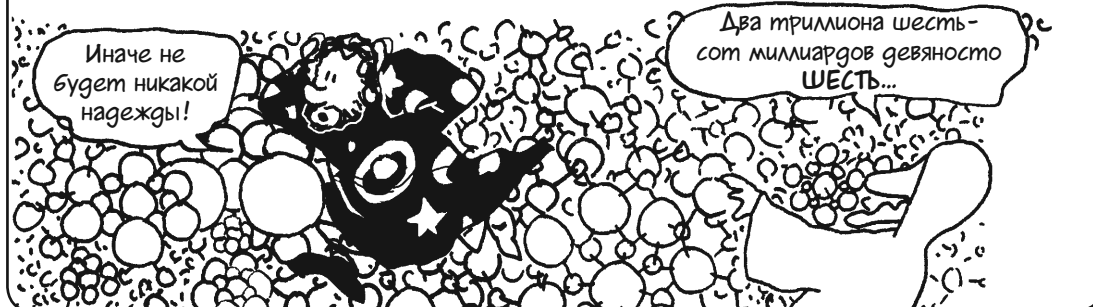
Если внимательно рассмотреть столовую соль, вы увидите, что ее кристаллы представляют собой маленькие кубики — каждый из которых является гигантским массивом ионов натрия и хлора.



Другие ионы могут образовывать свои кристаллические структуры. Если кальций, который отдает два электрона, соединяется с хлором, который принимает только один, для нейтрализации каждого иона кальция требуется два иона хлора. Мы записываем ион символом элемента с указанием заряда. Поэтому ион кальция записывается как Ca^{2+} , а ион хлора как Cl^- .



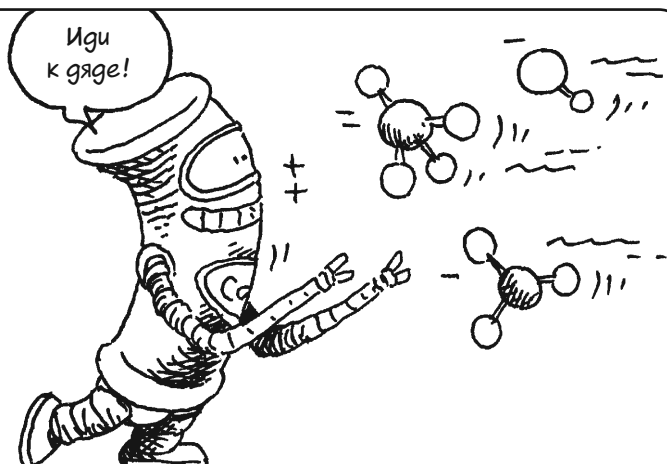
Формула таких ионных кристаллов задается «по минимальной несокращаемой дроби». Несмотря на то что кристалл хлорида натрия может содержать триллионы атомов, мы записываем его **ЭМПИРИЧЕСКУЮ ФОРМУЛУ** как NaCl . Так мы показываем, что на один ион натрия в кристалле приходится один ион хлора. Точно так же хлорид кальция мы запишем как CaCl_2 .



Иногда атомы с ионными связями не имеют естественной кристаллической структуры. Вместо этого они объединяются в небольшие группы, называемые **МОЛЕКУЛАМИ**. Трифторид бора, BF_3 , — это ионное соединение, которое при комнатной температуре является газом.



Некоторые ионы содержат больше одного атома. Мы рассмотрим, как создавать такие **МНОГОАТОМНЫЕ ИОНЫ**, чуть позже в этой главе. Они точно такие же, как одноатомные ионы, если не считать формы. Целая структура действует как единый заряженный объект.

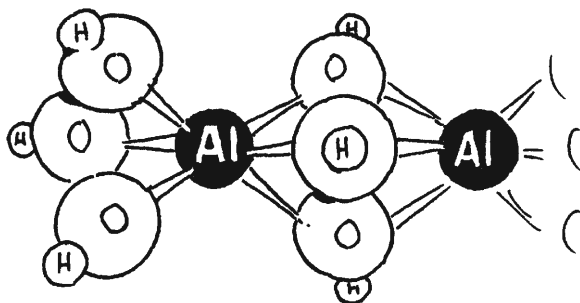


Типичным примером будет **СУЛЬФАТ**, SO_4^{2-} , анион, который соединяется с Ca^{2+} , образуя **СУЛЬФАТ КАЛЬЦИЯ**, CaSO_4 , наполнитель для гипсокартонных плит.



NH_4^+	Аммоний
OH^-	Гидроксид
NO_2^-	Нитрит
NO_3^-	Нитрат
HCO_3^-	Бикарбонат
CO_3^{2-}	Карбонат
SO_3^{2-}	Сульфит
PO_4^{3-}	Фосфат

Каждый многоатомный ион можно рассматривать как один ион. Например, гидроксид алюминия, который содержит Al^{3+} и OH^- , должен иметь три гидроксиды, чтобы уравновесить каждый ион алюминия. Его формула записывается как $\text{Al}(\text{OH})_3$, а кристаллическая структура выглядит так:



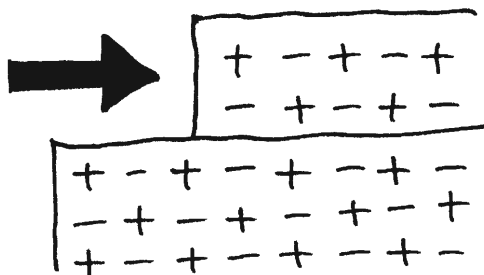
Ионные связи очень прочны: чтобы разорвать их, нужно много энергии. Это объясняет, почему большинство ионных кристаллов имеют такую высокую температуру плавления: чтобы заставить ионы ослабить связи и разлиться жидкостью, нужно очень много энергии.



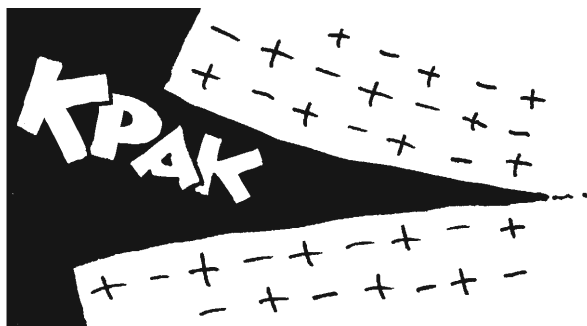
И еще, ударьте по кристаллу соли молотком — он раздробится. Почему он такой хрупкий?



Ответ: при ударе в кристалле образуются маленькие трещины, и один слой может легко сместиться относительно другого.



Этот сдвиг приводит к тому, что положительные заряды попадают напротив отрицательных, а отрицательные напротив отрицательных. Теперь два куска отталкиваются друг от друга, и кристалл буквально распадается.

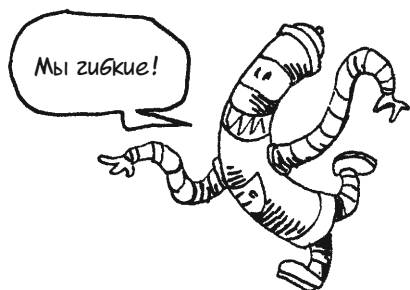


Но не все кристаллы ведут себя таким образом — вот, например, кристаллы металлов...

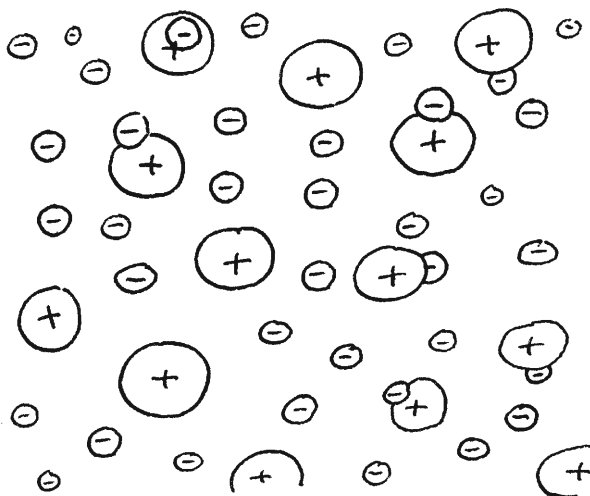


Металлические связи

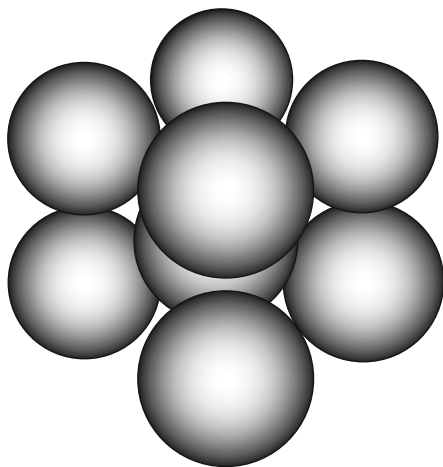
Чистые металлы также образуют кристаллы, хотя вы, вероятно, об этом не думали. Они не обладают прозрачностью и сверканием NaCl и других ионных кристаллов и обычно не бывают хрупкими.



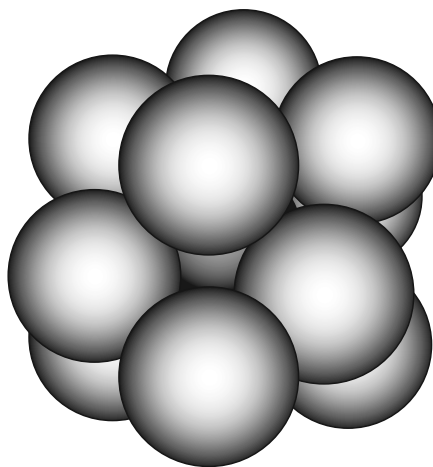
Металлы предпочитают отдавать электроны. Если собрать вместе много атомов металла, они создают целое «электронное море», которое окружает ионы металлов.



Толкаемые со всех сторон ионы металла обнаруживают, что им трудно двигаться, и укладываются плотнее в кристаллические структуры. Существует несколько возможных вариантов упаковки, и все они плотные. Вот два из них.

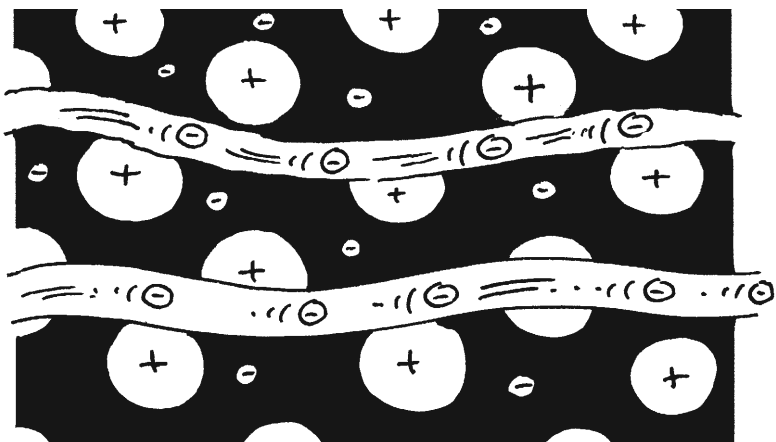


Объемноцентрированная кубическая упаковка. Каждый атом окружен восемью другими.



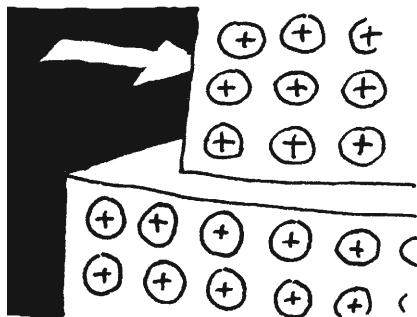
Гранецентрированная кубическая упаковка. Каждый атом окружен двенадцатью другими.

Металлы обычно хорошо проводят электричество. Легкие свободные электроны без труда перемещаются в металле. Отрицательный заряд, приходящий извне, может толкать «море» электронов, создавая ток.

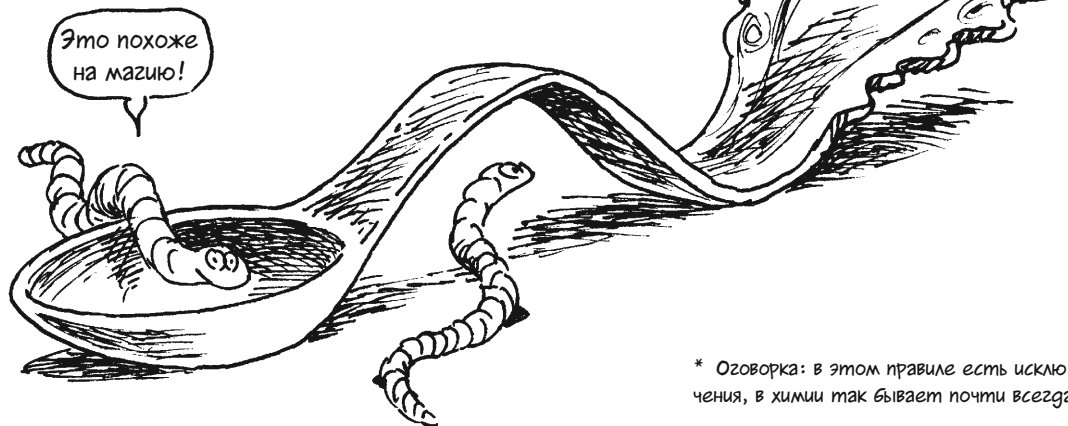


Как всегда, удар молотком может привести к трещинам и сдвигу кристаллической структуры металла.

Но в отличие от ионных кристаллов отталкивание электронов в металле не может преодолеть действия отрицательного моря электронов, удерживающего все атомы на своих местах.



Поэтому, несмотря на нарушение целостности, металлы под нагрузкой обычно сгибаются или вытягиваются*.



* Оговорка: в этом правиле есть исключения, в химии так бывает почти всегда.

Ковалентные связи и молекулы



Ионные связи образуются при встрече сильно электроотрицательного атома с сильно электроположительным ионом. Электроны передаются, и один атом получает на них все права.

Металлические связи образуются, когда множество электроположительных атомов обмениваются электронами и оказываются у них в ловушке. Это как общежитие.

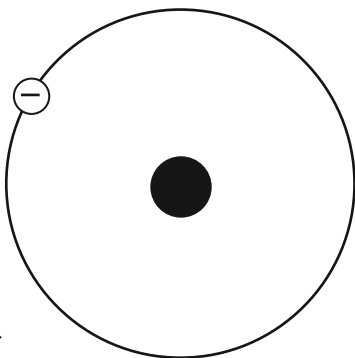


Но есть ведь и кое-что еще — связи между двумя электроотрицательными атомами...



...или между атомами, которые только немного электроотрицательные или электроположительные. Одни отдают электроны, но с неохотой... Другие принимают их, но нерешительно... И в результате получается что-то вроде брака или совместного распоряжения имуществом.

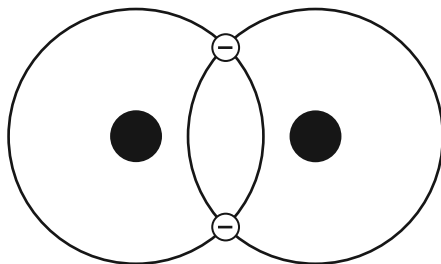
Электрон
без пары –
плохо!



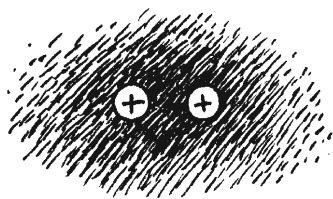
Простейший из возможных приме-
ров – водород. Одиночный атом
водорода имеет неспаренный
электрон, который этот атом
может отдать или объединить
в пару с другим электроном.



Когда один атом водо-
рода встречается другой,
их электроны становят-
ся парой, используя одну
совместную орбиталь.



Эта пара принадлежит обоим ядрам и удерживает атомы вместе. Такая связь на-
зывается **КОВАЛЕНТНОЙ**, так как оба атома вносят в нее равный вклад.

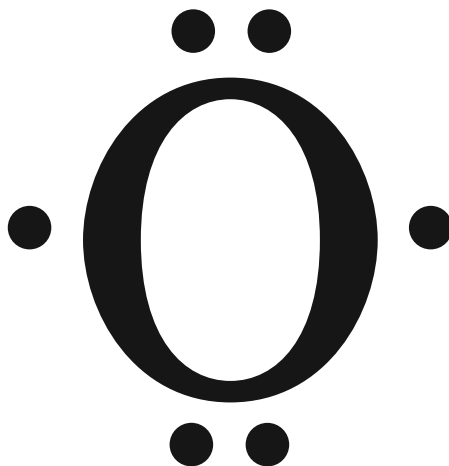


Каждый атом водорода
«думает», что он имеет
полную внешнюю оболочку
1s, поэтому результат,
МОЛЕКУЛА водорода H_2 ,
стабилен.

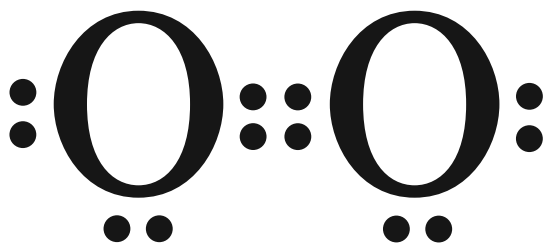
При обычной
температуре
водород всегда
находится
в молекулярной
форме!



Вот еще примеры:
кислород, второй по
силе электроотри-
цательный элемент
(после фтора), име-
ет шесть валентных
электронов. Мы изо-
бразим это в виде
«диаграммы Льюиса»,
в которой каждый из
этих внешних элек-
тронов представляет-
ся в виде точки.

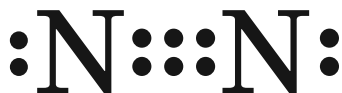


При соединении двух атомов кислорода они образуют ковалентную связь, обмениваясь четырьмя электронами, как показано на диаграмме Льюиса:

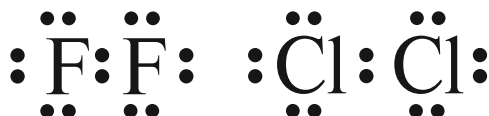


И здесь тоже оба атома теперь имеют полный внешний октет (посчитайте электроны!). После того как четыре электрона таким образом были отданы в общее пользование, мы назовем это **ДВОЙНОЙ СВЯЗЬЮ**, которая иногда записывается как $\text{O}=\text{O}$.

Азот с пятью валентными электронами образует тройную ковалентную связь для создания N_2 или $\text{N} \equiv \text{N}$.



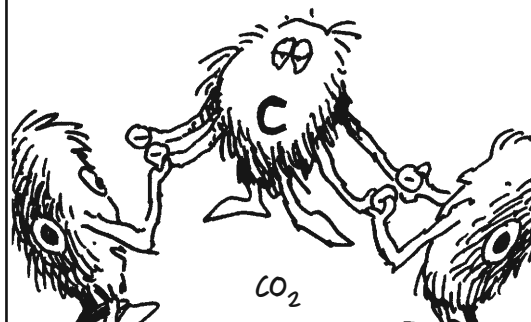
Множество других неметаллов, включая галогены, образуют двухатомные молекулы таким же способом.



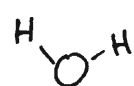
Ковалентные связи предполагают обмен электронами между конкретной парой атомов. Это как рукопожатие.



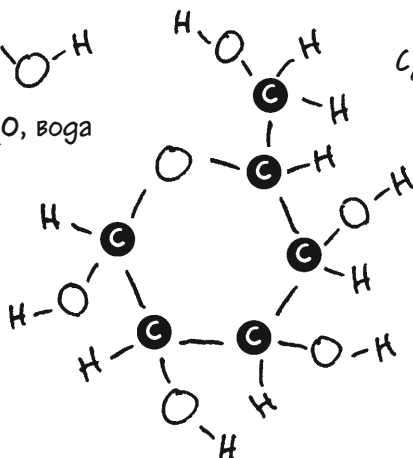
Поскольку атомы имеют ограниченное число «рук», ковалентные соединения часто находятся в виде **МОЛЕКУЛ**, или небольших отдельных групп атомов.



Все молекулы в чистом веществе имеют одинаковый состав. Мы записываем их формулы в соответствии с количеством атомов каждого вида.

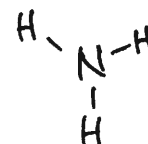


H_2O , вода

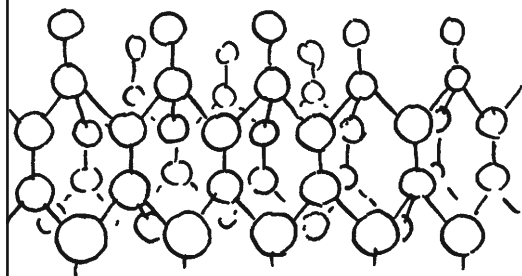


$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, глюкоза (сахар крови)

NH_3 , аммиак



Иногда мы можем наблюдать ковалентно связанные кристаллы. Алмаз, например, состоит из так называемой **КОВАЛЕНТНОЙ РЕШЕТКИ** атомов углерода.



АЛМАЗ

Кстати, **РАЦИОН** как-то связан с ионами?

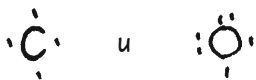
Я сейчас заплачу от твоих каламбуров...



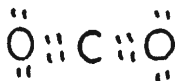
Форма молекул

До сих пор мы рассматривали только ковалентные связи между двумя одинаковыми атомами. Теперь взглянем, как могут обмениваться электронами разные атомы.

ДИОКСИД УГЛЕРОДА, знаменитый выхлопной газ, CO_2 :
углерод имеет четыре валентных электрона,
а кислород шесть, поэтому мы пишем:



Они могут соединяться так:

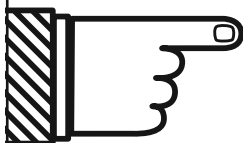


И CO_2 имеет две двойные связи.



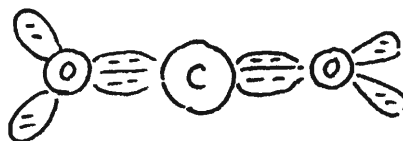
Сосчитайте электроны, чтобы убедиться, что вы ничего не потеряли и каждый атом имеет полный октет.

Какую же форму на самом деле имеет молекула CO_2 ? Чтобы ответить на этот вопрос, применим блестящий принцип:



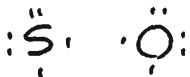
Пары электронов в молекуле стараются находиться как можно дальше друг от друга.

Поскольку все валентные электроны углерода находятся в двойных связях, связи должны располагаться точно друг напротив друга.

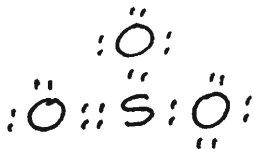


Три атома выстраиваются в прямую линию.

В ТРИОКСИДЕ СЕРЫ, SO_3 ,
и сера, и кислород имеют
шесть валентных электронов.

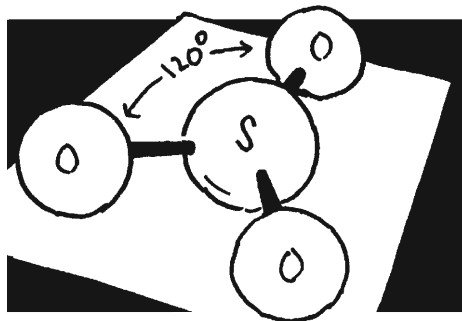


С атомом серы могут связы-
ваться три атома кислорода.

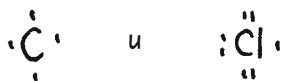


(Двойная связь должна идти к каждому атому кислорода.)

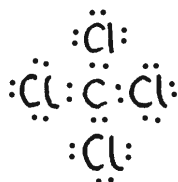
Используя принцип, согласно которому пары электронов избегают друг друга (за исключением тех, что участвуют в двойных связях — они привязаны), мы заключаем, что молекула SO_3 имеет треугольную форму и лежит в одной плоскости.



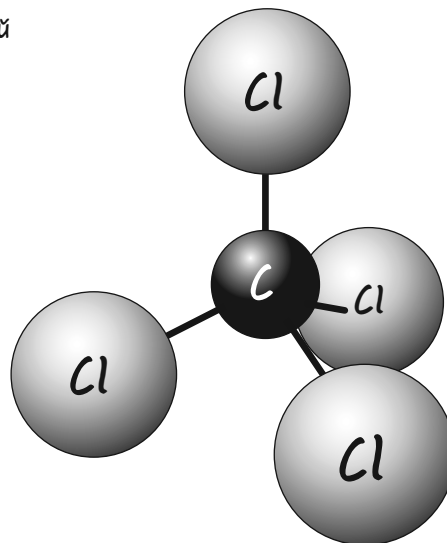
ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ УГЛЕРОД, CCl_4 , промышленный растворитель, содержит



с четырьмя одинарными связями.

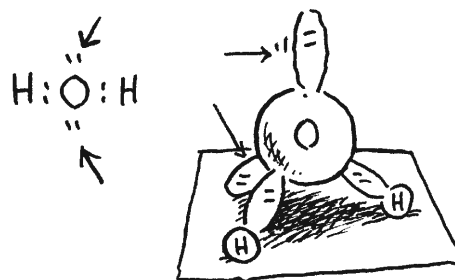


Для максимального расстояния между связями эта молекула имеет форму тетраэдра, внешние атомы находятся в вершинах трехгранной пирамиды.



АММИАК, NH_3 . Можно ожидать, что молекула будет треугольной, но диаграмма Льюиса говорит иначе. Четвертая пара электронов отталкивает остальные пары, и мы получаем тетраэдр с H в трех вершинах.

Похоже обстоит дело и с ВОДОЙ, H_2O . Она имеет две пары электронов, к которым ничего не присоединено. Однако их тоже следует принимать во внимание.

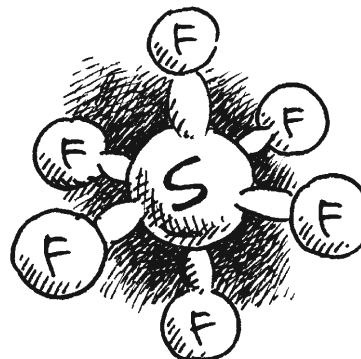


Такие молекулы, как NH_3 и H_2O , называют ИЗОГНУТЫМИ.

Мы рассмотрели форму наиболее известных молекул, хотя и здесь встречаются редкости, например SF_6 , где сера имеет шесть пар электронов.



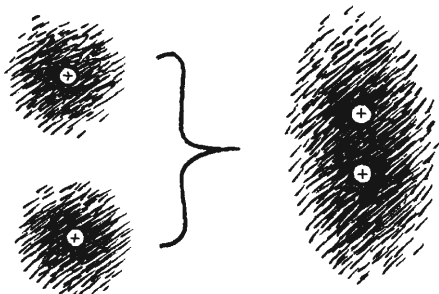
SF_6 имеет форму октаэдра.



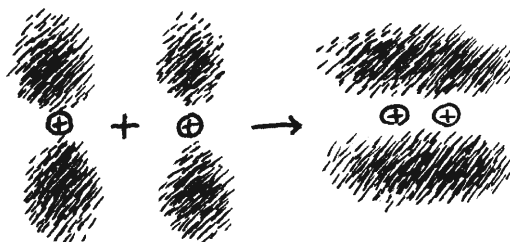
Форма и теория орбиталей связи (дополнительно)

На предыдущих двух страницах мы использовали принцип, согласно которому пары электронов в молекуле не связаны друг с другом. Мы можем объяснить этот факт, используя теорию электронных орбиталей.

Когда H образует связь с H, две s-орбитали объединяются. Это называется σ - (сигма-) связью.



У фтора F_2 оба общих электрона находятся на p-орбиталях. Объединенные орбитали называются π - (пи-) связью.



(Мы убрали орбитали без связей.)

Но в основном мы имеем так называемые **ГИБРИДИЗОВАННЫЕ ОРБИТАЛИ**. Например:

Углерод, с его $2s^2 2p^2$, имеет два спаренных s-электрона и два неспаренных p-электрона.

При появлении атома водорода его ядро притягивает электроны углерода, повышая их энергию.

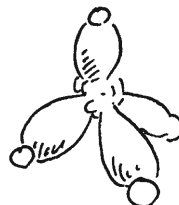
Один s-электрон «повышается» на p-орбиталь, и теперь оба электрона становятся неспаренными.



Неспаренные орбитали «гибридизируются» и становятся несимметричными. Такие орбитали называются **sp-ГИБРИДИЗОВАННЫМИ**. Одна из них выглядит так:



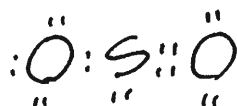
А четыре выглядят так (здесь каждая орбиталь связана с атомом водорода):



Несимметричные лепестки должны отталкиваться, поэтому молекула CH_4 должна иметь форму тетраэдра. **ГЕОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛЫ ОПРЕДЕЛЯЕТСЯ ФОРМОЙ ГИБРИДИЗОВАННЫХ ОРБИТАЛЕЙ.**

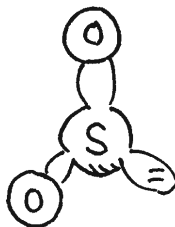
Еще о диаграмме Льюиса и молекулах с зарядом

На диаграмме Льюиса каждый атом завершает полный октет (обычно, см. ниже). Это часто можно сделать только одним способом. В качестве примера мы приведем SO_3 , но SO_2 также существует, и на самом деле этот оксид встречается чаще.



↑
Заметьте пары без связей.

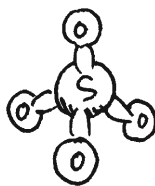
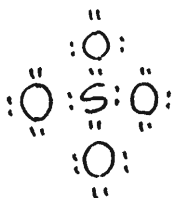
Дополнительная пара электронов серы указывает на то, что молекула изогнута.



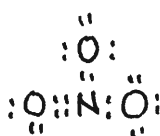
Между прочим, двойная связь на самом деле не относится к одному или другому атому кислорода, она как бы наполовину принадлежит им обоим одновременно. Эта квантово-механическая загадка известна под названием РЕЗОНАНС.



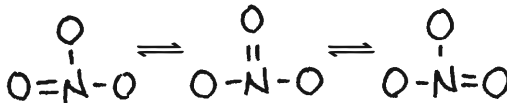
Мы также можем записать диаграмму Льюиса для **СУЛЬФАТА**, SO_4^{2-} , вообще без двойных связей. Выглядит аккуратно и естественно, вот только для завершения всех связей ему нужно еще два электрона. Таким образом, SO_4^{2-} — действительно ковалентно связанный многоатомный ион с зарядом -2 .



Еще многоатомные ионы:

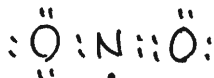


НИТРАТ, NO_3^- , имеет один дополнительный электрон и резонанс между тремя различными формами.

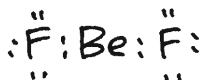


ГИДРОКСИД, OH^- , имеет один дополнительный электрон.

Обычно все электроны имеют пары и каждый атом имеет полный октет, но из этого правила есть исключения. В диоксиде азота, NO_2 , азот имеет неспаренный электрон.



А во фториде бериллия, BeF_2 , бериллий имеет только половину октета.



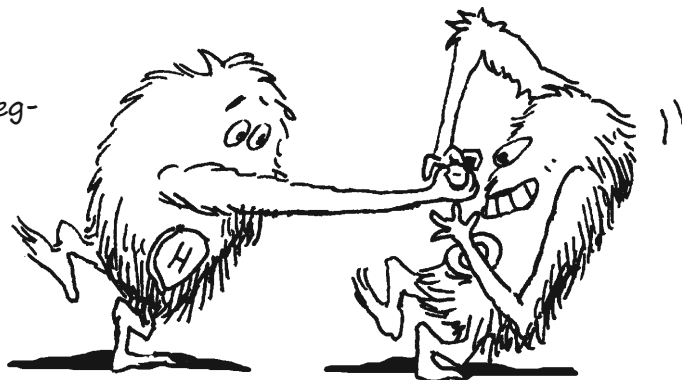
Но тогда BeF_2 будет в основном ионным!



«В основном» ионным? Что под ЭТИМ подразумевается?

Полярность

Многие связи не являются чисто ковалентными или ионными, а представляют собой нечто среднее.



Рассмотрим воду, H_2O . Кислород со значением электроотрицательности (χ) 3,5 более электроотрицательный, чем водород ($\chi = 2,1$)*. Это означает, что электроны в связи $\text{O}-\text{H}$ распределены неравномерно, они находятся ближе к атому кислорода.



Действие такой частично ковалентной связи проявляется в том, что молекула имеет положительно и отрицательно заряженные **ПОЛЮСА**. Водородный конец будет иметь частичный положительный заряд, а кислородный — частичный отрицательный, поскольку электроны будут смещены к одному из концов.

* По искусственной шкале от 0,7 для цезия, самого электроположительного элемента, до 4,0 для фтора, самого электроотрицательного.

Такие связи, как O—H, в которых электроны ближе к одному из концов, называются **ПОЛЯРНЫМИ**. Полярные связи стоят между ковалентными (равное владение электронами) и ионными (полная передача электронов).

ИОННАЯ

СИЛЬНО ПОЛЯРНАЯ

СЛАБО ПОЛЯРНАЯ

КОВАЛЕНТНАЯ



Полярность связей влияет на распределение заряда в молекуле.

Полярность связей зависит от разницы в электроотрицательности между двумя атомами. Чем больше разница, тем выше полярность, при разнице **2,0** и выше связь можно считать ионной.

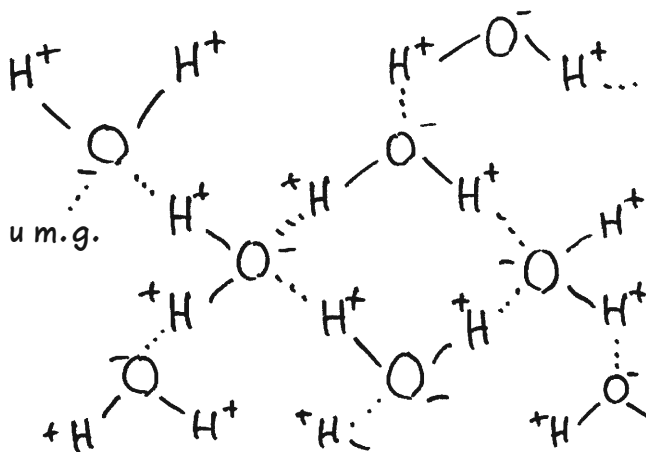
СВЯЗЬ	РАЗНОСТЬ ЭО	ТИП СВЯЗИ
$N \equiv N$	0	Ковалентная
$C-H$	0,4	В основном ковалентная
$O-H$	1,4	Среднеполярная
$H-F$	1,9	Сильно полярная
$Li-F$	3,0	Ионная

ПРИМЕРЫ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ			
H	2,1	Na	0,9
Li	1,0	Mg	1,2
C	2,5	S	2,5
N	3,0	Cl	3,0
O	3,5	K	0,8
F	4,0	Ca	1,0



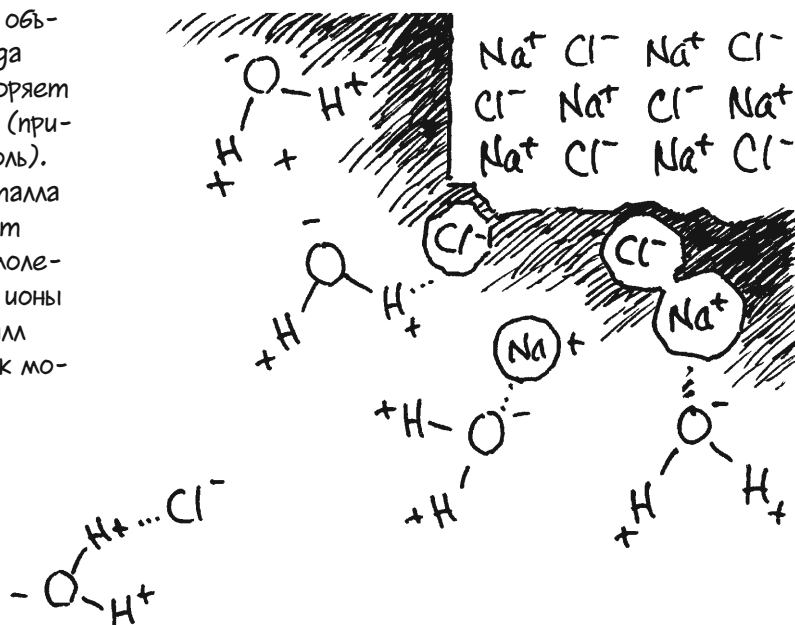
Полярностью воды объясняются некоторые ее известные свойства. Например:

Вода является жидкостью при комнатной температуре. Частичные заряды на каждом из концов молекулы воды заставляют молекулы притягиваться друг к другу, концом к концу. Сами по себе такие связи слабы. Но такое внутреннее сцепление удерживает воду в жидкой форме.



В противоположность воде гораздо более тяжелый, но менее полярный SO_2 имеет слабое внутреннее сцепление и при комнатной температуре является газом.

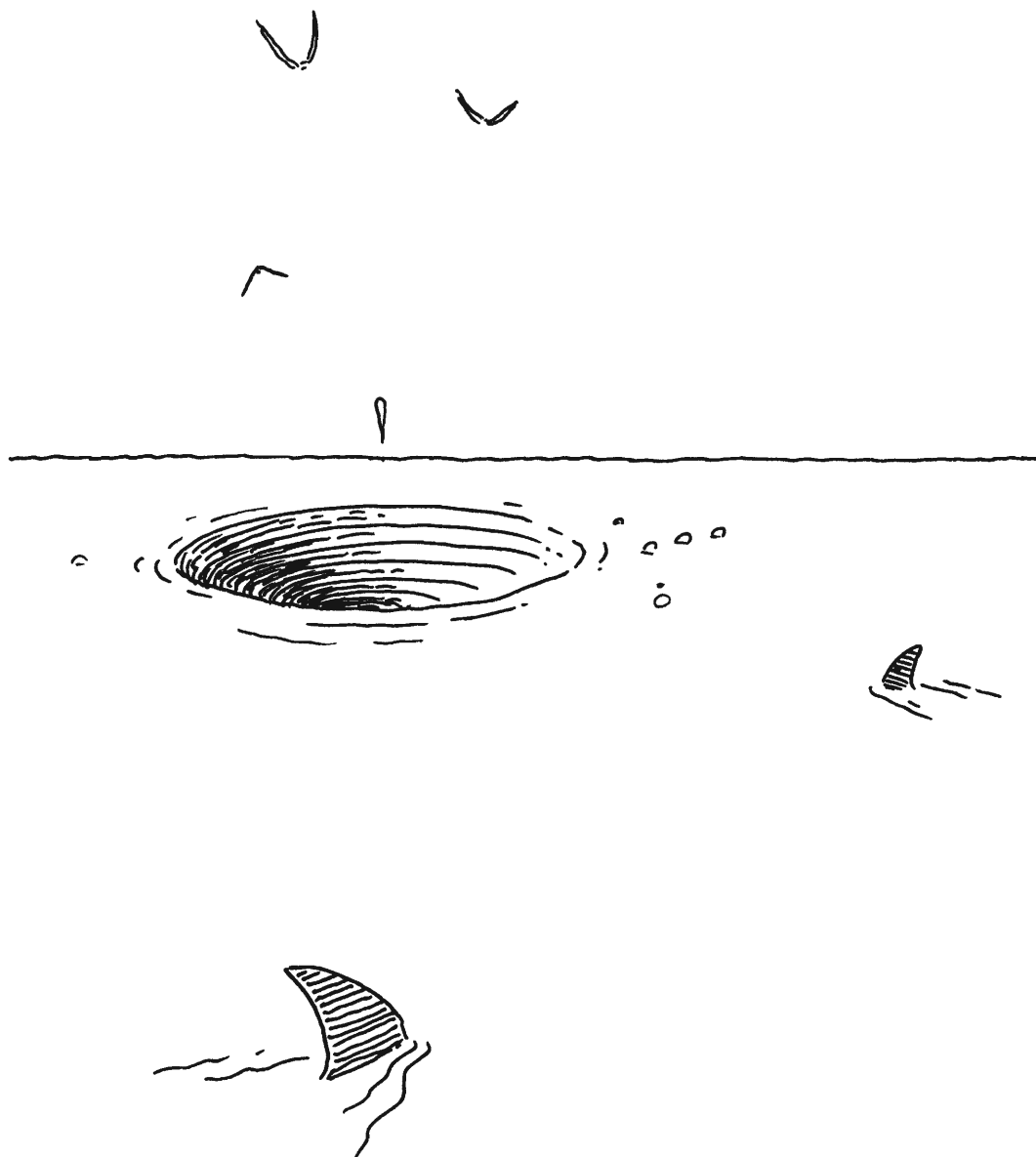
Полярность также объясняет, почему вода так хорошо растворяет ионные соединения (пример — столовая соль). Ионные связи кристалла медленно уступают толчкам полюсов молекул воды, так что ионы разрушают кристалл и присоединяются к молекулам воды.



Такое слабое притяжение полярного H к другой молекуле называется **ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ**. Она будет основной особенностью химии живых организмов (см. с. 247).

Ионные, ковалентные, металлические — вот основные типы химических связей. Мы видели, как эти межатомные взаимодействия обуславливаются электрическими свойствами атомов и как они влияют на структуру веществ. Теперь мы хотим узнать, что же нам делать с хи...





Глава 4

Химические реакции

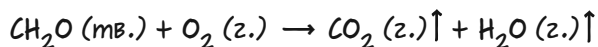
У нас, мы вдруг обнаружили, что находимся на необитаемом острове. Что нам делать, чтобы выжить? Может быть, мы сумеем извлечь пользу из того, что у нас есть...



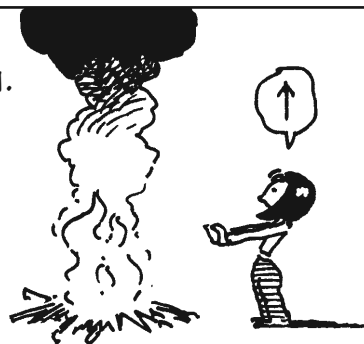
Горение, соединение, разложение



Давайте запишем **УРАВНЕНИЕ РЕАКЦИИ** для огня. Дерево содержит много различных веществ, но в основном состоит из С, Н и О в соотношении 1:2:1. Мы можем записать эмпирическую формулу для древесины CH_2O , тогда огонь будет выглядеть так*:



Поясним эту запись: вещества слева от горизонтальной стрелки $\rightarrow$ называются **РЕАГЕНТАМИ**. Справа от стрелки находятся **ПРОДУКТЫ РЕАКЦИИ**. Далее мы будем использовать Δ для обозначения нагрева. Маленькие буквы в скобках обозначают физическое состояние веществ: г. = газ; тв. = твердое вещество; ж. = жидкость; водн. = водный раствор. $\uparrow$ означает отходящий газ, а $\downarrow$ — твердое вещество, выпадающее в осадок из раствора, или **ОСАЖДАЮЩЕЕСЯ**.



И наше уравнение читается так: твердая древесина с газообразным кислородом при нагреве образует газообразный углекислый газ и пары воды. Это типичная **РЕАКЦИЯ ГОРЕНИЯ** (вы можете убедиться в наличии водяных паров, подержав над пламенем холодное стекло — на нем сконденсируются капли воды).



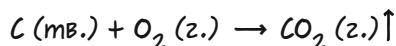
* Мы не рассматриваем продукты, не сгоревшие частично или полностью, например зола, дым и т.д.

Теперь у нас есть огонь, и мы можем сделать горючее получше — уголь. Мы помещаем сухое дерево и скорлупу кокосовых орехов в яму (чтобы ограничить доступ кислорода) и поджигаем их. Реакция будет такой*:

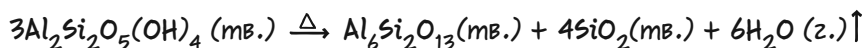


Это реакция **РАЗЛОЖЕНИЯ** (в виде $AB \rightarrow A + B$). Она позволяет получить элементарный углерод, или уголь.

Мы построили каменный очаг и топим его углем. Горение угля — это реакция **СОЕДИНЕНИЯ** ($A + B \rightarrow AB$):



В этой печи мы можем изготовить **КЕРАМИКУ**. Мы собираем мелко измельченный минерал каолинит со дна озера и растираем его с небольшим количеством воды, чтобы получить однородную каолиновую глину, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Мы придадим ей форму сосудов и обожжем в горячей печи:



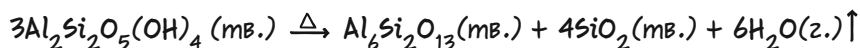
Первый продукт называется **МУЛЛИТ**. Второй, SiO_2 , — это **КРЕМНЕЗЕМ**, или песок, и если расплавить его, он превращается в **СТЕКЛО**. При обжиге глины муллит сплавляется со стеклоподобным кремнеземом, образуя очень твердый, водостойкий горшок.



* Более или менее. В дальнейшем мы не будем обращать внимания на следовые количества реагентов и продуктов.

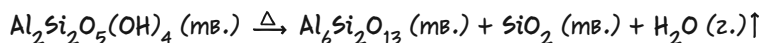
Балансировка уравнений

Можно заметить, что перед некоторыми веществами в реакции обжига глины стоят числовые коэффициенты. Уравнение говорит, что из трех молекул каолина получается одна молекула муллита, четыре — кремнезема и шесть — воды.



Коэффициенты **БАЛАНСИРУЮТ** уравнение. С обеих сторон имеется одинаковое количество атомов каждого вида: 6 Al, 6 Si, 27 O и 12 H. Как же найти эти коэффициенты?

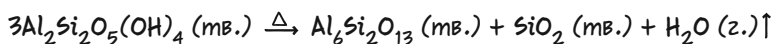
Начнем с несбалансированного уравнения



и запишем количество атомов с каждой стороны.

	Л	П
Al	2	6
Si	2	3
O	9	16
H	4	2

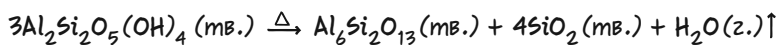
Сбалансируем один элемент. Мы начнем с Al. Умножим левую сторону на 3 и получим:



И снова пересчитаем атомы с каждой стороны.

	Л	П
Al	6	6
Si	6	3
O	27	16
H	12	2

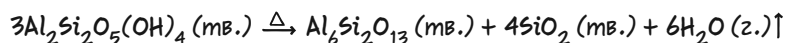
Сбалансируем следующий элемент. Мы будем балансировать Si, поставив 4 перед SiO_2 :



Снова пересчитаем атомы с каждой стороны.

	Л	П
Al	6	6
Si	6	6
O	27	22
H	12	2

И наконец, 6 перед H_2O сбалансирует одновременно H и O:



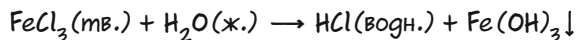
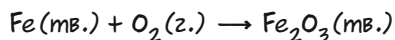
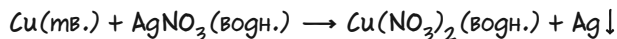
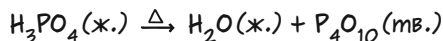
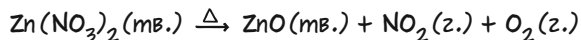
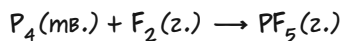
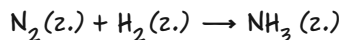
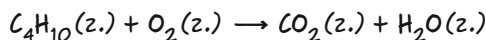
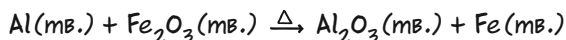
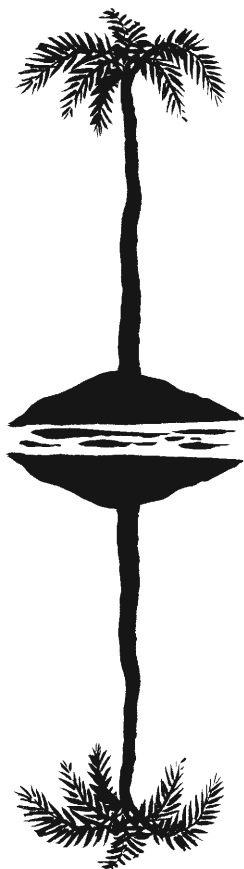
	Л	П
Al	6	6
Si	6	6
O	27	27
H	12	12



- Записать уравнение без коэффициентов.
- Выписать элементы из уравнения.
- Проверить количество атомов каждого вида с обеих сторон.
- Сбалансировать поочередно атомы элементов, подгоняя коэффициенты.
- При необходимости сократить до минимальных значений.

Операция, или искусство балансирования реакций, называется **СТЕХИОМЕТРИЕЙ РЕАКЦИИ**.

Вот несколько практических примеров. Расставьте коэффициенты в каждом уравнении.



Моль



Коэффициенты уравнений позволяют нам найти относительные массы продуктов и реагентов. В этих вычислениях используется единица под названием **МОЛЬ**. Один моль вещества — это количество вещества, эквивалентное его молекулярной или атомной массе. **ВЫРАЖАЕТСЯ В ГРАММАХ.**

Такова в двух словах суть идеи. Давайте проиллюстрируем ее на примере:

	МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА	МОЛЯРНЫЙ ВЕС
O_2	32 а.е.м.	32 г
SiO_2	60 а.е.м.	60 г
$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	258 а.е.м.	258 г
Fe	56 а.е.м.	56 г
Протон	1 а.е.м.	1 г
NaCl	58,5 а.е.м.	58,5 г



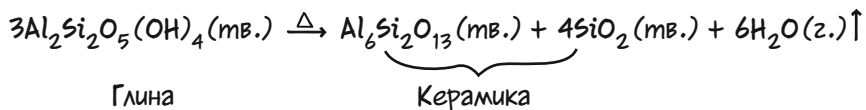
(Примечание: здесь молекулярная масса действительно соответствует массе базовых частиц вещества, выраженной в а.е.м. В ионных кристаллах, таких как NaCl, мы имеем в виду базовые компоненты кристалла.)

Моль используется для масштабирования от атомных размеров до измеримого веса. Если быть точными, грамм примерно в 602 200 000 000 000 000 000 000 раз больше, чем а.е.м. То есть $1 \text{ г} = 6,022 \times 10^{23} \text{ а.е.м.}$



Иными словами, это **КОЛИЧЕСТВО ЧАСТИЦ В МОЛЕ**. Моль любого вещества имеет именно столько частиц! $6,022 \times 10^{23}$ называется **ЧИСЛОМ АВОГАДРО**, в честь Амедео Авогадро, который первым догадался, что одинаковые объемы газов содержат равное число молекул.

Теперь, допустим, я использую 100 кг глины. Сколько килограммов керамики я получу? Начинаем со сбалансированного уравнения:



Затем запишем таблицу **МАССОВОГО БАЛАНСА**, которая содержит количество всех реагентов и продуктов в граммах:

РЕАГЕНТЫ	МОЛЯРНЫЙ ВЕС	ПРОДУКТЫ	МОЛЯРНЫЙ ВЕС
3 моля $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$3 \times 258 = 774 \text{ г}$	1 моль $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	426 г
		4 моля SiO_2	$4 \times 60 = 240 \text{ г}$
		6 моля H_2O	$6 \times 18 = 108 \text{ г}$
Всего	774 г	Всего	774 г

Это означает, что 774 г каолиновой глины дадут $426 + 240 = 666 \text{ г}$ керамики.

Таким образом, из 1 г каолина получается $666/774 \text{ г} = 0,86 \text{ г}$ керамики

А из 100 кг получится $0,86 \times 100 \text{ кг} \times 1000 \text{ г/кг} = 86\,000 \text{ г} = 86 \text{ кг}$.

Аналогично можно считать и в обратную сторону. Если нам нужно 100 кг керамики, сколько влажной глины мы должны намешать? (Ответ: $100 \times 774/666 \text{ кг}$.)



Еще реакции

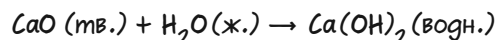
Мы сделали сосуды и печь. Теперь давайте изготовим какие-нибудь **СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**. Мы нагреваем известняк, мел и/или морские ракушки, которые состоят из карбоната кальция, CaCO_3 . У нас получается **НЕГАШЕНАЯ ИЗВЕСТЬ**, CaO .



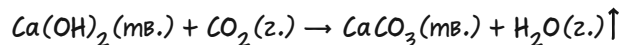
Если запечь CaO с измельченным в порошок вулканическим камнем, получится **ЦЕМЕНТ**. Добавьте воды, песка и гравия — ура, у нас есть **БЕТОН**! Начинаем строить!



Мы даже можем покрасить наш дом. **ПОБЕЛКА**, или **ГАШЕНАЯ ИЗВЕСТЬ**, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, получается при соединении CaO и H_2O :



Из гашеной извести еще получается хорошая шпаклевка и строительный раствор... Со временем гашеная известь реагирует с CO_2 воздуха и застывает белым камнеподобным материалом:



Снова
известняк!

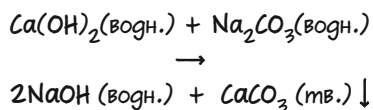


Теперь давайте сделаем **МЫЛО**, чтобы наконец помыться.

Сначала сожжем водоросли и получим белую порошкообразную смесь, куда входят Na_2CO_3 (сода) и K_2CO_3 (поташ). Отделим соду (не важно как).



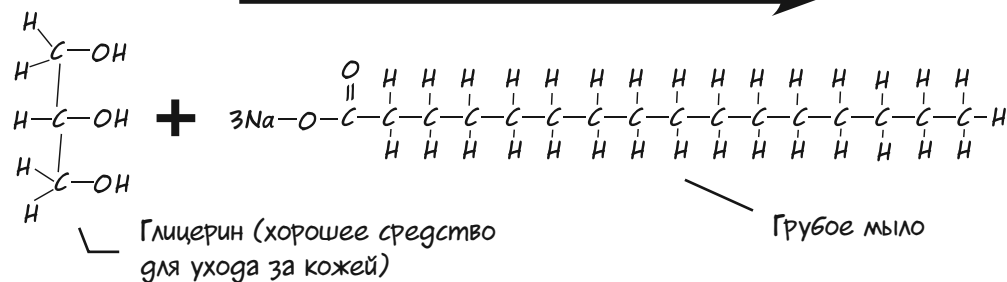
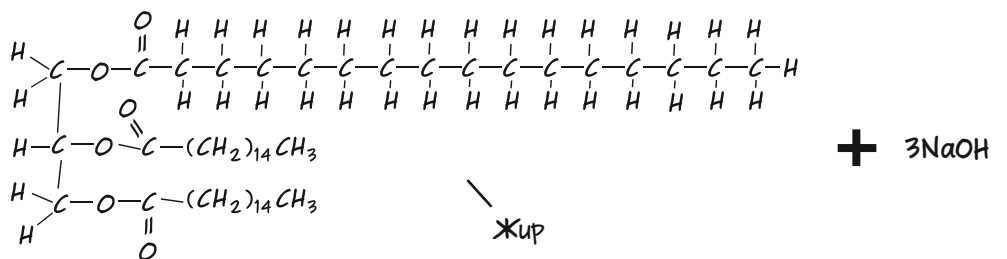
Смешаем соду с гашеной из-
вестью и проведем реакцию:



Белое облако CaCO_3 оседает на дно. Слейте – осторожно! – чистый раствор NaOH . Это **ЕДКИЙ ЩЕЛОК**, сильная штука!



Мы варим немного **ЖИРА**
ДИКОГО КАБАНА с едким
щелоком. Этот жир не
растворяется в воде, но
ионы натрия добавляют
к молекуле жира полярный
«хвост», позволяя ей взаи-
модествовать с водой
путем омыления. Какая при
этом идет реакция?



Окислительно-восстановительные реакции

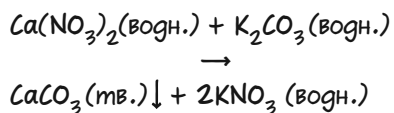
Теперь давайте сделаем какие-нибудь сигнальные огни, чтобы сигнализировать проходящим кораблям. Для этого нам понадобится **ПОРОХ**. В его состав входят **УГОЛЬ**, **СЕРА** и нитрат калия, или **СЕЛИТРА**, KNO_3 .



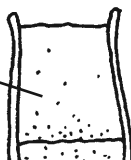
Уголь у нас уже есть... Селу (это такая желтая штука) мы выскребаем в элементарном виде из ближайшего вулкана... Калий содержится в поташе, а нитраты можно получить из $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, который мы найдем в **ПОМЕТЕ ЛЕТУЧИХ МЫШЕЙ**.



Вскипятите помет в воде вместе с поташом, чтобы провести реакцию двойного замещения:



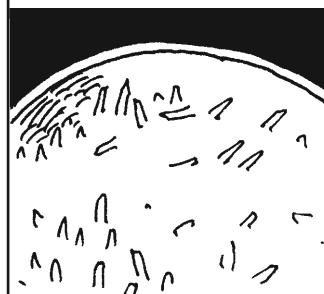
Мел
выпадет
в осадок.



Мы аккуратно сливаем раствор KNO_3 .



Дайте воде испариться и получите массу игольчатых кристаллов KNO_3 .



Какие продукты реакции у нас получатся, когда мы подорвем эту штуку?

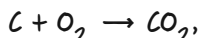


Получается, что мы можем догадаться о продуктах, следя за электронами.

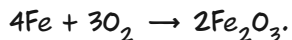
Взрыв относится к важному классу реакций, который включает **ПЕРЕДАЧУ ЭЛЕКТРОНОВ** от одного атома к другому. Такие реакции называются **ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМИ**, или, для краткости, **редокс-реакциями**.



Пример: при горении,

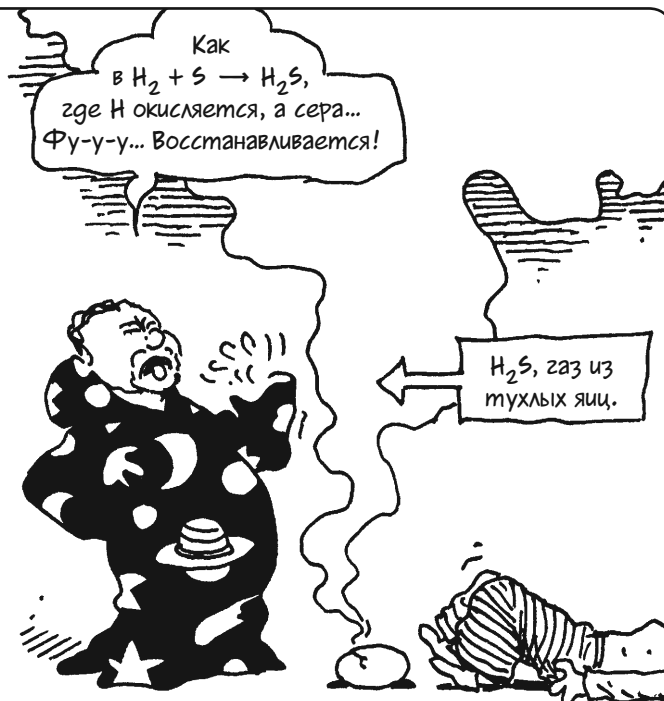


четыре электрона перемещаются от атома **C** к двум атомам **O**. Мы говорим, что **C** **ОКИСЛЯЕТСЯ**. **O**, который приобретает электроны, **ВОССТАНАВЛИВАЕТСЯ**. Другим примером может служить ржавление, или **КОРРОЗИЯ**:



Fe отдает электроны и окисляется, **O** получает их и восстанавливается.

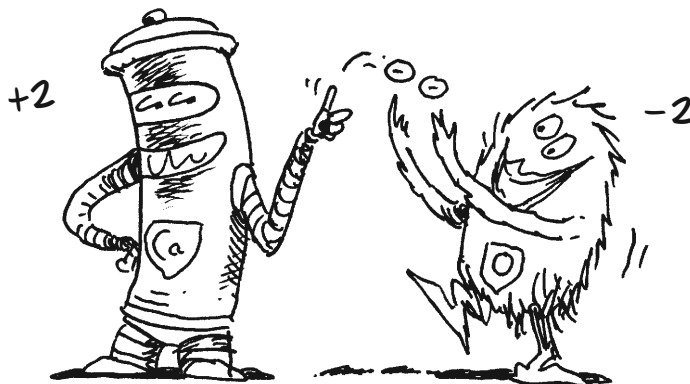
Учтите, кислород при этом может не использоваться! Под окислением понимают передачу электронов **ЛЮБОМУ** атому!



Степень окисления

Сколько электронов может захватить или потерять каждый атом?

СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ, или **ЧИСЛО ОКИСЛЕНИЯ**, элемента в соединении показывает избыток или недостаток у него электронов. То есть степень окисления — это **СУММАРНЫЙ ЗАРЯД АТОМА***. Например, в CaO Ca имеет степень окисления $+2$ — он отдает два электрона, а степень окисления O равна -2 , поскольку он их получает.



- 1) Степень окисления элемента в элементарной форме равна нулю.
- 2) Некоторые элементы имеют одинаковую степень окисления почти во всех соединениях:
 - H : $+1$ (за исключением гидридов металлов, таких как NaH , где она равна -1)
 - Щелочные металлы Li , Na , K и т.д.: $+1$
 - Щелочноземельные металлы Be , Mg и т.д.: $+2$
 - Фтор: -1
 - Кислород: почти всегда -2
- 3) В нейтральных веществах степени окисления в сумме дают ноль.
- 4) В многоатомных ионах степени окисления в сумме дают заряд иона.

* Или как это должно быть при полностью ионной связи. При назначении степеней окисления мы делаем вид, что электроны полностью передаются от одного атома к другому, даже если на самом деле они просто неравномерно распределяются.

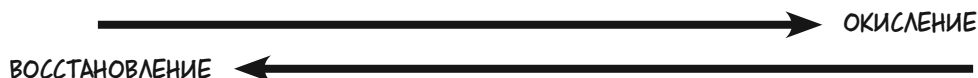
Степень окисления атома зависит от других атомов, которые его окружают. Например, в соляной кислоте, HCl , хлор приобретает один электрон (для степени окисления -1), потому что Cl более электроотрицательный ($\text{ЭО} = 3,0$), чем водород ($\text{ЭО} = 2,1$).

Но в ионе ПЕРХЛОРАТА, ClO_4^- , хлор имеет степень окисления $+7$. Все его валентные электроны переходят к кислороду, потому что он еще более электроотрицателен ($\text{ЭО} = 3,5$), чем хлор.

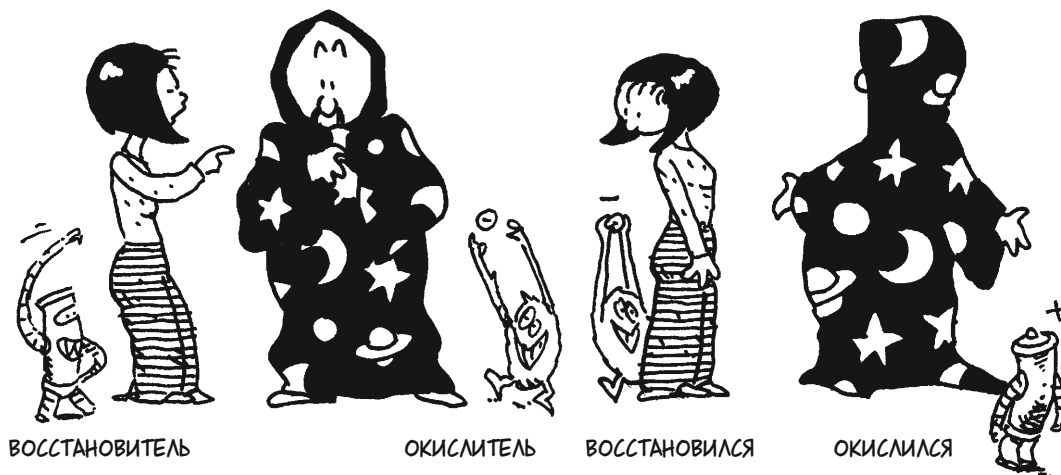
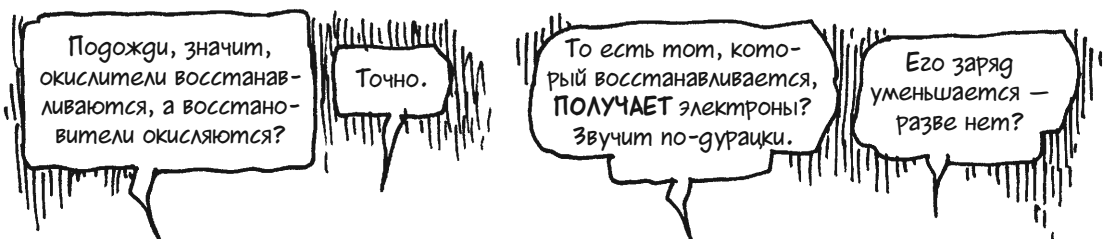


Здесь приведены некоторые элементы и их обычные степени окисления. Чем больше число в скобках, тем выше окисление.

	МАКСИМАЛЬНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ	ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ	МАКСИМАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ
H	NiH_2 (-1)	H_2 (0)	H_2O , OH^- ($+1$)
C	CH_4 (-4)	C (0)	CO_2 , CO_3^{2-} ($+4$)
O	H_2O , CO_2 , CaO и т.д. (-2)	H_2O_2 (-1) (перекись водорода)	O_2 (0)
N	NH_3 (-3)	N_2 (0), N_2O ($+1$), NO ($+2$)	NO_3^- ($+5$)
S	H_2S , K_2S (-2)	S (0), SO_2 ($+4$)	SO_3 , SO_4^{2-} ($+6$)
Fe	Fe (0)	FeO ($+2$)	Fe_2O_3 ($+3$)
Cl	HCl (-1)	Cl_2 (0)	ClO_4^- ($+7$)



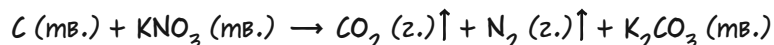
В окислительно-восстановительных реакциях некоторые вещества — **ВОССТАНОВИТЕЛИ**, или **ВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕ АГЕНТЫ**, — отдают электроны, а другие — **ОКИСЛИТЕЛИ**, или **ОКИСЛЯЮЩИЕ АГЕНТЫ**, — получают их.



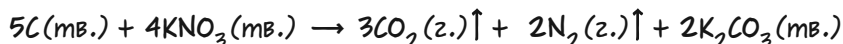
Вернемся к черному пороху: где в нем, скорее всего, окислитель и восстановитель? Давайте пока не обращать внимания на серу, сосредоточимся на угле и селитре:



Из этих четырех элементов можно выбросить К и О, потому что они уже полностью окислены (К с +1) и восстановлены (О с -2) соответственно. Очень сложно окислить O^{2-} или восстановить K^+ ! А вот С (О) можно окислить до +4, как в CO_2 или CO_3^{2-} , а N (+5) можно восстановить до 0, как в N_2 . Поэтому до балансировки мы рассчитываем на что-то вроде:



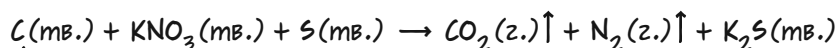
Мы можем сбалансировать это уравнение, следя за электронами: каждый моль С дает четыре моля электронов, а каждый моль N принимает пять. Уравнение будет сбалансировано, если 20 моль электронов перейдут от 5 С к 4 N (мы получим другие коэффициенты, балансируя К и О.):



Эта реакция на самом деле дает очень милое шипение, но сотни экспериментов показали, что добавление серы позволяет получить довольно сильный хлопок.



Элементарная сера S(0) легко восстанавливается до -2 в K₂S. На самом деле химики сейчас знают, что получить K₂S «проще», чем K₂CO₃. При этом потребляется меньше энергии — и больше энергии остается на мощный взрыв, поэтому мы рассчитываем на нечто вроде:

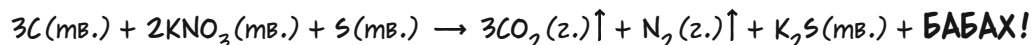


Каждый С теряет
4 электрона

Каждый N получает
5 электронов

Каждая S получает
2 электрона

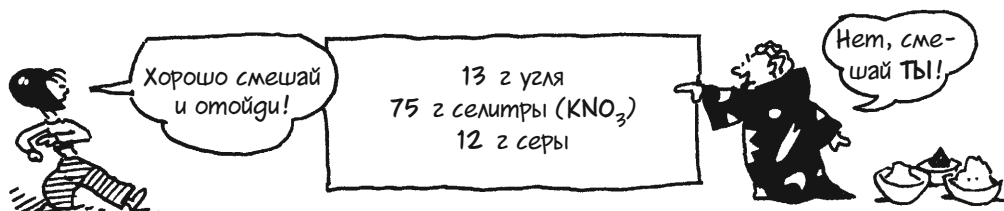
Уравнение балансируется, когда 3 моля С дают 12 молей электронов, из которых 10 молей электронов идут на 2 моля N и 2 моля электронов идут на 1 моль S.



Теперь мы можем создать формулу черного пороха. Мы начнем с таблицы материального баланса:

РЕАГЕНТЫ	МОЛЯРНЫЙ ВЕС	ПРОДУКТЫ	МОЛЯРНЫЙ ВЕС
3 моля C	$3 \times 12 = 36 \text{ г}$	3 моля CO_2	$3 \times 44 = 132 \text{ г}$
2 моля KNO_3	$2 \times 101 = 202 \text{ г}$	1 моль N_2	28 г
1 моль S	32 г	1 моль K_2S	110 г
ВСЕГО	270 г	ВСЕГО	270 г

На один грамм пороха нам нужно $36/270 \text{ г} = 0,13 \text{ г } C$, $202/270 \text{ г} = 0,75 \text{ г } KNO_3$ и $32/270 \text{ г} = 0,12 \text{ г } S$. Умножим эти числа на 100, чтобы посмотреть, сколько всего нам нужно на 100 г пороха:



Неплохо! В классическом рецепте черного пороха говорится о 10 г серы, 15 г угля и 75 г селитры. Такое отличие от нашего результата объясняется следами продуктов других реакций, которые мы не рассматриваем. Реальный рецепт является плодом проб и ошибок.



Теперь мы смешаем
немного...



Если вы пытаетесь
сделать это дома
**(МЫ РЕКОМЕНДУЕМ
НЕ ДЕЛАТЬ ЭТОГО)**,
всегда растирайте ин-
гредиенты **ПО ОТДЕЛЬ-**
НОСТИ — если не хоти-
те потерять пальцы или
даже всю руку.



Мы положим наш порох в бамбуковые трубки, и — смотри, вон идет корабль! Скорее
поджигай фитиль!





Глава 5

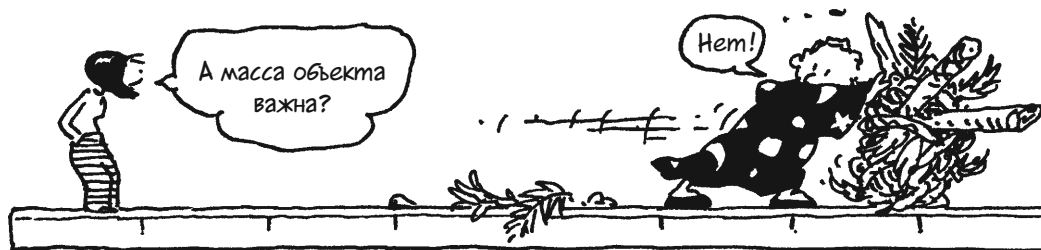
Теплота реакции

В последней главе мы рассматривали химические реакции как перенос материи. Мы вели тщательный учет атомов при их перестроении.

А теперь посмотрим на реакции с другой точки зрения – как на перенос **ЭНЕРГИИ**.

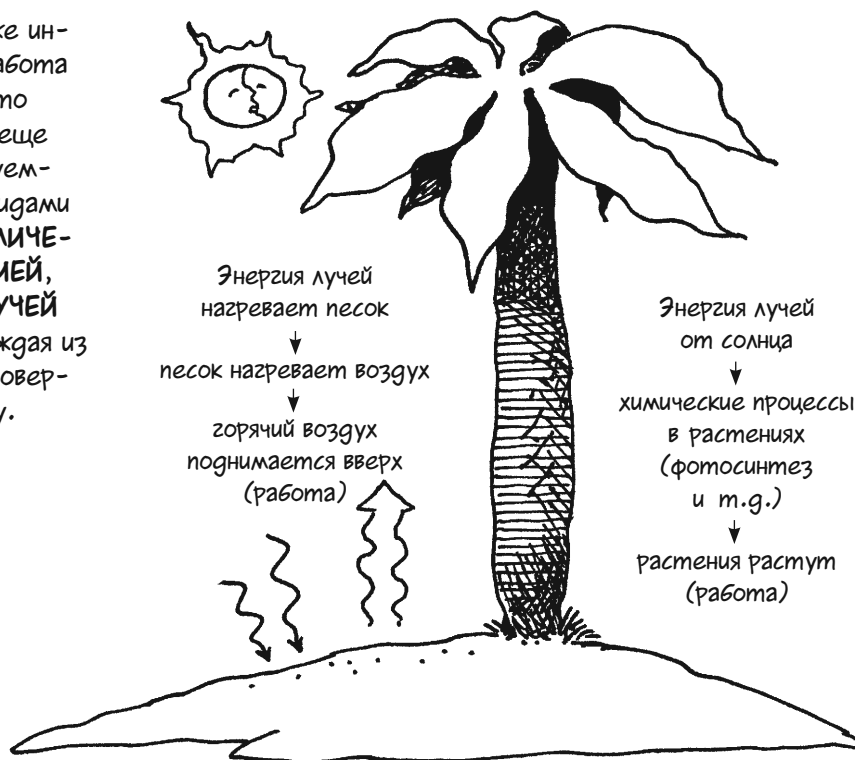


Физики определяют энергию в соответствии с механикой — как способность совершать **РАБОТУ***. Работа — это то, что происходит, когда сила действует на объект на некотором расстоянии: $\text{работа} = \text{сила} \times \text{расстояние}$. Единицей энергии в метрической системе является ньютон-метр, или **ДЖОУЛЬ**.



1 джоуль — это работа, совершаемая силой в один ньютон на расстоянии в один метр.

Химиков тоже интересует работа (взрывы — это работа), но еще мы интересуемся другими видами энергии: **ХИМИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИЕЙ, ЭНЕРГИЕЙ ЛУЧЕЙ И ТЕПЛА**. Каждая из них может совершать работу.



Одни виды энергии могут переходить в другие, но энергия никогда не появляется и не исчезает. Это закон — **ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ**.

* Не смущаясь вопросом пользы от этой работы.

Давайте поближе рассмотрим механическую энергию. Если я толкну этот кокос, он начнет двигаться... И чем дольше и/или сильнее я буду его толкать, тем быстрее он будет двигаться (нагляднее всего это происходит в космическом пространстве, без трения и гравитации). Производя работу над кокосом, мы добавляем ему энергию — **КИНЕТИЧЕСКУЮ ЭНЕРГИЮ (К.Э.)**, энергию движения.



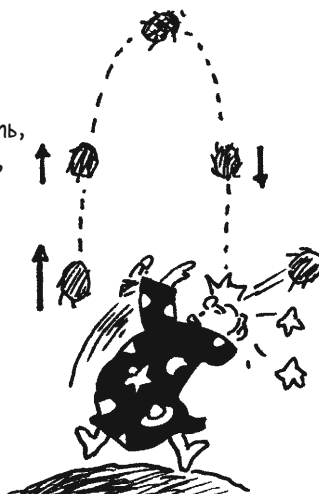
$$К.Э. = \frac{1}{2}mv^2$$

Вернемся на Землю. Я снова толкаю кокос, но на этот раз вверх. Кокос взлетает, но замедляется под воздействием гравитации. В какой-то момент он останавливается и начинает падать. Что произошло с добавленной мной энергией?

Неподвижен,
нет К.Э.,
высокая П.Э.

Низкая скорость,
немного К.Э.,
немного П.Э.

Высокая
скорость,
высокая К.Э.



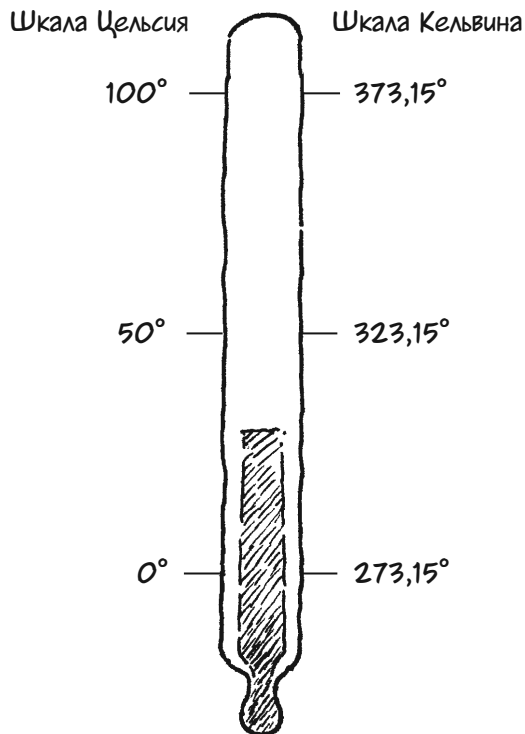
По мере того как кокос замедляется и теряет К.Э., он приобретает **ПОТЕНЦИАЛЬНУЮ ЭНЕРГИЮ (П.Э.)**. Это энергия, которая зависит от положения тела в поле притяжения Земли. К.Э. + П.Э. — постоянная величина.

Из этого получается, что **ВСЕ** виды энергии можно рассматривать с точки зрения кинетической и потенциальной энергии. Энергия лучей, например, это К.Э. движущихся фотонов, или частиц света*. В химических связях сохраняется потенциальная энергия. А тепло... Тепло — это... **ЧТО ТАКОЕ** тепло, кстати?



* «Свет» не обязательно должен быть видимым. Движущиеся фотоны переносят энергию всего спектра электромагнитного излучения, от рентгеновских лучей до радиоволн.

Тепло, как мы знаем, имеет отношение к **ТЕМПЕРАТУРЕ**, а с температурой мы хорошо знакомы. Мы даже знаем, как ее измерять — термометром.



В качестве единиц измерения используются **ГРАДУСЫ ЦЕЛЬСИЯ** ($^{\circ}\text{C}$). Шкала Цельсия установлена так:

0°C = точка плавления льда,

100°C = точка кипения воды.

Величина градуса в шкале **КЕЛЬВИНА** такая же, как в шкале Цельсия, но начинается она с более низкой точки:

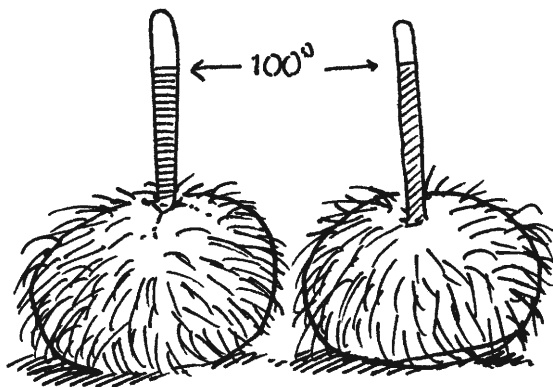
0°K , абсолютный ноль, при котором прекращается всякое движение молекул и атомов, равен $-273,15^{\circ}\text{C}$.

$$^{\circ}\text{C} = ^{\circ}\text{K} - 273,15$$

Обычно мы называем что-то теплым, если действительно ощущаем высокую температуру. Химик такого никогда не скажет. **ТЕПЛО И ТЕМПЕРАТУРА — ЭТО НЕ ОДНО И ТО ЖЕ.**



Чтобы показать разницу, представьте, что вы готовите два кокосовых ореха, поднимая температуру на 75°C (скажем, с 25°C до 100°C). После этого **ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ** обоих орехов такое же, как и у каждого по отдельности, как каждый из них, но они поглотили **ВДВОЕ БОЛЬШЕ ТЕПЛА**, потому что в них вдвое больше нагреваемого вещества.



Одинаковое изменение температуры удваивает изменение тепла.

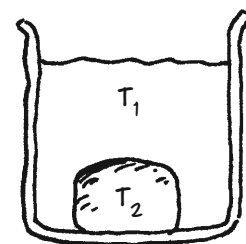
Как же тогда соотносятся температура и тепло?

Итак, первое, что мы увидим: теплопередача ассоциируется с **РАЗНОСТЬЮ ТЕМПЕРАТУР**.

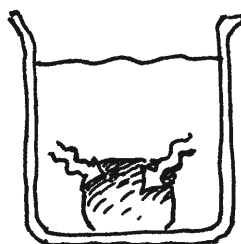
По опыту мы знаем, что тепло передается от горячего тела к холодному.



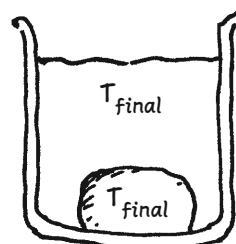
Таким образом, когда объект с высокой температурой встречается с низкотемпературным, энергия перетекает от более горячего объекта к более холодному, пока их температуры не уравниваются. Это происходит, например, когда мы опускаем в горячую воду холодный предмет (будем считать, что он не плавится).



Начальное состояние
 $T_2 < T_1$



Происходит передача
тепла



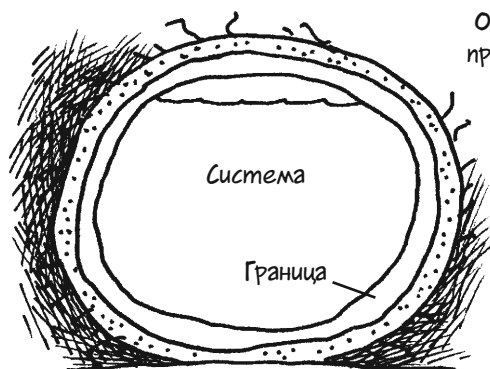
Конечное состояние
 $T_2 < T_{\text{final}} < T_1$

(Конечные температуры равны и лежат в промежутке между исходными крайними температурами.)

Количество передаваемой энергии называется тепловой: **ТЕПЛОТА** – ЭТО ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ, СВЯЗАННОЕ С РАЗНОСТЬЮ ТЕМПЕРАТУР.



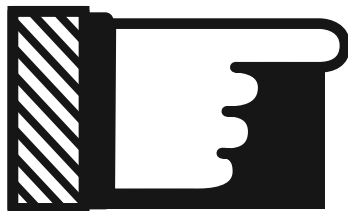
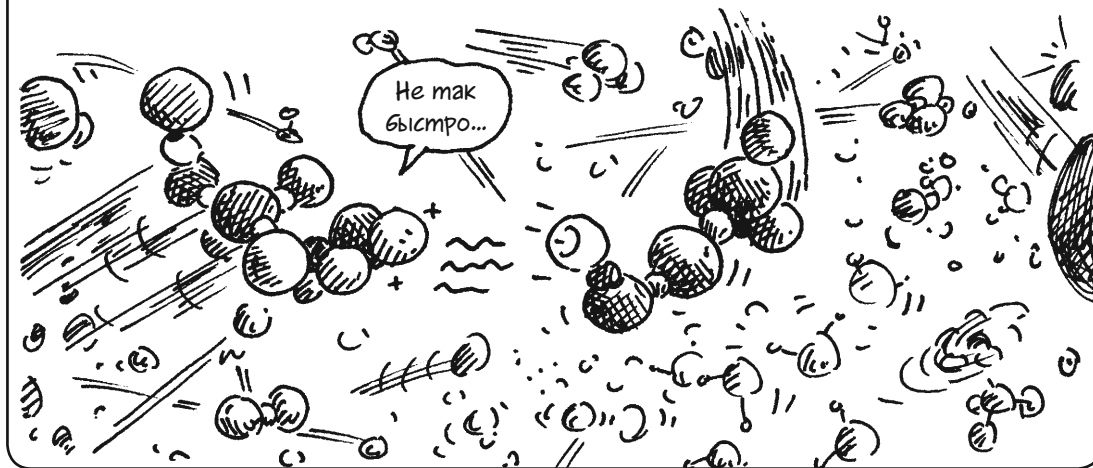
Внутренняя энергия



Окружающее пространство

Куда уходит тепловая энергия? Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим кокос, который представляет любую химическую систему с определенной границей между ней и окружающей средой.

Если приглядеться, кокос кипит от энергии. Все его молекулы беспорядочно колеблются, значит, у них есть кинетическая энергия. Также у них есть потенциальная энергия: электрическое притяжение и отталкивание ускоряет и замедляет частицы так же, как гравитация действует на брошенный предмет.



ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИЕЙ системы называется суммарная кинетическая и потенциальная энергия всех ее частиц.

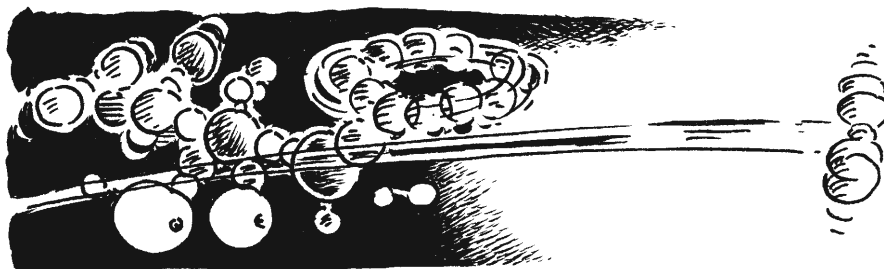


ТЕМПЕРАТУРА

системы – это мера средней кинетической энергии поступательного движения* всех ее частиц, то есть быстроты их движения или колебаний.



Это немного сложнее, чем кажется. В газах T является мерой энергии летающих молекул, а в металлах T также включает энергию движения электронов... В кристаллах колеблющиеся ионы имеют и п.э., и к.э., потому что частицы толкают друг друга... А молекулы (или части молекул) могут еще вращаться или колебаться внутри себя. Все вещества разные!



При добавлении тепла и повышении внутренней энергии часть добавляемой энергии не идет на повышение температуры, она поглощается в виде п.э., вращения или внутренней вибрации.



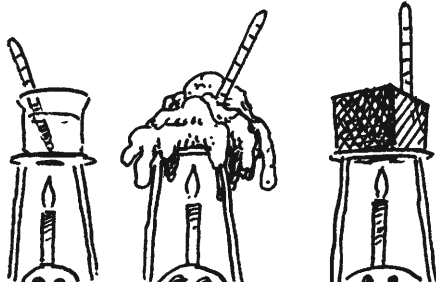
Различные химикаты в ответ на нагрев дают разное повышение температуры.



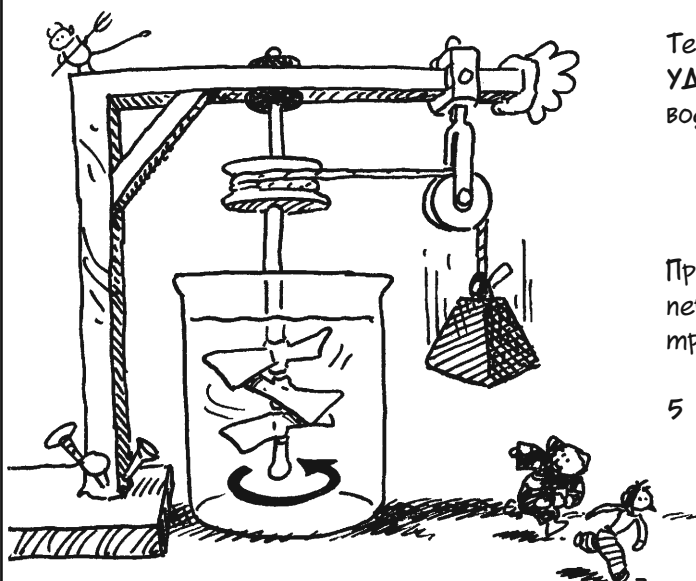
* Энергия поступательного движения связана с движением частиц в пространстве. Энергия вращения и внутренних колебаний не учитывается.

Теплоемкость

ТЕПЛОЕМКОСТЬ — это энергия, которую нужно передать веществу, чтобы оно нагрелось на 1°C . Мы будем говорить о теплоемкости на грамм (удельная теплоемкость) или на моль (молярная теплоемкость).



Джеймс Прескотт **ДЖОУЛЬ** (1818–1889) измерил теплоемкость воды. Он присоединил опускающийся груз к колесу с лопастями, погруженному в воду. Измеряя слабый рост температуры воды*, Джоуль определил работу, эквивалентную изменению температуры. Результат:



Теплоемкость на грамм, или **УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ**, воды составляет

$$4,184 \text{ Дж/г} \cdot ^\circ\text{C}$$

Пример: чтобы повысить температуру 5 г воды на 7°C , требуется потратить энергию

$$5 \times 7 \times 4,184 \approx 146 \text{ Дж}$$

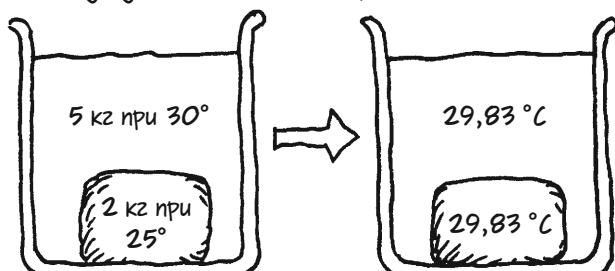
*Можно повышать температуру, производя над объектом работу. Например, если бить молотком по звонку, головка звонка нагреется.

Вот, наконец, точное соотношение между температурой и теплотой:

$$\text{изменение теплоты} = \text{масса} \times \Delta T \times \text{удельная теплоемкость}$$



По этой единственной формуле, зная удельную теплоемкость воды, мы можем вычислить все остальные теплоемкости! Давайте начнем с меди. Опустим 2 кг меди при 25°C в 5 кг воды при 30°C . Дадим температуре стабилизироваться. Посмотрим на термометр. Он покажет $29,83^\circ\text{C}$. Температура воды изменилась не сильно, а медь действительно нагрелась!



Изменения температуры (ΔT) составляют:

$$\Delta T_{\text{воды}} = -0,17^\circ$$

$$\Delta T_{\text{меди}} = 4,83^\circ$$

Мы можем немедленно вычислить, сколько тепла потеряла вода (изменения тепла обозначаются буквой q):

$$q_{\text{воды}} = 5000 \text{ г} \times -0,17^\circ\text{C} \times 4,18 \text{ Дж/г}^\circ\text{C} = -3553 \text{ Дж}$$



Но потери воды точно равны приобретениям меди (если считать, что потери тепла в сосуде отсутствуют). То есть

$$q_{\text{меди}} = 3553 \text{ Дж.}$$

Поскольку у нас 2000 г меди, из формулы следует:

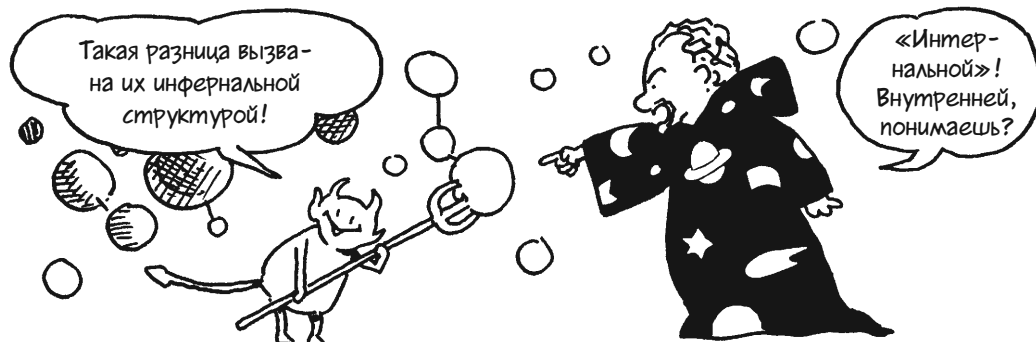
$$3553 \text{ Дж} = 2000 \text{ г} \times 4,83^\circ C_{\text{Cu}}$$

(C_{Cu} — удельная теплоемкость меди)

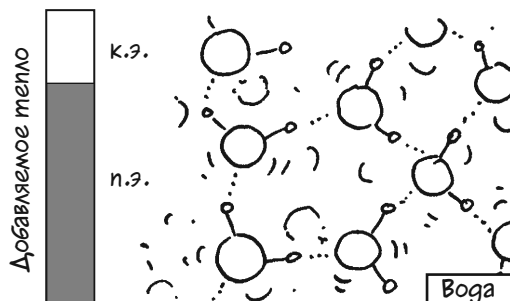
Решение для C_{Cu} :

$$C_{\text{Cu}} = 3553 \text{ Дж} / (2000 \text{ г} \times 4,83^\circ) = 0,37 \text{ Дж/г}^\circ\text{C}$$

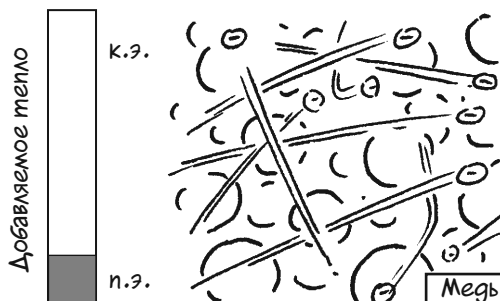
Потрясающе, удельная теплоемкость меди составляет менее одной десятой удельной теплоемкости воды. Вода может поглощать тепло, лишь немного нагреваясь, температура меди растет гораздо быстрее.



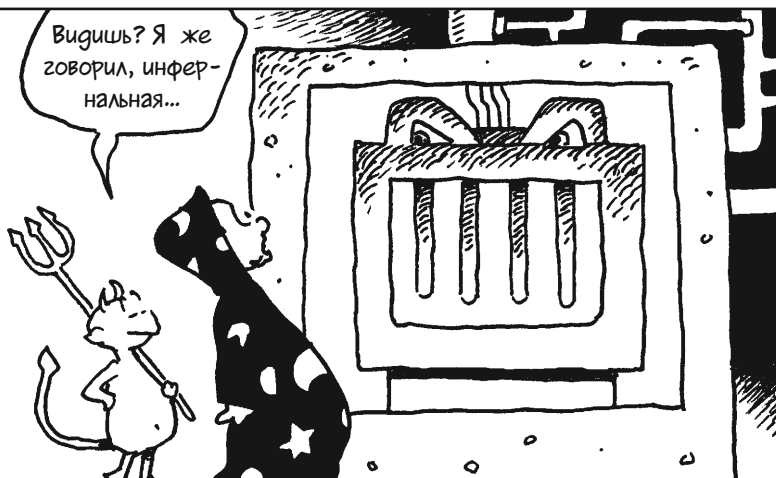
Вода в жидком состоянии имеет множество водородных связей между молекулами (см. главу 3). Эти связи затрудняют перемещение молекул воды! Добавляемое тепло в основном расходуется на п.э. этих связей.



Медь же имеет море очень подвижных электронов. Добавляемая энергия просто заставляет их двигаться быстрее. Таким образом, почти весь нагрев идет на к.э., и температура возрастает соответственно.



Это объясняет, почему вода используется как охладитель в машинах, от двигателей автомобилей до атомных реакторов. Теплопередача от горячего металла к холодной воде сильно понижает температуру металла, при этом вода нагревается относительно слабо.



Таким образом можно найти множество других удельных теплоемкостей. Если мы заменим медь в эксперименте железом (те же температуры, те же массы), мы найдем:

$$\Delta T_{\text{воды}} = -0,206^{\circ}$$

$$\Delta T_{\text{железа}} = 4,794^{\circ}$$

Выполнив те же вычисления, что и раньше, мы увидим, что

$$C_{\text{железа}} = 0,45 \text{ Дж/з } ^{\circ}\text{C}$$

(тоже очень низкая).

Теперь измерим удельную теплоемкость этанола, или зернового спирта, используя железо. Возьмем вначале те же массы и разницу температур 5° :

$$\Delta T_{\text{этанола}} = -0,36^{\circ}$$

$$\Delta T_{\text{железа}} = 4,65^{\circ}$$

и вычислим, как раньше:

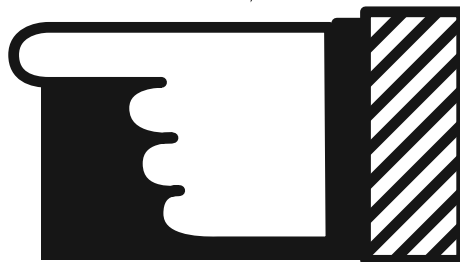
$$C_{\text{этанола}} = 2,4 \text{ Дж/з } ^{\circ}\text{C}$$

(близка к воде).

Мы можем продолжать измерять одно вещество относительно другого, пока не заполним всю таблицу удельных теплоемкостей.

ВЕЩЕСТВО	Удельная теплоемкость (Дж/з $^{\circ}\text{C}$)
Ртуть, Hg	0,14
Медь, Cu	0,37
Железо, Fe	0,45
C (графит)	0,68
ПРОСТЫЕ МОЛЕКУЛЫ	
Лед, H ₂ O (тв.)	2,0
Водяной пар, H ₂ O (г.)	2,1
Антифриз, CH ₂ ОНCH ₂ ОН	2,4
Этанол, CH ₃ CH ₂ ОН	2,4
Вода, H ₂ O (ж.)	4,2
Аммиак, NH ₃ (ж.)	4,7
СЛОЖНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	
Латунь	0,38
Гранит	0,79
Стекло	0,8
Бетон	0,9
Дерево	1,8

Заметьте, что антифриз — менее эффективный охладитель, чем вода, но у него есть свои преимущества — более низкая точка замерзания и меньшее коррозионное действие на детали двигателя.



Да, о великий указующий перст!



Калориметрия

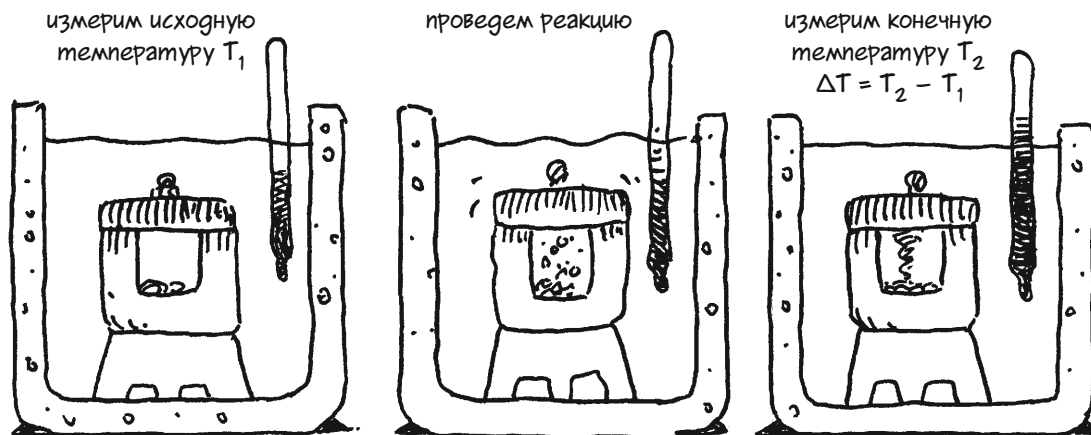
Смысл всех этих призовлений в том, чтобы определить **ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**:

сколько энергии выделяется или поглощается в виде тепла при проведении реакции. Теперь мы в состоянии это измерить.



Способ аналогичен тому, которым мы пользовались для определения удельной теплоемкости вещества: проводим реакцию в сосуде с известной удельной теплоемкостью C и измеряем изменения температуры. Поскольку сосуд впитывает все, что выделяется — или поглощается — в ходе реакции, изменение теплоты q при реакции равно:

$$q_{\text{сосуда}} = -C\Delta T.$$

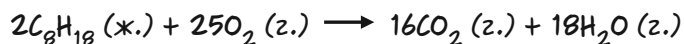


$$q = -C\Delta T$$

Реакционный сосуд и сопутствующие принадлежности вместе называются **КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЙ БОМБОЙ**. Реакционная камера, или «бомба», обычно погружена в воду, которую можно перемешивать, чтобы распределить тепло. Весь аппарат дополняется термометром.

Пример

Горение **ОКТАНА** C_8H_{18} , компонента бензина:



Для измерения выделяющегося тепла нам понадобится крепкая, тяжелая «бомба», способная выдержать возникающую высокую температуру и давление. Толстостенный стальной контейнер, вероятно, подойдет... Давайте считать его теплоемкость $15\,000 \text{ Дж/}^\circ\text{C}$. Мы погружаем его в $2,5 \text{ л}$ воды с массой 2500 г .

Удельная теплоемкость воды

$$2500 \text{ г} \times 4,184 \text{ Дж/г } ^\circ\text{C} = 10\,460 \text{ Дж/}^\circ\text{C}.$$

Тогда общая теплоемкость калориметра равна

$$10\,460 + 15\,000 = 25\,460 \text{ Дж/}^\circ\text{C}$$

Примем T_1 , исходную температуру калориметра, за 25°C .

После того как мы узнали удельные теплоемкости, все зависит от температуры!



Накапаем в «бомбу» один грамм октана... Подождем его искрой... Он загорится... Тепло выделится через калориметр... Мы снова посмотрим на термометр и увидим на нем $T_2 = 26,88^\circ$. Значит,

$$\Delta T = T_2 - T_1 = 1,88^\circ$$

Наша магическая формула

$$q = -C_{\text{калориметра}} \Delta T$$

Подставим и получим:

$$q = -25\,460 \text{ Дж/}^\circ\text{C} \times 1,88^\circ\text{C} = -47\,800 \text{ Дж} = -47,8 \text{ кДж}$$

Итак, мы выяснили, что октан при сгорании дает $47,8 \text{ кДж/г}$ тепла.

А это много, $47,8 \text{ кДж/г}$?

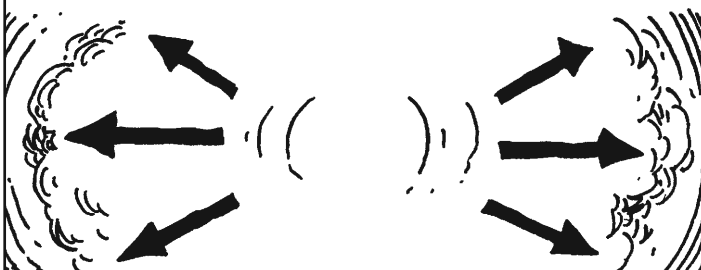
Сила в один ньютон, толкающая на $47,8 \text{ километра}$? Да, это много!



Энтальпия

Калориметрическая бомба – это отлично, прекрасно, просто фантастика, но немного неправильно, потому что реакционный сосуд запечатан. Некоторые реакции в «бомбе» могут создавать высокое давление, которое влияет на температуру.

Например, при взрыве на открытом пространстве получающиеся газы быстро расширяются и выталкивают окружающий воздух. Другими словами, газы совершают **РАБОТУ** над окружающим пространством.



В этом случае изменение энергии ΔE при реакции имеет две составляющие, **РАБОТУ** и **ТЕПЛО**:

$$\Delta E = \Delta H + \text{работа}$$

Отталкиваемый воздух волей-неволей охлаждает продукты реакции!



ΔH здесь означает изменение теплоты при проведении реакции на природе.

В калориметрической бомбе газы не совершают работы, поскольку горение ограничено фиксированным объемом. **ВСЯ** энергия высвобождается в виде тепла.

$$\Delta E = q$$

где

$$q = \Delta H + \text{работа}$$

так что

$$q > \Delta H$$

изменение теплоты в «бомбе» больше, чем в окружающем мире.

С этого момента мы будем рассматривать реакции так, как будто они происходят «на природе», то есть при **ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ**. В этом случае выделяющееся или поглощаемое тепло называется **ИЗМЕНЕНИЕМ ЭНТАЛЬПИИ** и записывается как ΔH .

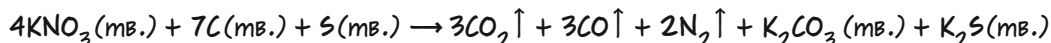
Возможно, самое дурное слово во всей химии!



Чтобы измерить изменение энтальпии, мы используем калориметр, в котором поддерживается постоянное давление. В остальном процедура такая же, как в калориметрической бомбе: измеряем исходную и конечную температуру T_1 и T_2 , затем умножаем $T_2 - T_1$ на теплоемкость калориметра.

Пример

Взрыв черного пороха (здесь мы приведем более реалистичное уравнение, чем раньше):



Предположим, что наш калориметр имеет теплоемкость $337,6 \text{ кДж/}^\circ\text{C}$. Начнем с 500 г пороха. Измеренное изменение температуры ΔT составит $4,78^\circ\text{C}$, и мы вычислим:

$$\Delta H = -337,6 \text{ кДж/}^\circ\text{C} \times 4,78^\circ\text{C} = -1614 \text{ кДж}$$

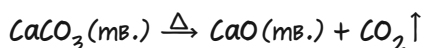
Из этого значения мы узнаем изменение энтальпии на грамм, $\Delta H/z$:

$$\Delta H/z = \frac{-1614}{500} = -3,23 \text{ кДж/z}$$



Пример

Вот реакция, которая поглощает тепло:



В начале калориметр должен быть достаточно нагрет, чтобы запустить реакцию. В конце калориметр будет **ХОЛОДНЕЕ**, чем в начале. Если мы начнем с одного моля CaCO_3 , то обнаружим, что

$$\Delta T = -0,53^\circ\text{C},$$

так что

$$\begin{aligned} \Delta H &= (-337,6 \text{ кДж/}^\circ\text{C}) \times (-0,53^\circ\text{C}) = \\ &= 179 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$



Реакции, в которых выделяется тепло ($\Delta H < 0$), называются **ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИМИ**, а реакции, в которых тепло поглощается из окружающей среды ($\Delta H > 0$), называются **ЭНДОТЕРМИЧЕСКИМИ**.

Теплота образования

Отлично! Теперь мы можем измерить ΔH просто для любой реакции! К сожалению, реакций очень много... Это может занять некоторое время... К счастью, изобретательные (или ленивые) химики придумали, **КАК УПРОСТИТЬ ДЕЛО**: вместо измерения изменений энтальпии они решили их **ВЫЧИСЛЯТЬ**.



Базовая концепция называется **ЭНТАЛЬПИЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ** и записывается как ΔH_f . Это изменение энтальпии, происходящее при образовании моля вещества из составляющих элементов. Например, при образовании моля воды из водорода и кислорода наш калориметр измерит

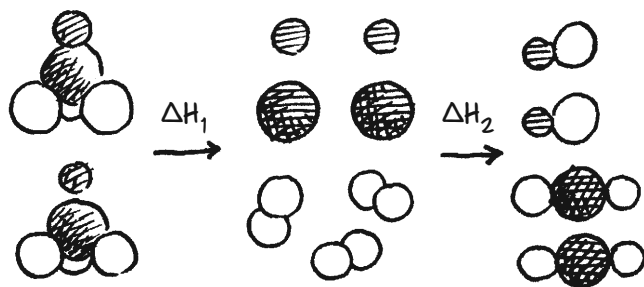


Каждое вещество имеет теплоту образования, которую можно измерить или вывести. Каждый элемент в наиболее стабильной форме (например, C , O_2 , S) имеет $\Delta H_f = 0$.

ВЕЩЕСТВО	ΔH_f , кДж/моль
$\text{CO} (\text{г.})$	-110,5
$\text{CO}_2 (\text{г.})$	-393,8
$\text{CaCO}_3 (\text{тв.})$	-1207,6
$\text{CaO} (\text{тв.})$	-635,0
$\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})$	-285,8
$\text{H}_2\text{O} (\text{г.})$	-241,8
$\text{S} (\text{тв.})$	0
$\text{KNO}_3 (\text{тв.})$	-494,0
$\text{K}_2\text{CO}_3 (\text{тв.})$	-1151,0
$\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3 (\text{ж.})$	-364,0
$\text{N}_2 (\text{г.})$	0
$\text{O}_2 (\text{г.})$	0



Как можно использовать теплоту образования? Вот идея. Представьте любую реакцию: реагенты $\rightarrow$ продукты. Представьте ее как **ДВЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ**: реагенты $\rightarrow$ составные элементы $\rightarrow$ продукты.



Разбив реагенты на элементы, мы получаем изменение теплоты за вычетом общей энтальпии образования реагентов:

$\Delta H_1 = -\text{общая } \Delta H_f \text{ всех реагентов.}$

Получение продуктов вызывает изменение теплоты, равное общей энтальпии образования продуктов.

$\Delta H_2 = \text{общая } \Delta H_f \text{ всех продуктов.}$

Таким образом, изменение энтальпии в ходе реакции равно общему изменению энтальпии двух промежуточных реакций:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_1 + \Delta H_2 = \\ &= \Delta H_f(\text{продуктов}) - \Delta H_f(\text{реагентов}) \end{aligned}$$

И для **ЛЮБОЙ** реакции ΔH будет равна простой разности между энтальпией образования продуктов и реагентов.

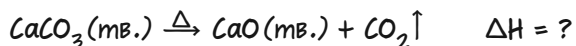


На этом принципе основан **ЗАКОН ГЕССА**: изменение энтальпии зависит только от начального и конечного состояния, но не от промежуточных. Если в реакции есть последовательные стадии, ΔH является суммой промежуточных изменений энтальпии.



Примеры

Получение негашеной извести из известняка:



Мы составляем **ТАБЛИЦУ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО БАЛАНСА**, похожую на таблицу материального баланса из предыдущей главы. Теплоту образования мы возьмем из таблицы на с. 106.

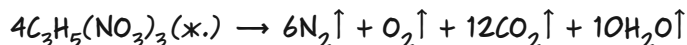
РЕАГЕНТ	n = кол-во молей	ΔH_f	$n\Delta H_f$	ПРОДУКТ	n	ΔH_f	$n\Delta H_f$
CaCO_3	1	-1207,6	-1207,6	CaO	1	-635	-635
				CO_2	1	-393,8	-393,8
ВСЕГО			-1207,6				-1028,8

$$\begin{aligned} \text{затем } \Delta H &= \Delta H_f(\text{продуктов}) - \Delta H_f(\text{реагентов}) = \\ &= -1028,8 - (-1207,6) = 1207,6 - 1028,8 = \\ &= 178,8 \text{ кДж на каждый моль полученного CaO.} \end{aligned}$$

Как мы видим, реакция **ЭНДОТЕРМИЧЕСКАЯ**.



Взрыв нитроглицерина:



РЕАГЕНТ	n	ΔH_f	$n\Delta H_f$	ПРОДУКТ	n	ΔH_f	$n\Delta H_f$
$\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3$	4	-364	-1456	N_2	6	0	0
				O_2	1	0	0
				$\text{H}_2\text{O}(\text{з.})$	10	-241,8	-2418,0
				$\text{CO}_2(\text{з.})$	12	-393,8	-4725,6
ВСЕГО			-1456				-7143,6

$$\Delta H = -7143,6 - (-1456) = -5687,6 \text{ кДж для четырех молей нитроглицерина.}$$

Один моль нитроглицерина выпускает одну четверть этого количества:

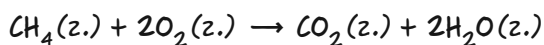
$$\Delta H/\text{моль} = (-5687,6)/4 = -1421,9 \text{ кДж/моль.}$$

Один моль нитроглицерина весит 227 г, так что мы можем вычислить $\Delta H/\text{грамм}$:

$$\Delta H/\text{г} = (-1421,9)/227 = -6,26 \text{ кДж/г.}$$



Горение природного газа (метан, CH_4)



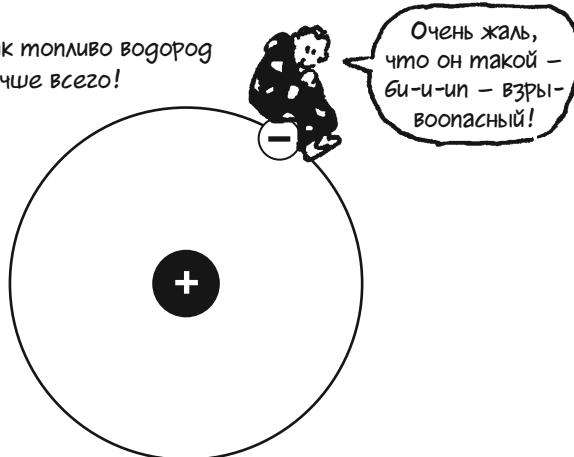
РЕАГЕНТ	n	ΔH_f	$n\Delta H_f$	ПРОДУКТ	n	ΔH_f	$n\Delta H_f$
CH_4	1	-74,9	-74,9	$\text{CO}_2(\text{г.})$	1	-393,8	-393,8
				$\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$	2	-241,8	-483,6
ВСЕГО			-74,9				-877,4

$$\Delta H = -877,4 - (-74,9) = -802,5 \text{ кДж/моль, или около } -50,2 \text{ кДж/г.}$$

Если окислителем в окислительно-восстановительной реакции является кислород O_2 (как здесь), изменение энтальпии называется **ТЕПЛОТОЙ СГОРАНИЯ**. Реакции сгорания сильно экзотермические. Горение водорода, например, высвобождает 286 кДж/моль, или 143 кДж/г (значение равно теплоте образования воды, см. с. 106). Вот еще примеры теплоты сгорания, в кДж на грамм топлива:

Водород	143
Природный газ (CH_4)	50
Бензин	48
Сырая нефть	43
Уголь	29
Бумага	20
Сухая биомасса	16
Воздушно-сухая древесина	15

Как топливо водород лучше всего!



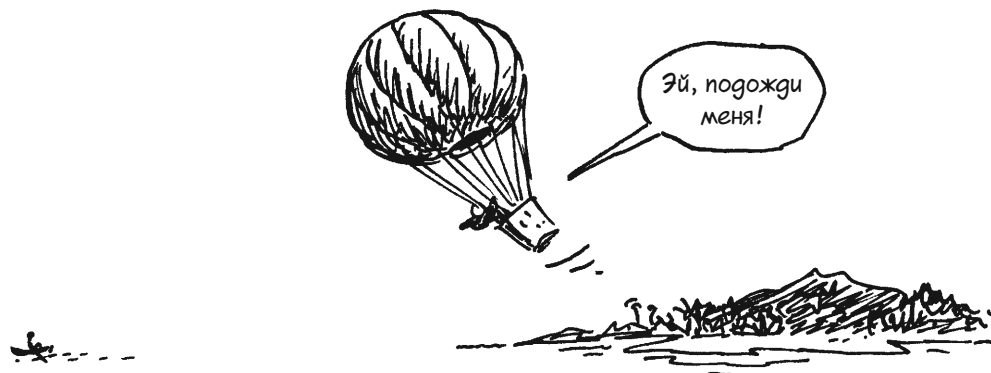
В этой главе мы рассмотрели изменения теплоты в двух разных контекстах: во-первых, связанные с температурой, и во-вторых, связанные с реакциями. В следующей главе мы рассмотрим теплоту в еще одном удивительном процессе: изменении **СОСТОЯНИЯ**.



То есть, когда вещество переходит из твердого состояния в жидкое (или из жидкого в газообразное, или из газообразного в твердое и т.д.), тепло добавляется или уходит — и это происходит без изменения температуры. Другими словами, иногда теплота изменяет **СТРУКТУРУ**, а не температуру.



Чтобы понять эту загадку, нам придется глубже окунуться в мир твердых тел, жидкостей и газов...



Глава 6

Состояния материи

В обычных условиях — не в глубине звезд, например, — материя существует в трех состояниях — твердом, жидком и газообразном.

В твердых телах частицы связаны в жесткую структуру. Твердое тело имеет определенную форму и объем.



В жидкостях частицы держатся вместе, но общая структура ослаблена. Жидкость имеет определенный объем, но принимает форму сосуда.



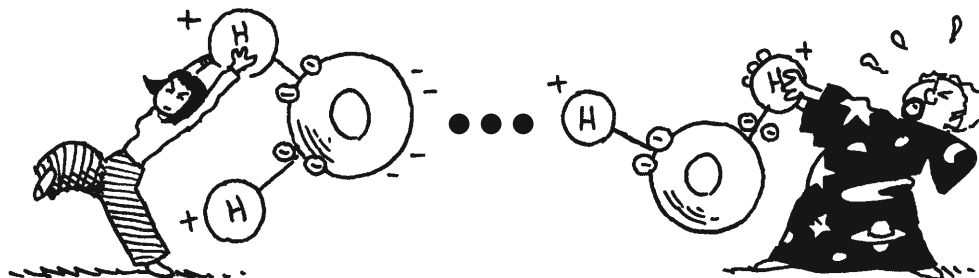
В газах структура отсутствует. Частицы летают почти совершенно независимо. Газ не имеет фиксированной формы или объема, он расширяется, заполняя целиком любой сосуд.





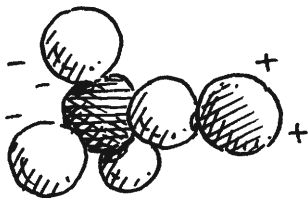
Что удерживает частицы в виде твердых тел и жидкостей? Действие **МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛ** (ММС) внутри вещества. Это притяжение между молекулами (в противоположность связям внутри молекул).

Одна из ММС уже известна нам под именем **ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ**. В молекулах воды электроны находятся ближе к атому кислорода, так что атомы водорода приобретают положительный заряд. Это притягивает их к отрицательному полюсу других молекул воды.

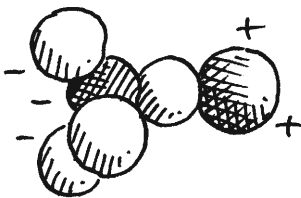


Водородные связи обозначаются тремя точками.

За эти два электрических полюса молекулу воды называют **ДИПОЛЕМ**. Многие другие молекулы также являются диполями и притягивают к заряженному концу концы с другими зарядами. Диполи могут также притягивать ионы.



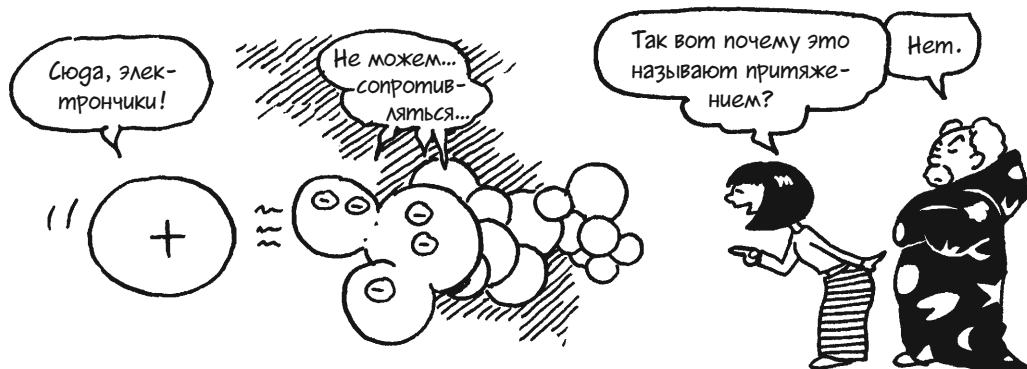
Притяжение
диполь-диполь



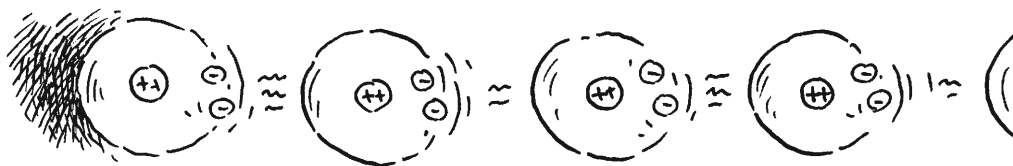
Притяжение
ион-диполь



Неполярные молекулы могут становиться диполями. Например, если рядом с молекулой находится ион, заряд этого иона может вытягивать или отталкивать электроны из молекулы в сторону одного конца. Молекула становится **ИНДУЦИРОВАННЫМ ДИПОЛЕМ**, и один ее конец притягивается к иону. Диполь может также индуцировать другой диполь.



Даже призрачный полет электронов **ВНУТРИ АТОМА** или молекулы может превратить их в «мгновенный» диполь — который затем может поляризовать ближайший атом или молекулу, превращая в диполь и его (ее), и т.д. Получившееся пульсирующее притяжение называется **ДИСПЕРСИОННЫМИ СИЛАМИ ЛОНДОНА**.



Временный дисбаланс зарядов начинает волну притяжения диполь-диполь.

Подобное притяжение, хотя оно и называется **МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫМИ** силами, действует не только на молекулы. Атомы благородных газов, например, испытывают действие дисперсионных сил Лондона.



С этого места мы будем использовать термины немного свободнее и иногда станем говорить об ММС как о связях. Связи ММС — все они являются электрическим притяжением между частицами!



В этой таблице суммируются сведения о силе различных видов притяжения. Под **СИЛОЙ** связи понимают энергию, необходимую для разрыва этой связи.

Сильное притяжение

	Сила
Ионные связи притяжение ион — ион	300–1000 кДж/моль
Металлические связи разделение электронов между ионами металла	50–1000 кДж/моль
Ковалентные связи разделение электронов	300–1000 кДж/моль

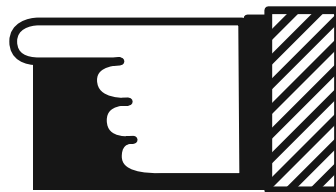
Среднее притяжение

Водородные связи выставленный наружу протон одной молекулы притягивает отрица- тельно заряженный атом другой молекулы	20–40 кДж/моль
Ион-диполь	10–20 кДж/моль

Среднее притяжение

Диполь — диполь	1–5 кДж/моль
Ион — индуцированный диполь	1–3 кДж/моль
Диполь — индуцированный диполь	0,05–2 кДж/моль
Мгновенный диполь — индуцированный диполь (распространение)	0,05–2 кДж/моль

Замечание: интенсивность дисперсионных сил выше при взаимодействии между большими атомами, у которых больше взаимодействующих электронов, и они дальше от ядра, так что их состояние проще изменить.





Другими словами, вещества со слабыми ММС плавятся и кипят при более низких температурах, а вещества с сильными ММС – при более высоких. Вода с ее водородными связями находится где-то посередине.

ВЕЩЕСТВО	СВЯЗЬ	СИЛА СВЯЗИ (кДж/моль)	ТОЧКА ПЛАВЛЕНИЯ (°C)	ТОЧКА КИПЕНИЯ (°C)
Ar	дисперсионная	8	-189	-186
NH ₃	водородная	35	-78	-33
H ₂ O	водородная	23	0	100
Hg	металлическая	68	-38	356
Al	металлическая	324	660	2467
Fe	металлическая	406	1535	2750
NaCl	ионная	640	801	1413
MgO	ионная	1000	2800	3600
Si	ковалентная	450	1420	2355
C (алмаз)	ковалентная	713	3550	4098

Простейшее состояние вещества, в котором вообще, как правило, отсутствуют ММС.

Газы, реальные и идеальные

Частицы газа перемещаются свободно или почти свободно. При столкновении они чувствуют ММС, так что, встречаясь, немного «привязываются» друг к другу (то есть часть к.э. тратится на преодоление притяжения).



Для теоретических задач химики игнорируют это слабое препятствие и используют **ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ**. В идеальном газе все частицы одинаковы, они перемещаются свободно, и все столкновения абсолютно упруги, или **ЭЛАСТИЧНЫ**, то есть к.э. не расходуется.



Можно обсудить следующие свойства идеального газа:

n

количество молей,
моль содержит
 $6,02 \times 10^{23}$ частиц

V

объем

T

температура в градусах
Кельвина

P

давление

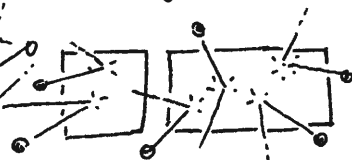


Давление определяется как **СИЛА, ДЕЙСТВУЮЩАЯ НА ЕДИНИЦУ ПЛОЩАДИ**. Сила, приложенная к малой площади, может оказывать большее воздействие, чем сила, распределенная по большой площади. Поэтому вы сидите на стуле, а не на иголке – та же сила (ваш вес), разная площадь.



$$\text{Давление} = \frac{\text{Сила}}{\text{Площадь}}$$

Газ имеет давление, потому что его частицы ударяются о предметы.



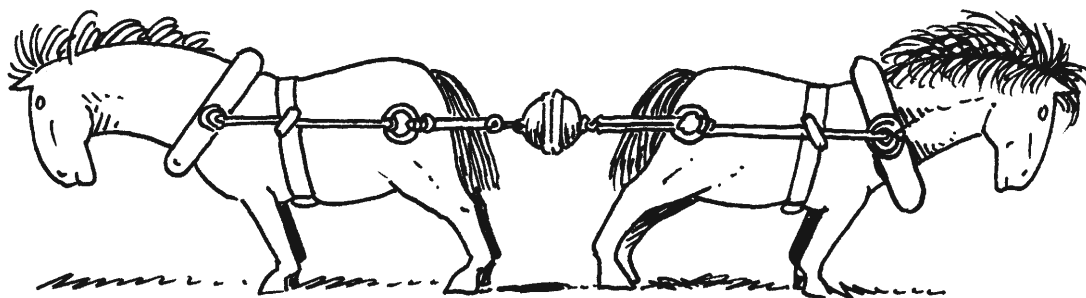
Поскольку удвоение площади удваивает количество столкновений, сила также удваивается. Сила и площадь увеличиваются совместно, поэтому давление в среде газа постоянно.

Воздух вокруг нас создает атмосферное давление. **ОДНА АТМОСФЕРА (1 атм)** – это давление (в среднем) на уровне моря. В метрической системе:

$$\begin{aligned} 1 \text{ атм} &= 101\,325 \text{ ньютонов/м}^2 = \\ &= 10,1325 \text{ ньютонов/см}^2 \end{aligned}$$

Атмосферное давление **ОГРОМНО!** Мы не ощущаем его, потому что оно действует во всех направлениях, но вспомните эксперимент Герике с лошадьми, и вы поймете его истинную величину.

Может, если бы мне в спину дул ветер...

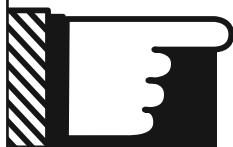


Газовые законы

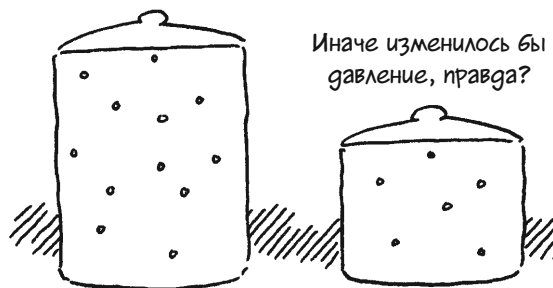
Неудивительно, что n , T , V и P (количество молей, температура, объем и давление) взаимосвязаны. Например, можно ожидать, что при прочих равных условиях большее количество частиц занимает больший объем. И они так и делают! На самом деле это первый из трех газовых законов, которые мы перечислим в алфавитном порядке.

ЗАКОН АВОГАДРО. Если T и P неизменны, объем газа пропорционален количеству молей газа.

$$\frac{n_1}{V_1} = \frac{n_2}{V_2}$$



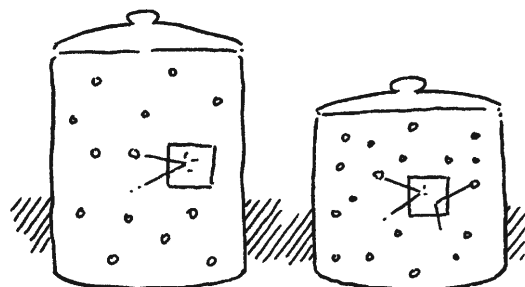
Это означает, что заданный объем газа (при фиксированных T и P) всегда содержит **ОДИНАКОВОЕ ЧИСЛО МОЛЕКУЛ** — независимо от того, что это за газ! Этот факт помог химикам XIX века узнать первые атомные массы.



Иначе изменилось бы давление, правда?

ЗАКОН БОЙЛЯ. Если n и T неизменны, объем обратно пропорционален давлению.

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

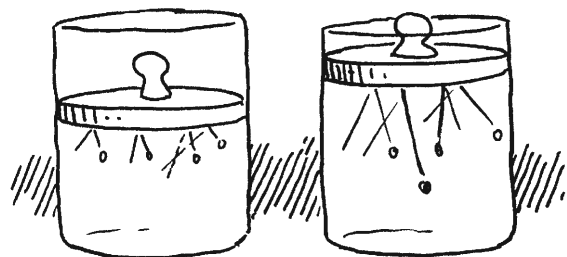


В большем объеме об единицу площади ударяется меньше частиц...

чем в меньшем объеме.

ЗАКОН ШАРЛЯ. Если n и P неизменны, объем пропорционален температуре.

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$



Если T растёт...

на поршень давят более энергичные частицы.

Все эти законы можно свести в одно уравнение, которое описывает взаимосвязь между всеми четырьмя переменными. Оно называется уравнением состояния **ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА** и выглядит как:

$$PV = nRT$$

Если зафиксировать любые две переменные, перед нами окажется взаимосвязь между двумя другими, которые мы видели в трех законах, сформулированных на предыдущей странице.



R можно вычислить следующим образом: сначала экспериментально определим объем одного моля газа (любого газа, по Авогадро!). При 0°C ($= 273^\circ\text{K}$) и 1 атм оказывается, что **ОДИН МОЛЬ ГАЗА ЗАНИМАЕТ 22,4 ЛИТРА**. Данные:

$$\begin{aligned} n &= 1 \text{ моль} \\ T &= 273^\circ\text{K} \\ P &= 1 \text{ атм} \\ V &= 22,4 \text{ л} \end{aligned}$$

подставим в уравнение состояния идеального газа:

$$1 \text{ атм} \times 22,4 \text{ л} = 1 \text{ моль} \times R \times 273^\circ\text{K}$$

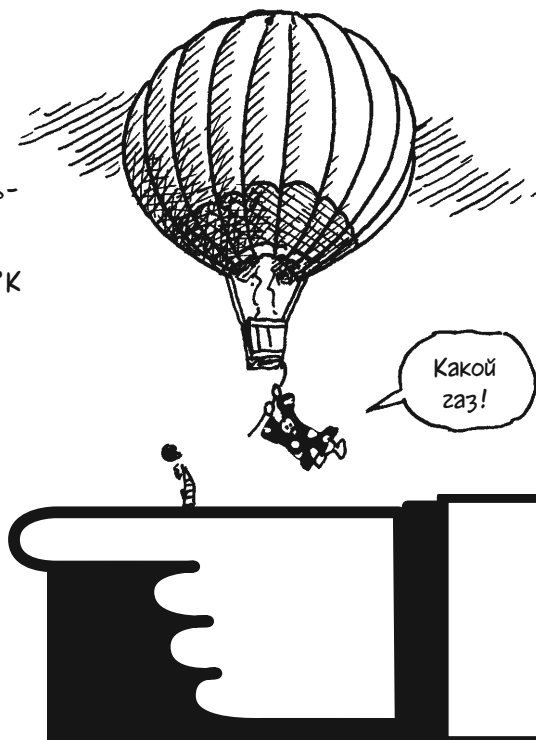
Таким образом:

$$\begin{aligned} R &= 22,4 / 273 \text{ атм} \cdot \text{л} / (\text{моль} \cdot ^\circ\text{K}) = \\ &= 0,082 \text{ атм} \cdot \text{л} / (\text{моль} \cdot ^\circ\text{K}) \end{aligned}$$

Условия

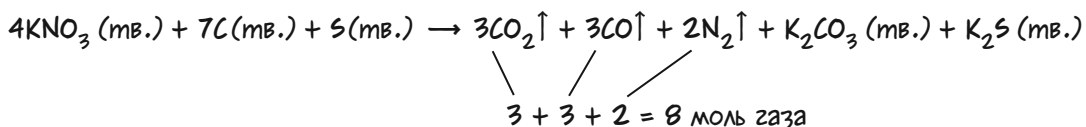
$$\begin{aligned} T &= 0^\circ\text{C} \text{ и} \\ P &= 1 \text{ атм} \end{aligned}$$

называют **СТАНДАРТНОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ** и **ДАВЛЕНИЕМ (СТД)**.



Пример

Какой объем газа выделяется при взрыве одного грамма черного пороха?



Молярный вес с левой стороны равен 520 г, получается 8 моль газа. Тогда один грамм пороха дает

$$(1/520) \times 8 = 0,015 \text{ моль газа.}$$

Таким образом $n = 0,015$.

$P = 1$ атм, и эксперимент показывает, что температура T около 2250°K .



Решим уравнение для объема:

$$V = \frac{nRT}{P} =$$

$$= \frac{0,015 \text{ моль} \times 0,082 \text{ атм} \cdot \text{л} / (\text{моль} \cdot ^\circ\text{K}) \times 2250^\circ}{1 \text{ атм}} =$$

$$= 2,8 \text{ литра}$$



Грамм пороха, как мы измерили, занимает очень небольшой объем, около 0,8 мл.

Выделяющийся газ превосходит этот объем в $2800 / 0,8 = 3500$ раз!

Если мы хотим уместить этот газ в маленьком объеме 1 мл (0,001 л), он создаст давление:

$$P = \frac{nRT}{V} =$$
$$= \frac{0,015 \times 0,082 \times 2250}{0,001},$$

или около 2800 атм.

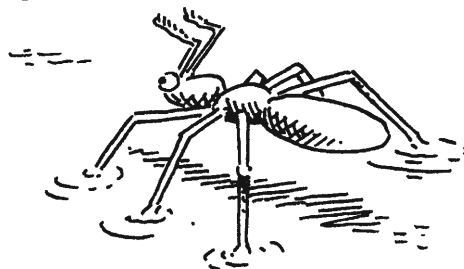


Жидкости

Межмолекулярные силы придают жидкостям сложные свойства. Не существует «идеальных жидкостей».



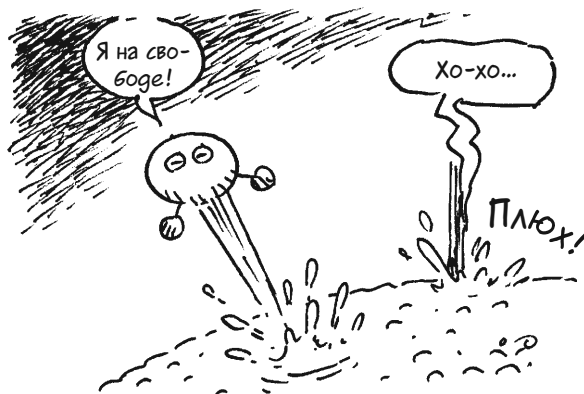
Жидкости ведут себя так, как будто у них есть кожа. Притяжение между молекулами на поверхности — **ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ** — сильнее, чем между внутренними молекулами. Это объясняет, почему насекомые могут ходить по воде...



Жидкости при нагревании расширяются: по мере того как молекулы движутся быстрее, они начинают разлетаться дальше. Это позволяет создавать термометры: жидкость — ртуть или какая-нибудь другая — расширяется при нагревании трубки и сжимается при охлаждении.

Испарение и конденсация

В большинстве жидкостей молекулярное движение может пересилить сцепление. В этом случае некоторые молекулы покидают поверхность и **ИСПАРЯЮТСЯ**. В свою очередь, имеющие мало энергии молекулы пара могут собираться в капли, или **КОНДЕНСИРОВАТЬСЯ**.



Когда молекулы становятся газообразными, им необходимо поглотить энергию из окружающей среды, чтобы преодолеть силы притяжения (связи, ММС), которые действуют в жидкости. Испарение – **ЭНДОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС**.

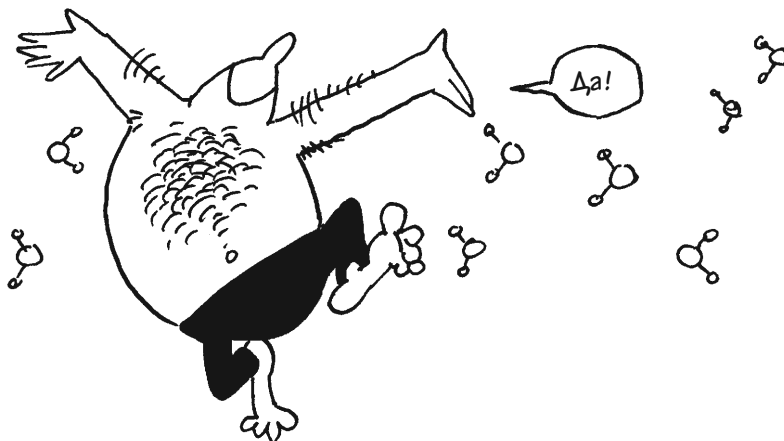
Жидкость → газ $\Delta H > 0$

Другими словами, газ — более **БОГАТОЕ ЭНЕРГИЕЙ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА**, чем жидкость.



Например, теплота испарения воды (при 1 атм, 25 °C) составляет 44 кДж/моль. Это изменение энтальпии при «реакции» $\text{H}_2\text{O} (\text{ж.}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{г.})$.

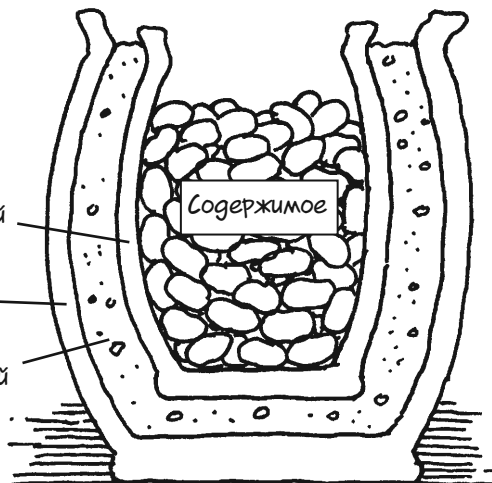
На этом принципе основано пототделение. Испаряющийся пот отводит тепло от вашего тела.



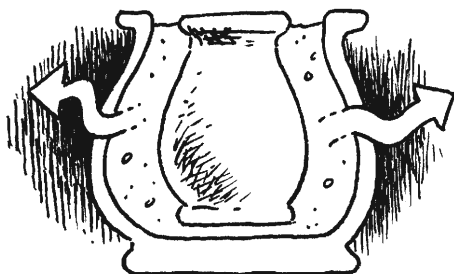
Изумительно простым применением этих 44 кДж/моль стал охлаждающий горшок нигерийского гончара **МОХАММЕДА БАХ АББЫ**.



Внутренний горшок
Внешний горшок
Влажный песок



Один глиняный горшок находится внутри другого, а пространство между ними заполнено влажным песком. Внешний горшок неглазурованный и пористый.



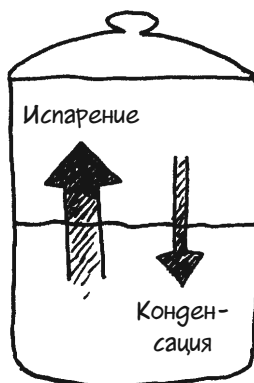
Водяной пар
и тепло

В сухом воздухе вода из песка испаряется и проходит сквозь поры внешнего горшка. При этом она забирает тепло.

Температура внутри может быть на 14 °C ниже, чем снаружи — это становится спасением в жарких странах, где большинство людей не в состоянии позволить себе холодильник.



Теперь представим жидкость в закрытом сосуде при постоянной температуре. По мере испарения жидкости количество пара возрастает, и со временем часть этого пара начинает конденсироваться.



Сначала испарение превосходит конденсацию, но со временем конденсация нарастает. Когда два процесса уравниваются, количество жидкости и газа перестанет изменяться. Эти два состояния будут считаться находящимися в **РАВНОВЕСИИ**, и мы напишем:

Жидкость $\rightleftharpoons$ Газ

Ничего НЕ ЗАМЕТНО,
но на самом деле
происходят сразу
ДВЕ вещи!



Дополнительное давление паров само по себе называется **ПАРЦИАЛЬНЫМ ДАВЛЕНИЕМ***. По мере образования паров их давление постепенно растет (больше n , те же V и T !) до равновесия. В точке равновесия парциальное давление называется

давлением пара.

Это давление, которое пар «хочет» создавать.

Давление пара (P_v) растет с повышением температуры, поскольку более активные молекулы имеют большую «потребность» в испарении.

Ого! Поговорим
о желаниях!



ДАВЛЕНИЕ ПАРОВ ВОДЫ

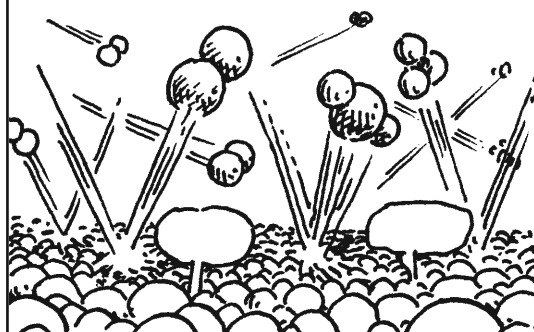
$T (^{\circ}C)$	P_v (атм.)
0	0,006
20	0,023
40	0,073
60	0,197
80	0,467
90	0,692
100	1,00
200	15,34
300	84,8

*Общее давление смеси газов равно сумме их парциальных давлений.

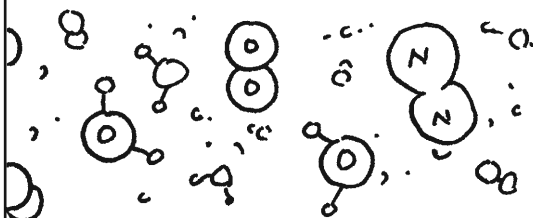
P_v — это давление, при котором пар «хочет» стабилизироваться. Но что, если давление пара не может достичь P_v , сколько бы жидкости ни испарилось? В этом случае испарение становится неконтролируемым, и жидкость **ЗАКИПАЕТ**.



Когда жидкость закипит, зависит от общего давления над жидкостью — **ВНЕШНЕГО ДАВЛЕНИЯ**. Назовем его P .

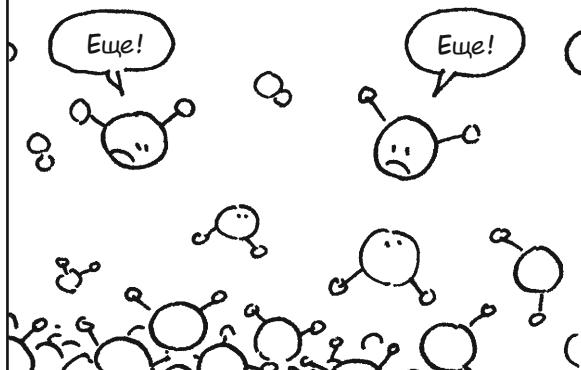


Равновесие достижимо, если давление пара P_v **МЕНЬШЕ** P , потому что P_v в действительности может быть реализовано как парциальное давление пара.



Эти молекулы H_2O — просто часть воздуха, и они тоже счастливы!

Если P меньше P_v , парциальное давление пара также должно быть меньше P_v , и происходит кипение.



Таким образом, кипение начинается именно тогда, **КОГДА ДАВЛЕНИЕ ПАРА РАВНО ВНЕШНЕМУ ДАВЛЕНИЮ**.



Температура, при которой кипит
жидкость, называется ее

ТОЧКОЙ КИПЕНИЯ.

Точка кипения зависит от внешнего
давления.



На уровне моря (давление = 1 атм)
вода кипит при 100°C , а на большой
высоте, где воздуха мало, точка
кипения падает ниже 85°C . В косми-
ческом вакууме вода кипит при любой
температуре.

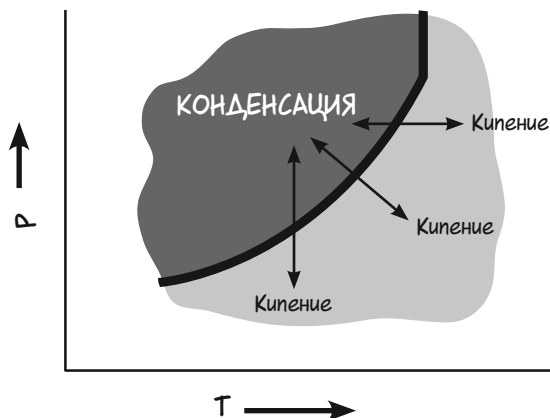
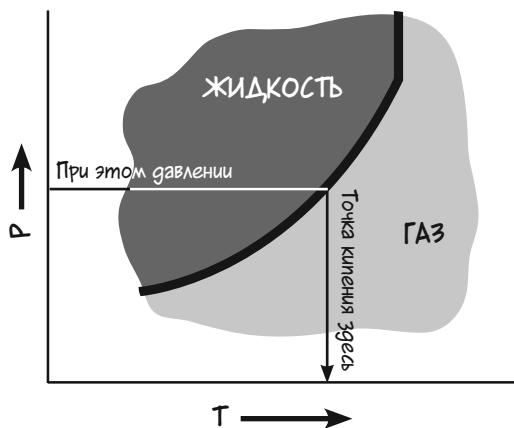
Кстати, внешнее давление может
включать не только давление газа,
но и давление жидкости. В глубине
океана (давление там очень высокое!)
вода рядом с вулканическими трубками
может оставаться жидкостью при
температурах выше 350°C .



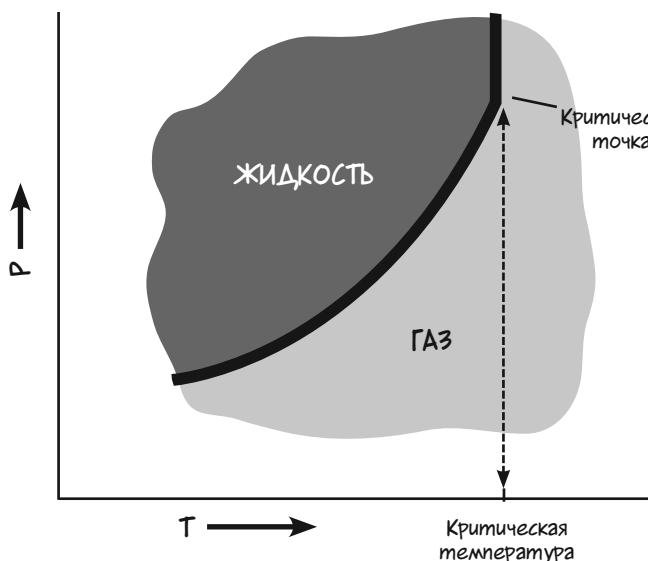
Суммируем все вышесказанное на небольшой диаграмме «жидкость — газ». По горизонтальной оси отсчитывается температура, по вертикальной — давление. И для каждой пары значений (T , P) мы можем сказать, чем будет вещество — жидкостью или газом.

Кривая между ними указывает точку кипения при любом давлении.

Отметим, что фазовый переход может произойти при изменении давления, температуры или их сочетания.



Эта кривая имеет свои ограничения. Любая жидкость имеет характеристическую **КРИТИЧЕСКУЮ ТЕМПЕРАТУРУ**, максимальную температуру, при которой может существовать жидкость. Выше критической температуры никакое давление не удержит жидкость от закипания.



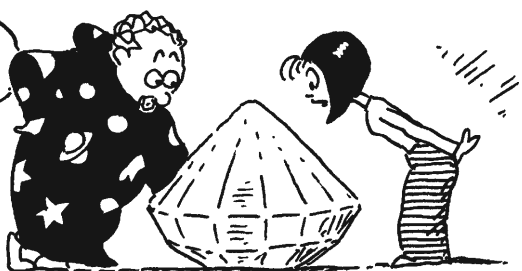
Плавление твердых тел

В открытом сосуде многие жидкости просто испаряются. Поскольку пар улетучивается, он не может создать достаточного давления над поверхностью, и испарение продолжается до бесконечности.



В твердых телах, напротив, очень немногие частицы имеют достаточно энергии для выхода. Давление паров низкое — но недостаточно низкое, чтобы мы не могли почувствовать запах многих твердых тел. В некоторых случаях давление пара практически равно нулю — бриллианты вечны!

Кто знает? Может, если подождать подольше...



Как все мы знаем, твердые тела **ПЛАВЯТСЯ*** и делают это при определенной температуре, **ТОЧКЕ ПЛАВЛЕНИЯ**, которая будет разной для разных веществ.

А при какой температуре плавится говядина?



При этой температуре вся добавляемая энергия уходит на разрыв связей, до тех пор пока твердое тело полностью не расплавится. **ПЛАВЛЕНИЕ, КАК И ИСПАРЕНИЕ, ЭНДОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС.**

Твердое тело $\rightarrow$ Жидкость $\Delta H > 0$

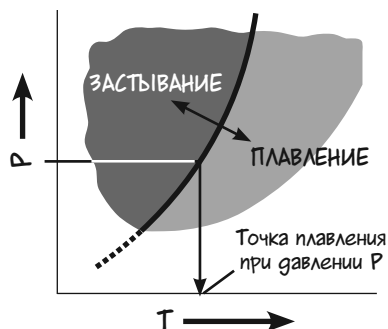
Это изменение энтальпии называется **ТЕПЛОТОЙ ПЛАВЛЕНИЯ**. Для льда при СТД она равна 6,01 кДж/моль.

Холодненькая!

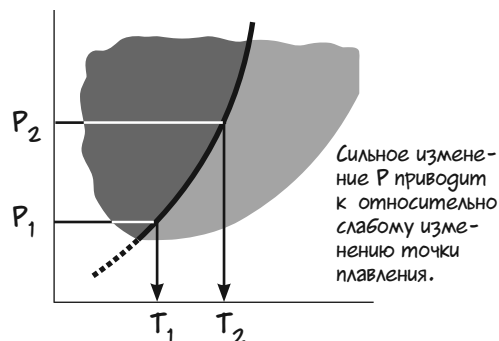


* Обычно. Некоторые из них **СУБЛИМИРУЮТСЯ**, или переходят сразу в газовую фазу. Скоро мы расскажем об этом.

Внешнее давление влияет на температуру плавления: на мини-диаграмме «твердое тело – жидкость» с осями P и T линия показывает температуру плавления для любого значения P .

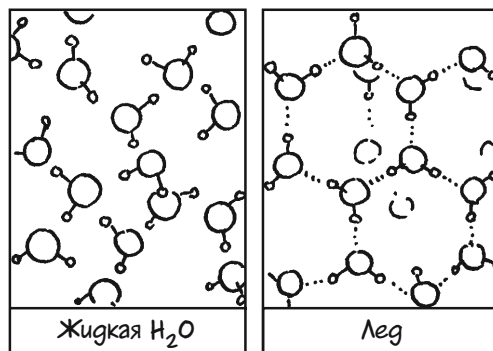


Однако эффект менее сильный, чем для температуры кипения, так что кривая плавления обычно не очень крутая.

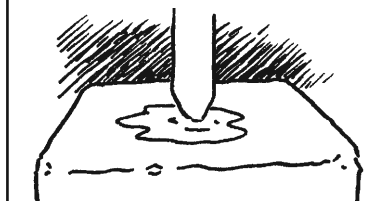


В некоторых особых веществах увеличение давления снижает температуру плавления. Одно из таких веществ – вода.

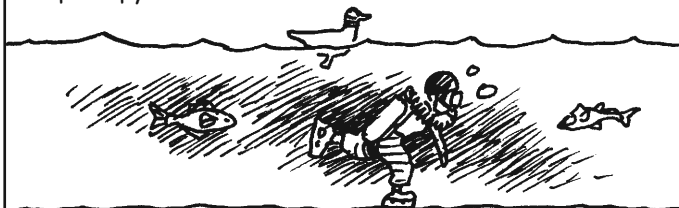
А все потому, что вода **РАСШИРЯЕТСЯ** при замерзании. Кристаллическая структура льда необычайно неплотная.



Давление на кубик льда вызывает напряжение связей и побуждает молекулы перестроиться в более плотную, но менее упорядоченную конфигурацию, и лед в точке давления плавится.



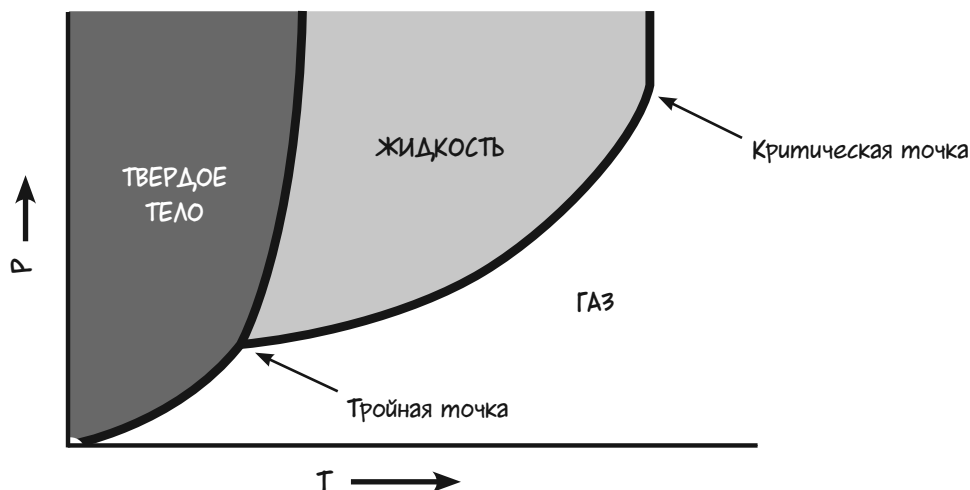
Поэтому в отличие от многих твердых тел лед плавает в своей жидкой форме... Замерзающая вода при расширении может разорвать камень... И это странное свойство очень сильно влияет на мир вокруг нас.



Так выглядело бы катание на коньках, если бы вода замерзала как обычная жидкость.

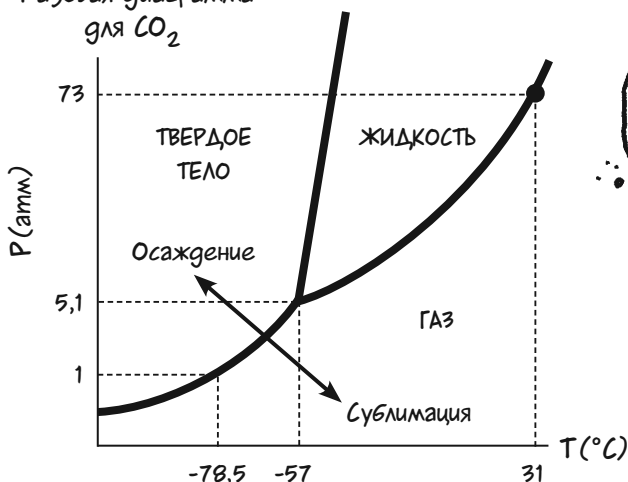
Фазовые диаграммы

Соединим наши мини-диаграммы, и они покажут полную картину трех состояний вещества с точки зрения T и P . Кривая «твердое тело – жидкость» пересекается с кривой «жидкость – газ» в **ТРОЙНОЙ ТОЧКЕ**, где все три фазы находятся в равновесии.

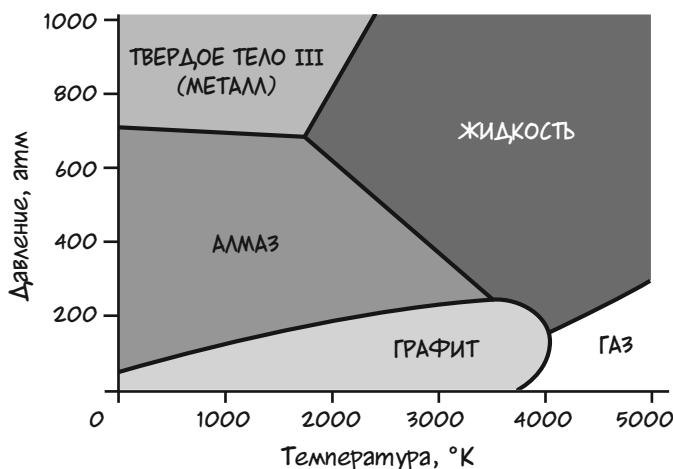


Отметим, что существуют также условия, при которых твердое тело напрямую переходит в газ, этот процесс называется **СУБЛИМАЦИЕЙ**. Обратный процесс, газ $\rightarrow$ твердое тело, называется **ОСАЖДЕНИЕМ**. Наиболее известный пример сублимации при нормальном давлении – CO_2 , «сухой лед», вещество, используемое в театральных генераторах дыма.

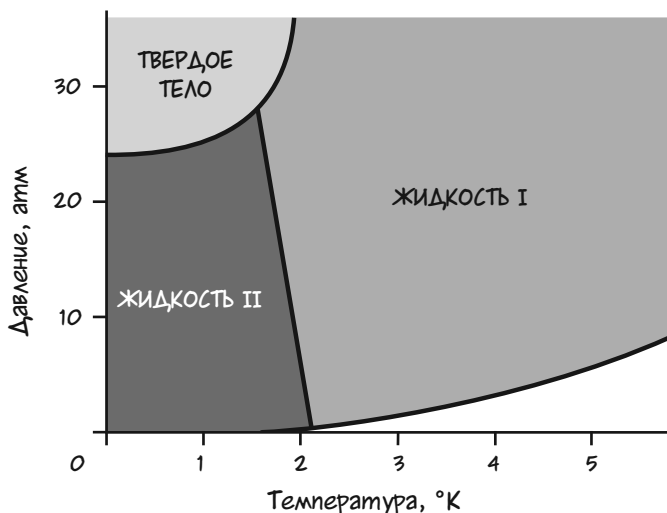
Фазовая диаграмма для CO_2



Еще несколько фазовых диаграмм демонстрируют другие редкие и необычные свойства материи. Рассмотрим **УГЛЕРОД**.



Углерод имеет **ТРИ ТВЕРДЫЕ ФОРМЫ** с разной кристаллической структурой: графит (содержится в угле и грифелях карандашей), алмаз (образуется только при высоком давлении) и металл (существует только при сверхвысоком давлении). Заметьте, какой разный наклон имеет кривая плавления для каждого вида кристаллов.



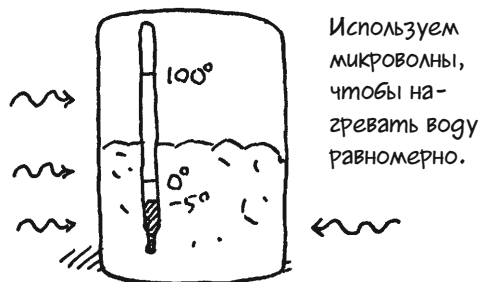
ГЕЛИЙ, самый легкий из благородных газов, имеет исключительно слабые ММС. При 1 атм его температура кипения чуть выше 4 °К или -269 °С. Это по-настоящему **ХОЛОДНО!**



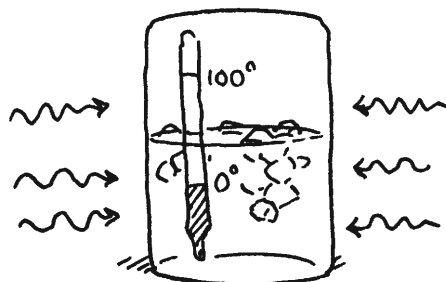
Ниже этой температуры он становится жидкостью... а ниже 2,17 °К — другой жидкостью! Этот гелий-II обладает «сверхтекучестью» со странными свойствами. Он может течь без вязкости. Он просачивается сквозь мельчайшие поры... Он даже может карабкаться по стенкам контейнера! Подробнее о нем можно узнать по адресу: http://cryowwwwebber.gsfc.nasa.gov/introduction/liquid_helium.html. Гелий также может переходить и в твердое состояние, но только при давлении более 25 атм.

Графики нагревания

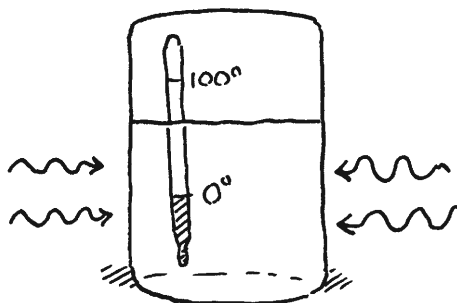
И наконец, давайте вернемся к теплоте плавления и испарения и посмотрим, как они проявляются, когда мы нагреваем кусок льда до его таяния, а потом и кипения.



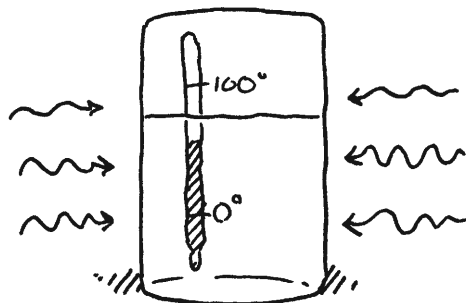
Давайте считать, что исходная температура льда -5°C . По мере нагревания температура растет до 0°C .



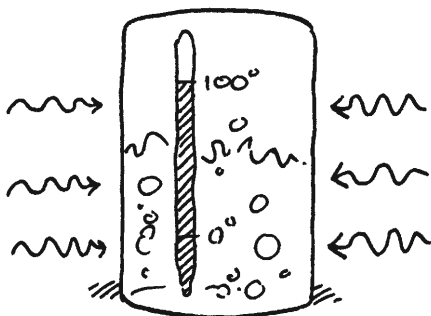
В точке плавления температура льда прекращает расти и остается равной 0° , хотя мы продолжаем нагревание.



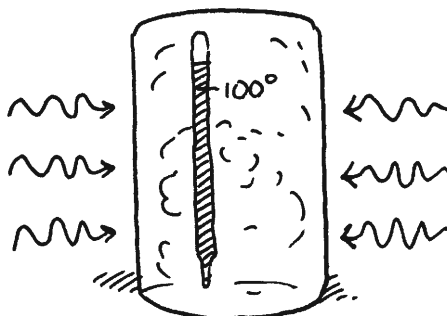
Все поступающее тепло расходуется на разрыв связей в кристалле льда.



Только после полного таяния льда температура снова начинает расти.

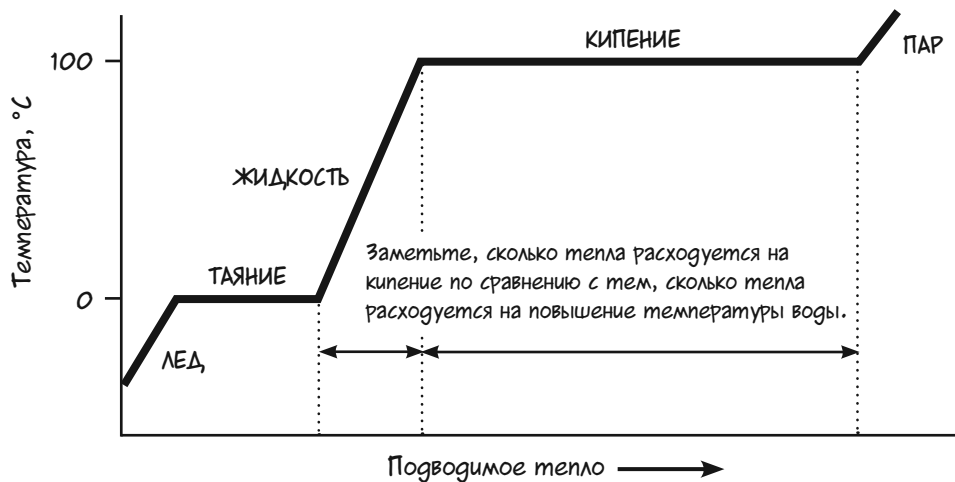


В точке кипения температура снова застыивает, и тепло расходуется только на фазовый переход.



После того как вся вода испарится, температура пара начинает расти.

Этот забавный комикс из шести картинок превращается в эту **КРИВУЮ НАГРЕВАНИЯ**, которая отображает изменения температуры при нагревании. Т прекращает увеличиваться при фазовых переходах.

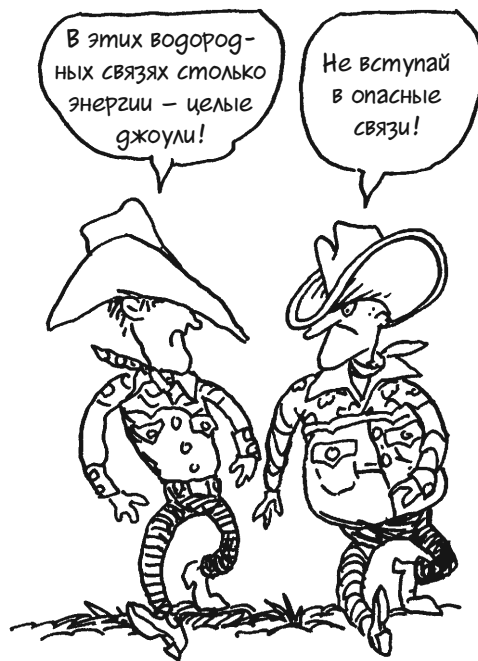


Напомним, что удельная теплоемкость воды около $4,18 \text{ Дж/г } ^\circ\text{C}$.
Значит, для нагрева одного грамма воды до 100° требуется около

$$4,18 \text{ Дж/}^\circ\text{C} \times 100^\circ\text{C} = 418 \text{ Дж.}$$

Но при 100°C теплота испарения воды составляет около 41 кДж на моль. Поскольку моль воды весит 18 грамм , это будет около

$$\frac{41 \text{ кДж/моль}}{18 \text{ г/моль}} = 2,28 \text{ кДж/г} = 2280 \text{ Дж/г}$$



Другими словами, на то, чтобы полностью выпарить воду, уходит примерно **В ПЯТЬ РАЗ БОЛЬШЕ ТЕПЛА**, чем на то, чтобы нагреть ее от 0° до 100° !

В этой главе мы освежили знания о трех состояниях вещества, имеющих свои сходства и различия. Мы также изучили газовые законы, которые кое-что нам объяснили, от вычисления атомных масс до работы холодильников.



Вообще-то существует и четвертое состояние вещества. При сверхвысоких температурах электроны отрываются от ядра, все связи рвутся и все вещества превращаются в горячий суп из частиц под названием **ПЛАЗМА**. К счастью, это не так важно, чтобы химики думали об этом слишком часто...



Глава 7

Растворы

Мы рассмотрели
состояния вещества
поодиночке...
А давайте совместим
парочку из них или,
скорее, смешаем
что-нибудь, не важно
что, с жидкостью.
Например, добавим
щепотку столовой
соли в колбу с водой.



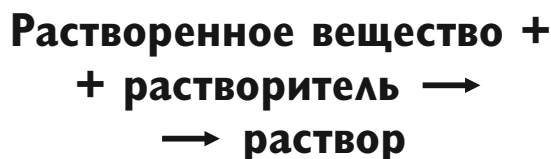
Соль, разумеется, пропадет.



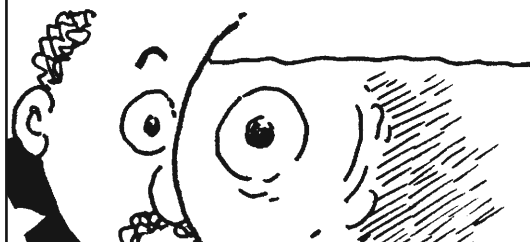
Соль, как мы говорим, РАСТВОРИТСЯ в воде.



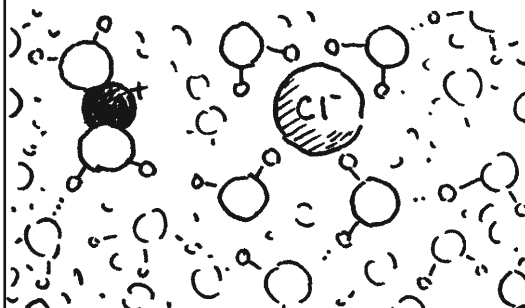
При растворении вещества в воде их сочетание называется **РАСТВОРОМ**. Жидкость при этом называют **РАСТВОРИТЕЛЕМ**, а растворенное вещество — просто растворенным **ВЕЩЕСТВОМ***.



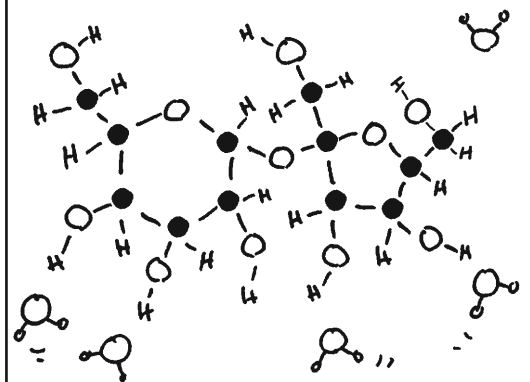
Растворенное твердое вещество распадается на отдельные составляющие его частицы, ионы или молекулы. Газы также растворяются молекула за молекулой. Вот почему растворы обычно бывают прозрачными.



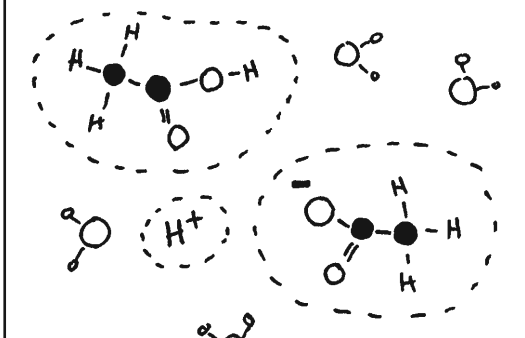
Например, хлорид натрия, NaCl , растворяется в воде на отдельные ионы Na^+ и Cl^- , которые связываются с молекулами воды.



Сахар — сахароза, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, — распадается на целые молекулы. (Молекулам воды нравятся ее OH -группы.)



Уксус, раствор **УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ**, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, содержит ионы водорода H^+ , ионы ацетата CH_3CO_2^- и много молекул $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ в первоначальной форме.

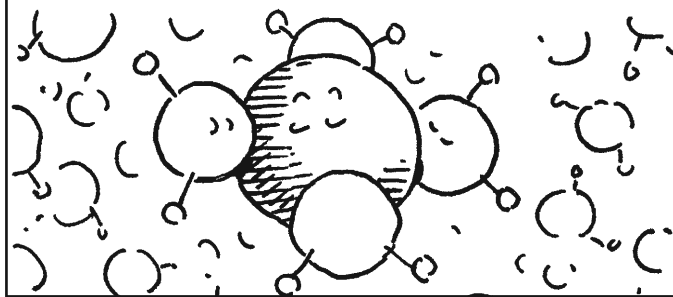


* На самом деле раствор может быть также твердым или газообразным. Любая однородная смесь двух или более веществ считается раствором, независимо от ее фазы.

Давайте внимательнее рассмотрим процесс растворения. Представьте себе кусок материала, погруженного в жидкость. Чтобы раствориться, некоторые из его частиц должны разорвать связи, которые удерживают их вместе, и образовать новые связи с молекулами жидкости. Также следует преодолеть ММС внутри жидкости.



Каждая свободная частица растворенного вещества притягивает одну или несколько молекул растворителя, которые образуют вокруг частицы «клетку» растворителя. Этот процесс разрыва и образования связей называется **СОЛЬВАТАЦИЕЙ**.



Вся эта перестройка связей означает, что **РАСТВОРЕНИЕ ЯВЛЯЕТСЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ**. Кроме всего прочего, в этом случае она создает соответствующее изменение энтальпии, которое может быть как положительным, так и отрицательным.



Например, когда хлорид магния $MgCl_2$ растворяется в воде, он имеет энтальпию сольватации

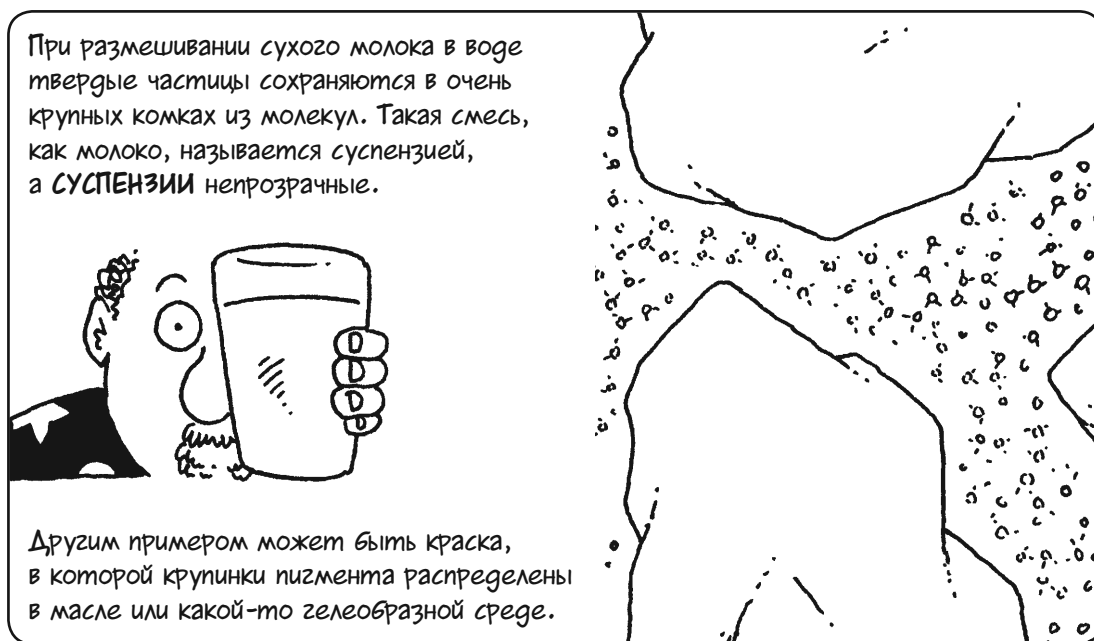
$$\Delta H = 119 \text{ кДж/моль.}$$

Сильно эндотермическая реакция! Всего 4 г $MgCl_2$ (0,042 моль) в 50 мл (50 г) воды понизят температуру на 23,9 °C (из калориметрического уравнения).

Химические охлаждающие пакеты фактически сделаны из $MgCl_2$ и других солей, поглощающих тепло при растворении в воде.

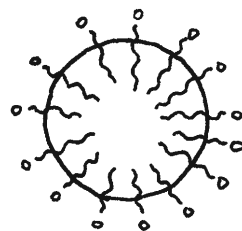


Некоторые жидкие смеси не являются растворами:



ЭМУЛЬСИЯ представляет собой суспензию одной жидкости в другой. Например, майонез в основном состоит из мельчайших капель масла, распределенных в уксусе. Обычно масло и уксус не смешиваются, но добавление небольшого количества горчицы и яичного желтка стабилизирует эмульсию.

Длинные молекулы из желтка облепляют капли масла. Полярный «хвост» торчит наружу и привлекает полярные молекулы воды из уксуса, которые не позволяют каплям слипаться.

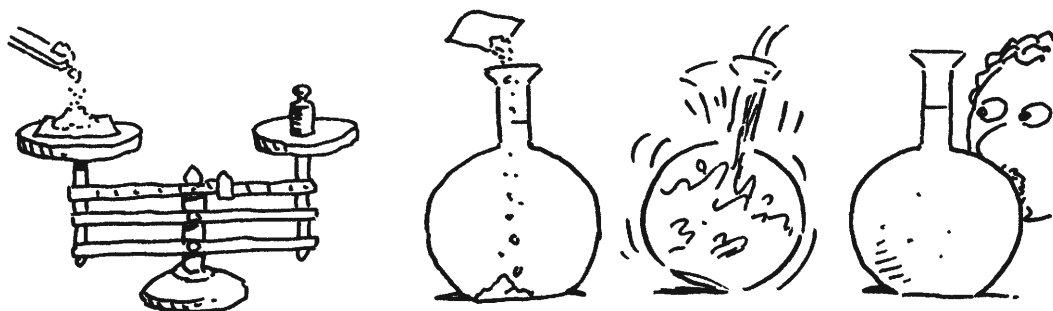


Концентрация

измеряет, сколько растворенного вещества находится в растворе по сравнению с общим количеством раствора.

Например, отмерим 35 г NaCl. Поместим его в градуированную емкость и добавим воды так, чтобы получить один литр раствора.

Концентрация этого раствора 35 г/л, она измеряет **МАССУ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА В ЕДИНИЦЕ ОБЪЕМА РАСТВОРА**.



Другие возможные варианты измерения (все они используются!):

масса растворенного вещества на массу раствора

объем растворенного вещества на объем раствора

масса растворенного вещества на объем растворителя (это не то же самое, что объем раствора!)

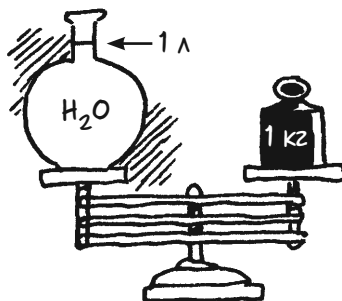
масса растворенного вещества на массу растворителя

частей на миллион (ppm), соотношение масс для сильно разбавленного раствора

частей на миллиард (ppb), еще более сильное разбавление



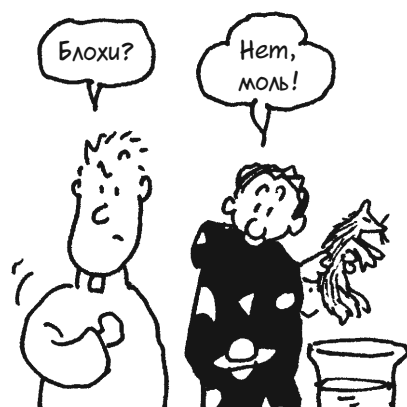
Если растворителем является вода, мы можем легко превратить соотношение масса — объем в соотношение масса — масса, потому что один литр воды весит один килограмм. Литр сильно разбавленного водного раствора, разумеется, весит столько же.



Наши любимые единицы измерения концентрации сообщают нам, сколько у нас диссоциированных молекул на заданный объем.

МОЛЯРНОСТЬ, или молярная концентрация, — это количество молей растворенного вещества в литре раствора. Мы запишем

$$M = \text{моль/литр.}$$



Какой будет молярность нашего раствора соли 35 г/л? Один моль NaCl весит 58,4 г, так что мы имеем

$$\frac{35 \text{ г}}{58,4 \text{ г/моль}} = 0,6 \text{ моль NaCl}$$

в литре раствора. Молярность равна 0,6 М.

Мы используем квадратные скобки, чтобы показать молярную концентрацию разных «компонентов» (например, отдельных молекул или ионов) в растворе. Так, поскольку NaCl полностью диссоциирует в растворе,

$$[\text{Na}^+] = 0,6 \text{ М}$$

$$[\text{Cl}^-] = 0,6 \text{ М}$$

В 1 М растворе Na_2SO_4 , который также полностью диссоциирует,

$$[\text{Na}^+] = 2 \text{ М}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 1 \text{ М}$$

То есть два моля Na^+ на каждый моль Na_2SO_4 .



Растворимость

Любое вещество будет растворяться в любой жидкости — в какой-то степени, но мы можем обнаружить, что она очень невелика. Например, в литре воды при комнатной температуре может раствориться не более 0,000006 г металлической ртути, Hg. Моль Hg весит 200,6 г...



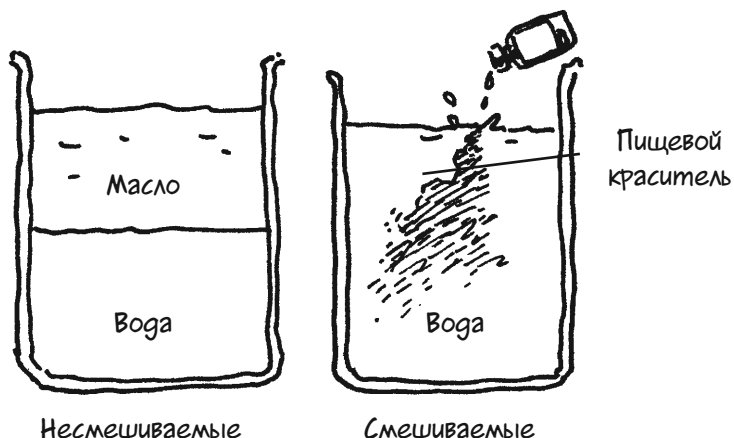
Но, даже если вещество хорошо растворимо, всему есть предел! Вам просто придется насыпать в воду очень много соли, чтобы она начала оседать на дне в нерастворенном виде.



Этот предел, максимально возможная концентрация вещества, называется **РАСТВОРИМОСТЬЮ**. А раствор с максимальной концентрацией называется **НАСЫЩЕННЫМ**.

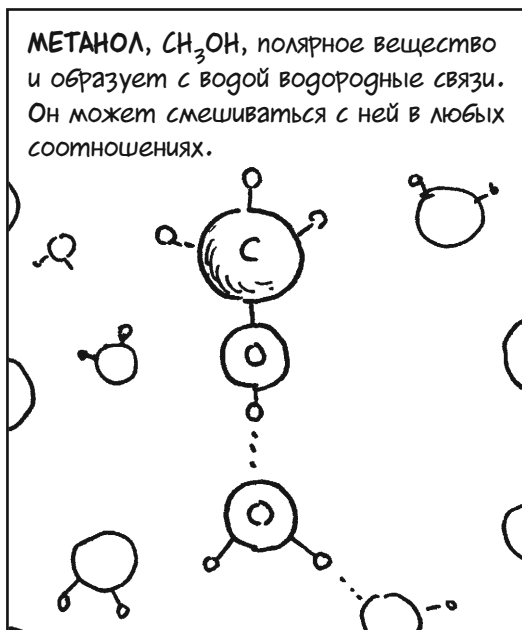
Мы говорим, что вещество растворимо, если оно растворяется в «ощутимом» количестве, и нерастворимо в противном случае — нечеткое понятие на самом деле.

Эквивалентным понятием для взаимодействия жидкостей является **СМЕШИВАЕМОСТЬ**: две жидкости смешиваются, если они растворяются друг в друге, и считаются несмешиваемыми, как масло и вода, если они разделяются.





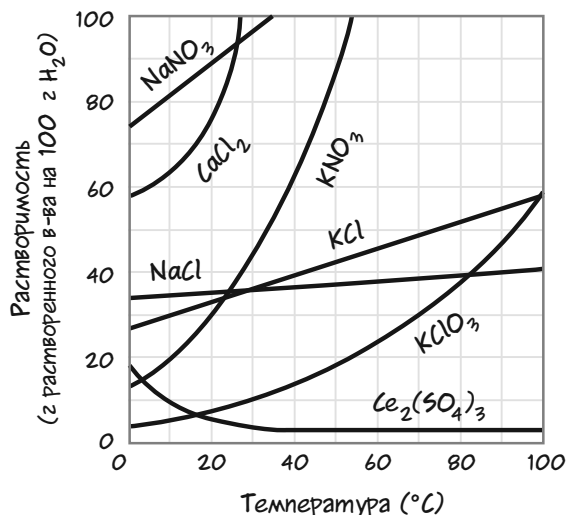
ПОДОБНОЕ РАСТВОРАЕТСЯ В ПОДОБНОМ: полярный растворитель (такой как вода) растворяет другие полярные вещества или смешивается с ними. Притяжение диполь — диполь или диполь — ион усиливает сольватацию. Например:



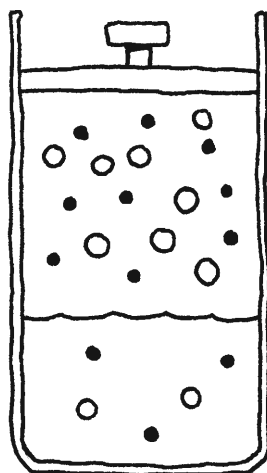
РАЗМЕР МОЛЕКУЛ: большие, тяжелые молекулы обычно менее растворимы, чем маленькие и легкие. Молекулам растворителя труднее «окружить» большие частицы.



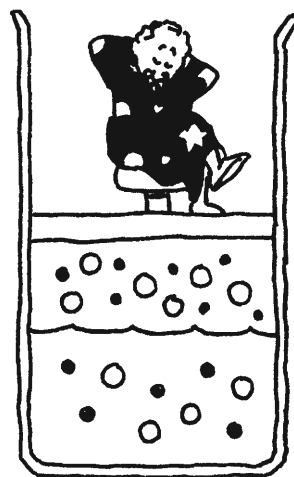
ТЕМПЕРАТУРА также влияет на растворимость. При повышении температуры возбужденные молекулы или ионы легче разрывают свои связи, так что растворимость обычно возрастает. Однако существуют исключения, и этим эффектом иногда можно пренебречь.



При растворении газов на растворимость влияет давление. Если точнее, то **ПАРЦИАЛЬНОЕ ДАВЛЕНИЕ** газа над раствором влияет на количество растворяемого газа. Чем выше парциальное давление, тем выше растворимость газа.



Ниже давление —
ниже концентрация



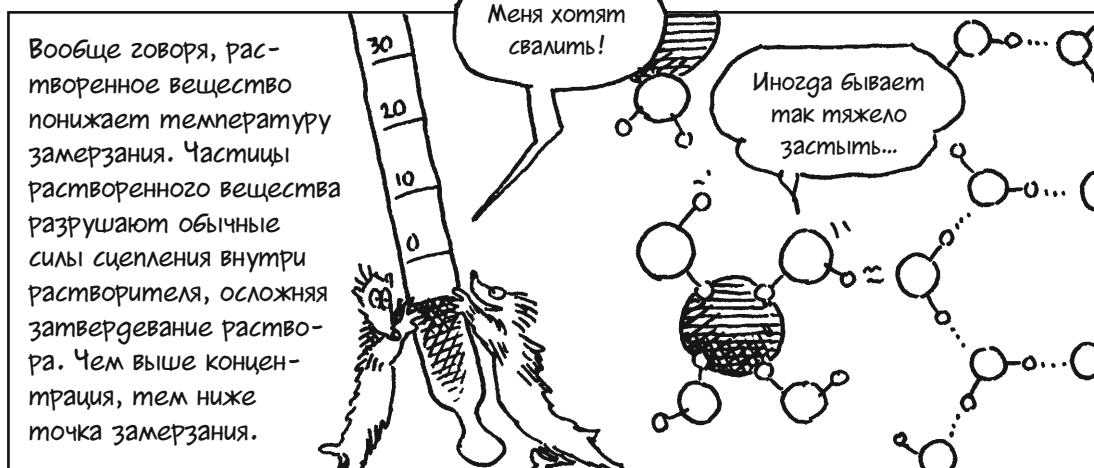
Выше давление —
выше концентрация



И это,
пожалуй, будет
интересно...

Безалкогольные напитки, которые содержат растворенный CO_2 , разливаются в бутылки при высоком давлении, чтобы увеличить количество растворенного газа. При открывании давление падает, и CO_2 вспенивает жидкость.

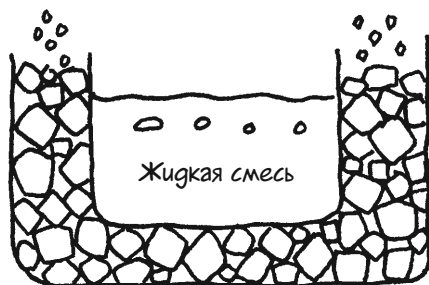
Замерзание



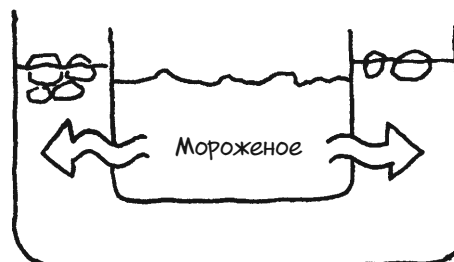
Например, в мороженице смесь сливок, растворенного сахара и ароматизатора окружена льдом, температура которого может быть от -3 до -5 °C.

При добавлении соли лед тает. Соленая вода с температурой ниже нуля теперь соприкасается со всей поверхностью сосуда.

Теперь смесь можно быстро охладить ниже 0 °C. Кроме того, жидкая вода имеет большую теплоемкость, чем лед, и охлаждает эффективнее.

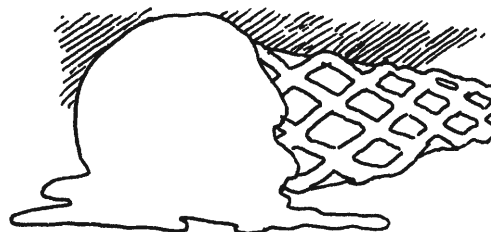


Лед прикасается к сосуду со смесью только в некоторых местах

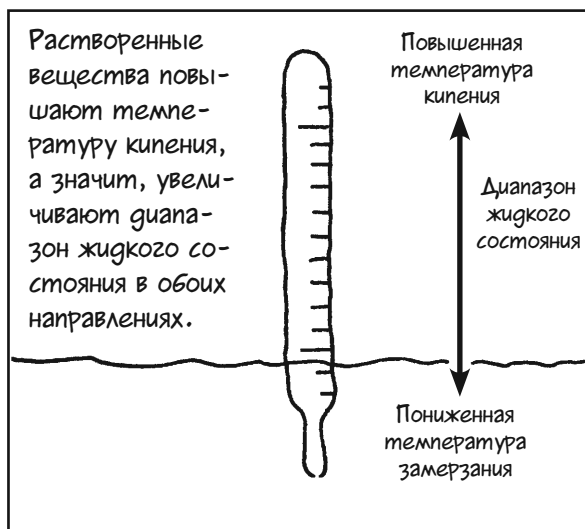


Эффективная теплопередача

Мороженое редко застывает полностью. По мере замерзания жидкости сахар концентрируется в оставшемся сиропе, и его температура замерзания опускается еще ниже, так что некоторое количество остается незамороженным. Поэтому мороженое обычно мягкое.



Кипение



Может быть, поэтому повара добавляют в воду соль, когда варят спагетти. Раствор соли кипит при температуре выше 100°C (при одной атм), и спагетти готовятся быстрее. И получаются вкуснее...



* См. главу 6, с. 124.

И что?

В растворах происходит огромное количество важных химических процессов: приготовление пищи, варка пива, ферментация, пищеварение, работа аккумулятора, производство лекарств, травление металла и стекла, стирка и другое мытье. С растворами так или иначе связаны химия крови, зубной кариес, отложение накипи в трубах, кислотные дожди, переработка нефти, очистка воды, клеточный метаболизм, — и мы перечислили лишь малую часть!



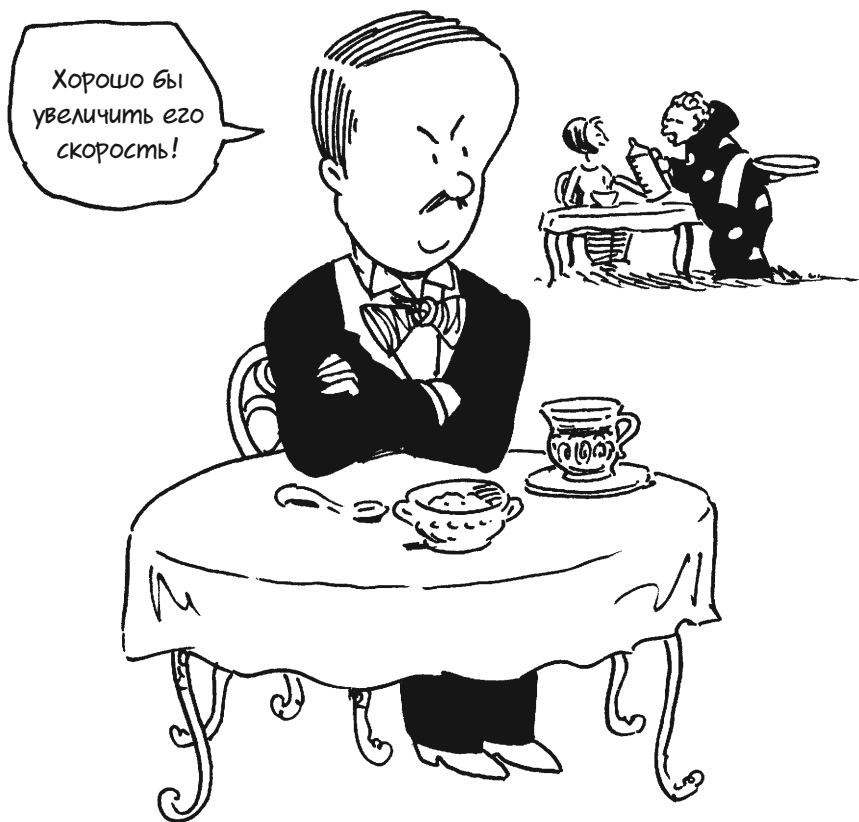
В оставшейся части книги мы рассмотрим эти процессы подробнее. Начнем с ответа на вопрос, почему одни реакции протекают быстро, а другие медленно...



Глава 8

Скорость реакции и равновесие

В химии нас интересует не только **ЧТО** реагирует, но и с **КАКОЙ СКОРОСТЬЮ** это происходит. Черный порох взрывается мгновенно, а сахар в вашем кофе всегда растворяется слишком медленно. Мы стараемся ускорить очистку окружающей среды, но замедлить коррозию и старение. Другими словами, **СКОРОСТЬ ИМЕЕТ ЗНАЧЕНИЕ!**



«На первый взгляд ничто не выглядит более несомненным, чем то, что все имеет свое начало и свой конец».

Сванте Аррениус, лауреат Нобелевской премии 1903 года по химии

Какова скорость химической реакции? Мы начнем с простейшего примера с одним реагентом:

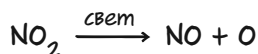


Здесь **СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ** r_A — это скорость, с которой расходуется со временем реагент A . Ее можно выразить в молях в секунду.

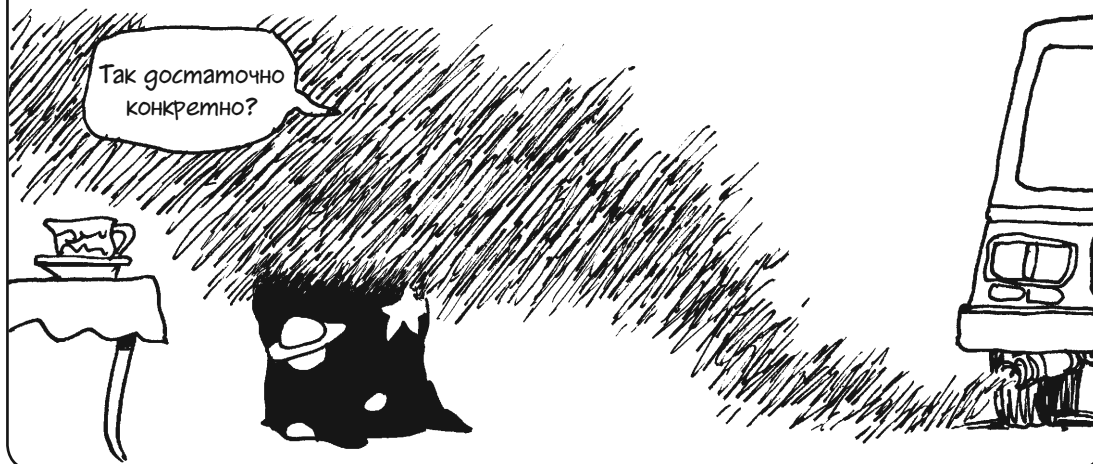
Если A находится в растворе, r_A обычно относится к скорости изменения концентрации $[A]$, в молях на литр в секунду, а если A — это газ, то к концентрации или парциальному давлению P_A , которое измеряется так же.



Например, в нижних слоях атмосферы солнечный свет, попадая на диоксид азота NO_2 , вызывает его распад на оксид азота, NO , и атом кислорода (который называется свободным радикалом):



(Свободный кислород связывается с O_2 , образуя озон, O_3 . Озон и окислы азота относятся к числу самых сильных загрязнителей воздуха.)



В полдень концентрация диоксида азота в воздухе составляет около 20 частей на миллиард — 20 молей NO_2 на миллиард молей воздуха — или 20 молей NO_2 в $24,4 \times 10^9$ л воздуха (при 25°C). Таким образом, молярная концентрация составляет $[\text{NO}_2] = 20 / (24,4 \times 10^9) = 8,2 \times 10^{-10}$ моль/л. Возьмем пробу воздуха и будем измерять $[\text{NO}_2]$ каждые 40 секунд по мере его распада. Обозначим концентрацию NO_2 в момент t как $[A]_t$.



$t(\text{с})$	$[A]_t (\times 10^{-10} \text{ моль/л})$	
0	8,20	$[A]_0$
40	5,80	
80	4,10	$([A]_0)/2$
120	2,90	
160	2,05	$([A]_0)/4$
200	1,45	
240	1,02	$([A]_0)/8$
280	0,72	
320	0,51	$([A]_0)/16$
360	0,36	

Реакция, несомненно, замедляется со временем. В 10^{10} литрах воздуха 2,4 моля NO_2 ($[A]_0 - [A]_{40}$) расходуется за первые 40 секунд, в то время как за 40 секунд между $t = 280$ и $t = 320$ ($[A]_{280} - [A]_{320}$) расходуется всего 0,21 моля NO_2 .

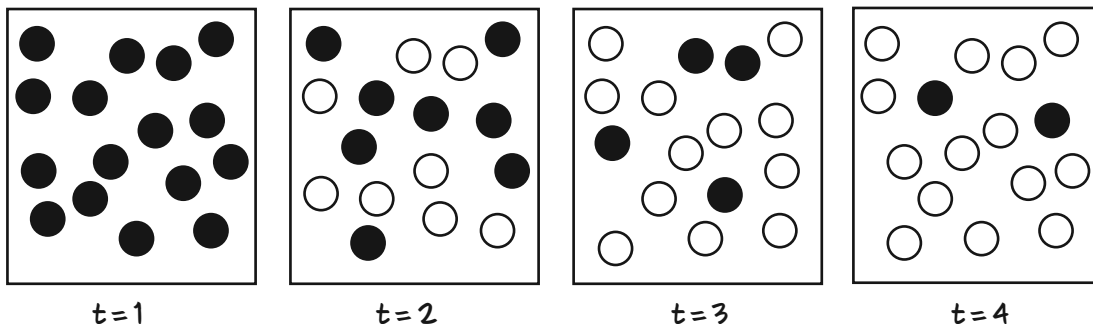
В этом замедлении есть система: **КАЖДЫЕ 80 СЕКУНД, ПОТРЕБЛЯЕТСЯ ПОЛОВИНА ОСТАВШЕГОСЯ РЕАГЕНТА**. К моменту $t = 80$ с расходуется половина NO_2 . На 160-й секунде остается одна четверть, на 240-й — одна восьмая, и т.д. Мы говорим, что реакция имеет период **ПОЛУПРОТЕКАНИЯ** h , равный 80 секундам. В течение любого интервала продолжительностью h потребляется половина реагента. Значит, за n периодов полупротекания



$$[A]_{nh} = (1/2)^n [A]_0$$

n периодов полупротекания

Для такого поведения работает простая модель. Начнем с большой группы молекул реагента А и представим, что все молекулы имеют одинаковую возможность распада. Тогда в каждую единицу времени будет реагировать фиксированная часть молекул.



Другими словами, **СКОРОСТЬ** реакции (количество молей или моль/л, распадающихся за единицу времени) пропорциональна **КОЛИЧЕСТВУ ИМЕЮЩЕГОСЯ РЕАГЕНТА** (количеству молей или моль/л). Таким образом, мы можем дописать вторую формулу для скорости реакции в любой момент времени:

$$r_A = -k[A]$$

k — это постоянная, которая называется **КОНСТАНТОЙ СКОРОСТИ**. Считается, что k — всегда положительное число, так что для того, чтобы сделать r отрицательным, необходим знак «-», он означает, что $[A]$ уменьшается.

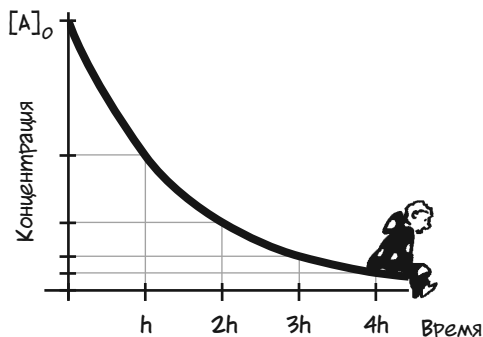


Не склонные к математике читатели могут пропустить эту страницу. Остальные пусть продолжают читать.

Мы можем оценить k по данным. Начнем с первого уравнения

$$[A]_{nh} = 2^{-n} [A]_0$$

[A] ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНО УМЕНЬШАЕТСЯ (как экспонента с показателем степени 2 в этом уравнении). В частности, **[A] НИКОГДА НЕ ДОСТИГНЕТ НУЛЯ**. Теоретически реакция никогда не закончится!



h — это неудобный отрезок времени, он свой для каждой реакции. Нам нужен фиксированный интервал t (дни, секунды, что лучше подойдет). Поэтому

$$t = nh, \text{ или } n = t/h$$

и мы можем записать

$$[A]_t = 2^{-t/h} [A]_0.$$

Возьмем от обеих сторон натуральный логарифм

$$\ln [A]_t = \frac{-1}{h} (\ln 2) t + \ln [A]_0,$$

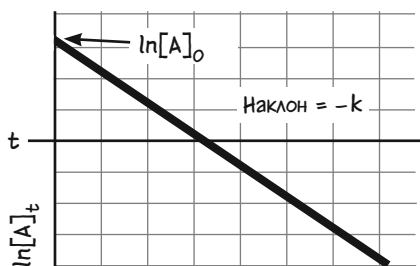
зададим $k = (1/h) \ln 2$, и мы получим:

$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0.$$

Таким образом, график $\ln [A]_t$ относительно T является **ПРЯМОЙ ЛИНИЕЙ** с наклоном $-k$. Можно увидеть (с помощью вычислений), что это тот же самый k , что и в $r_A = -k [A]$. В нашем примере с NO_2 , кстати,

$$k = 1/80 \text{ с} \times \ln 2 = 1/80 \text{ с} \times 0,693 = 0,0087 \text{ с}^{-1}.$$

Таким образом, каждую секунду потребляется **0,87 % ОСТАВШЕГОСЯ NO_2** .



Реакция с $r = -k[A]$ называется **РЕАКЦИЕЙ ПЕРВОГО ПОРЯДКА**: ее скорость определяется как первая степень от единственной концентрации. Вы можете экспериментально проверить, является ли реакция реакцией первого порядка, построив график $\ln [A]_t$ относительно t и посмотрев, выглядит ли он как прямая линия. Если это так, константа скорости равна наклону со знаком минус.



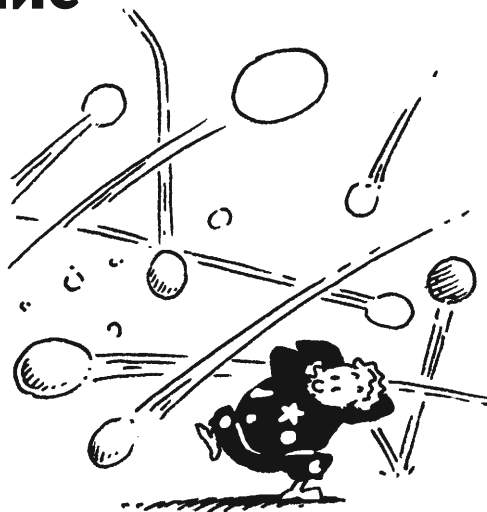
Курс на столкновение

Как насчет реакций второго порядка? Они могут выглядеть примерно так:

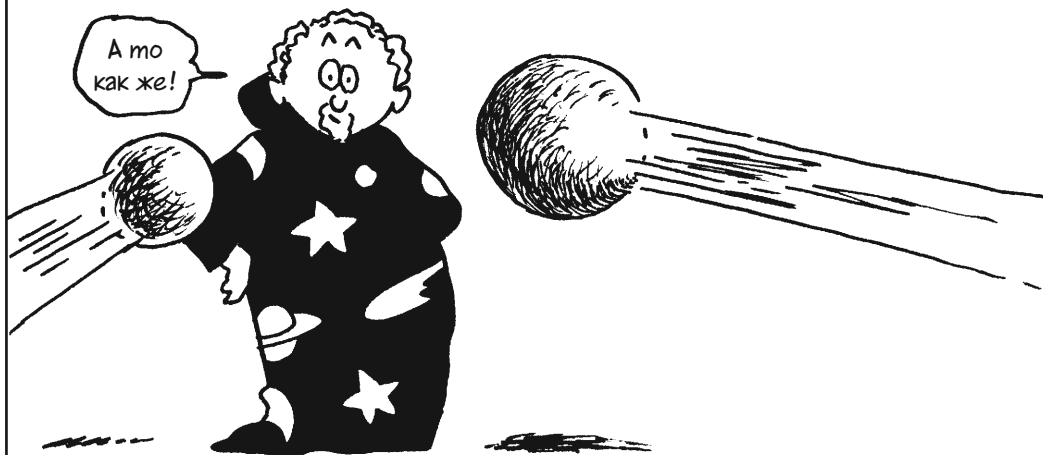


Здесь $r_A = r_B$, потому что в ходе реакции одинаково расходуются и А, и В. Тогда скорость реакции r принимается за

$$r = r_A = r_B$$

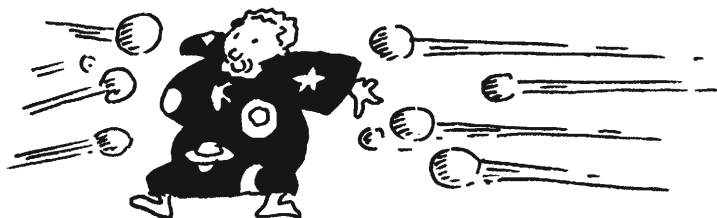


Для анализа r первое, что мы должны понимать: две молекулы могут реагировать, только если сначала **СТОЛКНУТСЯ**.

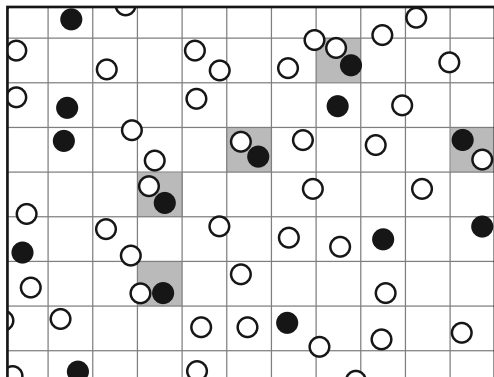


С этого ценнейшего наблюдения начинается **ТЕОРИЯ СТОЛКНОВЕНИЙ**.

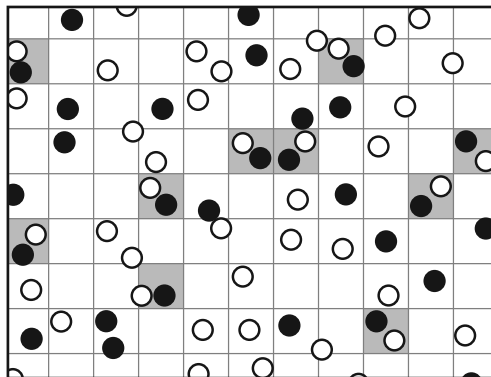
Как часто сталкиваются частицы? Это зависит от их концентрации (или парциального давления).



Представьте, что объем газа или раствора разделен на бесчисленные маленькие ячейки. Если две частицы находятся в одной ячейке, мы будем называть это столкновением.



Если $[B]$ постоянна, изменение $[A]$ пропорционально изменит и количество столкновений $A-B$ (на рисунке A черные, а B белые.)



То же самое справедливо, если изменится $[B]$, так что частота столкновений будет пропорциональна $[A][B]$ или $P_A P_B$, если A и B – газы.

Не все столкновения приводят к реакции. Те, в результате которых происходит реакция, мы будем называть **ЭФФЕКТИВНЫМИ**. Мы предполагаем, что отношение эффективных столкновений ко всему их количеству постоянно (при фиксированной температуре).

Таким образом, скорость реакции равна частоте эффективных столкновений, которая пропорциональна частоте столкновений, в свою очередь пропорциональной $[A][B]$ или $P_A P_B$.
Вывод:

$$r = -k[A][B]$$

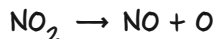
k — положительная константа.

Мы говорим, что реакция имеет первый порядок по A , первый порядок по B и второй порядок в целом.

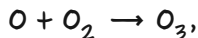


Пример

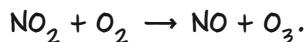
Мы уже видели, что на свету



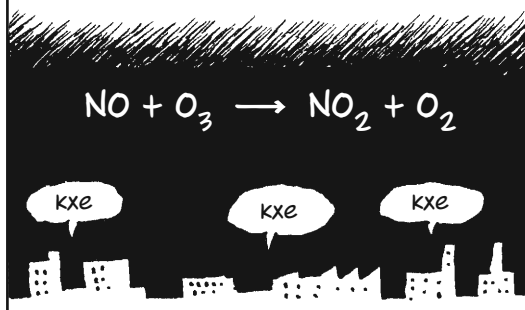
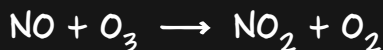
и одноатомный кислород расходуется на образование озона



так что в целом



Ночью протекает обратная реакция:

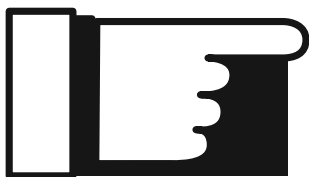
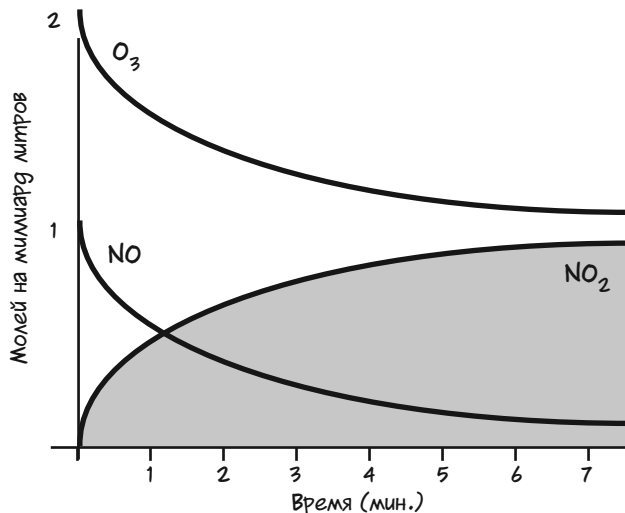


Эта реакция имеет скорость r = скорость потребления NO = скорость потребления O_3 , и мы получаем

$$r = -k[\text{NO}][\text{O}_3] \quad k = 1,11 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Типичная концентрация NO составляет около 24 ppb, значит, как указано выше, молярная концентрация $[\text{NO}] = 24 \text{ моль NO} / (24,4 \times 10^9 \text{ л воздуха}) \approx 10^{-9} \text{ M}$. $[\text{O}_3]$ примерно вдвое больше, то есть $2 \times 10^{-9} \text{ M}$.

Некоторые вычисления позволяют получить этот график концентрации. Реакция протекает быстро, за пять-шесть минут она почти полностью завершается.

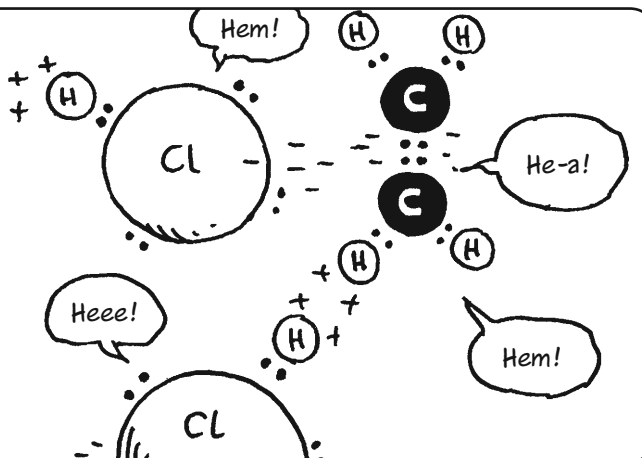


Замечание: этот график подходит только в качестве отдельного примера. Чтобы предсказать концентрацию в окружающей среде, нам необходимо знать скорости всех реакций, которые потребляют и производят NO и O_3 , а также их количество, попадающее в воздух из внешних источников.

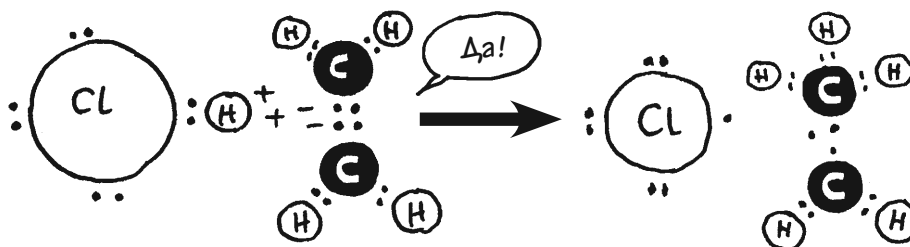
Реакции крупным планом

Почему некоторые столкновения эффективны, а некоторые нет?

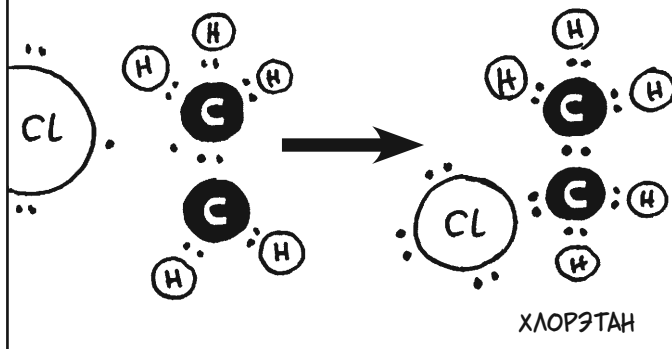
Одна из причин — относительная **ОРИЕНТАЦИЯ** частиц. Для того чтобы объединиться, двум молекулам может быть необходимо повернуться друг к другу определенным «лицом». Например, когда сильно полярная молекула HCl сталкивается с этиленом, CH_2CH_2 , значительная часть ориентаций оказывается неэффективной.



Но, если положительный полюс HCl встречается с сильно отрицательной двойной связью CH_2CH_2 , электроны сдвигаются с места — сначала один из них переходит к водороду (он ближе)...



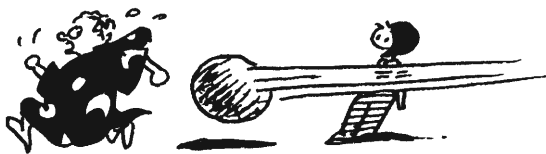
а потом второй переходит к хлору. Получается **ХЛОРЕТАН**, местный анестетик.



Промежуточное состояние перед присоединением хлора называется **ПЕРЕХОДНЫМ СОСТОЯНИЕМ**. Здесь переходное состояние возникает только при правильной ориентации молекул реагента.



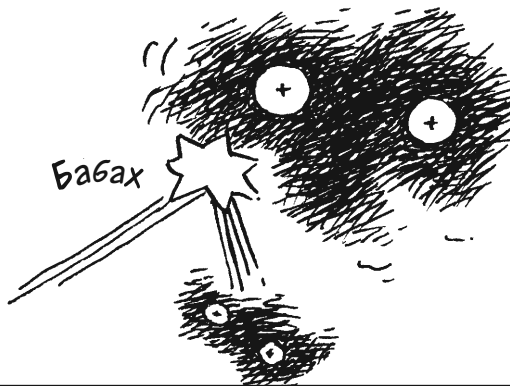
Приведет ли столкновение к реакции, определяет еще один фактор — скорость движения частиц.



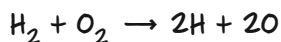
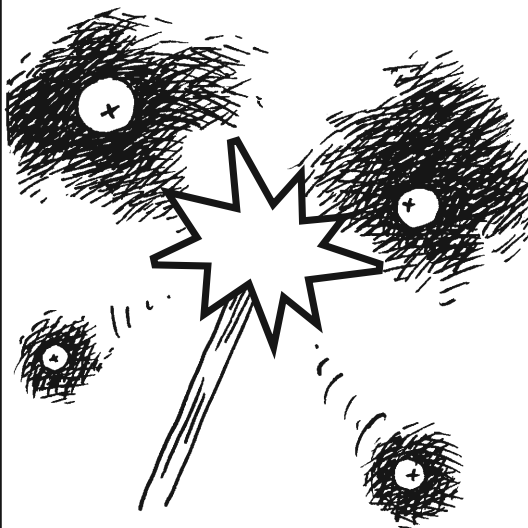
Например, когда свободные молекулы газов H_2 и O_2 сталкиваются, их отрицательно заряженные электронные облака отталкиваются и начинают деформироваться.



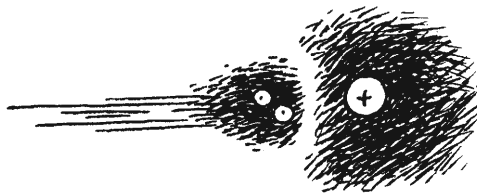
Если кинетическая энергия столкновения слишком низка, молекулы просто разлетаются.



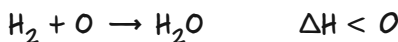
Но, если начальная кинетическая энергия достаточно велика, чтобы преодолеть отталкивание электронов, молекулы могут разбиться.



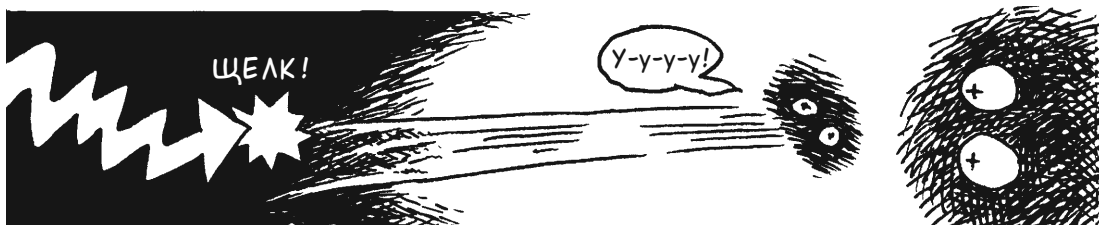
Если свободный O встретит молекулу H_2 , электрическое отталкивание снова деформирует электронные облака.



Если **ЭНЕРГИИ СТОЛКНОВЕНИЯ** будет достаточно, электроны перестроятся, образуя молекулу воды с выбросом энергии (реакция экзотермическая).



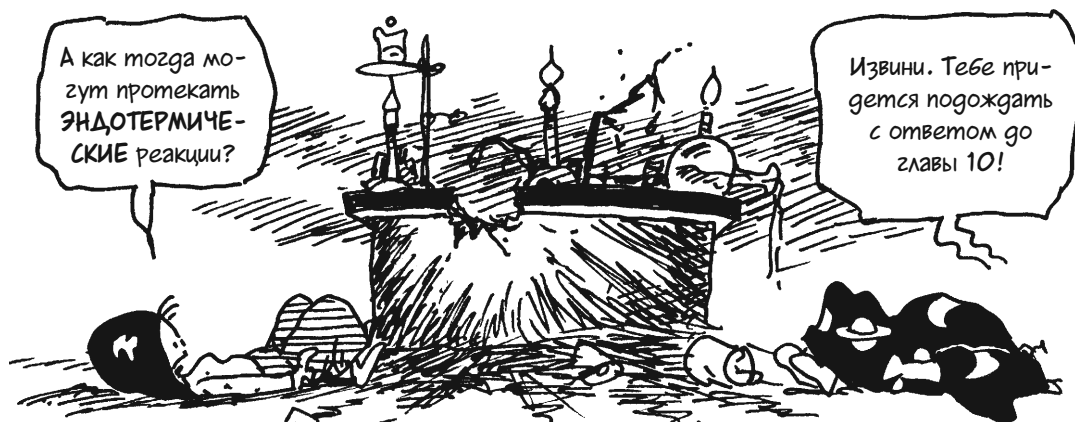
Таким образом, чтобы реакция началась, смеси газов необходима дополнительная энергия, скажем, искра или огонь, чтобы повысить энергию некоторых частиц.



Но, начавшись, реакция $\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ становится настолько **ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ**, что частицы вокруг места ее протекания возбуждаются, и реакция разгоняется с внезапным громким —



Это одна из причин, по которым химики всегда все нагревают. Мы подаем эту иницирующую энергию, чтобы помочь реакции «сделать самое сложное».



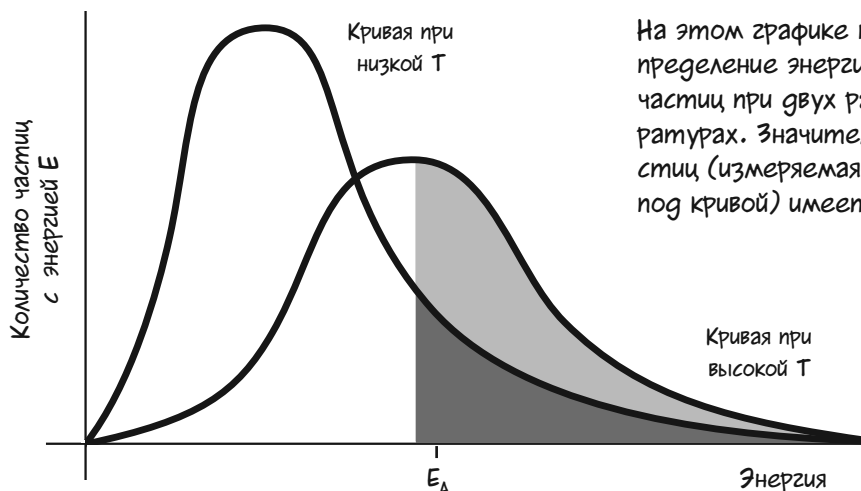
Почти все реакции соединения происходят одинаково: для того чтобы соединить реагенты, необходим дополнительный энергетический толчок. Этот толчок называется **ЭНЕРГИЕЙ АКТИВАЦИИ** реакции, E_A . Иначе говоря, химические реакции мало похожи на падение с горы!



ПАДЕНИЕ С ГОРЫ

ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ

Поэтому обычный способ ускорить реакцию — придать большему количеству частиц энергию, превосходящую энергию активации, другими словами, **ПОВЫСИТЬ ТЕМПЕРАТУРУ**. Тогда большая доля столкновений будет эффективной.



На этом графике показано распределение энергии для группы частиц при двух разных температурах. Значительная доля частиц (измеряемая по площади под кривой) имеет $KE > E_A$.

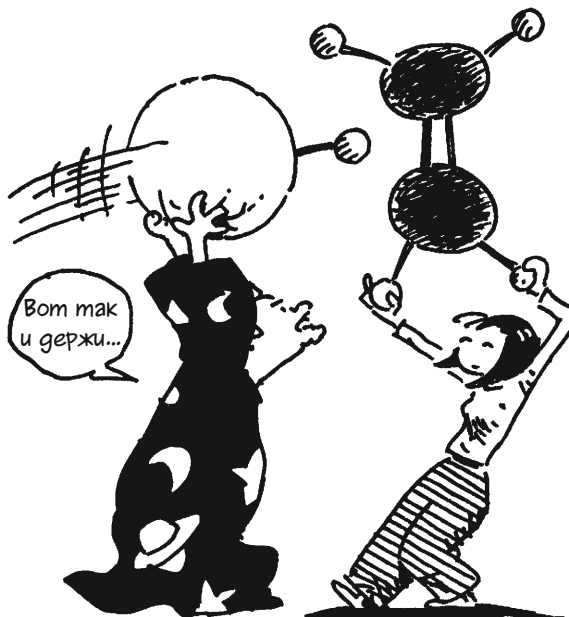
Катализаторы, или повышение k

Наверное, вы не удивились, когда узнали, что повышение температуры ускоряет реакции*. В конце концов, все мы видели на картинках химиков, которые что-то варят. Бывало, мы и сами давали жару.



Однако теперь мы можем кое-что уточнить. Поскольку для нашей реакции второго порядка $r = -k [A] [B]$, можно говорить, что повышение температуры увеличивает k , константу реакции.

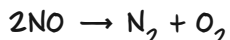
А существуют ли другие пути увеличить k ? Вспомнив предыдущее обсуждение, зададим вопрос, нельзя ли как-то улучшить ориентацию реагентов или понизить энергию активации. Вот тут-то в дело и вступают КАТАЛИЗАТОРЫ.



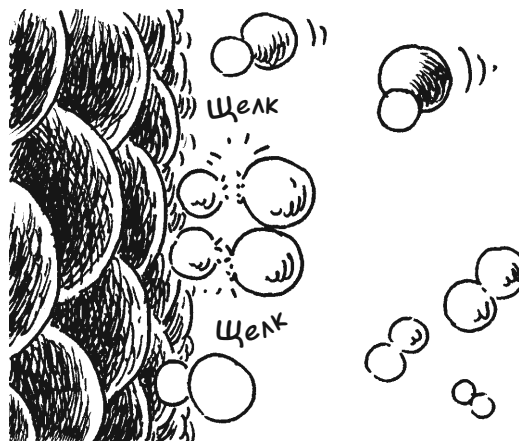
* С ограничениями. При слишком высокой T все разлетается на куски, и реакция прерывается.

КАТАЛИЗАТОР — это вещество, которое ускоряет реакцию, но само выходит из реакции в неизменном виде.

Например, **КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ** в автомобильном двигателе ускоряет обезвреживание выхлопных газов. Одна из таких реакций разлагает едкий оксид азота до N_2 и O_2 :

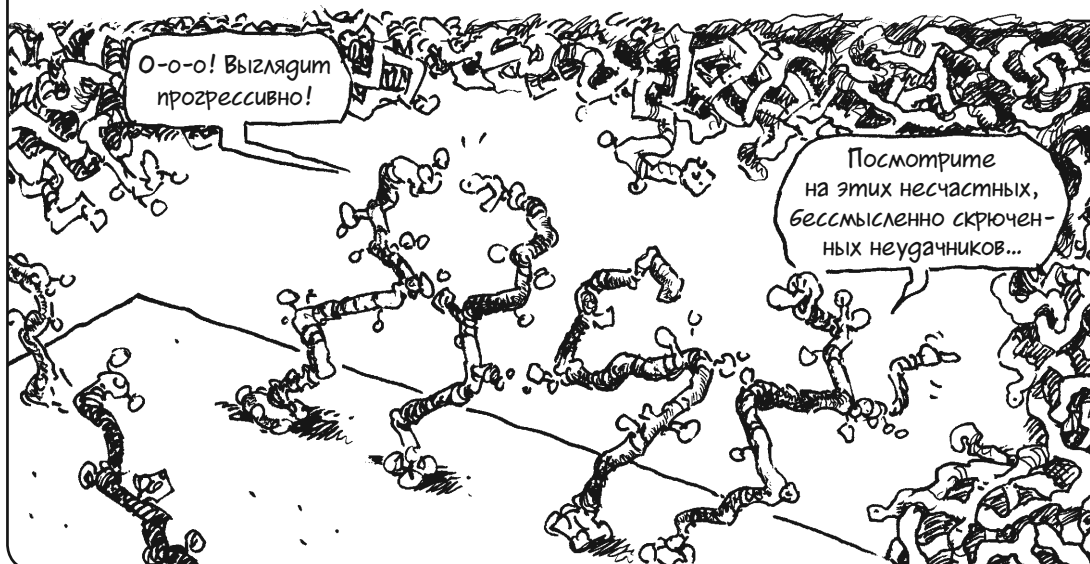


В камере преобразователя сетки с платиной, родием и палладием связывают молекулы газа за счет различных ММС.



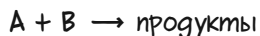
Катализатор наилучшим образом выстраивает молекулы **NO** и сокращает энергию активации, **ПО ВСЕЙ ВЕРОЯТНОСТИ**, растягивая связь N—O. Точный механизм неизвестен.

Катализаторы также, возможно, послужили причиной **ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЖИЗНИ**. Органические молекулы или их предшественники были очень большими и громоздкими, чтобы добиться успеха в случайных комбинациях... но, если (как полагают некоторые теории) они были прикреплены одним концом к заряженной поверхности, например глине на дне океана, у них было гораздо больше шансов на участие в «правильных» реакциях!

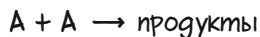


Реакции высшего порядка

Мы говорили, что

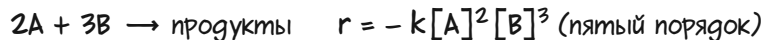
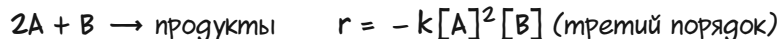


– это реакция второго порядка со скоростью $r = -k[A][B]$. Сюда также относится и тот особый случай, когда **A и B – ОДНО И ТО ЖЕ ВЕЩЕСТВО**. Реакция

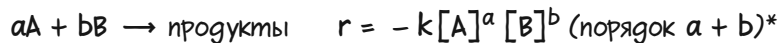


имеет скорость $-k[A]^2$.

Мы были бы рады распространить эти рассуждения на более сложные реакции. Мы можем **НАДЕЯТЬСЯ**, например, что законы скорости будут аналогичными:



и в общем виде



Иногда А и А могут находиться в ячейке вместе!



Это звучит так разумно...



Мы были бы рады этому, читатель, но, к сожалению радоваться рано, потому что это

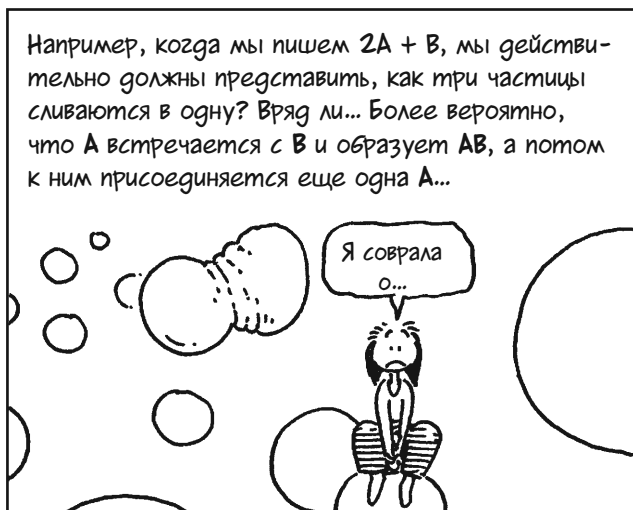
неправда.

Скорости реальных реакций невозможно предсказать теоретически, их **НЕОБХОДИМО ИЗМЕРЯТЬ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО**.



* Немного проясним, что мы понимаем под r . Это скорость, с которой расходуется $aA + bB$. Таким образом, $r = (1/a)r_A = (1/b)r_B$.

На самом деле даже реакция ($A + B \rightarrow \text{продукты}$) иногда протекает не так, как мы говорили. Да, читатель, большая часть первой половины этой главы – просто **НЕПРАВДА!**



Одностадийные реакции называются **ЭЛЕМЕНТАРНЫМИ**, и это **ПРАВДА**, что для элементарной реакции $aA + bB \rightarrow \text{продукты}$ скорость реакции будет

$$r = -k[A]^a[B]^b.$$



В многостадийных реакциях промежуточные стадии нередко трудно определить. Все происходит слишком быстро, чтобы в этом можно было разобраться. Однако важно вот что: общая скорость реакции определяется **СКОРОСТЬЮ САМОЙ МЕДЛЕННОЙ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ РЕАКЦИИ**.

Чтобы это понять, представим стиральную машину с сушилкой, которая стирает порцию грязной одежды ровно **24 ЧАСА**. Давайте откроем крышку и посмотрим, как это происходит...



Мы обнаружим, что стиркой занимаются плохо обученные не сработавшиеся еноты, которые тратят **23,999 ЧАСА** на загрузку. Стиральная машина с ядерным реактором стирает и сушит вашу одежду за миллисекунды.



Процесс 1: скорость = одна загрузка в день

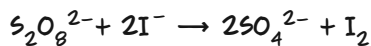
Процесс 2: скорость = 86,4 миллиона загрузок в день

Общий процесс: скорость = одна загрузка в день

ТЕПЕРЬ вы понимаете, что общая скорость является скоростью самого медленного этапа? Когда еноты закончат свою работу, «реакция» практически завершена!



Другой пример: йодид-ион восстанавливает персульфат



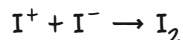
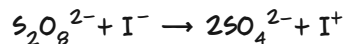
Выглядит как реакция третьего порядка, но эксперименты указывают на второй порядок, так что

$$r = -k[S_2O_8^{2-}][I^-]$$

Проклятые еноты!



Химики предполагают, что существует две элементарные стадии:



Теоретическая скорость первой реакции

$$r = -k[S_2O_8^{2-}][I^-]$$

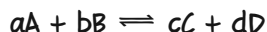
соответствует наблюдаемой скорости общей реакции. Вторая реакция, по-видимому, протекает очень быстро.

Равновесие...

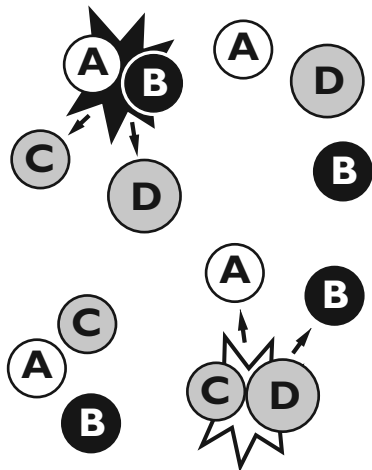
Это состояние **ДИНАМИЧЕСКОГО БАЛАНСА**. В природе часто встречаются процессы, которые **ОТМЕНЯЮТ** действие друг друга, например испарение и конденсация. Если процессы отменяют действие друг друга с **ОДИНАКОВОЙ СКОРОСТЬЮ**, кажется, что ничего не происходит. Это и есть **РАВНОВЕСИЕ**.



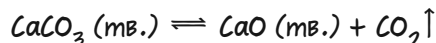
Многие химические реакции обратимы.



Реагенты **A** и **B** соединяются, образуя **C** и **D**... Но если продукты остаются в смеси, **C** и **D** могут встретиться и образовать **A** и **B**.



Рассмотрим пример из главы 4:

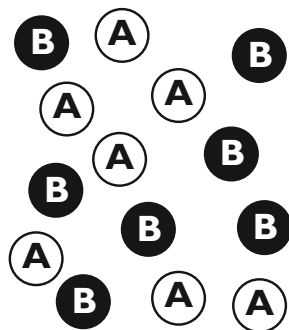


Известняк при нагреве образует негашеную известь и углекислый газ. Позднее гашеная известь, полученная из CaO , реагирует с CO_2 в атмосфере, снова давая CaCO_3 .

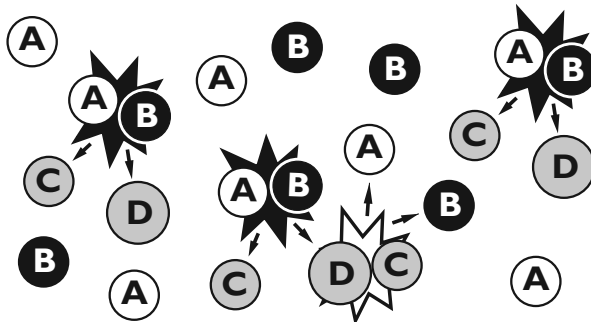


Если не позволять CO_2 покидать зону реакции (например, проводя ее в закрытом сосуде), часть газа будет снова присоединяться к негашеной извести прямо там.

Представьте реакционный сосуд, в котором находятся реагенты А и В.

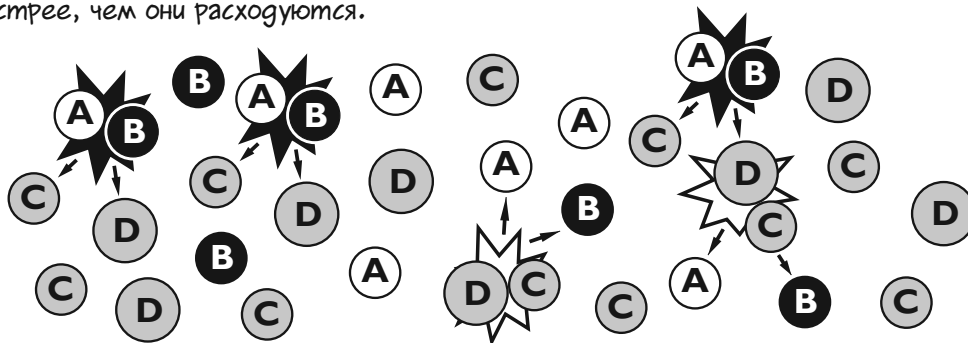


Начавшаяся ПРЯМАЯ РЕАКЦИЯ создает С и D со скоростью r_F . По мере увеличения количества С и D частицы этих веществ сталкиваются и начинается обратная реакция с более низкой скоростью r_{rev} .



Сначала $r_F > r_{rev}$, и реакция «смещается вправо». А и В расходуются быстрее, чем восстанавливаются, а количество С и D увеличивается быстрее, чем они расходуются.

Другими словами, пока $r_F > r_{rev}$, количество [А] и [В] снижается, а [С] и [D] – растет.



Но скорости пропорциональны (степени) концентрации. Поэтому пока $r_F > r_{rev}$, r_F будет понижаться, а r_{rev} расти.

РЕАКЦИЯ ПРОДОЛЖАЕТСЯ ДО ТЕХ ПОР, ПОКА СКОРОСТИ НЕ СРАВНЯЮТСЯ,

$$r_F = r_{rev}$$

С этого момента каждое вещество будет потребляться с той же скоростью, с которой восстанавливается. Концентрация [А], [В], [С] и [D] больше не меняется. Реакция достигла РАВНОВЕСИЯ.



И еще
немного
матема-
тики...



Сейчас мы сделали непроверенное утверждение. Предположим, что порядки реакций заданы стехиометрическими коэффициентами a , b , c и d . Это означает, что:

$$r_F = -k_F [A]^a [B]^b$$

$$r_{rev} = -k_{rev} [C]^c [D]^d$$

(здесь k_F и k_{rev} — константы скорости прямой и обратной реакции).

При равновесии эти скорости равны:

$$k_F [A]^a [B]^b = k_{rev} [C]^c [D]^d$$

Преобразуем:

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{k_F}{k_{rev}} = K,$$

где K — КОНСТАНТА.

Но что, если наше предположение неверно и это не настоящие скорости? Никаких проблем! К счастью, можно показать, как идеально согласуются все промежуточные стадии, чем и **ПОДТВЕРДИТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ**. Так что это действительно константа K , такая, при которой наступает равновесие:

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K$$

Другими словами, не важно, где начинается реакция и сколько ингредиентов имеется в каждый момент времени, концентрация **ПРИ РАВНОВЕСИИ** всегда удовлетворяет уравнению:

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K.$$

Этот факт называется **законом действующих масс**, а K — **константой равновесия**.



Пример: ионизация воды

Рассмотрим реакцию $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Молекулы воды время от времени распадаются, ионы H^+ и OH^- находятся в равновесной концентрации.



Точные измерения чистой воды при 25°C показали, что $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ составляют почти точно 10^{-7} M — не много!



Ионы H^+ всегда соединяются с молекулами воды, образуя H_3O^+ .

Возьмем эти значения и вычислим константу равновесия.

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{10^{-7} \times 10^{-7}}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_2\text{O}]}$$



Что с $[\text{H}_2\text{O}]$? До диссоциации ее было 55,6 M. (1 л воды весит 1000 г, 1 моль воды весит 18 г, $1000/18 = 55,6$.) После диссоциации ее стало

$$55,6 - 0,0000001.$$

Большая разница! Так что мы можем сказать

$$K = \frac{10^{-14}}{55,6}$$



Теперь представим 0,1 моль **СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ**, HCl , растворенный в литре воды. HCl , полярная молекула, почти полностью диссоциирует на ионы H^+ и Cl^- . $[\text{H}^+]$ резко повышается до 0,1 M. Что теперь?



Нельзя называть это константой просто так! Мы немедленно запишем:

$$10^{-14} = 55,6 K = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 0,1 \times [\text{OH}^-]$$

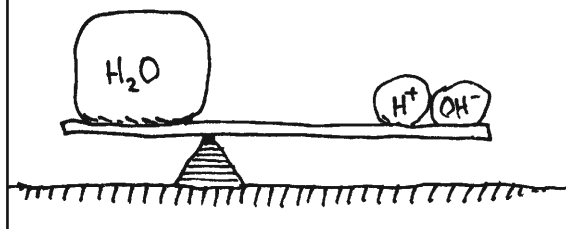
Решая для $[\text{OH}^-]$, получаем

$$[\text{OH}^-] = 10^{-13}$$

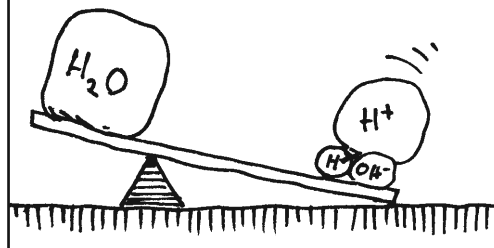
То есть добавленным ионам H^+ вполне хватает ионов OH^- , чтобы поддерживать концентрацию продуктов $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ на постоянном уровне 10^{-14} .

Принцип Ле Шателье

Можно думать о равновесии как о сбалансированных качелях с реагентами с одной стороны и продуктами — с другой. В последнем примере слева была H_2O , а справа OH^- и H^+ .



В этом примере равновесие было нарушено добавлением H^+ на правую сторону. Что при этом произошло?

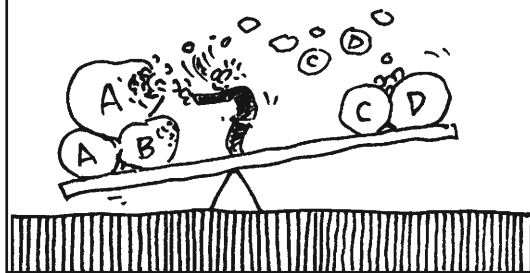


Французский химик АНРИ ЛЕ ШАТЕЛЬЕ сформулировал общий принцип, из которого можно узнать, что происходит при нарушении химического равновесия.

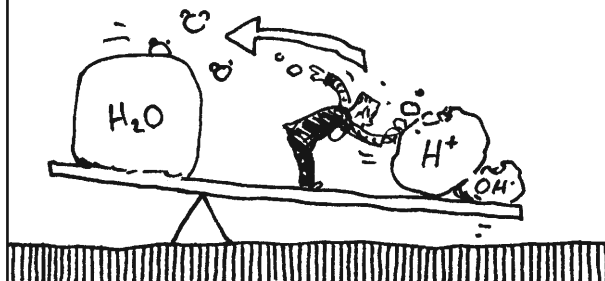
Когда к системе, находящейся в равновесии, прикладывается внешнее воздействие, процесс развивается так, чтобы уменьшить это воздействие.



Например, если система $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ находится в равновесии, добавление реагента А сдвигает реакцию вправо — потребляется больше А.



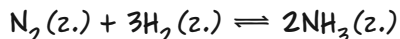
В нашем примере добавочное количество H^+ на правой стороне $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ сдвинуло реакцию влево.



Количество $[\text{OH}^-]$ резко упало, и каждый пропавший ион OH^- утащил с собой H^+ , снижая $[\text{H}^+]$.

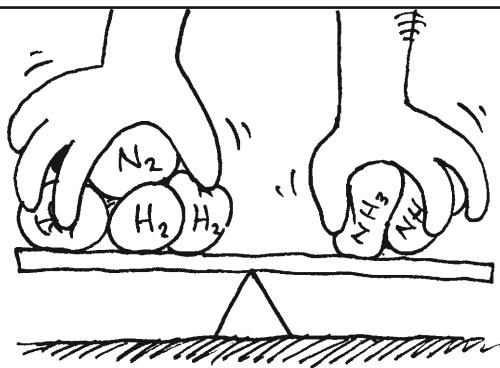


Ле Шателье очень мудро применил собственный принцип к синтезу **АММИАКА**, NH_3 , ключевого ингредиента для множества продуктов, от удобрения до взрывчатки.



Его принцип гласил: повышая **ДАВЛЕНИЕ**, мы смещаем реакцию в сторону **ПОНИЖЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ**.

Слева четыре моля газа, а справа только два. Согласно газовым законам, давление прямо пропорционально количеству молей. Поэтому давление снижается, если реакция проходит в сторону меньшего количества молей, то есть вправо.



В 1901 году Ле Шателье попытался провести синтез аммиака при давлении 200 атм в стальной «бомбе», нагретой до 600 °C. К сожалению, попавший в «бомбу» воздух привел к взрыву...

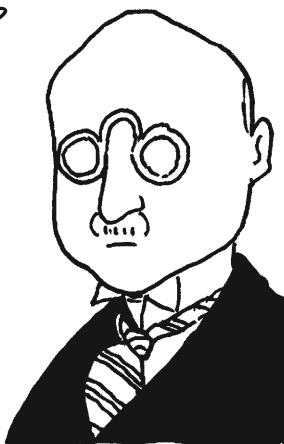


...и химик оставил эти многообещающие исследования.



Через пять лет немец **ФРИЦ ГАБЕР** добился успеха там, где потерпел поражение Ле Шателье, и с тех пор синтез аммиака известен под названием

процесс Габера.

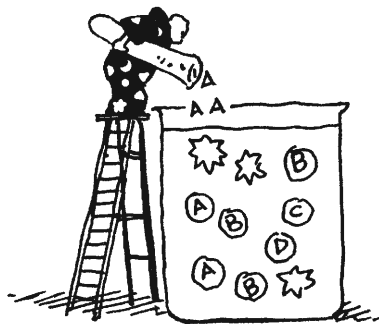


«Я отказался от исследований по синтезу аммиака. Это была величайшая ошибка в моей научной карьере».

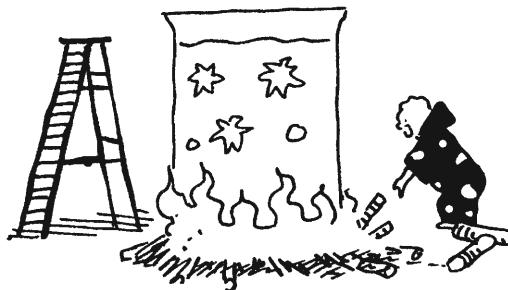
Ле Шателье

В этой главе мы рассмотрели некоторые факторы, влияющие на скорость химических реакций.

КОНЦЕНТРАЦИЯ: повышение концентрации увеличивает скорость.



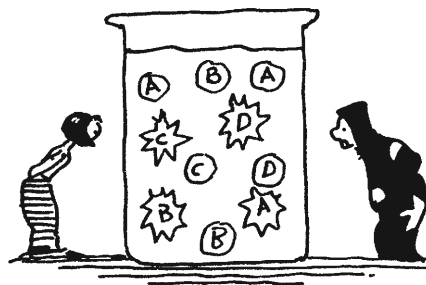
ТЕМПЕРАТУРА: повышение температуры увеличивает скорость.



ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ: ее уменьшение с помощью катализаторов увеличивает скорость.



Мы также рассмотрели, как образование продуктов реакции может запустить обратную реакцию, которая догонит прямую реакцию при **РАВНОВЕСИИ**.



В следующей главе мы рассмотрим несколько замечательных применений этой концепции (и константы) равновесия, а через главу изучим глубже, что такое равновесие **НА САМОМ ДЕЛЕ**.



Глава 9

Кислоты и основания

Кислоты, кислые и агрессивные, имеются повсюду: в заправке для салата, дождевой воде, автомобильных аккумуляторах, безалкогольных напитках и в вашем желудке. Они могут обжигать, разъедать, переваривать – или добавлять приятный вкус еде и напиткам...

Основания, горькие и скользкие, может быть, менее известны, но они распространены так же, как кислоты. Вы найдете их в пиве, буферине*, мыле, питьевой соде и средствах для прочистки труб...

Кислоты и основания иногда полезны, часто опасны и всегда рады поиграть с константами равновесия!

* Разновидность аспирина.



Кислоты и основания неразрывно связаны протонами, то есть ионами водорода H^+ .

КИСЛОТОЙ считается любое вещество, способное отдавать протоны. Чем сильнее кислота, тем легче она теряет протоны H^+ .



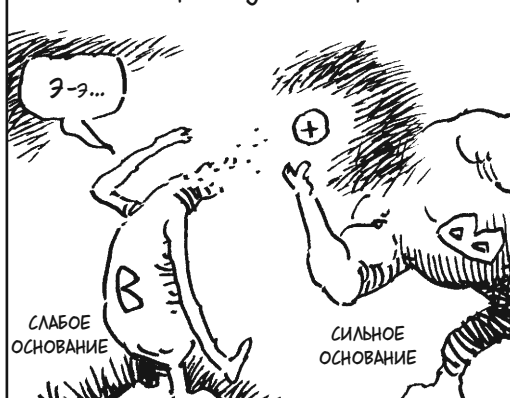
Поскольку свободные протоны — дикие и агрессивные создания, сильные кислоты очень активны.



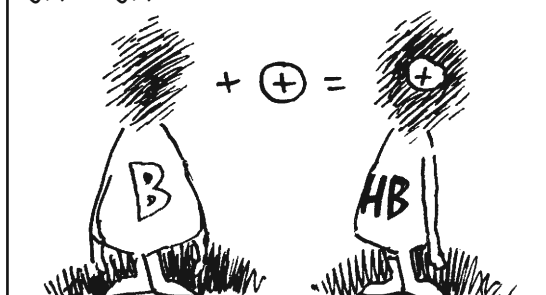
ОСНОВАНИЕМ называется любое вещество, способное захватывать протоны. Основания обычно имеют наружную пару электронов, на которой может угнестись протон.



Чем сильнее основание, тем сильнее оно хочет присоединить протон.



Как вы видите, кислота — это всего лишь протон, присоединенный к основанию! Связанные таким образом кислота и основание называются **СОПРЯЖЕННЫМИ** друг с другом.



По определению, чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное с ней основание, и наоборот.



НЕКОТОРЫЕ ПАРЫ СОПРЯЖЕННЫХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ:

КИСЛОТЫ,
ОТ СИЛЬНЫХ К СЛАБЫМ

ОСНОВАНИЯ,
ОТ СЛАБЫХ К СИЛЬНЫМ

Серная, H_2SO_4

Йодистоводородная, HI

Бромистоводородная, HBr

Соляная, HCl

Азотная, HNO_3

Оксоний, H_3O^+

Гидросульфат, HSO_4^-

Сернистая, H_2SO_3

Фосфорная, H_3PO_4

Плавиковая, HF

Азотистая, HNO_2

Уксусная, CH_3CO_2H

Угольная, H_2CO_3

Аммоний, NH_4^+

Синильная, HCN

Гидрокарбонат, HCO_3^-

Вода, H_2O

Гидросульфат, HSO_4^-

Йодид, I^-

Бромид, Br^-

Хлорид, Cl^-

Нитрат, NO_3^-

Вода H_2O

Сульфат, SO_4^{2-}

Гидросульфит, HSO_3^-

Дигидроортофосфат, $H_2PO_4^-$

Фторид, F^-

Нитрит NO_2^-

Ацетат, $CH_3CO_2^-$

Гидрокарбонат, HCO_3^-

Аммиак NH_3

Цианид, CN^-

Карбонат, CO_3^{2-}

Гидроксид, OH^-

Замечание: и кислоты, и основания могут быть заряженными или нейтральными.

Кислоты и основания в воде

Давайте проведем **ЧИСЛЕННОЕ ИЗМЕРЕНИЕ** силы кислоты. Это проще всего сделать для кислоты, растворенной в воде (большинство кислот, которые мы встретим в жизни и в лаборатории, растворимы в воде).



Замечание по технике безопасности: **всегда добавляйте КИСЛОТУ В ВОДУ**, не наоборот. При работе с сильными кислотами надевайте перчатки.

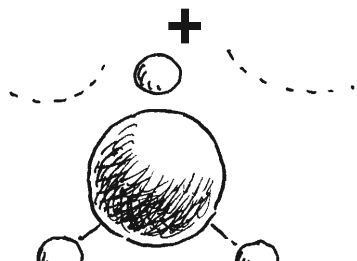
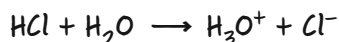
При растворении **СИЛЬНОЙ** кислоты в воде кислота полностью **РАСПАДАЕТСЯ НА ИОНЫ**, или диссоциирует. Соляная кислота, например, делает это так:



Но этот протон не может существовать свободно, его заряд немедленно притягивает несколько молекул воды.



Для удобства мы присоединим его к одной из этих молекул воды H_2O и назовем получившееся ионом **ОКСОНИЯ**, H_3O^+ . Короче говоря,



Таким образом, добавление сильной кислоты в воду повышает концентрацию H_3O^+ . H_3O^+ — это сильная кислота, и чем выше ее концентрация, тем более кислым будет раствор.



Мы можем описать это и с точки зрения оснований.



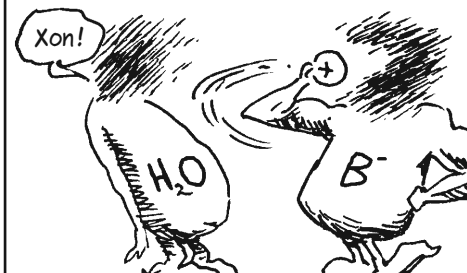
H_2O отбирает протон у HCl , образуя H_3O^+ . Значит, мы можем сказать, что H_2O — **БОЛЕЕ СИЛЬНОЕ ОСНОВАНИЕ**, чем Cl^- .



Что истинно для HCl , то истинно и для всех сильных кислот. Их сопряженные основания (NO_3^- и т.д.) крайне слабы, слабее воды, которую не назовешь сильным основанием!



Что произойдет, если мы добавим в воду сильное основание B^- ? H_3O^+ отдаст ему протон:



То есть растворенные **ОСНОВАНИЯ ПОНИЖАЮТ КОНЦЕНТРАЦИЮ H_3O^+** .

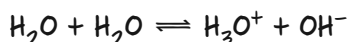


Подведем итог: в водных растворах кислоты **ПОВЫШАЮТ $[\text{H}_3\text{O}^+]$** , а основания **ПОНИЖАЮТ его**. $[\text{H}_3\text{O}^+]$ является **МЕРОЙ КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРА**.



pH

Насколько велика $[H_3O^+]$? Давайте вспомним обсуждение на с. 167 в главе 8. Вода всегда немного ионизирована:



В равновесии в чистой воде при 25 °C молярная концентрация H_3O^+ и OH^- равна $1,0 \times 10^{-7}$ м.



Константа равновесия для этой реакции

$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2},$$

но знаменатель не меняется, ну почти. Только одна молекула воды из 556 000 000 ионизирована! Поэтому числитель тоже является константой. Мы назовем его **КОНСТАНТОЙ ВОДЫ**.

$$\begin{aligned} K_w &= [H_3O^+][OH^-] = \\ &= 10^{-7} \times 10^{-7} = \\ &= 10^{-14}. \end{aligned}$$

Сильная кислота отдает все протоны воде с образованием H_3O^+ . Например, 1 М раствор HNO_3 содержит

$$[H_3O^+] = 1 \text{ М} = 100 \text{ м},$$

так что

$$\begin{aligned} [OH^-] &\text{ падает до } K_w/[H_3O^+] = \\ &= 10^{-14} \end{aligned}$$



С другой стороны, основные вещества, такие как NaOH, полностью диссоциируют в воде, увеличивая $[OH^-]$. $[H_3O^+]$, соответственно, падает. 1 М раствор NaOH имеет

$$[OH^-] = 1$$

$$[H_3O^+] = 10^{-14}.$$



$[H_3O^+]$ для большинства практических целей лежит между 1 и 10^{-14} .

Но при виде выражений вроде 10^x химики часто полагают, что проще будет говорить о x , логарифме. Они определяют

$$pH = -\log[H_3O^+].$$

pH означает «Power of Hydrogen» (степень водорода). pH находится в диапазоне от 0 до 14. Чем ниже pH, тем более кислым будет раствор. Например, 0,01 М раствор HCl имеет $[H_3O^+] = 0,01 = 10^{-2}$, так что pH = 2.

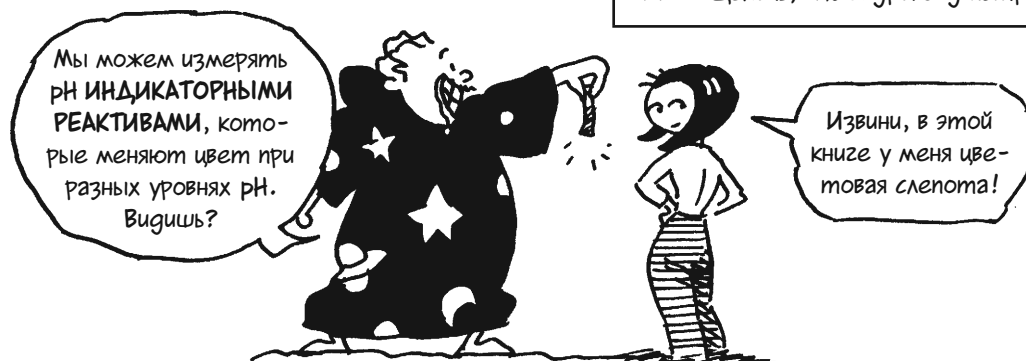


При работе с основаниями может быть удобнее использовать pOH. Этот параметр определяется как

$$pOH = -\log[OH^-].$$

И мы получаем

$$pH + pOH = 14.$$

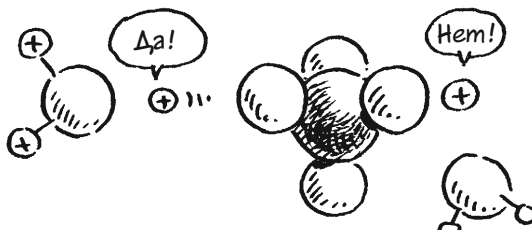
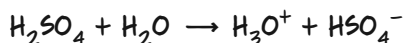


pH	ВЕЩЕСТВО
0	5% серная кислота
1	желудочный сок
2	лимоны, уксус
3	яблоки, зрейпфруты, кока-кола, апельсины
4	помидоры, подкисленные озера
5	кофе, хлеб, картофель
6	естественные реки, молоко
7	чистая вода, слюна, слезы, кровь
8	морская вода, пищевая сода
9	
10	вода в озере Моно, взвесь магнезии
11	
12	известковое молоко
13	
14	щелочь, 4% гидроксид натрия

Слабая ионизация

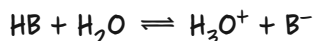
В воде сильные кислоты ионизируются... э-э-э... сильно. При растворении HCl практически полностью отдает весь свой водород в виде H^+ , и pH непосредственно зависит от того, сколько HCl находится в растворе.

Но с H_2SO_4 , сильной кислотой с двумя отдаваемыми протонами, возникают проблемы. Полностью ионизируется только первый из них:



HSO_4^- — более слабая кислота, и она делится своим протоном менее охотно.

Как нам определить «кислотность» слабых кислот? Эти кислоты лишь частично ионизируются в воде. Так, если HB — слабая кислота в водном растворе, она иногда отдает свои H^+ воде, а иногда протоны возвращаются:



Константа равновесия реакции описывает границы ионизации:

$$\frac{[H_3O^+][B^-]}{[HB][H_2O]}$$

Обычно $[H_2O]$ постоянна, так что мы можем исключить ее из уравнения. Тогда **КОНСТАНТА ИОНИЗАЦИИ КИСЛОТЫ** K_a определяется как

Чем сильнее ионизована кислота, тем я больше!

$$K_a = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]}$$

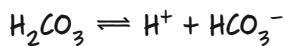
Мы сокращаем H_3O^+ до H^+ ...

Ниже приведены значения K_a для нескольких слабых кислот. Высокое значение K_a означает большой числитель, то есть большое количество ионов по сравнению с неионизированными молекулами в знаменателе. Таким образом, чем выше значение K_a , тем сильнее кислота.

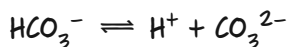
		K_{a1}	K_{a2}
Уксусная	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$1,75 \times 10^{-5}$	
Угльная	H_2CO_3	$4,45 \times 10^{-7}$	$4,7 \times 10^{-11}$
Муравьиная	HCO_2H	$1,77 \times 10^{-4}$	
Плавиковая	HF	$7,0 \times 10^{-4}$	
Хлорноватистая	HOCl	$3,0 \times 10^{-8}$	
Азотистая	HNO_2	$4,6 \times 10^{-4}$	
Серная	H_2SO_4	сильная	$1,20 \times 10^{-2}$
Сернистая	H_2SO_3	$1,72 \times 10^{-2}$	$6,43 \times 10^{-8}$



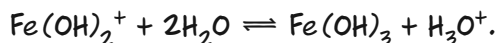
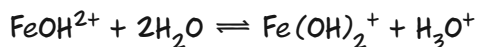
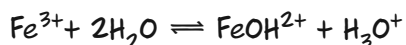
Кислоты, теряющие больше одного протона, будут иметь несколько констант ионизации. Например, H_2CO_3 , которая отдает два протона, имеет K_{a1} для



и K_{a2} для



Кроме того, учтите, что в водном растворе ионы некоторых металлов могут вести себя как кислоты. Отбирая у воды OH^- , они создают H_3O^+ . Примером такого иона является Fe^{3+} :



Кислые шахтные воды содержат Fe^{3+} . При попадании в реку с более высоким pH они оседают на дно в виде мерзкой слизи, которую называют «совереном».



Пример

K_a можно использовать для вычисления pH раствора слабой кислоты.

Уксус представляет собой 5 % раствор уксусной кислоты. Он имеет концентрацию около 0,8 моль/л. Каким будет pH 0,8 М раствора $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ в воде?



Концентрация кислоты до ионизации составляет 0,8 М. Предположим, что ионизация сократит это значение до x . Тогда мы можем составить таблицу:

	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	CH_3CO_2^-	H^+	
Исходная концентрация	0,8	0,0	0,0	Предположение 1: Количество ионов H^+ в воде пренебрежимо мало по сравнению с ионами H^+ от кислоты.
Изменение концентрации	$-x$	x	x	
Равновесная концентрация	$0,8 - x$	x	x	

Подставим равновесные значения в уравнение для K_a .

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = \frac{x \cdot x}{(0,8 - x)} = 1,75 \times 10^{-5} \text{ (из таблицы)}$$

$$\frac{x^2}{0,8} = 1,75 \times 10^{-5}$$

Предположение 2: x пренебрежимо мало по сравнению с 0,8, и мы можем игнорировать x в знаменателе.

$$x^2 = 0,8 \times 1,75 \times 10^{-5} = 14 \times 10^{-6}$$

$$x = 14^{1/2} \times 10^{-3} = 3,74 \times 10^{-3},$$

но $x = [\text{H}^+]$, так что

$$\text{pH} = -\log(3,74 \times 10^{-3}) = 3 - \log 3,74 = 3 - 0,57 = 2,43$$

Предположение 2 подтвердилось. x действительно значительно меньше 0,8.

Это также говорит о доле ионизированных молекул.

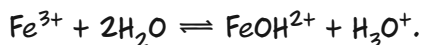
$$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = \frac{3,74 \times 10^{-3}}{0,8} = 4,7 \times 10^{-3}$$

немного меньше 5 молекул на тысячу.



Попытаемся провести те же вычисления с 0,08 М раствором. Используем для упрощения те же два предположения. У вас должно получиться pH = 2,93, кроме того, при уменьшении концентрации доля ионизированных молекул растет.

Такие реакции, как



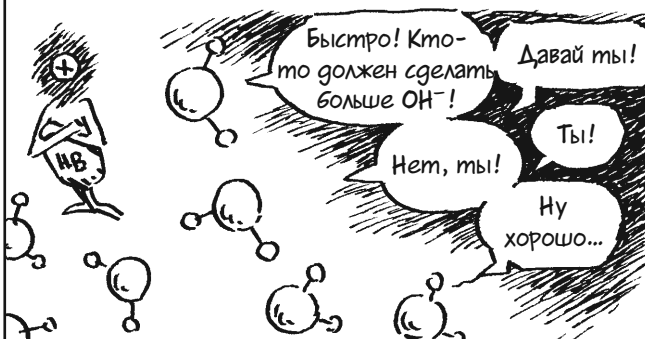
называются **ГИДРОЛИЗОМ**, или расщеплением воды. Здесь они включают кислоту, но также часто происходят и с основаниями.



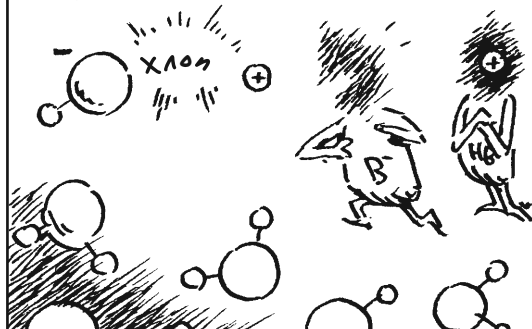
При растворении основания B^- (отличного от OH^-) в воде B^- отбирает H^+ у H_3O^+ .



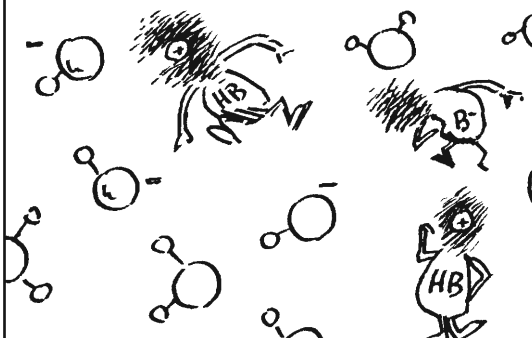
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ падает... $[\text{OH}^-]$ должна вырасти, чтобы сохранить K_w неизменным...



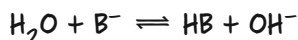
Это может произойти только за счет расщепления H_2O , которое даст больше H^+ ...



которые будут захвачены B^- ... и т.д., пока не будет достигнуто равновесие.



Другими словами, B^- **ГИДРОЛИЗУЕТ** воду и вызывает рост концентрации OH^- .



И мы получаем новую константу равновесия, K_b , **КОНСТАНТУ ИОНИЗАЦИИ ОСНОВАНИЯ**.

$$K_b = \frac{[\text{HB}][\text{OH}^-]}{[\text{B}^-]}$$

Чем выше K_b , тем сильнее основание.
Это происходит потому, что:

- Высокая K_b означает высокую $[\text{OH}^-]$, а значит, высокий pH.
- K_b отражает способность B^- забирать протоны из H_2O .
- K_b обратно пропорциональна K_a .
Если HB — сопряженная кислота, то

Основание В

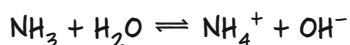
K_b

OH^-	Гидроксид	55,6
S^{2-}	Сульфид	10^5
CO_3^{2-}	Карбонат	$2,0 \times 10^{-4}$
NH_3	Аммиак	$1,8 \times 10^{-5}$
$\text{B}(\text{OH})_4^-$	Борат	$2,0 \times 10^{-5}$
HCO_3^-	Гидрокарбонат	$2,0 \times 10^{-8}$

$$K_a K_b = \frac{[\text{H}^+][\cancel{\text{B}^-}]}{[\cancel{\text{HB}}]} = \frac{[\cancel{\text{HB}}][\text{OH}^-]}{[\cancel{\text{B}}]} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_W = 10^{-14}$$

Пример

Каким будет pH 0,15 М раствора аммиака, NH_3 ? Вычислим это как в предыдущем примере, используя реакцию



	NH_3	NH_4^+	OH^-
Исходная концентрация	0,15	0,0	0,0
Изменение концентрации	-x	x	x
Равновесная концентрация	0,15 - x	x	x

Предположение 1:
Количество ионов OH^- в воде пренебрежимо мало.

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x^2}{(0,15 - x)} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Предположение 2:
x пренебрежимо мало по сравнению с 0,15.

$$\frac{x^2}{0,15} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$x^2 = 2,7 \times 10^{-6} \quad x = 1,64 \times 10^{-3}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,64 \times 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = 3 - \log 1,64 = 2,78$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11,22$$



Нейтрализация и соли

В воде кислоты порождают H^+ , а основания — OH^- . При встрече кислоты и основания эти ионы **НЕЙТРАЛИЗУЮТ** друг друга. Например:



Два едких химиката при соединении дают обычный раствор поваренной соли в воде. Если воду выпарить, останутся только кристаллы соли.



Это обычное дело, настолько обычное на самом деле, что определение соли таково: **СОЛЬ** — это вещество, которое образуется при нейтрализации кислоты основанием.



ЭКВИВАЛЕНТНЫЙ ВЕС кислоты — это количество кислоты, которое при полной ионизации в воде приводит к образованию **ОДНОГО МОЛЯ ПРОТОНОВ**.

1 эквивалент $\text{HCl} = 1$ моль,
но

1 эквивалент $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,5$ моль,

поскольку H_2SO_4 может отдавать до двух протонов. Аналогично

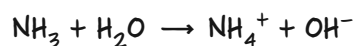
1 эквивалент $\text{H}_2\text{CO}_3 = 0,5$ моль.



Эквивалент основания — это количество основания, которое при полной ионизации в воде приводит к образованию 1 моля OH^- . Таким образом,

1 эквивалент $\text{NaOH} = 1$ моль,
1 эквивалент $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 0,5$ моль,
1 эквивалент $\text{NH}_3 = 1$ моль,

поскольку



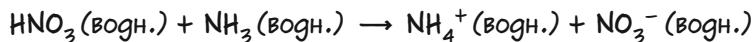
в случае полной ионизации.

N эквивалентов кислоты всегда нейтрализуют **N** эквивалентов основания, потому что они имеют одинаковое число протонов и ионов гидроксида соответственно.

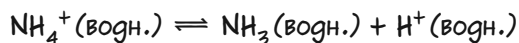
Замечание:
«нейтрализованный» раствор может не быть нейтральным! Это означает, что pH раствора соли может отличаться от 7.

Однако **pH РАВЕН 7** всегда, когда **СИЛЬНАЯ** кислота нейтрализуется **СИЛЬНЫМ** основанием, как при нейтрализации NaOH кислоты H_2SO_4 с образованием Na_2SO_4 . Ионы соли не имеют кислотного или основного эффектов. Это означает, что их «родители» — кислота и основание — были сильными.

Когда сильная кислота нейтрализуется слабым основанием, pH раствора оказывается ниже 7. Рассмотрим нитрат аммония, NH_4NO_3 , стандартный компонент удобрений. Он получается при нейтрализации NH_3 (слабое основание) с помощью HNO_3 (сильная кислота).



NO_3^- не имеет основного действия (потому что HNO_3 сильная кислота), так что мы можем его игнорировать. Это «ион-наблюдатель». Но NH_4^+ — слабая кислота, которая будет диссоциировать, с $K_a = 5,7 \times 10^{-10}$.



Пример

Предположим, что концентрация NH_4NO_3 составляет 0,1 М. Каким будет pH раствора? Нарисуем традиционную таблицу и выполним вычисления:

	NH_4^+	NH_3	H^+
Концентрация до ионизации	0,1	0,0	0,0
Изменение концентрации	-x	x	x
Равновесная концентрация	0,1 - x	x	x

Обычное предположение 1:
количество ионов H^+ в воде пренебрежимо мало.

В точке равновесия

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 5,7 \times 10^{-10}$$

Сделав два обычных предположения, мы получаем

$$\frac{x^2}{0,1} = 5,7 \times 10^{-10}$$

$$x^2 = 5,7 \times 10^{-11} = 57 \times 10^{-12}$$

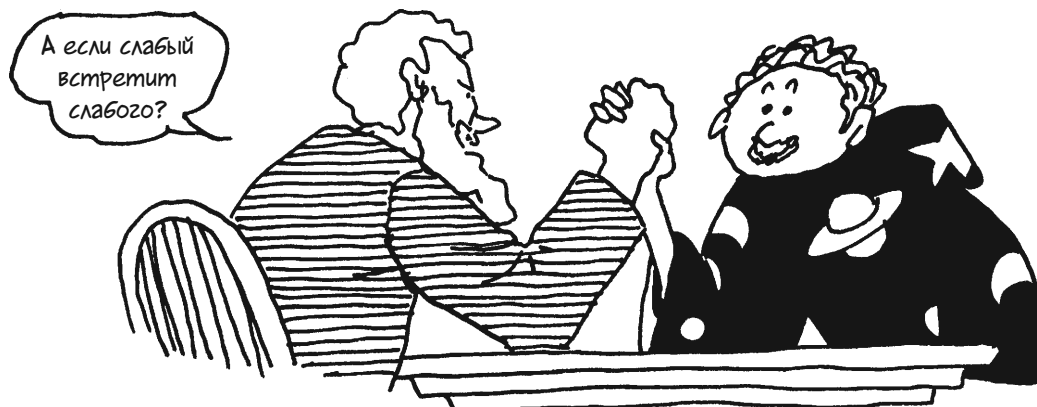
$$x = [\text{H}^+] = 7,55 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 6 - \log 7,55 = 6 - 0,88 = 5,12$$

Обычное предположение 2:
x пренебрежимо мало по сравнению с 0,1.



Аналогично, когда сильное основание нейтрализует слабую кислоту, получившийся раствор будет слабым основанием. Например, если NaOH нейтрализует $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, Na^+ будет «ионом-наблюдателем», а ацетат, CH_3CO_2^- , слабым основанием. Найдите самостоятельно pH раствора NaCH_3CO_2 с концентрацией 0,5 М. Для CH_3CO_2^- $K_b = 5,7 \times 10^{-10}$.



Можно суммировать информацию о pH растворов солей следующим образом:

ЕСЛИ СОЛЬ ПОЛУЧЕНА НЕЙТРАЛИЗАЦИЕЙ	pH
сильной кислоты сильным основанием	7
сильной кислоты слабым основанием	< 7
слабой кислоты сильным основанием	> 7
слабой кислоты слабым основанием	< 7, если $K_a > K_b$ 7, если $K_a = K_b$ > 7, если $K_a < K_b$

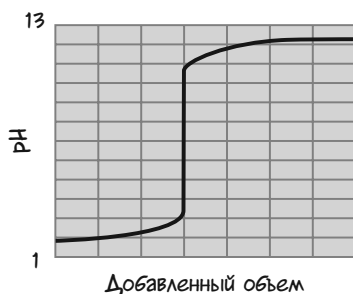


Титрование

Это процесс нейтрализации неизвестного раствора путем добавления к нему по каплям известного сильного основания или кислоты.

Например, если неизвестное вещество имеет кислую реакцию, мы титруем его сильным основанием, NaOH , известной концентрации, скажем, $0,5 \text{ M}$.

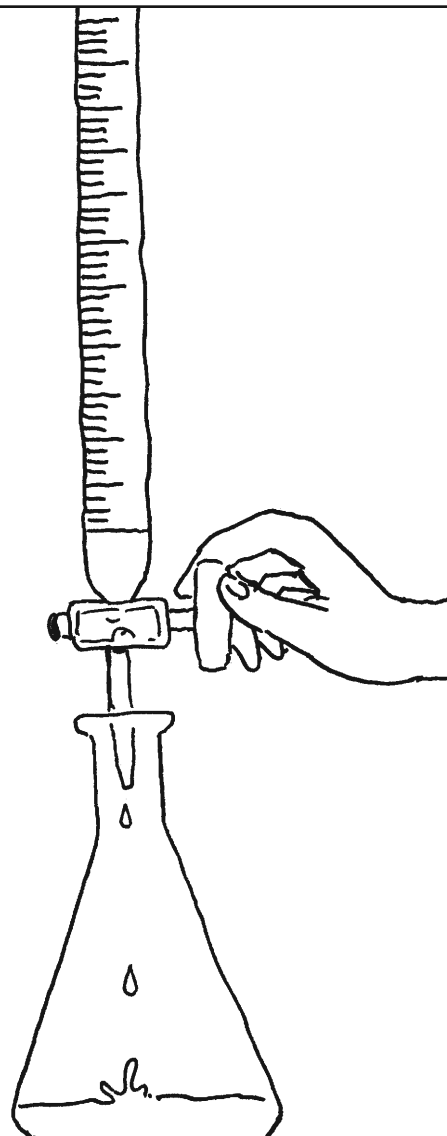
pH медленно возрастает. В **ТОЧКЕ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ**, когда кислота нейтрализована, pH возрастает скачком, о чем сигнализирует изменение цвета химического индикатора.



Теперь мы можем найти, сколько эквивалентов содержалось в исходном растворе. Предположим, что 50 мл неизвестного раствора было нейтрализовано $9,3 \text{ мл}$ NaOH . Количество использованных OH^- составило

$$0,0093 \text{ л} \times 0,5 \text{ моль/л} = 0,0047 \text{ моль.}$$

Это означает, что в 50 мл неизвестного раствора содержалось $0,0047$ эквивалента кислоты, и его концентрация составляет $0,094$ эквивалента ($0,0047 \times 1000/50$) на литр.



Внимание: pH раствора в точке эквивалентности не обязательно будет равна 7! Титрование может привести к появлению соли с кислыми или основными свойствами.

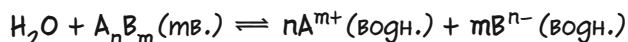
Когда в растворе встречаются несколько ионов, происходят интересные вещи...

Произведение растворимости

Некоторые соли хорошо растворимы, а некоторые очень плохо. Когда концентрация соли в растворе достигает возможного максимума, мы называем такой раствор **НАСЫЩЕННЫМ**. Добавляемая в такой раствор соль просто падает на дно.



Соли растворяются в воде с ионизацией:



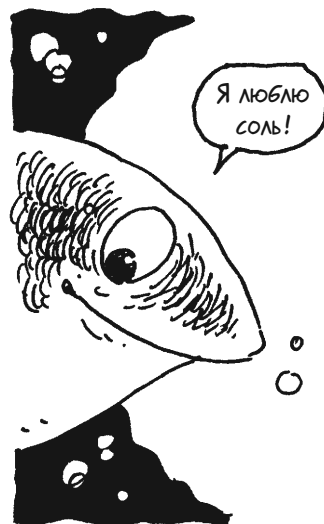
(Здесь A — катион со степенью окисления $+m$, а B — анион со степенью окисления $-n$). Ионы переходят в раствор и выпадают из него. При низкой концентрации преобладает прямая реакция. Насыщение является состоянием равновесия.

Так выглядит константа равновесия.

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{A}^{m+}]^n [\text{B}^{n-}]^m}{[\text{H}_2\text{O}] [\text{A}_n\text{B}_m]}$$

Знаменатель содержит воду и нерастворившуюся соль — оба параметра практически постоянны. Поэтому мы обычно игнорируем их и определяем K_{sp} , **ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ**:

$$K_{\text{sp}} = [\text{A}^{m+}]^n [\text{B}^{n-}]^m$$



Например, насыщенный раствор CaCO_3 имеет концентрацию кальция $6,76 \times 10^{-5}$ м. Положительные и отрицательные ионы сбалансированы, так что концентрация карбоната также составляет $6,76 \times 10^{-5}$ м. Тогда:

$$\begin{aligned} K_{sp} &= [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = \\ &= (6,76 \times 10^{-5})^2 = \\ &= 4,57 \times 10^{-9}. \end{aligned}$$



Поскольку CaCO_3 настолько нерастворим, мы можем использовать ионы Ca^{2+} для осаждения растворенного CO_3^{2-} из раствора. Например, чтобы получить едкий натр, NaOH :



Ca^{2+} и CO_3^{2-} не могут оставаться в растворе вместе после того, как будет достигнуто их произведение растворимости. Когда количество добавленного Ca^{2+} достигнет уровня, который обеспечит

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 4,57 \times 10^{-9},$$

карбонат кальция выпадет в осадок.

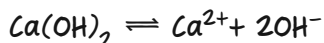


Твердое вещество	K_{sp}	Твердое вещество	K_{sp}
FePO_4	$1,26 \times 10^{-18}$	BaSO_4	10^{-10}
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	10^{-33}	PbCl_2	$1,6 \times 10^{-5}$
Fe(OH)_2	$3,26 \times 10^{-15}$	Pb(OH)_2	$5,0 \times 10^{-15}$
FeS	$5,0 \times 10^{-18}$	PbSO_4	$1,6 \times 10^{-8}$
Fe_2S_3	10^{-88}	PbS	10^{-27}
Al(OH)_3 (аморфн.)	10^{-33}	MgNH_4PO_4	$2,6 \times 10^{-13}$
AlPO_4	10^{-21}	MgCO_3	10^{-5}
CaCO_3 (кальцит)	$4,6 \times 10^{-9}$	Mg(OH)_2	$1,82 \times 10^{-11}$
CaCO_3 (аразонит)	$6,0 \times 10^{-9}$	Mn(OH)_2	$1,6 \times 10^{-13}$
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	$2,0 \times 10^{-17}$	AgCl	10^{-10}
CaF_2	$5,0 \times 10^{-11}$	Ag_2CrO_4	$2,6 \times 10^{-12}$
Ca(OH)_2	$5,0 \times 10^{-6}$	Ag_2SO_4	$1,6 \times 10^{-5}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	10^{-26}	Zn(OH)_2	$6,3 \times 10^{-18}$
CaSO_4 (zinc)	$2,6 \times 10^{-5}$	ZnS	$3,26 \times 10^{-22}$

K_{sp} может помочь обнаружить влияние одного иона на растворимость другого.

Влияние pH на растворимость

Пример 1



$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 5,0 \times 10^{-6}$$

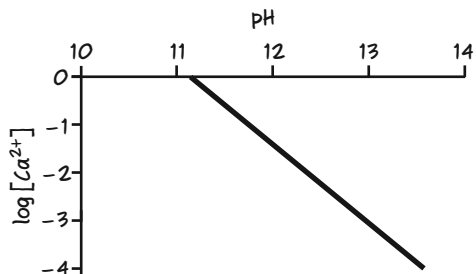
Возьмем логарифм от обеих сторон уравнения:

$$\begin{aligned}\log [\text{Ca}^{2+}] + 2\log [\text{OH}^-] &= (\log 5) - 6 = \\ &= 0,7 - 6 = -5,3\end{aligned}$$

$$\log [\text{Ca}^{2+}] - 2\text{pOH} = -5,3$$

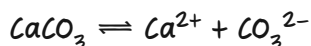
Заменяя $\text{pOH} = 14 - \text{pH}$,

$$\log [\text{Ca}^{2+}] = 22,7 - 2\text{pH}.$$

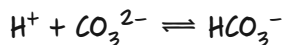


$\text{Ca}(\text{OH})_2$ становится хорошо растворимым при pH ниже 12.

Пример 2



Арифметика для карбонатов усложняется, потому что CO_3^{2-} захватывает H^+ , превращаясь в ГИДРОКАРБОНАТ, HCO_3^- , который имеет одновременно свойства кислоты и основания. Но в общем ионизация в этой ситуации преобладает:



По принципу Ле Шателье, добавление кислоты, H^+ , смещает равновесие вправо и приводит к исчезновению CO_3^{2-} . Для поддержания K_{sp} будет растворяться больше CaCO_3 .



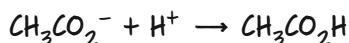
Оба примера показывают, что вода с низким pH обычно растворяет больше Ca^{2+} . Это характерно для всех металлов и объясняет, почему в подкисленных озерах выше концентрация растворенных токсичных металлов.

Буферы

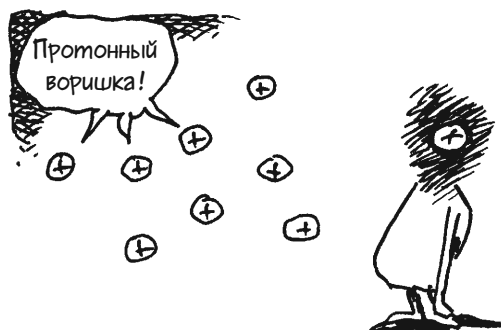
Мы можем использовать способность оснований захватывать протоны для снижения падения pH, вызываемого сильными кислотами.



Добавим литр 0,01 М HCl, сильной кислоты. Ион ацетата захватит почти все протоны, образуемые HCl:



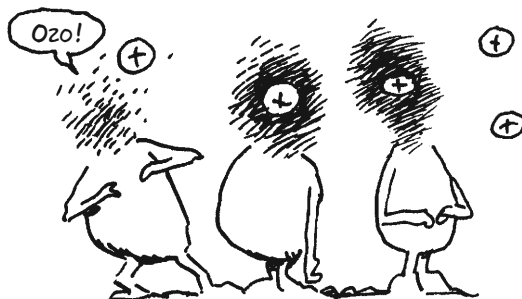
Если бы мы добавили HCl в чистую воду, pH упал бы до 2,3. Ацетат **УМЕНЬШАЕТ КИСЛОТНОСТЬ ВОДЫ**.



Например, начнем с литра 0,01 М раствора ацетата натрия, NaCH_3CO_2 . Он ионизируется, образуя 0,01 моль слабого основания, ацетата CH_3CO_2^- , сопряженного с уксусной кислотой.



pH раствора будет таким же, как у 0,005 М раствора уксусной кислоты (концентрация уменьшится вдвое, потому что теперь у нас два литра жидкости!). То есть pH = **3,53**.



Мы говорим, что ацетат служит **БУФЕРОМ** раствора от кислот.



Нас могло тревожить то, что наш буферный раствор немного щелочной и имеет $pH = 8,38$.



Мы можем уменьшить pH с помощью слабой кислоты, но не хотим отдавать протоны ионам ацетата. Это снизит их буферизирующие способности.



Поэтому мы замечательно можем использовать уксусную кислоту, CH_3CO_2H . Ее сопряженное основание — ацетат, и она не захочет отдавать протоны свободным ионам ацетата в растворе.

Если сделать $0,01\text{ M}$ раствор ацетата и всего $0,002\text{ M}$ уксусной кислоты, его pH составит $5,5$, это неплохо (вычисления будут приведены через страницу).



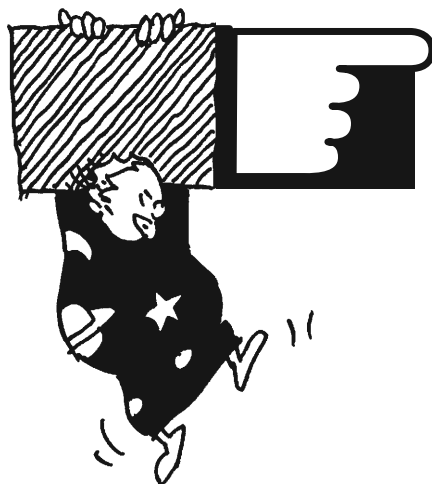
Еще лучше, что мы получили буфер **ОДНОВРЕМЕННО И ОТ КИСЛОТ, И ОТ ОСНОВАНИЙ!** Уксусная кислота отдаст свои H сильному основанию, а ацетат захватит протоны у сильной кислоты. pH будет оставаться в ограниченном диапазоне.



Известная уловка для буферных растворов — использовать кислоту и основание с **ОБЩИМ ИОНОМ**, сочетая слабую кислоту **НВ** с солью, которая, ионизируясь, дает свободный ион **В⁻**.



Немного расчетов помогут нам предсказать pH буферов как до, так и после добавления кислот или оснований. Начнем со слабой кислоты **НВ**.



По определению,

$$K_a = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]}$$

так что

$$\frac{K_a}{[H^+]} = \frac{[B^-]}{[HB]}$$

Возьмем логарифм от обеих сторон,

$$\log K_a - \log [H^+] = \log ([B^-]/[HB])$$

Запишем **pK_a** вместо $-\log K_a$, у нас получится:

$$\mathbf{pH - pK_a = \log ([B^-] / [HB])}$$

Это уравнение называется

уравнением Хендерсона- Хассельбаха.



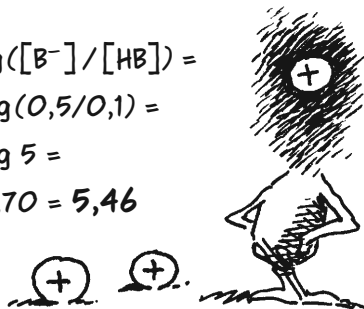
В нашем буферном растворе концентрация соли даст **[В⁻]**, а концентрация кислоты — **[НВ]**. **K_a** мы знаем, и можем решить уравнение для pH.

Например, рассмотрим буферный раствор, содержащий 1 л 0,5 М NaCH_3CO_2 и 0,1 М $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. K_a уксусной кислоты $1,75 \times 10^{-5}$, так что

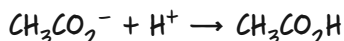
$$\text{p}K_a = -\log(1,75 \times 10^{-5}) = 4,76.$$

Тогда по Хендерсону–Хассельбаху pH раствора составим

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}]}\right) = \\ &= 4,76 + \log(0,5/0,1) = \\ &= 4,76 + \log 5 = \\ &= 4,76 + 0,70 = 5,46 \end{aligned}$$



Если добавить литр 0,05 М HCl , мы допустим, что CH_3CO_2^- будет связывать фактически все H^+ из HCl :



Так что мы можем составить традиционную таблицу:

	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	CH_3CO_2^-	H^+
Исходная концентрация	0,05	0,25	0,025
Изменение концентрации	0,025	-0,025	-0,025
Равновесная концентрация	0,075	0,225	0,0

Учтите, что концентрация уменьшится вдвое, потому что у нас теперь **ДВА ЛИТРА** раствора. Итак, Хендерсон–Хассельбах говорит нам:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = \\ &= 4,76 + \log(0,225/0,075) = \\ &= 4,76 + \log 3 = 4,76 + 0,48 = \\ &= 5,24 \end{aligned}$$



Посмотрите, что получится, если выполнить те же вычисления для добавления в раствор литра 0,04 М NaOH вместо HCl .

Уравнение Хендерсона–Хассельбаха также поможет нам, если мы решим отрегулировать pH системы.

Например, NH_4^+ значительно менее ядовит для рыбы, чем NH_3 , потому что незаряженные молекулы легче проходят через клеточные мембраны и влияют на метаболизм. По уравнению Хендерсона–Хассельбаха,

$$\log ([\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]) = \text{pH} - \text{pK}_a.$$

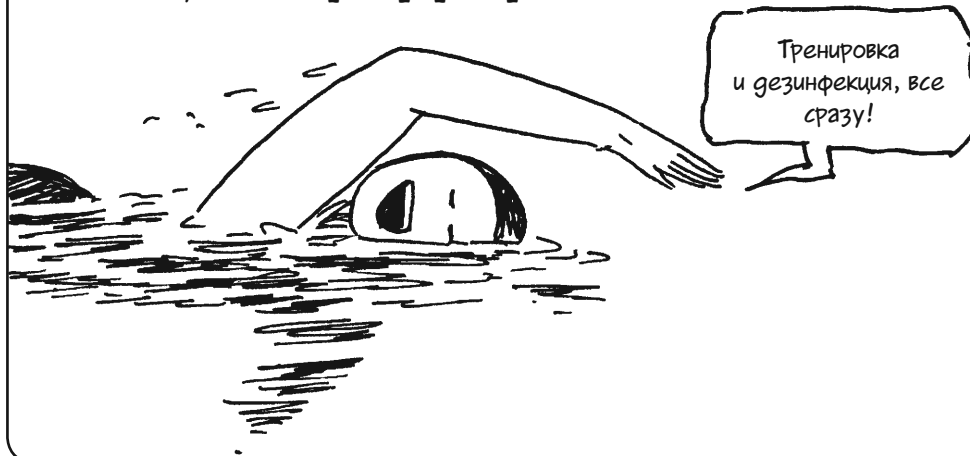
Если, например, мы захотим сделать соотношение $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]$ меньше одной тысячной ($\log < -3$), pH должен быть достаточно низким, чтобы

$$\text{pH} - \text{pK}_a < -3.$$

Поскольку pK_a для NH_4^+ равен 9,3, нам подойдет любой $\text{pH} < 6,3$.



Аналогично, мы добавляем HOCl в плавательный бассейн, чтобы убить микроорганизмы. Эта слабая кислота частично диссоциирует на H^+ и OCl^- . Однако **ТЕПЕРЬ** мы **ХОТИМ**, чтобы раствор был ядовитым, чтобы убить бактерии! Ядовитым опять будет неионизированное вещество HOCl , и нам надо отрегулировать pH в бассейне так, чтобы уменьшить $[\text{OCl}^-]/[\text{HOCl}]$.



В этой главе мы рассмотрели множество тем. Мы встретились с кислотами и основаниями, измерили их силу и увидели, как сила соотносится с их ионизацией в воде. Мы нейтрализовывали, титровали и смотрели на получившиеся соли. Мы узнали, как кислоты и основания влияют на растворимость солей и как сделать буферы из слабых кислот и оснований.



А теперь поговорим на совершенно другую тему...

Глава 10

Химическая термодинамика

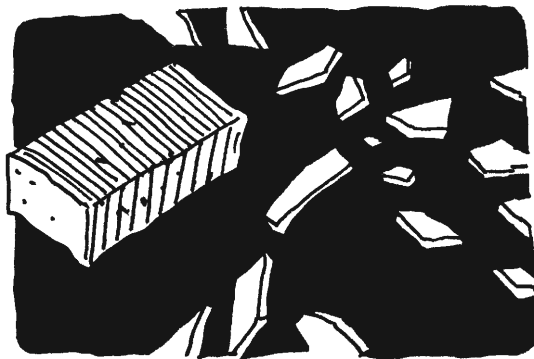
Тяжелая теоретическая глава, которая объясняет,
почему все происходит

Когда вы рассматриваете
Вселенную, вы понимаете,
что она выглядит совершенно
невероятной. Эффектные спи-
рали галактик... Царственная
регулярность алмазов... Захва-
тывающая сложность жизни...
Мрачные тайны химии, объяс-
няемые с помощью комиксов...

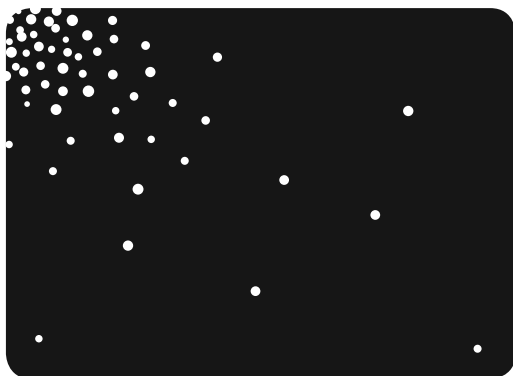


Тема этой главы успокаивает: Вселенная постоянно становится **МЕНЕЕ НЕВЕРОЯТНОЙ**.

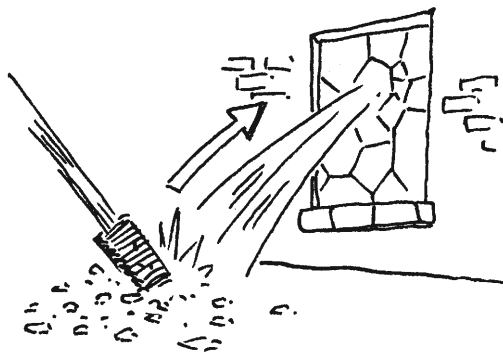
Например, кирпич попадает в окно, и стекло разбивается и вылетает.



Или: воздух попадает в вакуумную камеру и быстро заполняет ее всю.



Вы никогда не увидите, чтобы кирпич ударил в грудку кусков стекла и заставил их взлететь и собраться в окно!



Вы никогда не увидите, как весь воздух в комнате улетает в угол (а если увидите, то не доживете до того, чтобы об этом рассказать).



В обоих случаях причина одинакова: у вещей есть много, много, **МНОГО** способов **РАЗЛЕТЕТЬСЯ** или **РАСТЕЧЬСЯ**, но не слететься и сконцентрироваться. Растекание гораздо более вероятно. Это общий принцип Вселенной:

**Спонтанные процессы
обычно приводят
к рассредоточению.**

Вы можете протестовать.

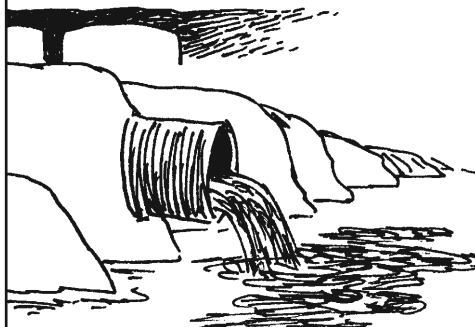
Вы можете сказать, что взяться за веник и смести осколки стекла — это процесс концентрации. И будете правы.



Но я отвечу, что для подметания я должен переместить свое тело. Перемещение включает химические реакции, которые рассеивают тепло в окружающую среду.



Фактически, если уж на то пошло, я не могу двигаться без еды, а еда создает мусор, который тоже рассеивается.



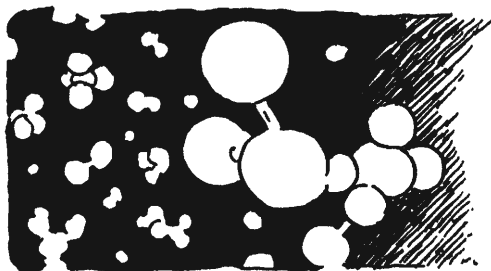
Еда, которую я поглощаю, в конечном счете связана с солнечной энергией, которая рассеивает по Вселенной огромное количество материи и энергии.



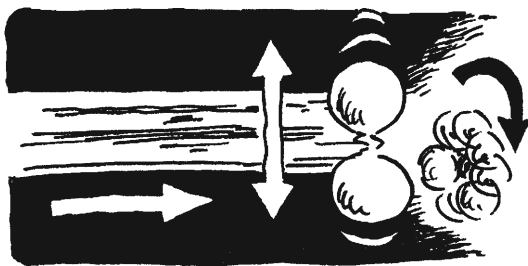
Вы увидели общую картину! Любой процесс, который концентрирует материю и/или энергию в системе, является **НЕ БОЛЕЕ ЧЕМ ОТКЛОНЕНИЕМ** от большего количества рассеяния повсюду во Вселенной. **ОБЩЕЕ ВЛИЯНИЕ ВСЕЛЕННОЙ** в целом — это **РАССЕЯНИЕ**.

В химических системах мы рассматриваем рассеяние **ЭНЕРГИИ**.

Представьте систему, которая состоит из некоторого, обычно гигантского количества молекул, и сосредоточьтесь на секунду на одной из них.

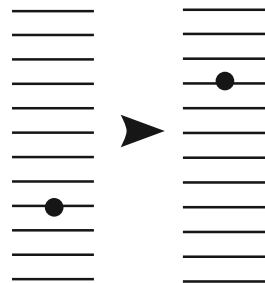
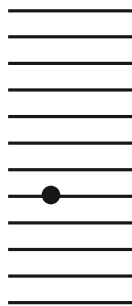


Кинетическая энергия хранится в молекуле в виде вибрации, вращения и переноса (то есть полета в пространстве).

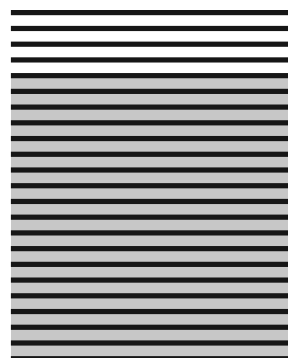
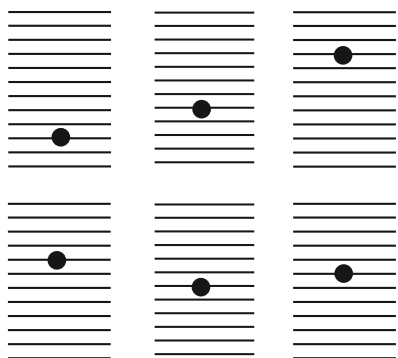


Как мы говорили в главе 2, в этом масштабе энергия **КВАНТОВАНА**. Допустимы только определенные фиксированные энергетические уровни.

Энергия поступает или отбирается пакетами, которые называются квантами. Они переводят молекулу с одного энергетического уровня на другой.



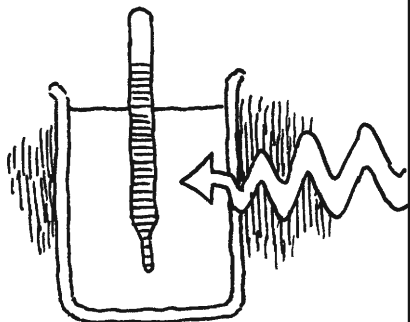
Картина выглядит так: каждая молекула имеет собственные энергетические уровни... и мы думаем обо всей системе, в которой все эти энергетические уровни собраны вместе, с огромным количеством квантов, каким-то образом их соединяющих.



Энтропия, S ,

измеряет рассеяние энергии. Ее можно определить в терминах теплоты и температуры:

Возьмем систему при температуре T (измеренной в $^{\circ}\text{K}$) и добавим в нее небольшое количество тепла q^* .



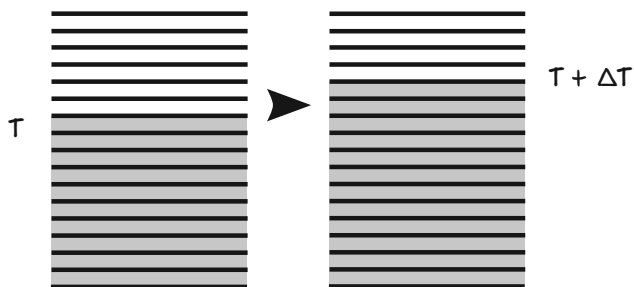
Изменение энтропии ΔS будет равно

$$\Delta S = q/T$$

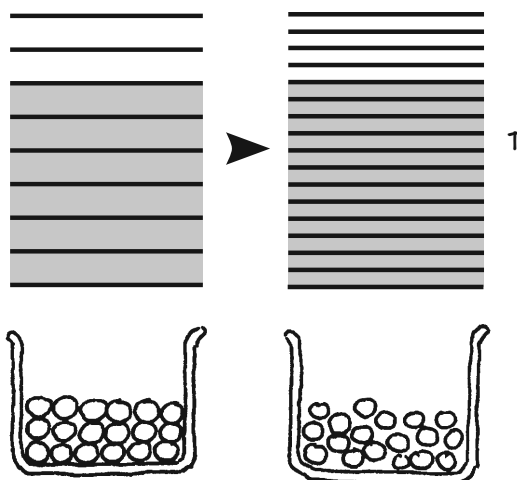
единицы измерения – Дж/ $^{\circ}\text{K}$.

Как показано на следующих диаграммах, ΔS измеряет **ДОПОЛНИТЕЛЬНОЕ РАССЕЯНИЕ ТЕПЛА** в системе в результате добавления q .

Иногда q вызывает небольшое увеличение температуры ΔT . ($q = C\Delta T$, где C – теплоемкость системы). Тепло распределяется по большому количеству энергетических уровней.

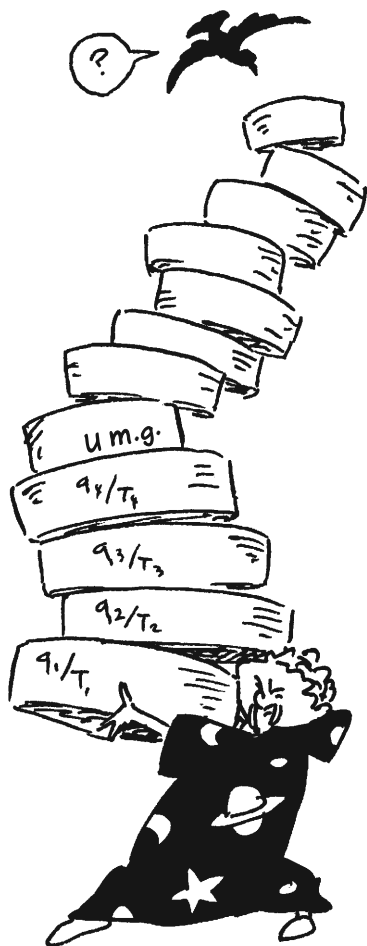


В других случаях q вызывает фазовые изменения (плавление, испарение). Тогда температура остается неизменной, но движение молекул становится менее ограниченным, и «открываются» дополнительные энергетические уровни. Тепло распределяется по этим энергетическим уровням.



*Физики говорят, что q должно добавляться **ОБРАТИМО**, то есть его можно вернуть без дополнительных затрат энергии. Это физически невозможно, но может быть приблизительно достигнуто путем добавления энергии за множество маленьких шагов.

Теперь можно вычислить **СТАНДАРТНУЮ ЭНТРОПИЮ** любого вещества. Это выполняется путем добавления всех маленьких приращений энтропии, которые складываются по мере нагревания вещества от абсолютного нуля до некоторой подходящей температуры, обычно $298\text{ }^{\circ}\text{K}$ (комнатная температура, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$).



При $298\text{ }^{\circ}\text{K}$ мы обозначаем энтропию S° , показывая, что это **СТАНДАРТНАЯ** энтропия.

Например, вычисление стандартной энтропии для воды включает следующие этапы:

Охлаждение идеального кристалла льда до абсолютного нуля (в действительности невозможно, но в теории должно быть сделано).

Медленное добавление небольших порций тепла и сложение всех изменений энтропии от нуля до $273\text{ }^{\circ}\text{K}$, точки плавления (сложное вычисление, но его следует выполнить!). Эта величина обозначается

$$S_{273^{\circ}} = 47,84 \text{ Дж/моль } ^{\circ}\text{K}$$

Таяние льда. Теплота плавления льда составляет 6020 Дж/моль , а $T = 273^{\circ}$, так что добавляемая теплота будет равна

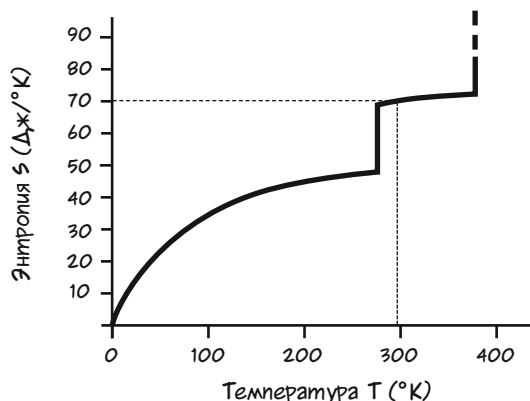
$$\frac{6020}{273} = 22,05 \text{ Дж/моль } ^{\circ}\text{K}$$

Нагрев воды от 273° до комнатной температуры с увеличением энтропии. Оно составит

$$S_{298^{\circ}} - S_{273^{\circ}} = 0,09 \text{ Дж/моль } ^{\circ}\text{K}$$

Сложим эти три величины и получим **СТАНДАРТНУЮ МОЛЯРНУЮ ЭНТРОПИЮ** воды

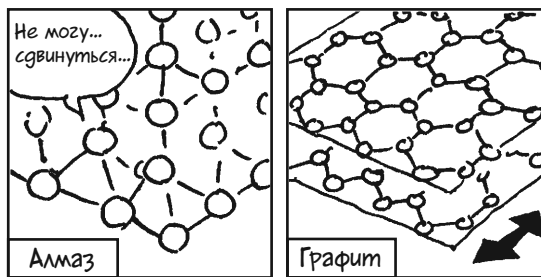
$$\begin{aligned} S^{\circ}(\text{воды}) &= 47,84 + 22,05 + 0,09 = \\ &= 70,0 \text{ Дж/моль } ^{\circ}\text{K} \end{aligned}$$



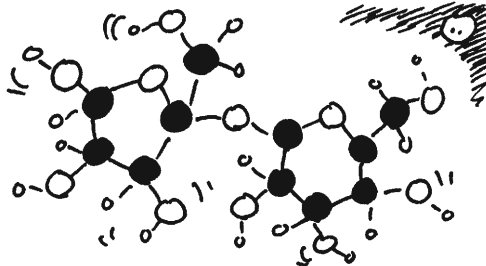
Поскольку различные вещества имеют разную теплоемкость и теплоту плавления и испарения, для достижения этих температур и изменения состояния им потребуются различные количества тепла. Другими словами, каждое вещество имеет собственную характеристическую стандартную энтропию.

ВЕЩЕСТВО	СТАНДАРТНАЯ МОЛЯРНАЯ ЭНТРОПИЯ (Дж/°К · моль)
Простые твердые вещества	
C (алмаз)	2,4
C (графит)	5,7
Fe (железо)	27,3
Cu (медь)	33,1
Pb (свинец)	64,8
Ионные твердые вещества	
CaO	39,7
CaCO ₃	92,2
NaCl	72,3
MgCl ₂	89,5
AlCl ₃	167,2
Молекулярные твердые вещества	
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (сахароза)	360,2
Жидкости	
H ₂ O (ж.)	70
CH ₃ OH (метанол)	126,8
C ₂ H ₅ OH (этанол)	161
Газы	
H ₂ O (г.)	189
CH ₄ (метан)	186
CH ₃ CH ₃ (этан)	230
H ₂	131
N ₂	191
NH ₃	193
O ₂	205
CO ₂	213
CH ₃ OH (метанол, г.)	240
C ₂ H ₅ OH (этанол, г.)	283

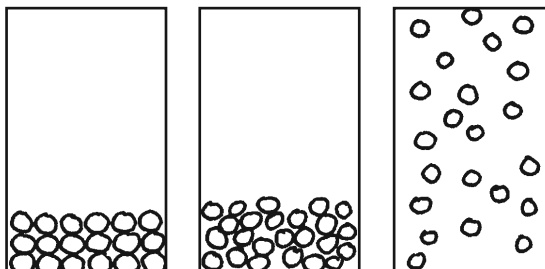
Исключительно низкая энтропия алмаза вызвана его жесткой кристаллической структурой, которая оставляет очень мало места для колебаний. Графит, состоящий из слоев атомов, имеет гораздо больше энергетических уровней.



У больших молекул энтропия выше, чем у маленьких — у них больше движущихся частей.

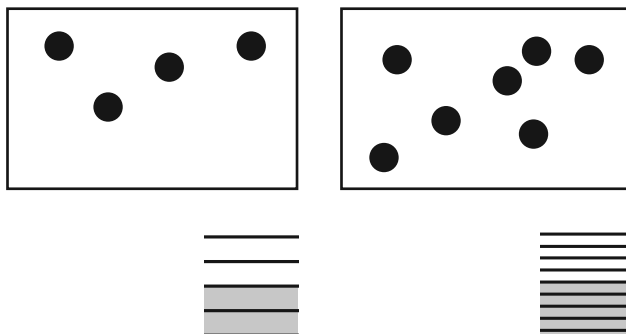


Для любого вещества
 $S^0(\text{твердого}) < S^0(\text{жидкости}) < S^0(\text{газа})$.



Поскольку энтропия связана с составом веществ и их внутренней структурой, энтропия системы может меняться и без добавления тепла. Например:

ЧИСЛО частиц в системе может расти или уменьшаться. Увеличение числа частиц обычно означает увеличение количества энергетических уровней, а значит, энтропия в этом случае будет расти.

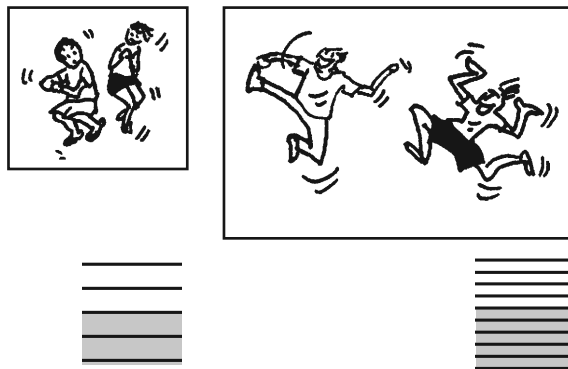


Система **РАСШИРЯЕТСЯ** или **СЖИМАЕТСЯ**. Существует загадочный квантово-механический эффект (поверьте нам!): молекулы получают дополнительные энергетические уровни, если занимают большой объем. Они как танцоры, которые покажут тем больше движений, чем шире у них площадка для выступления.

Этот эффект даже описывается формулой. При расширении газа с постоянной температурой

$$\Delta S = R \ln(P_0/P),$$

где P_0 — исходное давление, P — конечное давление, а R — газовая постоянная.



В системе происходит **ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ**. Химическая реакция изменяет число частиц и их внутреннее строение. Это достаточно сложно, и мы отведем для этого отдельный раздел. Итак...



Энтропия и химические реакции

Таблица энтропии является одним из наиболее мощных инструментов химика. Она позволяет предсказать, как пойдет произвольно выбранная реакция (при стандартных условиях).



Энтропия правит Вселенной. Мы уже отмечали, что Вселенная стремится к более вероятным, рассеянным состояниям. В терминах энтропии она ведет себя в соответствии с известным **ВТОРЫМ ЗАКОНОМ ТЕРМОДИНАМИКИ**, который гласит, что энтропия должна расти. Таким образом, для любого процесса

$$\Delta S_{\text{Вселенной}} > 0$$



Из таблицы стандартной энтропии мы можем вычислить изменение энтропии для реакций, участвующих в реакции, мы назовем ее $\Delta S_{\text{системы}}$:

$$\Delta S_{\text{системы}} = S^0(\text{продуктов}) - S^0(\text{реагентов})$$

(S — это «функция состояния», то есть она зависит только от начального и конечного состояния процесса, но не от промежуточных точек).



В качестве примера рассмотрим процесс Габера при стандартных условиях: предположим, что у нас есть смесь N_2 , H_2 и NH_3 ... Парциальное давление каждого газа 1 атм, а $T = 298^\circ K$. Пойдет ли реакция $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ в прямом направлении?

Прежде всего вычислим изменение энтропии системы, то есть смеси газов.

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{системы}} &= S^0(\text{продуктов}) - S^0(\text{реагентов}) = \\ &= 2S^0(NH_3) - S^0(N_2) - 3S^0(H_2) = \\ &= -198 \text{ Дж/}^\circ K\end{aligned}$$



Не так быстро! Помните, это энтропия **ВСЕЙ ВСЕЛЕННОЙ** должна расти, к энтропии системы это не относится. Мы можем также вычислить изменение энтропии **ОКРУЖЕНИЯ**.

$$\Delta S_{\text{Вселенной}} = \Delta S_{\text{системы}} + \Delta S_{\text{окружения}},$$

но

$$\Delta S_{\text{окружения}} = \frac{\text{изменение теплоты окружения}}{T}.$$

Изменение теплоты равно $-\Delta H$, где ΔH — **ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ** реакции. Мы говорили об этом в главе 5. Таким образом,

$$\Delta S_{\text{Вселенной}} = \Delta S_{\text{системы}} - (\Delta H/T).$$

ΔH для этой реакции можно найти в таблице энтальпий образования. Фактически она равна удвоенной ΔH_F для NH_3 (поскольку образуется два моля):

$$\begin{aligned}\Delta H &= 2\Delta H_F(NH_3) = \\ &= 2 \text{ моль} \times (-45,9) \text{ кДж/моль} = \\ &= -91,8 \text{ кДж},\end{aligned}$$

так что

$$\frac{\Delta H}{T} = \frac{-91800 \text{ Дж}}{298^\circ K} = -308 \text{ Дж/}^\circ K.$$

Тогда **ОБЩЕЕ** изменение энтропии, связанное с реакцией:

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{системы}} - (\Delta H/T) &= \\ &= -198 \text{ Дж/}^\circ K + 308 \text{ Дж/}^\circ K = \\ &= 110 \text{ Дж/}^\circ K.\end{aligned}$$

Оно положительное! Хотя энтропия **СИСТЕМЫ** понижается, в **ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ** выделяется достаточно энергии, чтобы реакция шла в прямом направлении!



Это аналогично уборке разбитого стекла. Процесс концентрирует энергию внутри системы, но остальная часть Вселенной рассеивает энергию, чтобы это произошло.

Аналогичный подход применяется к **ЛЮБЫМ** реакциям при постоянных P и T . Если ΔH — энтальпия реакции, тогда

$$\Delta S_{\text{окружения}} = -\Delta H/T.$$

Общая энтропия:

$$\Delta S_{\text{Вселенной}} = \Delta S_{\text{системы}} + \Delta S_{\text{окружения}},$$

что означает

$$\Delta S_{\text{Вселенной}} = \Delta S_{\text{системы}} - (\Delta H/T)$$

Это **ОБЩЕЕ РАССЕЯНИЕ ЭНЕРГИИ** во Вселенной в результате реакции.

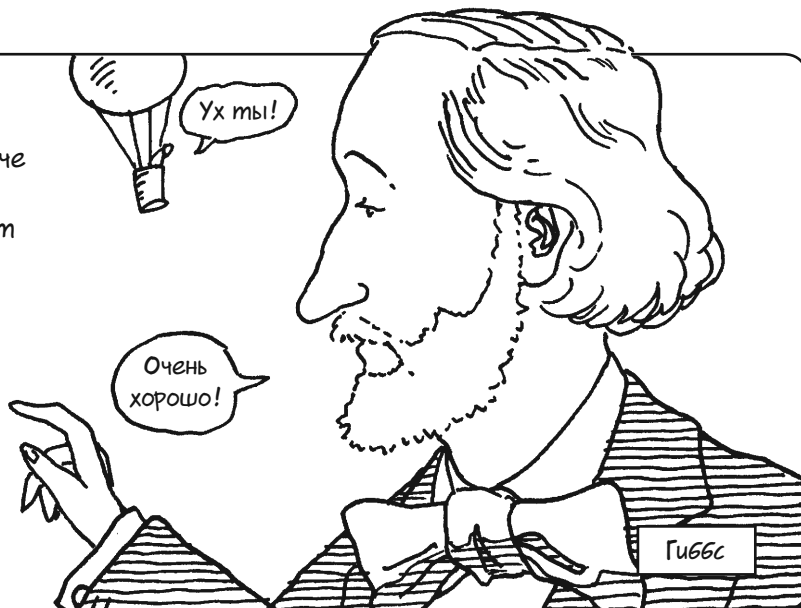


По определению энтропии общее количество рассеиваемой **ЭНЕРГИИ** равно $T\Delta S_{\text{Вселенной}}$. Мы говорим, что **ИЗМЕНЕНИЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ** реакции равно $T\Delta S_{\text{Вселенной}}$. Это последнее выражение записывается как ΔG в честь американского химика Дж. Уилларда Гиббса (1839–1903). Умножив это выражение на $-T$, мы получим следующее важное уравнение для ΔG :

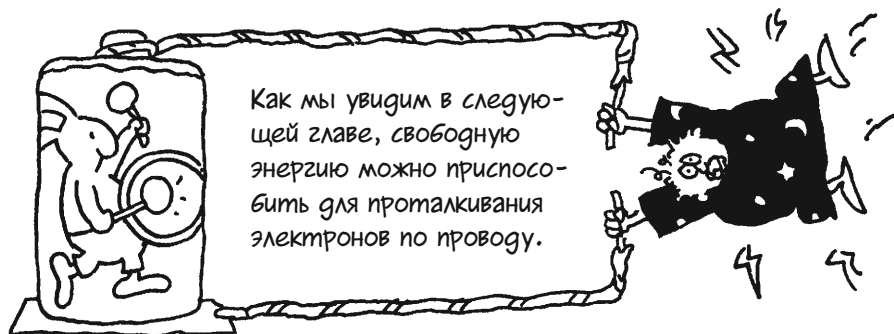
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S_{\text{системы}}$$

Реакция происходит **САМОПРОИЗВОЛЬНО**, если $\Delta S > 0$ или, иначе говоря, если $\Delta G < 0$. Равновесие наступает при $\Delta G = 0$.

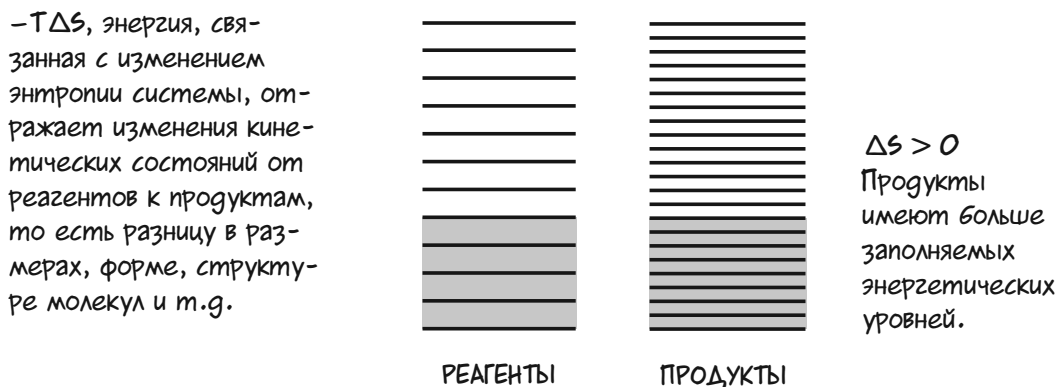
Учтите, что ΔG жестко определяется в рамках системы, не затрагивая окружающую среду.



ΔG отражает чистое количество энергии, которую потенциально можно перехватить в виде работы во время ее рассеяния. Фактически можно думать о функции Гиббса как о **МАКСИМАЛЬНОМ КОЛИЧЕСТВЕ** работы, которая может быть выполнена в ходе реакции.



Изобразив функцию Гиббса графически, мы можем рассуждать двумя способами:

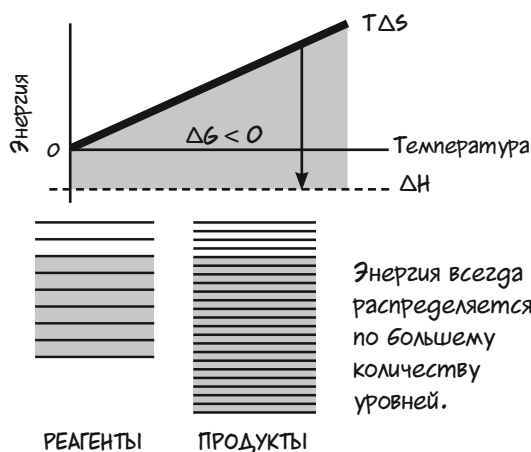


Это поможет нам отметить четыре варианта в зависимости от знаков ΔH и ΔS (ниже всюду означает $\Delta S_{\text{системы}}$).

$\Delta H < 0$ Экзотермическая

$\Delta S > 0$ Энтропия системы повышается

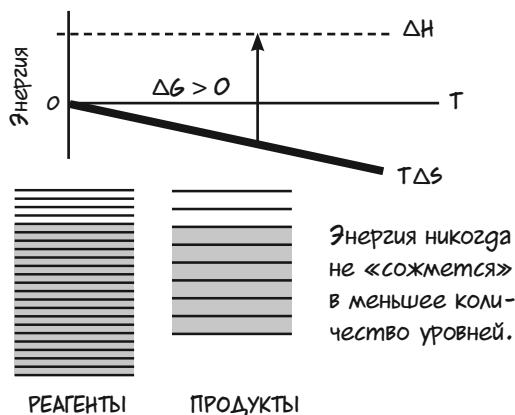
ΔG всегда отрицательная. Реакция происходит самопроизвольно при любой температуре.



$\Delta H > 0$ Эндотермическая

$\Delta S < 0$ Энтропия системы понижается

ΔG всегда положительная. Реакция никогда не происходит самопроизвольно. Обратная реакция всегда происходит самопроизвольно.

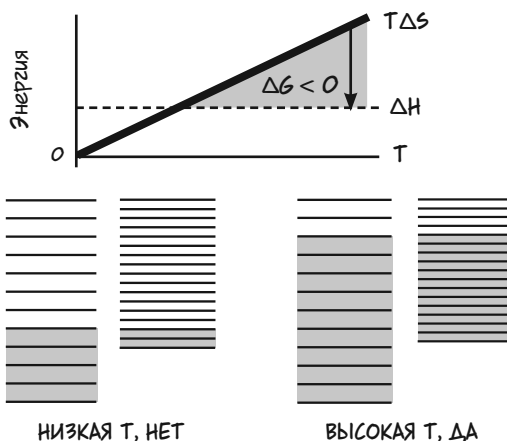


$\Delta H > 0$ Эндотермическая

$\Delta S > 0$ Энтропия системы повышается

$\Delta G < 0$, когда $\Delta H < T\Delta S$. $T\Delta S$, энергия, рассеиваемая при росте энтропии системы, должна превосходить ΔH , энергию, поглощаемую из окружающей среды.

Происходит самопроизвольно при $T > \Delta H/\Delta S$

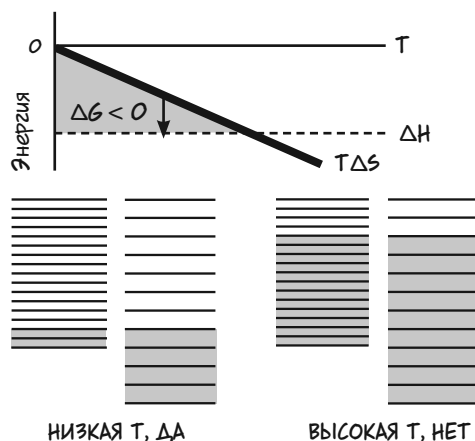


$\Delta H < 0$ Экзотермическая

$\Delta S < 0$ Энтропия системы уменьшается

$T\Delta S$ — это уменьшение энергии из-за падения энтропии системы. $\Delta G < 0$ только при высвобождении в ходе реакции еще большего количества энергии, то есть $\Delta H < T\Delta S$, или когда $T < \Delta H/\Delta S$.

Происходит самопроизвольно только при низких Т.



Другими словами, компоненты функции Гиббса, ΔH и $T\Delta S$, позволяют предсказать диапазон температур, в котором реакция будет происходить самопроизвольно — предполагая, что она проводится при постоянных T и P .



В процессе Хабера, как мы видели, $\Delta S < 0$, $\Delta H < 0$, так что повышение температуры действительно блокирует реакцию* (главным в этом случае, по принципу Ле Шателье, было повышение давления).



* Тем не менее реакция проводится при достаточно высокой температуре, потому что это ускоряет реакцию.

Идея состоит в том, чтобы посмотреть, что мы можем сделать со свободной энергией Гиббса при стандартных условиях, а затем модифицировать функцию так, чтобы она отражала различные парциальные давления или концентрации.

Каждое вещество имеет **СТАНДАРТНУЮ СВОБОДНУЮ ЭНЕРГИЮ ОБРАЗОВАНИЯ** G_F^0 . Это изменение свободной энергии при образовании вещества из составляющих его элементов при стандартных условиях. Другими словами, это ΔG уравнения

ЭЛЕМЕНТЫ $\rightarrow$ ВЕЩЕСТВО

Естественно, химики собрали обширные таблицы такого рода. Вот небольшая.

ВЕЩЕСТВО	G_F^0 (кДж/моль)
$\text{CO}_2(\text{г.})$	-394,37
$\text{NH}_3(\text{г.})$	-16,4
$\text{N}_2(\text{г.})$	0
$\text{H}_2(\text{г.})$	0
$\text{CaO}(\text{тв.})$	-604,2
$\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$	-237,18
$\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$	-228,59
$\text{O}_2(\text{г.})$	0
$\text{H}^+(\text{водн.})$	0
$\text{OH}^-(\text{водн.})$	-157,29

Можно увидеть (как и в случае с энтальпией образования*), что **ЛЮБАЯ РЕАКЦИЯ, ПРОТЕКАЮЩАЯ ПРИ СТАНДАРТНЫХ УСЛОВИЯХ**, имеет свободную энергию, равную разности между стандартной свободной энергией образования продуктов и стандартной свободной энергией образования реагентов:

$$\Delta G = G_F^0(\text{продуктов}) - G_F^0(\text{реагентов})$$



* См. с. 107.

** Американское химическое общество.

Давайте запишем ΔG^0 , чтобы указать, что наша реакция происходит при стандартных условиях ($T = 298^\circ\text{K}$, $P = 1$ атм). Что произойдет, если мы изменим давление?

Если давление газа изменяется при постоянной температуре T с исходного давления P_0 до конечного давления P , изменение энтропии подчиняется следующему уравнению (без доказательства — извините!):

$$\Delta S = R \ln(P_0/P) \quad (R - \text{газовая постоянная})$$

Изменение давления не включает теплоперенос: $\Delta H = 0$. Следовательно, этот процесс (то есть изменение давления) имеет свободную энергию:

$$G_F - G_F^0 = \Delta H - T\Delta S = -T\Delta S = -RT \ln(P_0/P)$$

$$G_F = G_F^0 - RT \ln(P_0/P) = G_F^0 + RT \ln(P/P_0) = G_F^0 + RT \ln P$$

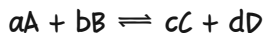
(потому что в стандартных условиях $P_0 = 1$).



Отлично! Теперь позволим P изменяться и рассмотрим реакцию при постоянной $T = 298^\circ\text{K}$. Тогда

$$\Delta G = G_F(\text{продуктов}) - G_F(\text{реагентов})$$

Теперь посмотрим на гипотетическую реакцию в сбалансированном уравнении



и предположим, что A , B , C и D являются газами, которые остаются смешанными, с парциальными давлениями P_A , P_B , P_C и P_D . Тогда

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_F(\text{продуктов}) - G_F(\text{реагентов}) = \\ &= G_F^0(\text{продуктов}) - G_F^0(\text{реагентов}) + \\ &+ RT(c \ln P_C + d \ln P_D - a \ln P_A - b \ln P_B) = \\ &= \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right) \end{aligned}$$



Снова равновесие

$$Q = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

называется **ИНДЕКСОМ РЕАКЦИИ**. Q маленький, когда продуктов мало по сравнению с реагентами, и большой, когда наоборот. Если A , B , C и D представляют собой растворенные реактивы, мы можем также написать

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

и будет справедливо, что

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q.$$

Учтите, что $\Delta G < 0$, если Q достаточно мал и $\Delta G > 0$, если Q достаточно велик, то есть имеется значительное количество C и D .

Перевод: когда Q мал, реакция идет в прямом направлении! Когда Q велик, реакция меняет направление!

Спасибо.



Равновесие достигается, когда $\Delta G = 0$, или

$$RT \ln Q = -\Delta G^0$$

или

$$Q = e^{(-\Delta G^0/RT)}$$



Это второй способ получения константы равновесия! Он говорит, что в состоянии равновесия существует константа K_{eq} , такая, что

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_{eq}$$

Подобное соотношение существует и для парциальных давлений. Даже лучше, теперь мы можем вычислить K_{eq} из стандартных свободных энергий образования, даже не проводя реакцию!

$$K_{eq} = e^{(-\Delta G^0/RT)}$$

(И помните, в этом уравнении $T = 298^\circ \text{K}$.)

Просто для удовольствия попробуем вычислить таким образом константу ионизации воды.



$$\Delta G^0 = G_F^0 (\text{продуктов}) - G_F^0 (\text{реагентов})$$

Из таблицы:

$$G_F^0 (\text{H}_2\text{O} (\text{ж.})) = -237,18 \text{ кДж/моль}$$

$$G_F^0 (\text{OH}^- (\text{водн.})) = -157,29 \text{ кДж/моль}$$

$$G_F^0 (\text{H}^+ (\text{водн.})) = 0$$

Так что

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= -157,29 - (-237,18) = 79,89 \text{ кДж/моль} = \\ &= 79\,890 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K_{eq} &= e^{(-\Delta G^0/RT)} = \\ &= e^{(-79\,890)/(8,3134 \times 298)} = \\ &= e^{-32,25} = \\ &= 9,9 \times 10^{-15} = \\ &= 10^{-14} \text{ или достаточно близко!} \end{aligned}$$

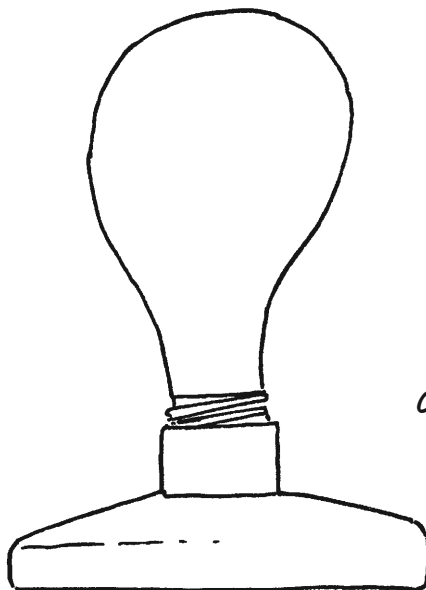


Глава II

Электрохимия

Здесь вспыхивает свет и звонки звенят,
пока не сядут аккумуляторы...

В последней главе, когда мы обсуждали возможность извлечения энергии из химических реакций, мы тайно имели в виду определенный тип энергии: **ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ** энергию.

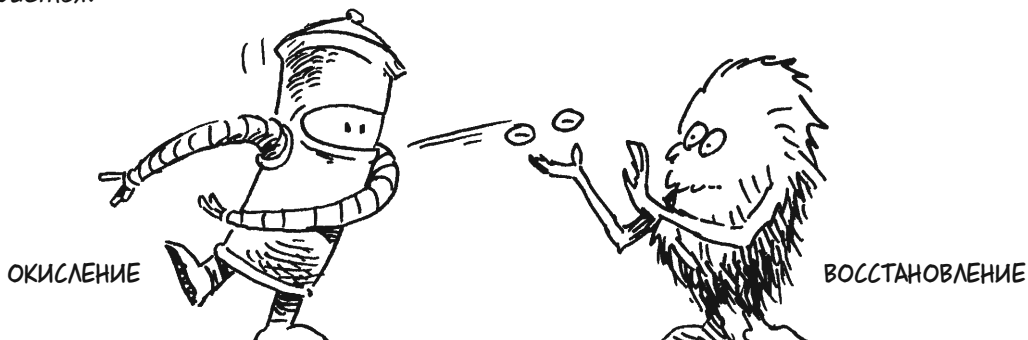


Реакции, которые перемещают электроны (о них мы рассказывали в главе 4), называются **ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМИ РЕАКЦИЯМИ**. В процессе таких реакций электроны передаются от одного атома к другому, и мы хотим, чтобы этот перенос шел по замкнутому пути, проходя при этом, например, через электрическую лампочку!

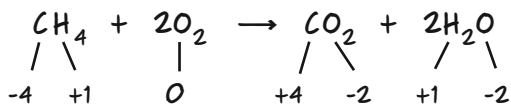


Редокс

Редокс — это сокращение английского слова reduction-oxidation, **ОКИСЛИТЕЛЬ-НО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ**. В окислительно-восстановительных реакциях атом, отдающий электроны, окисляется, а атом, принимающий электроны, восстанавливается.



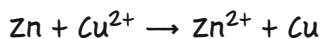
СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ атома — это число избыточных зарядов после потери или приобретения электронов. Например:



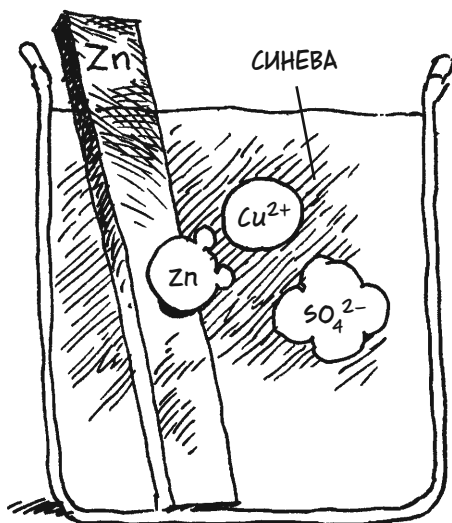
С левой стороны уравнения степень окисления кислорода равна нулю. Каждый атом кислорода захватывает два электрона и восстанавливается до -2 . Эти восемь электронов (2×4) отбираются у углерода, при этом он окисляется от -4 до $+4$. Водород не окисляется и не восстанавливается.



В главе 4 мы говорили о том, что окисление характерно в основном для неметаллов, таких как кислород, но окислительно-восстановительные реакции также часто происходят между **МЕТАЛЛАМИ И ИХ ИОНАМИ**. Например, цинк отдает электроны более охотно, чем медь. Когда Zn встречается с ионом Cu^{2+} , два электрона перепрыгивают с цинка на медь. Cu^{2+} **ОКИСЛЯЕТ** Zn, а Zn **ВОССТАНАВЛИВАЕТ** Cu^{2+} .



Если полоска цинка погружена в раствор сульфата меди (II)*, CuSO_4 , металлический цинк медленно окисляется и растворяется, а ионы меди подбирают электроны и выпадают из раствора в виде металлической меди.

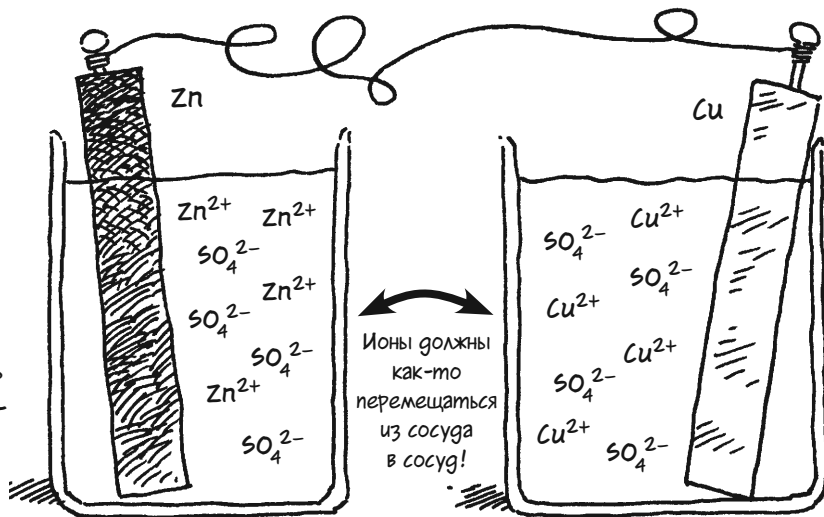


В этой реакции электроны переходят непосредственно от одного атома или иона к другому. А теперь мы пойдем на хитрость: **РАЗДЕЛИМ** окисление и восстановление, но соединим зоны реакции проводником.

* Он синий, если что!

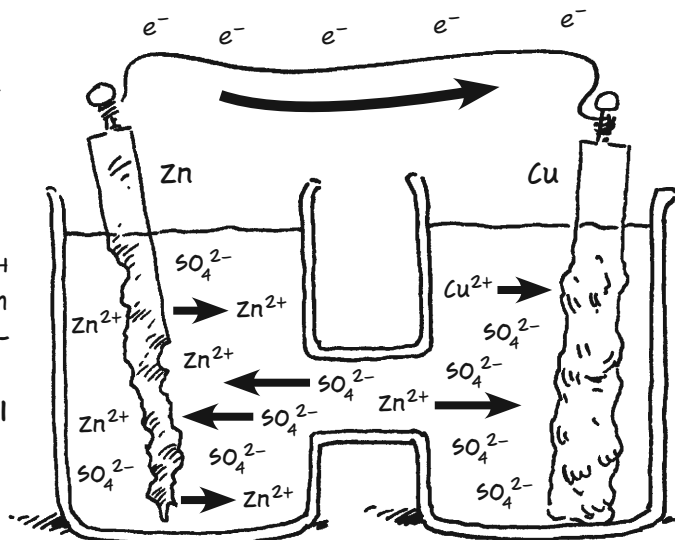
Полоска цинка погружена в 1 М водный раствор $ZnSO_4$. Медь погружена в 1 М раствор $CuSO_4$. Две полоски металла — или **ЭЛЕКТРОДЫ** — соединены проводом. Однако электроны пока не движутся, потому что их движение создало бы дисбаланс зарядов.

Для поддержания баланса зарядов ионы должны иметь возможность переходить из одного раствора в другой.



Если проложить путь для ионов, электроны начнут двигаться по проводу. Это единственный путь, по которому они смогут попасть из Zn в Cu^{2+} ! Растворенный Cu^{2+} восстанавливается и откладывается на медном электроде. Zn окисляется и растворяется. SO_4^{2-} переносится к цинковому электроду. $[Zn^{2+}]$ растёт, а $[Cu^{2+}]$ падает.

Источник электронов называется **АНОДОМ**. Он притягивает отрицательно заряженные **АНИОНЫ** (SO_4^{2-}).

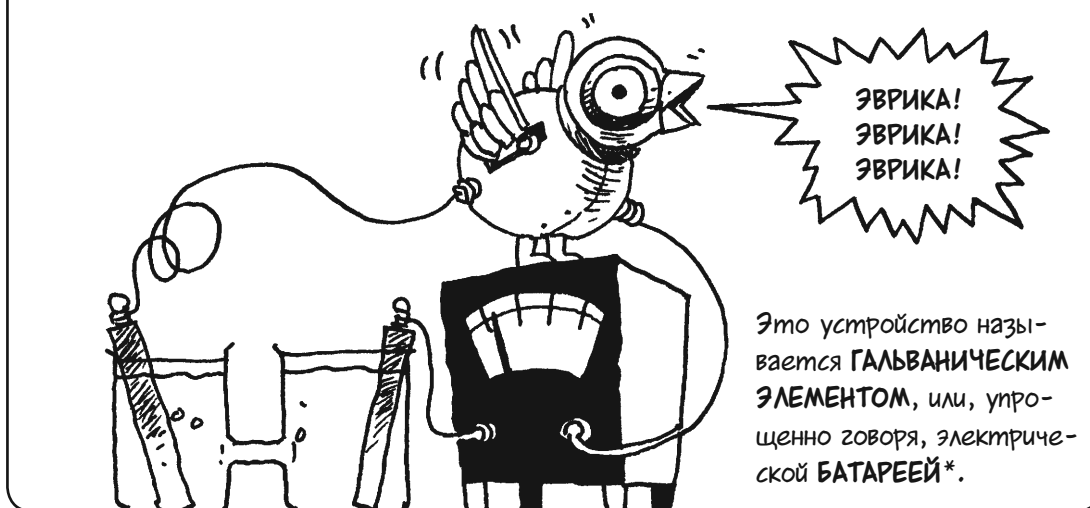


Приемник электронов, или **КАТОД**, притягивает положительно заряженные **КАТИОНЫ** (здесь в основном Cu^{2+} , но и немного Zn^{2+}).

Почему перемещаются электроны? Потому что для них это все равно что катиться с горы! Электроны на катоде имеют **БОЛЕЕ НИЗКУЮ ПОТЕНЦИАЛЬНУЮ ЭНЕРГИЮ**. Для того, чтобы они двигались в обратную сторону, следует добавить энергию извне, которая подтолкнет электроны «наверх», с катода на анод.

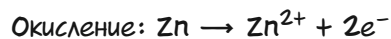


«Толчок» реакции — падение энергии заряда — называется **НАПРЯЖЕНИЕМ** или **ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОТЕНЦИАЛОМ**, ΔE . Он измеряется в **ВОЛЬТАХ**, о которых мы еще поговорим. Измерительный прибор на проводе показывает, что реакция цинк — медь генерирует **1,1 ВОЛЬТ**. Мы можем использовать силу электронов в этом «проходе» для установки лампы, двигателя или звонка. Электроны **ПРОИЗВОДЯТ РАБОТУ**.

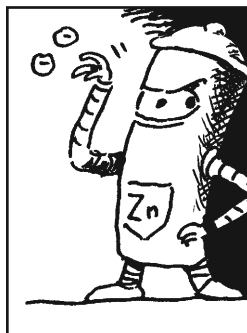
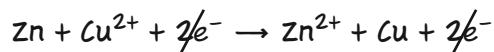


*Строго говоря, батарея состоит из нескольких ячеек, соединенных последовательно.

Поскольку в химической ячейке окисление и восстановление физически разделены, химики, описывая перенос электронов, любят рассуждать в терминах отдельных ПОЛУРЕАКЦИЙ. В медно-цинковой ячейке протекают полуреакции:

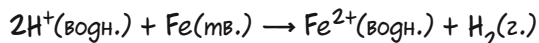
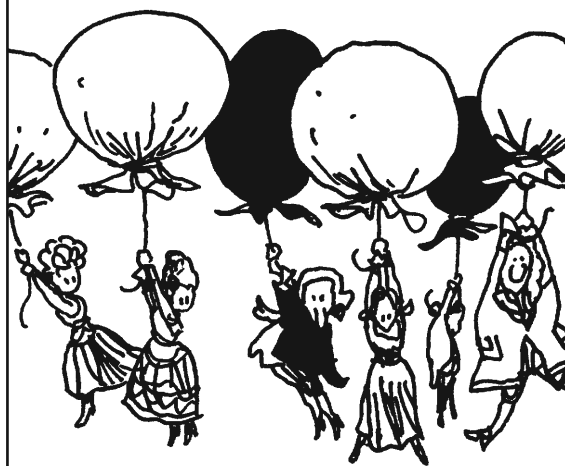


При объединении полуреакций электроны появляются на обеих сторонах, и их можно сократить:

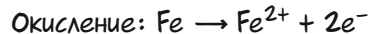


Другие (простые) окислительно-восстановительные реакции в растворе и их полуреакции:

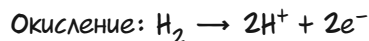
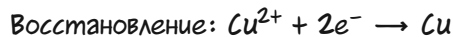
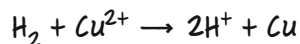
При добавлении железных опилок к кислоте они восстанавливают H^+ , при этом выделяется газообразный водород (именно так развлекающиеся потребители водорода получали его в XVIII веке!):



Полуреакции:



С другой стороны, водород окисляется ионами меди:



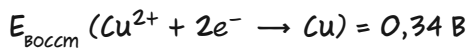
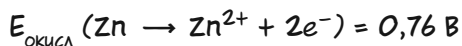
Перечислять ΔE для всех окислительно-восстановительных реакций слишком долго, вместо этого мы возьмем напряжения $E_{\text{окисл}}$ и $E_{\text{восст}}$ полуреакций и сложим их.

$$\Delta E = E_{\text{окисл}} + E_{\text{восст}}$$

Напряжение любой полной реакции можно найти, сложив потенциалы ее полуреакций. Так гораздо удобнее!



Так, например,



ΔE реакции в целом:

$$0,77 + 0,34 = 1,10 \text{ В}$$



Мы можем думать об этом как о склонности окисляющихся веществ отдавать электроны, и восстанавливающимся — подбирать их.



Как нам определить напряжения полуреакций, с которыми мы еще не встречались?

Вот как: сначала, поскольку напряжение зависит от концентрации, давления и температуры, мы определим **СТАНДАРТНЫЕ УСЛОВИЯ**:

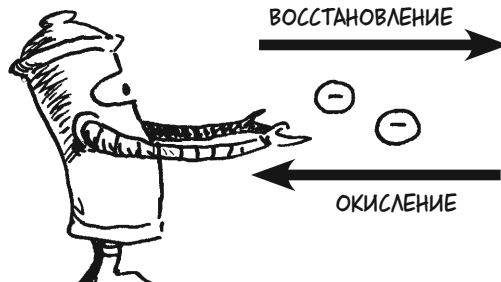
$T = 298\text{ }^\circ\text{K}$, $P = 1\text{ атм}$, концентрация = 1 М . Мы назовем напряжение нашей полуреакции **СТАНДАРТНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ**, $E^\circ_{\text{восст}}$, или просто E° .



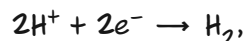
Есть что-нибудь, что НЕ зависит от температуры, давления и концентрации?

Это будет потенциал восстановления, потому что для удобства **МЫ ЗАПИСЫВАЕМ ПОЛУРЕАКЦИИ В ВИДЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ**. Если реакция протекает слева направо, это восстановление, если справа налево — окисление, и

$$E_{\text{восст}} = -E_{\text{окисл}}.$$

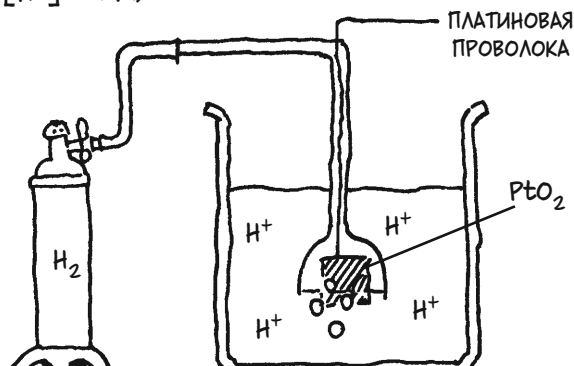


И наконец, мы будем измерять все потенциалы восстановления относительно **ВОДОРОДА**, то есть реакции восстановления



которому задается значение $E^\circ = 0$.

Восстановление водорода выполняется путем пробулькивания H_2 при давлении 1 атм над катализатором, оксидом платины PtO_2 , в кислоте при $\text{pH} = 0$ (при стандартных условиях, $[\text{H}^+] = 1\text{ М}$).



Мой потенциал восстановления равен напряжению при подключении к этой штуке!



Некоторые полуреакции окисляют H_2 (например, $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$), а другие ($Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$) восстанавливают H^+ . Все, что восстанавливает H^+ , имеет **ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ВОССТАНОВЛЕНИЯ**.

ПОЛУРЕАКЦИЯ	$E^0(B)$	ПОЛУРЕАКЦИЯ	$E^0(B)$
$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3,05	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0,25
$K^+ + e^- \rightarrow K$	-2,93	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0,14
$Ba^{2+} + 2e^- \rightarrow Ba$	-2,92	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0,13
$Sr^{2+} + 2e^- \rightarrow Sr$	-2,89	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0,00
$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	-2,84	$AgCl(мв.) + e^- \rightarrow Ag(мв.) + Cl^-$	0,22
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2,71	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0,34
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2,38	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0,40
$Be^{2+} + 2e^- \rightarrow Be$	-1,85	$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	0,52
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1,66	$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	0,54
$Ti^{2+} + 2e^- \rightarrow Ti$	-1,63	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0,77
$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$	-1,18	$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$	0,80
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0,76	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0,80
$Ga^{3+} + 3e^- \rightarrow Ga$	-0,52	$Ir^{3+} + 3e^- \rightarrow Ir$	1,00
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0,44	$Br_2(ж.) + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1,07
$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	-0,40	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1,23
$PbSO_4(мв.) + 2e^- \rightarrow Pb(мв.) + SO_4^{2-}$	-0,35	$PbO_2(мв.) + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow$ $\rightarrow PbSO_4(мв.) + 2H_2O$	1,69
$Tl^+ + e^- \rightarrow Tl$	-0,34	$F_2(г.) + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2,87
$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$	-0,27		

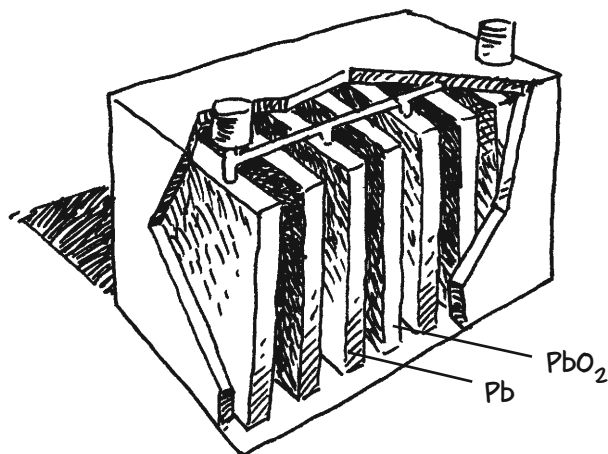
Если две полуреакции соединяются в целую реакцию, полуреакция, находящаяся выше в этой таблице, идет справа налево, как окисление, а нижняя реакция становится восстановлением. Полное напряжение реакции

$$\Delta E^0 = E^0(\text{нижняя}) - E^0(\text{верхняя})$$

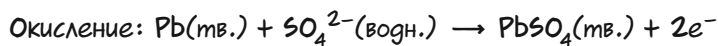


Пример: свинцовый аккумулятор

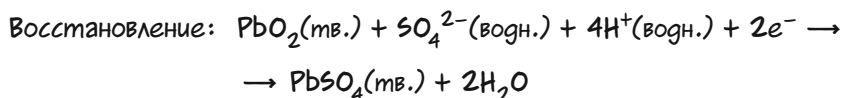
В аккумуляторе под крышкой капота вашего автомобиля анодом служит металлический свинец, $Pb(O)$, со степенью окисления 0. Катодом является $Pb(+IV)$, в виде PbO_2 . Электроны погружены в крепкую (6М) серную кислоту, H_2SO_4 . Окисление и восстановление превращают анод и катод в $Pb(+II)$.



Полуреакции:

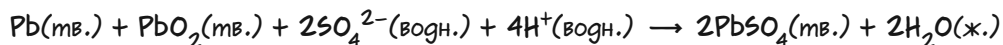


$$E^0_{восст} = -0,35 \text{ В}$$



$$E^0_{восст} = 1,69 \text{ В}$$

Общая реакция представляет собой:

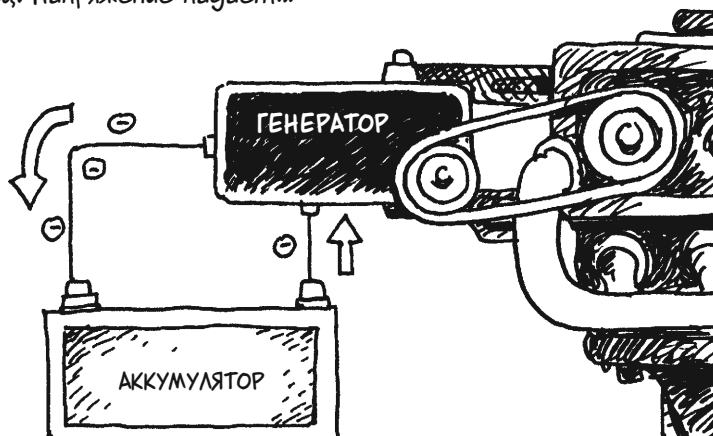


$$\Delta E = 1,69 - (-0,35) = 2,04 \text{ В}$$

В автомобильные аккумуляторы обычно ставят шесть таких батарей, чтобы общее напряжение было равно 12 В.

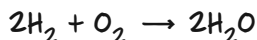
Сульфат свинца нерастворим и откладывается на электродах, при этом потребляется серная кислота и свинец. Напряжение падает...

Но при езде вращение двигателя автомобиля преобразуется **ГЕНЕРАТОРОМ** в электроэнергию. Она позволяет вернуть электроны обратно на анод аккумулятора и провести реакцию в обратном направлении. Аккумулятор **ПЕРЕЗАРЯЖАЕТСЯ!**

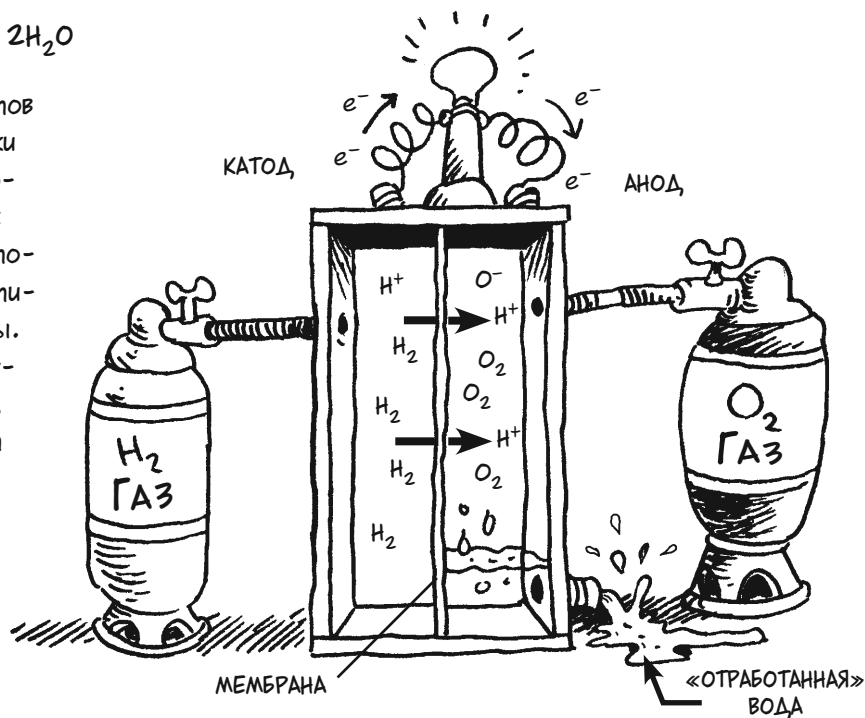


Пример: топливная ячейка

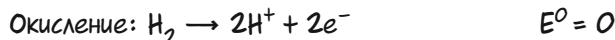
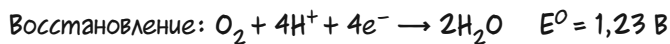
Топливная ячейка извлекает электроэнергию из реакции горения, такой как



Один из вариантов топливной ячейки содержит кислород и водород с разных сторон полимерной (пластиковой) мембраны. Мембрана пропускает протоны, но задерживает электроны.



Полуреакции:



Итак, общее напряжение ячейки будет — или должно быть — **1,23 вольт**.

На самом деле ячейка создает менее 0,9 В. Почему такая разница? Одной из причин является то, что эффективность ячейки менее 100 %. Часть газа выходит из ячейки, не реагируя, кроме того, в системе действует электрическое сопротивление. И целых 0,2 В тратится на преодоление **БАРЬЕРА ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ** реакции.

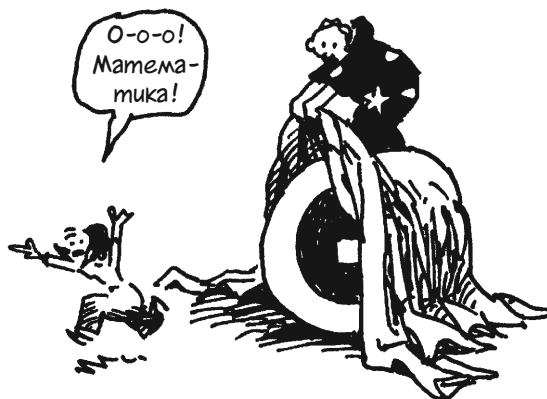
И кстати, если водородное топливо сперва необходимо получить из воды, сможем ли мы получить от его сжигания больше энергии, чем потратим на получение?

Хороший вопрос...



Напряжение и свободная энергия

Можем ли мы предсказать изменение напряжения при отклонении давления или концентрации от стандартных значений? Ответ будет «да», поскольку напряжение – не что иное, как замаскированная СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА.



На с. 219 напряжение было определено как падение энергии на заряд, так что мы можем вычислить изменение энергии в ходе реакции, для этого нужно умножить напряжение на величину переносимого заряда:

энергия = напряжение × заряд

Так, если один вольт переносит один моль электронов, общее падение энергии будет равно 96 485 Дж*.

1 вольт-моль e^- = 96 485 Дж



Этот коэффициент 96 485 кДж/(вольт-моль e^-) называется ПОСТОЯННОЙ ФАРАДЕЯ и записывается как $\mathcal{F}$. Если напряжение ΔE переносит n молей электронов,

падение энергии = $n\mathcal{F}\Delta E$.

Это значение отражает максимальную работу, которую ячейка потенциально способна выполнить.



* Ясно, что человек, который давал определение вольта, не консультировался с химиками: возможно, они не дали бы ему измерять ΔE в единицах по 1/96 485 вольт, или «джольтах», и не позволили бы появиться $\mathcal{F}$.

Теперь максимальная работа, которую может выполнить РЕАКЦИЯ, — ΔG , где ΔG — ее свободная энергия. Но в гальваническом элементе на самом деле происходит окислительно-восстановительная реакция! Другими словами,

$$\Delta G = -nF\Delta E \text{ Дж, или}$$

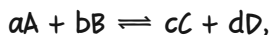
$$\Delta E = \frac{-\Delta G}{nF} \text{ вольт}$$



Знак минуса остался от нашего определения. Напряжение — это мера наделения энергии, а ΔG — изменение энергии. Поэтому $\Delta E > 0$, если $\Delta G < 0$. Таким образом, ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИЯ ЯВЛЯЕТСЯ САМОПРОИЗВОЛЬНОЙ, ЕСЛИ $\Delta E > 0$.



В последней главе мы говорили о том, как меняется ΔG при изменении концентрации. Если у нас есть реакция



то

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q,$$

где Q является индексом реакции

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}.$$

Поскольку $\Delta E = -\Delta G/nF$ при любой концентрации, мы получаем

$$\Delta E = \Delta E^0 - (RT/nF) \ln Q,$$

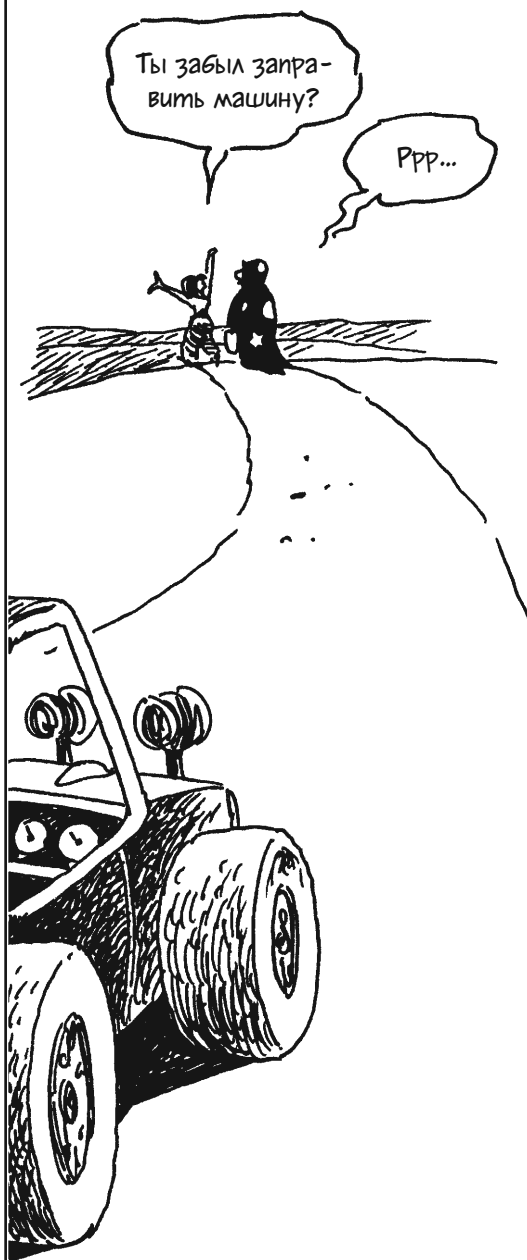
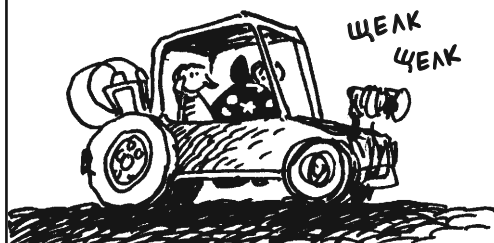
так называемое **УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА**.

Поскольку балансируемые потенциалы полуреакций на самом деле принадлежат полным реакциям относительно водородного электрода, уравнение также истинно и для потенциалов восстановления $E_{\text{восст}}$:

$$E_{\text{восст}} = E_{\text{восст}}^0 - (RT/nF) \ln Q.$$

В состоянии равновесия, напомним,

$\Delta G = 0$, так что и $\Delta E = 0$. То есть при $Q = K_{\text{eq}}$ аккумулятор перестает работать.



Существует множество применений уравнения Нернста. Мы рассмотрим только одно, когда $pH = 7$ (при стандартных условиях, напомним, $pH = 0$!) $pH = 7$ — это то, что присутствует в живых организмах...



Для простоты предположим, что H^+ присутствует в полуреакции в качестве **РЕАГЕНТА** (не продукта), и будем считать, что все остальные компоненты имеют стандартную концентрацию 1 М или близкую к ней. В этом случае мы запишем измененное напряжение как $E^{0'}$.

$$E^{0'} = E^0 - (RT/nF)\ln Q.$$

Если реакция



и $[A] = [B] = [C] = [D] = 1$, то в индексе реакции **ВСЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ РАВНЫ ЕДИНИЦЕ**, за исключением концентрации H^+ !

$$Q = \frac{1}{10^{-7h}} = 10^{7h},$$

значит,

$$\begin{aligned} E^{0'} &= E^0 - (RT/nF)\ln 10^{7h} = \\ &= E^0 - (7hRT/nF)\ln 10, \end{aligned}$$

но $\ln 10 = 2,3$, так что это

$$= E^0 - [(2,3 \times 7)hRT/nF]$$

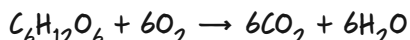
Теперь предположим $h = n$, то есть на каждый моль электронов расходуется один моль водорода, такое часто бывает в нейтральной среде. После этого подстановка всех констант даст следующее простое выражение:

$$E^{0'} = E^0 - 0,41 \text{ вольт!!!!}$$

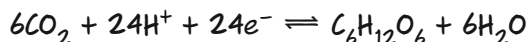
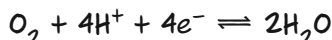


Глюкоза окисленная

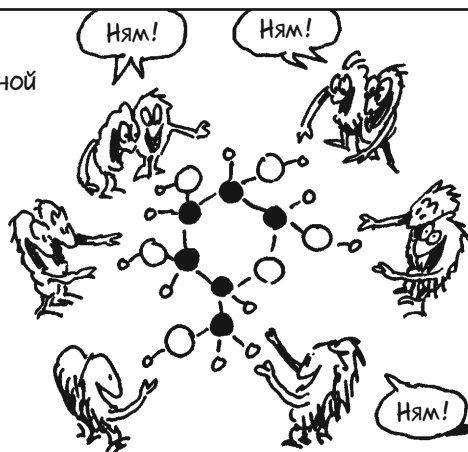
Сахарид глюкоза, $C_6H_{12}O_6$, является основным топливом для всего живого и ключевой составной частью клеток. Она окисляется по уравнению:



Полуреакции:



(записываются, как обычно, в виде восстановления!).



Полуреакции имеют эквивалентное количество H^+ и e^- , так что можно использовать формулу:

$$E^0' = E^0 - 0,41$$

Реакция восстановления кислорода есть в таблице на с. 223, так что мы можем записать:

$$E^0' = 1,23 - 0,41 = 0,82 \text{ В}$$

Мы вычислим E^0 реакции окисления из таблиц свободной энергии.

ВЕЩЕСТВА	G^0_F (кДж/моль)
$C_6H_{12}O_6$ (водн.)	-917,22
CO_2	-394,4
H_2O	-237,18

$$\Delta G^0 = (-917,22) + 6(-237,18) - 6(-394,4) = 26,1 \text{ кДж/моль}$$

$$E^0 = -\Delta G^0/nF = -26,1/[24 \times 96,485] = -0,011 \text{ В}$$

$$E^0' = -0,011 - 0,41 = -0,42 \text{ В}$$



Тогда падение напряжения для всей реакции равно:

$$\begin{aligned}\Delta E^0 &= E^0(\text{восст}) - E^0(\text{окисл}) = \\ &= 0,82 - (-0,42) = \\ &= 1,24 \text{ вольт} > 0\end{aligned}$$

Окисление глюкозы происходит самопроизвольно!



И встает вопрос: ПОЧЕМУ МЫ ВСЕ ЕЩЕ НЕ ГОРИМ В ОГНЕ? Вероятно, нас успокоит ответ, что самопроизвольному возгоранию мешает **ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИИ**.



Итак, в этой главе
мы рассказали, как
получить электричество
из химической реакции...
Но мы не поговорили
о том, как получить
химическую реакцию
из электричества.

То, что происходит при
разделении вещества под
действием приложенного
электрического тока,
называется **ЭЛЕКТРОЛИЗ**.

Например, алюминий
получают из руды
электролизом...



К сожалению, у нас нет места на подробности...
Поэтому мы оставим электролиз на будущее,
вместе с некоторыми другими темами, которые
рассмотрим в следующей главе.



Глава 12

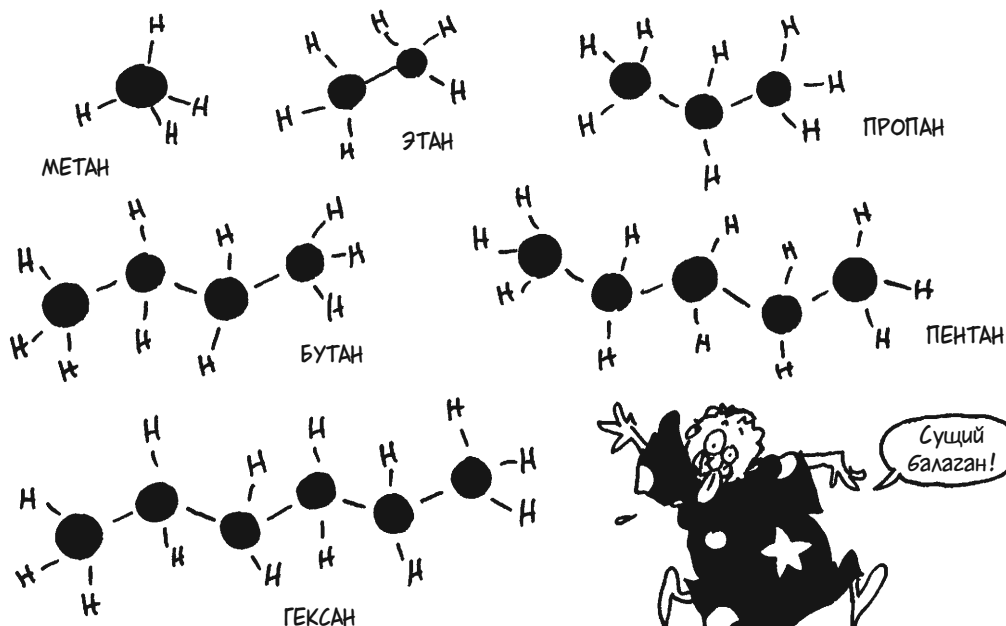
Органическая химия

ОНО ЖИВОЕ... ИЛИ ЧТО?

Из девяности двух встречающихся в природе элементов некоторые получили больше нашего внимания, чем другие: водород — из-за своей роли в кислотах; кислород — из-за его реакционной способности и любви к водороду, но только один элемент заслужил собственный раздел химии — **УГЛЕРОД**.



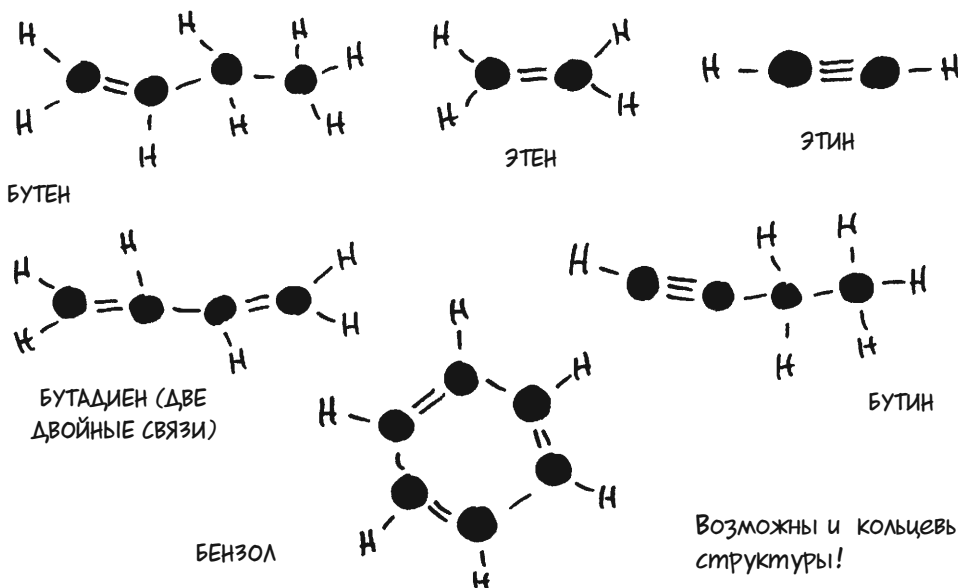
Благодаря четырем внешним электронам атомы углерода могут образовывать связи друг с другом, составляя длинные цепочки, и с другими атомами, которые присоединяются к оставшимся электронам. Простейшие из таких цепочек — **УГЛЕВОДОРОДЫ**, которые не содержат ничего, кроме углерода и водорода.



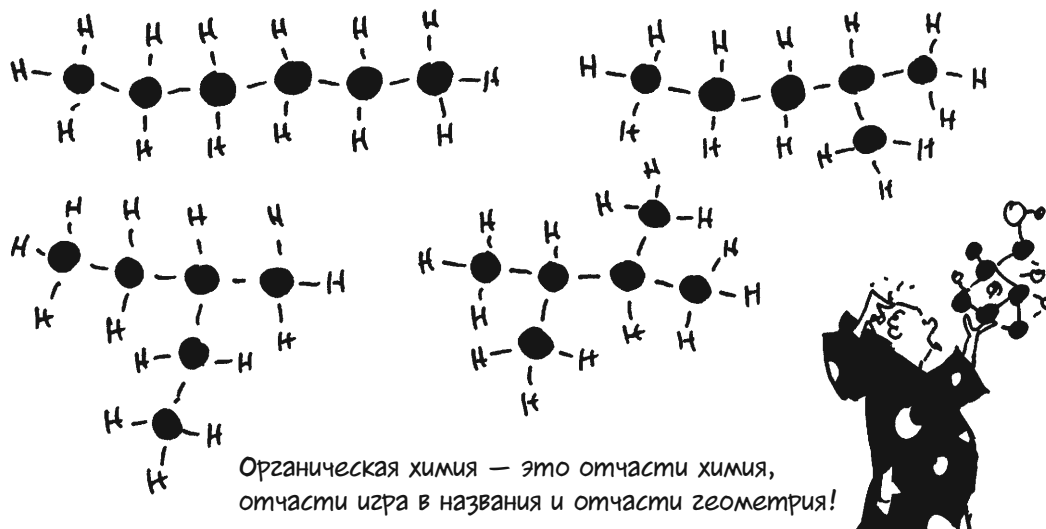
СЫРАЯ НЕФТЬ состоит в основном из углеводородов. Поскольку у длинных цепочек температура кипения выше, чем у коротких, в процессе нефтепереработки их можно разделять («фракционировать») по длине, а затем химически «ломать» длинные цепочки на короткие части. Бензин представляет собой смесь цепочек с 5–10 атомами углерода (в октане их 8).



Углеводороды, имеющие только одиночные связи, такие как на предыдущей странице, называются **АЛКАНАМИ***. Двойная связь превращает алканы в **АЛКЕНЫ**, а тройная связь делает их **АЛКИНАМИ**. Отдельные молекулы называются соответствующим образом.



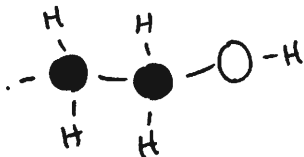
Дополнительно усложняет дело то, что два соединения с одинаковыми химическими формулами могут иметь разные структуры. Варианты «одинаковых» молекул называются **ИЗОМЕРАМИ**.



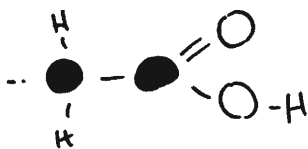
* Они также называются насыщенными углеводородами, поскольку имеют максимально возможное количество атомов водорода. Углеводороды с двойными или тройными связями называются ненасыщенными.

Все становится еще интереснее, если добавляется кислород и азот.

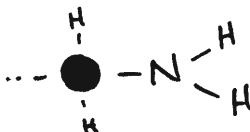
Если цепь содержит группу OH , она называется **СПИРТ**.



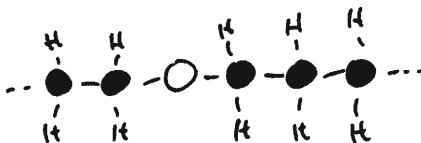
С группой COOH она превращается в карбоновую **КИСЛОТУ** (отщепляется только водород, а не группа OH):



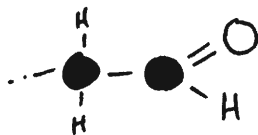
NH_2 делает из нее **АМИН**:



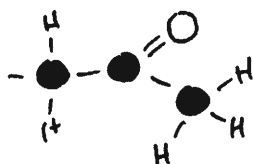
Две цепочки, соединенные атомом кислорода, образуют простой **ЭФИР**:



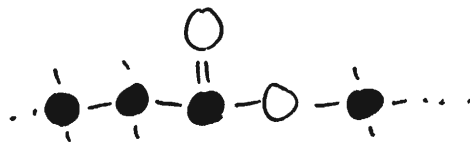
АЛЬДЕГИДЫ выглядят вот так:



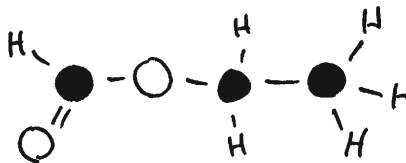
А это **КЕТОН**:



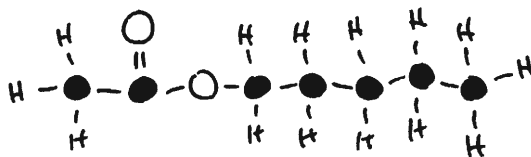
И не забывайте **СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ**, которые приятно пахнут.



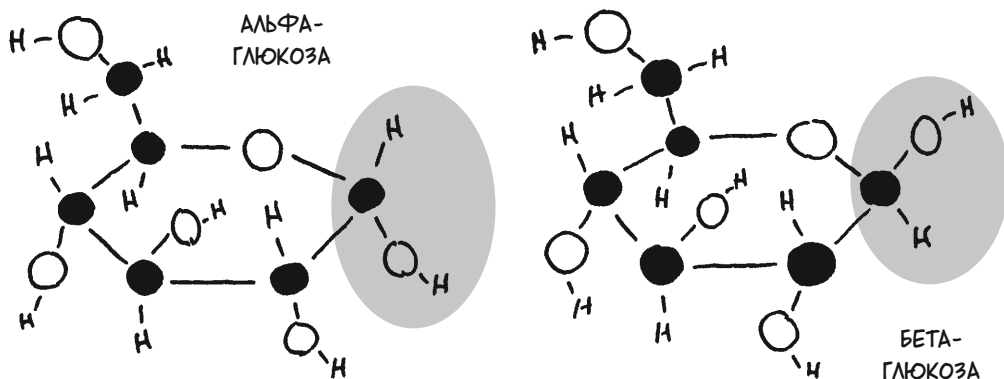
Этот, этилформиат, пахнет ромом...



А пентилацетат — «банановым маслом».

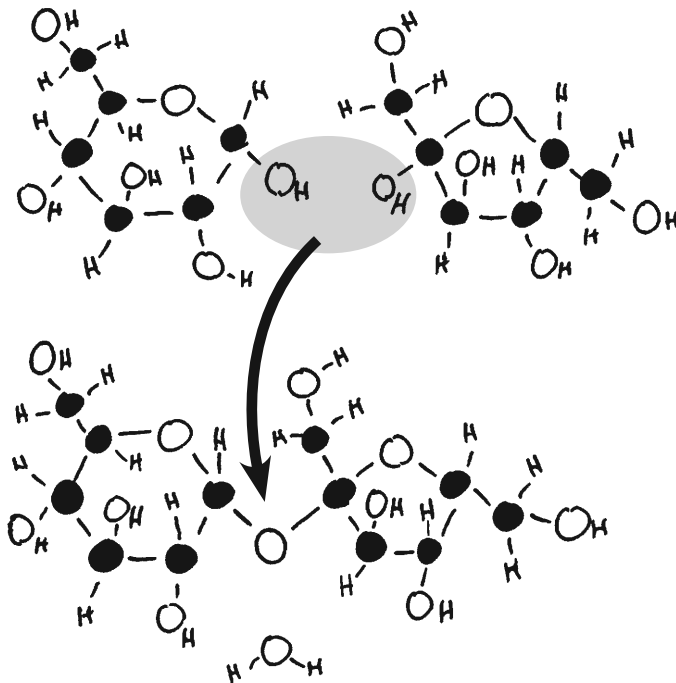


УГЛЕВОДЫ («углероды с водой») содержат атомов водорода вдвое больше, чем атомов кислорода*. Это означает, что их общая формула $C_n(H_2O)_m$. Самым известным их примером являются **САХАРА**, такие как **ГЛЮКОЗА**, $C_6H_{12}O_6$.



Это два основных изомера глюкозы. В бета-глюкозе группа OH рядом с O находится на **ТОЙ ЖЕ** стороне кольца, что и боковая цепь. В альфа-форме OH находится на **ПРОТИВПОЛОЖНОЙ** стороне кольца относительно боковой цепи.

Сахара с одним кольцом называются простыми сахарами или **МОНОСАХАРИДАМИ**. Сахароза, тростниковый сахар, который вы покупаете в магазине, является **ДИ-САХАРИДОМ**, в котором альфа-глюкоза соединена с фруктозой, еще одним простым сахаром.



* Существуют исключения. Дезоксирибоза считается сахаром, хотя в ней на один атом кислорода меньше.

Давайте остановимся и зададим себе вопрос:

почему углерод и только углерод?

Почему существует только один элемент, который формирует длинные цепочки?

6
C
12,01
14
Si
28,09
32
Ge
72,59
50
Sn
118,7
82
Pb
207,2

Кремний, который находится в периодической таблице под углеродом, также имеет четыре внешних электрона, но мы не видим кремниеводородных цепочек.

Одна из причин состоит в том, что связь C—C исключительно сильна. Атомы углерода малы, так что общее электронное облако расположено близко к ядрам, которые сильно притягивают его.



И если на то пошло, мы не видим цепочек из кислорода или азота.



Ниже приведены прочносты связей, которые могут представлять интерес (напомним, что числа означают энергию, необходимую для разрыва связи).

СВЯЗЬ	ПРОЧНОСТЬ (кДж/моль)
C—C	347–356*
C=C	611
C≡C	837
C—O	336
C—H	356–460*
Si—Si	230
Si—O	368
O—O	146
O=O	498
N—N	163
N=N	418
N≡N	946

* В зависимости от того, что еще присоединено к атому углерода.

Кремний
проще!

CCCCC[CH3]



В противоположность ему кислород предпочитает $O=O$ варианту $O-O-O$, а азот лучше связывается сам с собой, как $N \equiv N$. В результате кислородные или азотные цепочки отсутствуют!

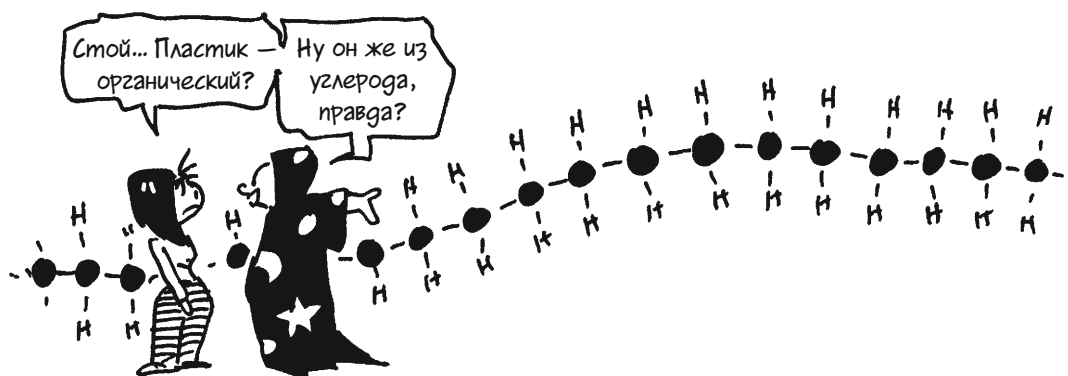


239

Большие сложные углеродные молекулы являются основными компонентами жизни... Фактически соединения углерода настолько глубоко вовлечены в биологические системы, что химики называют все эти соединения **ОРГАНИЧЕСКИМИ**. Углерод делает жизнь возможной!

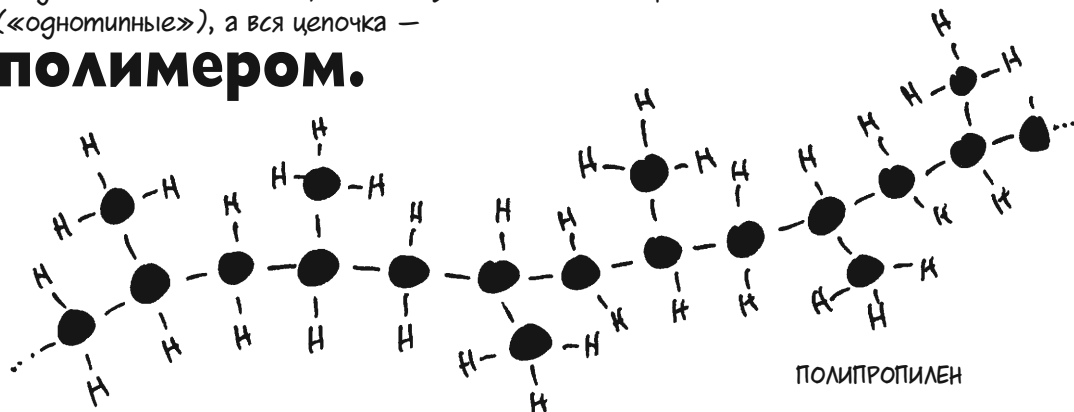


К счастью для химиков, даже самые большие, наиболее ужасные органические соединения представляют собой цепочки более простых блоков, соединенных друг с другом. Простейшим примером является пластик полиэтилен, $(CH_2)_n$.

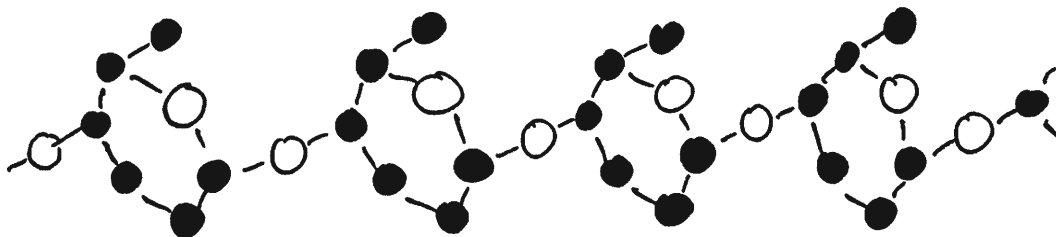


Отдельные блоки таких цепочек называются мономерами («однотипные»), а вся цепочка —

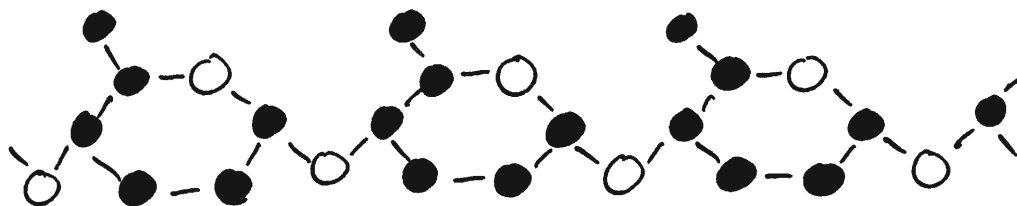
полимером.



Природные полимеры немного причудливее этих простых пластиков. Например, **ПОЛИСАХАРИДЫ** содержат много соединенных молекул сахаров. **ЦЕЛЛЮЛОЗА** образована повторяющимися блоками бета-глюкозы.

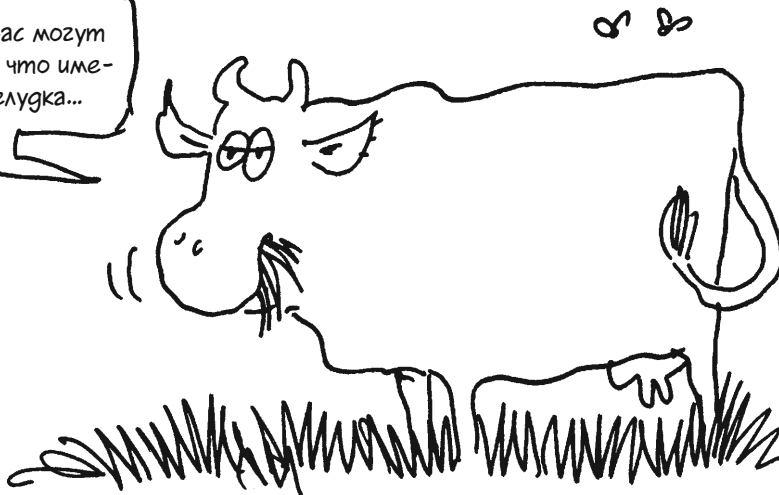


В **КРАХМАЛЕ** объединены мономеры альфа-глюкозы.



Несмотря на большую схожесть, крахмал и целлюлоза сильно различаются химически. Цепочка крахмала проще разрывается и окисляется как топливо для тела, а жесткие волокна целлюлозы большая часть животных переварить не в состоянии.

НЕКОТОРЫЕ из нас могут
ее есть, потому что име-
ют четыре желудка...

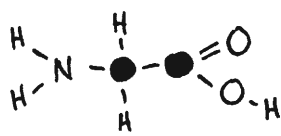


Химия жизни

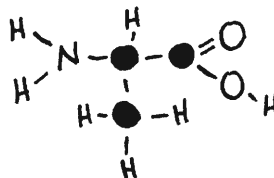
Биологические системы изобилуют **НЕПОВТОРЯЮЩИМИСЯ** цепочками. Основные составляющие этих цепочек — **АМИНОКИСЛОТЫ**, небольшие молекулы с основной аминогруппой (NH_2), кислой карбоксильной группой (COOH) и некоторыми другими группами, присоединенными к одному и тому же атому углерода.



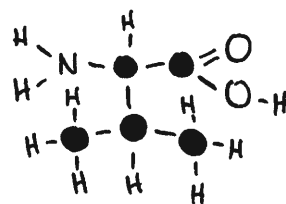
По каким-то причинам биология предпочитает всего двадцать вариантов этой схемы.



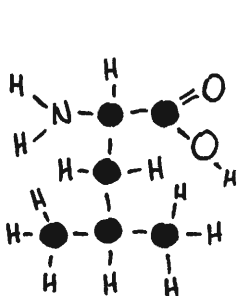
ГЛИЦИН



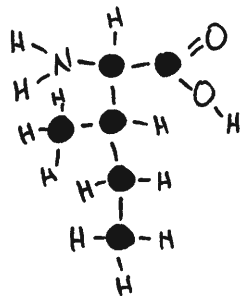
АЛАНИН



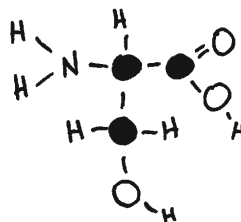
ВАЛИН



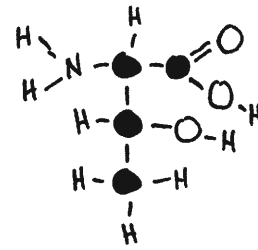
ЛЕЙЦИН



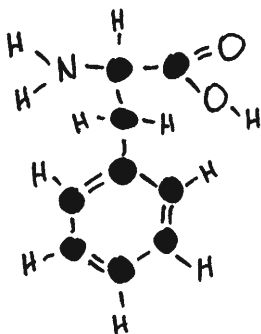
ИЗОЛЕЙЦИН



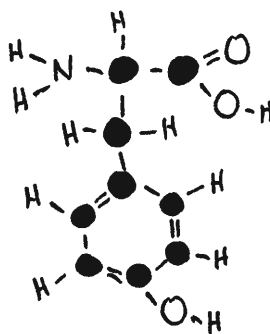
СЕРИН



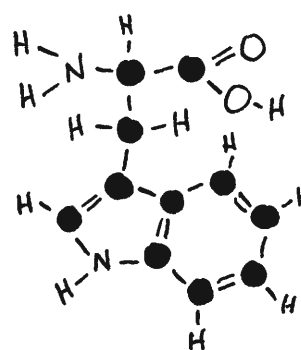
ТРЕОНИН



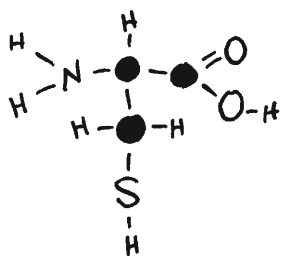
ФЕНИЛАЛАНИН



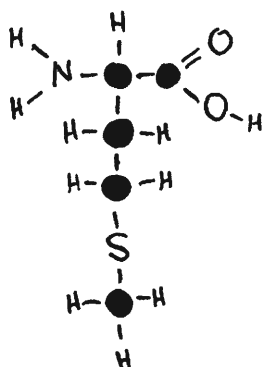
ТИРОЗИН



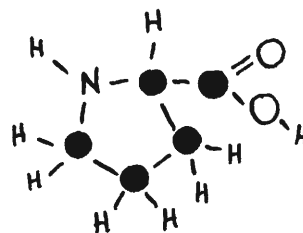
ТРИПТОФАН



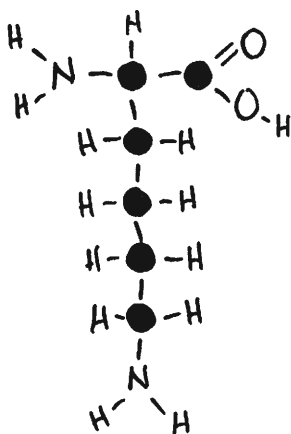
ЦИСТЕИН



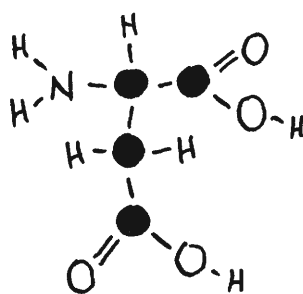
МЕТИОНИН



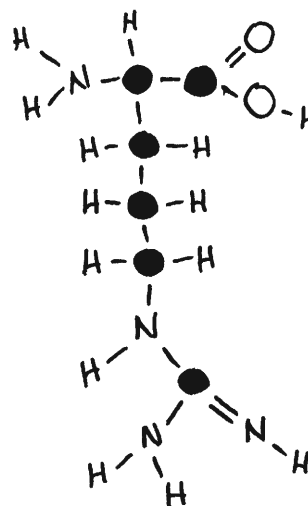
ПИРРОЛИДИН- α -КАРБОНОВАЯ
КИСЛОТА



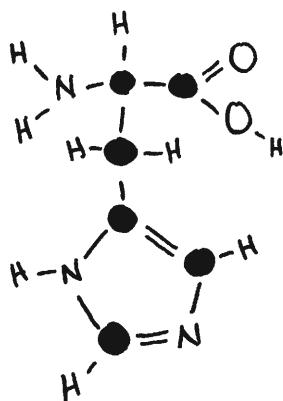
ЛИЗИН



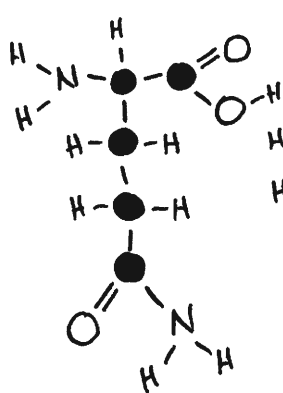
АСПАРАГИНОВАЯ
КИСЛОТА



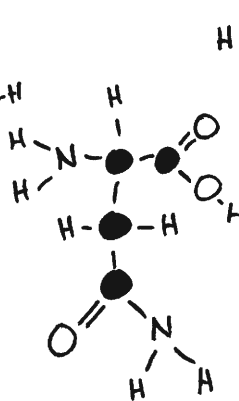
АРГИНИН



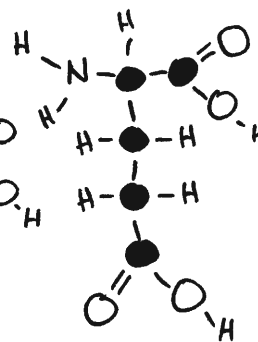
ГИСТИДИН



ГЛУТАМИН

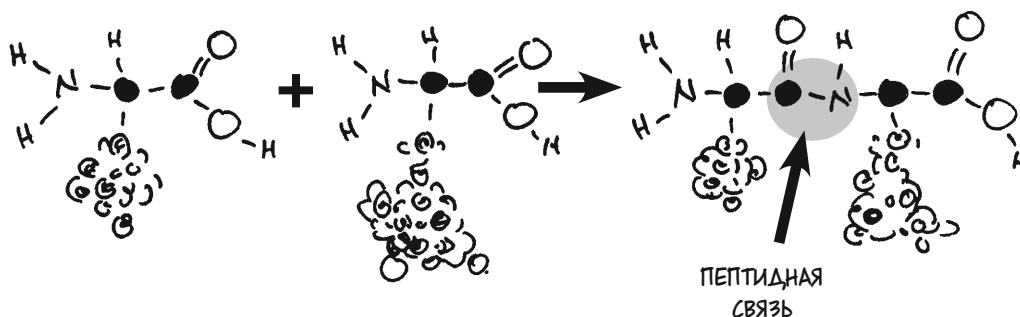


АСПАРАГИН



ГЛУТАМИНОВАЯ
КИСЛОТА

Две аминокислоты могут соединяться, образуя так называемую **ПЕПТИДНУЮ СВЯЗЬ**.



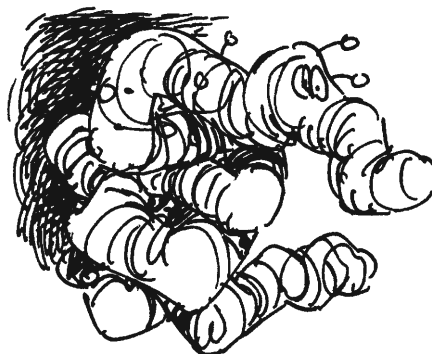
Получившаяся короткая цепочка по-прежнему имеет группу NH_2 на одном конце и группу COOH на другом, к ним могут присоединяться другие аминокислоты, образуя **ПОЛИПЕПТИДНУЮ** цепочку.



Полипептид сворачивается, этот процесс не слишком хорошо изучен...



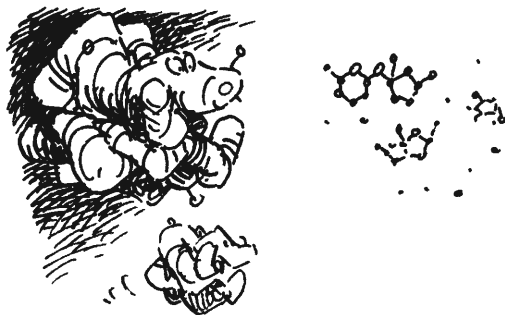
И в результате из аминокислот строится **БЕЛОК**. (На самом деле белки иногда содержат две или более перевитых между собой отдельных цепочек.)



Некоторые белки служат строительным материалом, но многие из них являются **КАТАЛИЗАТОРАМИ** других реакций. Белки-катализаторы называют **ФЕРМЕНТАМИ**. Например:

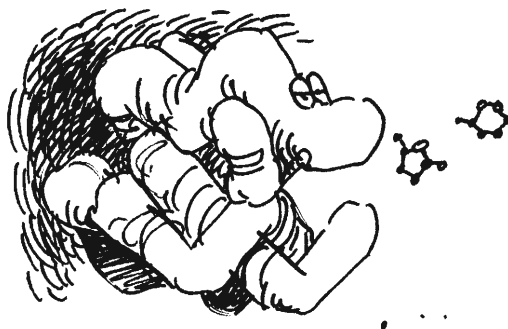
Когда вы едите сладкое, ваше тело вырабатывает ферменты, которые разрушают сахар...

Фермент распознает отдельные молекулы сахара...

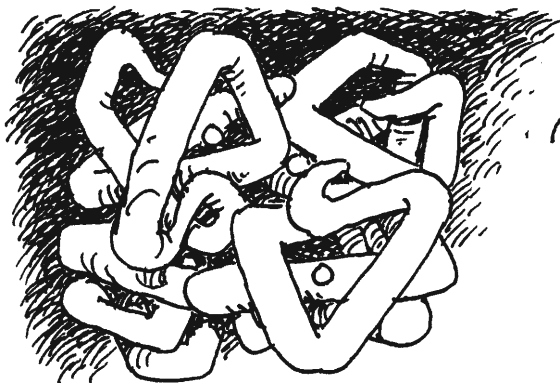


И катализирует реакцию их расщепления на маленькие кусочки.

Сам фермент при этом не изменяется.



Кроме того, другой белок, **ГЕМОГЛОБИН**, переносит кислород по кровотоку до клеток, где он может окислять глюкозу и высвобождать энергию, необходимую вашему телу для жизни.

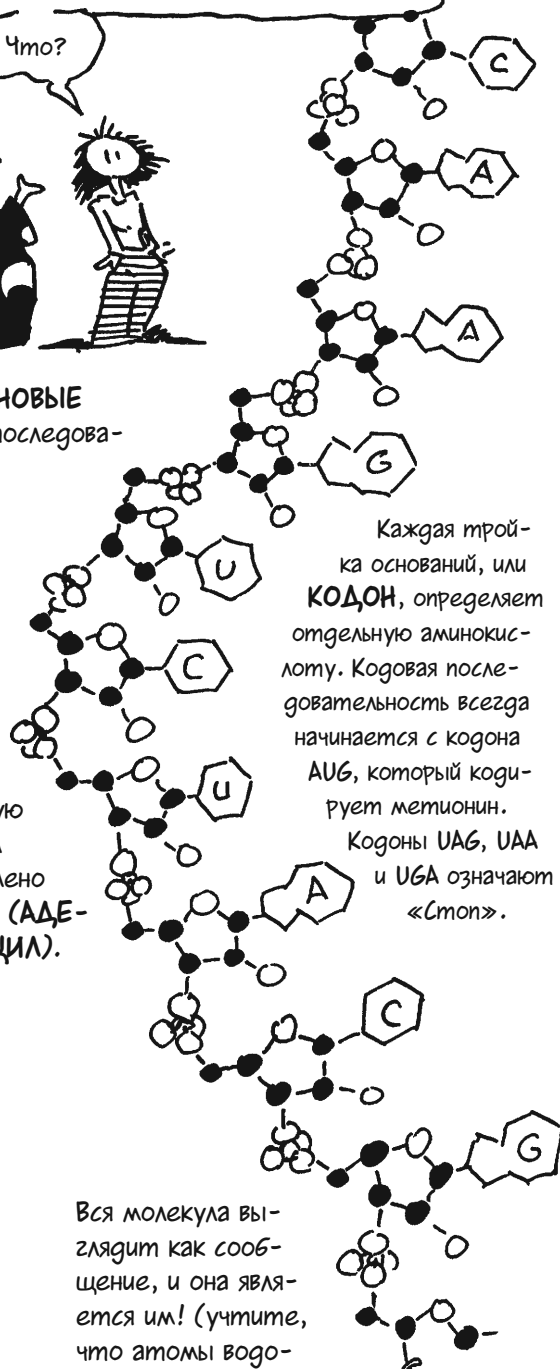
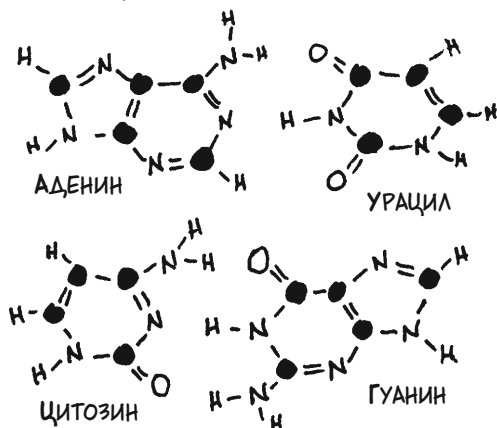




Длинные молекулы, так называемые **НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ**, «записывают» аминокислотные последовательности белков на химическом «языке».



РНК, рибонуклеиновая кислота, имеет длинную основу из чередующихся фосфатов и молекул сахара рибозы, к каждой из которых прикреплено одно из четырех оснований, известных как **А (АДЕНИН)**, **С (ЦИТОЗИН)**, **Г (ГУАНИН)** и **У (УРАЦИЛ)**.

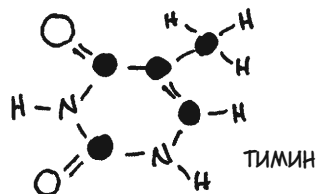


Каждая тройка оснований, или **КОДОН**, определяет отдельную аминокислоту. Кодовая последовательность всегда начинается с кодона **AUG**, который кодирует метионин.

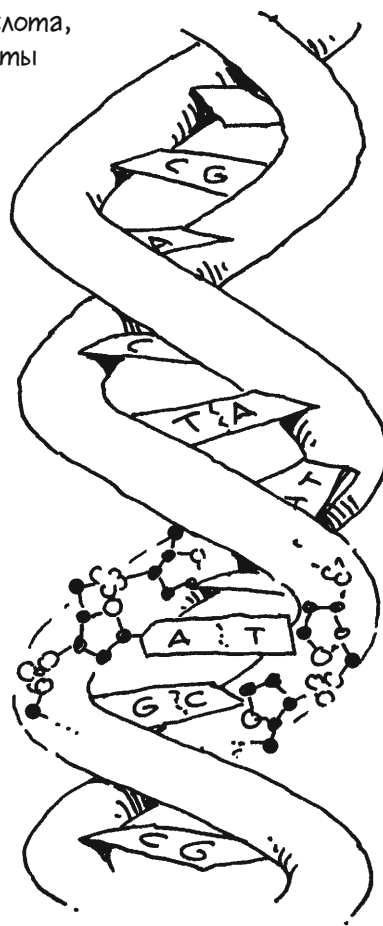
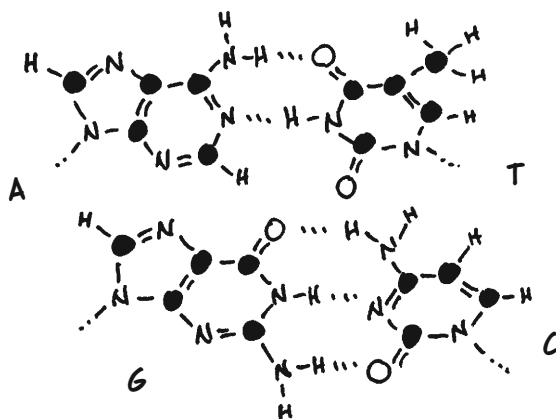
Кодоны **UAG**, **UAA** и **UGA** означают «Стоп».

Вся молекула выглядит как сообщение, и она является им! (учтите, что атомы водорода не показаны).

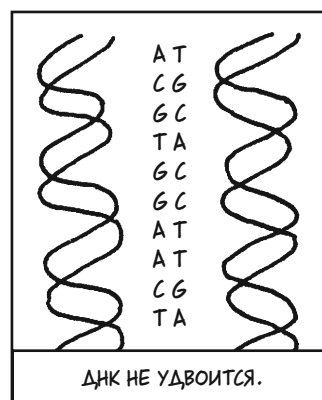
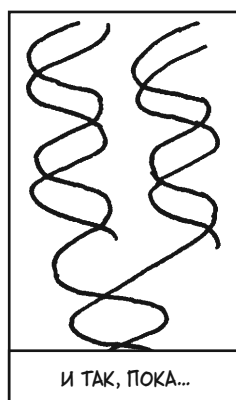
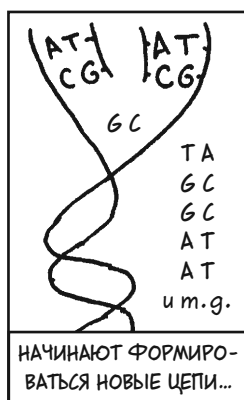
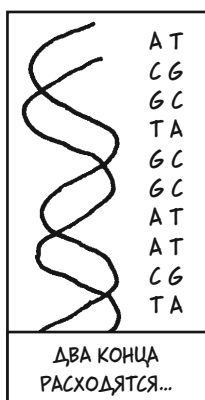
Другая макромолекула, **ДНК**, дезоксирибонуклеиновая кислота, имеет две цепи, аналогичные цепи РНК, которые перевиты между собой. Как и в РНК, в ДНК используются основания А, С и G, но место U занимает Т (тимин).



Две цепи свиваются с поразительным совершенством: А всегда встает в пару с Т, а С — с G, они удерживаются вместе за счет водородных связей.



Одна цепь ДНК **КОМПЛЕМЕНТАРНА** другой. Иначе говоря, ДНК хранит информацию, необходимую, чтобы **ВОСПРОИЗВЕСТИ САМУ СЕБЯ!!!** (реальная работа выполняется ферментами при поддержке окислительно-восстановительных реакций).



Как это происходит и как последовательности кодонов транслируются в белки — эти подробности можно найти где-нибудь еще. Например, в руководстве по **ГЕНЕТИКЕ** в картинках...



В органической химии и биохимии имеется еще **МНОЖЕСТВО** подробностей, им нет конца, честное слово! Не говоря уже о физической, ядерной химии, химии окружающей среды, нанохимии и других направлениях химии. Да, читатель, настало время порекомендовать тебе более продвинутые курсы и поздравить с освоением основ! Счастливо!



Приложение

Использование логарифмов

В некоторых главах мы использовали математическое понятие «логарифм». Логарифм является стандартным кратким способом записи числа. Например, вместо $[H^+] = 10^{-7}$ мы можем написать $pH = 7$. pH — это логарифм.



Логарифм — это показатель степени. **ДЕСЯТИЧНЫЙ ЛОГАРИФМ** числа N , $\log N$, это степень, в которую нужно возвести число 10 , чтобы оно было равно N :

$$10^a = N \text{ — это то же, что } a = \log N, \quad \text{то есть } 10^{\log N} = N.$$

Таким образом, $\log 10 = 1$, $\log 1 = 0$, а $\log 100 = 2$ (поскольку $10^0 = 1$, $10^2 = 100$).

А $\log 72,3 = 1,85914$, поскольку $10^{1,85914} = 72,3$ (проверьте на своем калькуляторе).



Ключевой момент: когда числа **УМНОЖАЮТСЯ**, их **ЛОГАРИФМЫ СКАДЫВАЮТСЯ**.

$$\log MN = \log M + \log N.$$

Это из-за того, что $10^a 10^b = 10^{(a+b)}$.

Если $M = 10^a$ и $N = 10^b$, то $MN = 10^a 10^b = 10^{(a+b)}$, так что $a + b = \log MN$.

Но $a = \log M$ и $b = \log N$.

Аналогично

$$\log (M^p) = p(\log M)$$

$$\log \left(\frac{1}{N} \right) = -\log N,$$

поскольку так ведет себя показатель степени:

$$10^{-a} = \frac{1}{10^a}$$

$$10^{ab} = (10^a)^b$$

$\log N$ дает нам примерное представление о величине N . Целая часть логарифма дает порядок величины N .

$$\log 1234 = 3,0913$$

$$\log 1,234 = 0,0913$$

$$\log 1\,234\,000 = 6,0913$$

$$\log (a \times 10^n) = n + \log a$$

Хороший онлайн-калькулятор можно найти по адресу
<http://www.squarebox.co.uk/desktop/scalc.html>



Натуральные логарифмы

Обычно логарифмы вычисляются по основанию 10. Они являются степенями 10. Однако иногда они менее удобны, чем так называемые натуральные логарифмы, например, когда количество изменяется со скоростью, пропорциональной самой себе. То есть в момент t

$$r_A(t) = kA_t.$$

Можно показать, что количество A_t в любой момент t равно

$$A_t = A_0 e^{kt}, \text{ где } A_0 - \text{исходное количество } A, \text{ а } e = 2,71828...$$

Тогда $e^{kt} = A_t/A_0$, и мы запишем $kt = \ln(A/A_0)$, **НАТУРАЛЬНОМУ ЛОГАРИФМУ** от A/A_0 . Натуральный логарифм любого числа N , $\ln N$, является степенью, в которую нужно возвести e , чтобы получить N .

$$M = \ln N \text{ означает то же самое, что и } e^M = N$$

Поскольку $e^a e^b = e^{(a+b)}$ и т.д., натуральные логарифмы подчиняются тем же формулам, что и десятичные.

$$\ln MN = \ln M + \ln N$$

$$\ln (1/M) = -\ln M$$

$$\ln (M^n) = n \ln M$$

Фактически натуральные логарифмы **ОТЛИЧАЮТСЯ** от десятичных **НА ПОСТОЯННЫЙ МНОЖИТЕЛЬ**,

$$\ln N = \ln (10^{\log N}) = \log N \times \ln 10$$

$$\ln 10 = 2,302585..., \text{ так что}$$

$$\ln N = 2,302585 \log N$$



Указатель

А

Авогадро Амедео 78, 119
Авогадро закон 118
Авогадро число 78
аминокислоты 242, 244, 246
аммиака синтез 169
анион 26, 47, 49, 54, 218
анод 25, 218, 224
Аристотель 10, 11, 19
Ар-Рази 11
Аррениус Сванте 147
атом 10, 22, 25–28, 32, 34, 38, 40, 42, 45, 52
атомная единица массы (а.е.м.) 31
атомный номер элемента 31, 32, 44

Б

батарея электрическая 7
Бойля закон 118
бомба калориметрическая 102, 104
Бранд Хенниг 11
буфер 191, 192, 196

В

вес
 атомный 22, 32, 44
 молярный 120
вещество растворенное 145
воздух 10, 13, 15–17, 80, 92, 104, 117, 125, 148, 169, 198
возникновение жизни 160
Вольта Алессандро 25
восстановитель 86

восстановление 85, 216, 217, 220, 222, 224, 230
восстановления потенциал 222, 223

Г

Габер Фриц 169
Габера процесс 169, 206
газ
 благородный 49–51, 131
 идеальный 116, 119
газовые законы 118, 134
галогены 47
Гераклит 10
Герике Отто фон 13, 117
Гесса закон 107
Гиббс Дж. Уиллард 207
Гиббса функция 208, 210
Гиббса энергия свободная 211, 226
гидролиз 181
Гилберт Уильям 23
горение 17

Д

давление
 внешнее 125
 парциальное 124, 125, 128, 143, 152
Дальтон Джон 19
движение молекулярное 122
действующих масс закон 166
Демокрит 10
Джабир 11
Джоуль Джеймс Прескотт 98
диполь 112
индуцированный 113
мгновенный 113

диссоциация 167
длина волны 34, 35
ДНК, дезоксирибонуклеиновая кислота 247

З

замерзание 129
зона реакции 164

И

изомер 235
изотоп 31, 32, 44
ион 26, 55, 218
ионизация 167, 180
ионы многоатомные 56
испарение 122, 201

К

калориметр 105
катализатор 159, 160, 222, 245
катион 26, 218
катод 25, 218, 224
квант 200
квантовая механика 34, 35
кислота 171, 172, 186
 сильная 176, 178
 слабая 178
кислотность 175, 191
кислоты и основания сопряженные 173
кислоты нуклеиновые 246
кодон 246
конденсация 122, 124
константа
 воды 176
 ионизации 178
 ионизации основания 181

равновесия 167, 176
реакции 159
скорости 150
концентрация
молярная 140, 154,
176
равновесная 167
коррозия 83
коэффициенты
стехиометрические
166
кристалл ионный
плотный 54

Л

Лавуазье Антуан 16–18
Ле Шателье Анри 168,
190, 210
Ле Шателье принцип 168
логарифм 177
десятичный 249, 250
натуральный 151,
250
Льюиса диаграмма 65,
67

М

масса
атомная 78
молекулярная 78
растворенного
вещества 139
материя 111
Менделеев Дмитрий
Иванович 21
Мендель Грегор 246
металлоиды 48, 53
металлы 48, 50, 52, 53,
58, 59
переходные 43, 45
токсичные 190
щелочные 46
молекулы
ионизированные 180
незаряженные 195

неионизированные
179
моль 78
молярность 140

Н

натяжение поверхностное
121
нейтрализация 183
неизвестного раствора
187
нейтрон 30, 31
неметаллы 48, 52, 53
Нернста уравнение 228,
229

О

облако электронное 156,
238
огонь 7–10, 23, 74
окисление 83, 85, 216,
217, 220, 222, 224
окислитель 86
окружающая среда 154
октет внешний 62
октетов правило 50
орбиталь 36, 38, 41, 42,
47, 61
гибридизованная 66
ориентация частиц 155
осаждение 130
основание 171, 172, 186

П

пара электронная 39
перенос материи 91
плавление 201
плазма 134
подгруппы главные 43
полисахариды 241
полупротекания период
149
полуреакция 220, 223,
230

преобразователь
каталитический
160
Пристли Джозеф 14, 15,
17
притяжение
гравитационное 35
электрическое 113
продукты реакции 74
протон 30, 31, 33, 114,
172, 174, 175, 179,
184, 191, 192
процесс эндотермический
128

Р

работа 92
равновесие 164–166,
168, 170
разложение 75
рассеяние энергии общее
207
раствор 136, 148, 153
буферный 192–194
насыщенный 188,
189
растворение 137, 174
растворимости
произведение 188,
189
растворимость 141–143,
190, 196
растворитель 136, 142,
145
реагент 74, 75
реактив индикаторный
177
реакция
восстановления 222
второго порядка 152
высшего порядка
161
горения 74
многостадийная 163
обратная 154, 166,
170, 209

одностадийная 162
окислительно-
восстановительная
82, 83, 86, 109,
215–217, 221, 227, 247
первого порядка 151
промежуточная 163
прямая 165, 170,
188
разложения 75
соединения 158
экзотермическая 105,
109, 157
эндотермическая 105,
108, 157
резонанс 67
решетка ковалентная
63
РНК, рибонуклеиновая
кислота 246

С

связь
водородная 70, 100,
112, 114, 115
двойная 62, 64, 67,
155
ионная 54, 57, 69–71
ковалентная 63, 64,
68, 69, 71
металлическая 71
полярная 69
тройная ковалентная
62
химическая 93
сила дисперсионная 113,
114
сила связи 114
силы межмолекулярные
112, 113, 121
система периодическая
21
скорость
реакции 147, 148, 150,
152, 153
реальной реакции 161

смешиваемость 141
соединение 17, 18, 19,
47, 52
ковалентное 63
органическое 240
сольватация 137
состояние вещества 134,
135
газообразное 110
жидкое 110
твердое 110
переходное 155
состояния энергетические
39
сохранения материи
закон 18
сохранения энергии
закон 92
сродство к электрону 47,
49
степень окисления 84,
216
стехиометрия реакции 77
структура
кристаллическая 56,
58
сублимация 130
суспензия 138

Т

таблица
массового баланса
79
материального баланса
88, 108
периодическая
(Менделеева) 21, 34,
44, 45, 48–50,
238
энергетического
баланса 108
температура
замерзания 144
кипения 145, 234
критическая 127
плавления 48

теория
вещества атомная 50,
19
столкновений 152
тепловой эффект
химических реакций
102
теплоемкость 105
молярная 98
удельная 98–102
теплопередача 95, 100
теплоперенос 212
теплота
образования 106,
107, 109
плавления 128,
132, 202
сгорания 109
теплоты изменение 110
термодинамики второй
закон 205
титрование 187
точка
кипения 94
плавления 94
эквивалентности 187

У

углеводороды 234
ненасыщенные 235
уравнение
несбалансированное
76
реакции 74
сбалансированное 79
состояния 119
уровни энергетические
39, 200

Ф

Фарадея постоянная 226
ферменты 245
формула эмпирическая 55
фотоны 93
Франклин Бенджамин 24

Х

Хендерсона–Хассельбаха
уравнение 193, 195

Ч

частицы
низкоэнергетические
97
элементарные 50

Ш

Шарля закон 118

Э

электричество 23–25, 27,
59
электрод 218

электролиз 25, 26, 232

электрон 26, 30, 34,
35, 38, 41, 42, 53,
61, 218, 219, 221,
224

валентный 45, 46, 62

электрон-вольт 37

электроотрицательность
69

электропроводность 48

элементы 33, 43

эмульсия 138

энергия 91

активации реакции
158, 231

вращения 97

движения электронов
97

ионизации 47, 49

ионизации атома 37,
46

кинетическая 93, 96,
97, 156

механическая 93

перекрывающаяся 39

поступательного

движения 97

потенциальная 93, 96

системы, внутренняя
96

солнечная 199

столкновения 156

тепловая 96

химическая 92

энтальпии изменение
104–106

энтальпия 107, 109, 122,
128, 137, 206, 207,
211

образования 106

энтропия 201–205, 207,
212

Об авторах

ЛАРРИ ГОНИК — достойный сын своего отца-химика. Он когда-то планировал научную карьеру в области химии, но мудро оставил эту идею после того, как разбил двенадцать колб и пробирок во время одной кошмарной трехчасовой лабораторной по химии. Создатель научных и документальных комиксов, штатный карикатурист журнала **MUSE**, Ларри Гоник физически живет со своей семьей в Калифорнии, а виртуально — в Сети по адресу: www.larrygonick.com



КРЕЙГ КРИДДЛ — профессор Стэнфордского университета, где он преподает водную химию и экологическую биотехнологию. Является автором множества статей о химических веществах в воде и очистке воды, и его аспиранты и научные сотрудники любят думать, что они могут разрешить мировой кризис водоснабжения. Профессор Криддл и его жена живут в Купертино, Калифорния, вместе с собакой и теми из их четырех детей (большой частью взрослых), которые оказываются дома. Его веб-сайт: www.stanford.edu/group/eupilot/ Он полагает, что сломанное оборудование — естественная часть науки.

Научно-популярное издание

Ларри Гоник и Крейг Кридл

ХИМИЯ

ЕСТЕСТВЕННАЯ НАУКА В КОМИКСАХ

Редактор Н. Галактионова
Технический редактор Л. Сеницына
Корректоры Т. Чернышева, Н. Соколова
Компьютерная верстка А. Зоткиной

ООО «Издательская Группа «Азбука-Аттикус» —
обладатель товарного знака «Издательство Колибри»
119334, Москва, 5-й Донской проезд, д. 15, стр. 4
Тел. (495) 933-76-01, факс (495) 933-76-19
e-mail: sales@atticus-group.ru; info@azbooka-m.ru

Филиал ООО «Издательская Группа «Азбука-Аттикус» в г. Санкт-Петербурге
191123, Санкт-Петербург, Воскресенская набережная, д. 12, лит. А
Тел. (812) 327-04-55
e-mail: trade@azbooka.spb.ru; atticus@azbooka.spb.ru

ЧП «Издательство «Махаон-Украина»
04073, Киев, Московский проспект, д. 6, 2-й этаж
Тел./факс (044) 490-99-01
e-mail: sale@machaon.kiev.ua

ЧП «Издательство «Махаон»
61070, Харьков, ул. Ак. Проскуры, д. 1
Тел. (057) 315-15-64, 315-25-81
e-mail: machaon@machaon.kharkov.ua

www.azbooka.ru; www.atticus-group.ru

Знак информационной продукции
(Федеральный закон № 436-ФЗ от 29.12.2010 г.)

16+

Подписано в печать 24.09.2015. Формат 70 x 90 $\frac{1}{16}$.
Бумага офсетная. Гарнитура «ES Aavar Cyr».
Печать офсетная. Усл. печ. л. 18,56
Доп. тираж 3000 экз. В-6NF-16917-03-R. Заказ №

Отпечатано в соответствии с предоставленными материалами
в ООО «ИПК Парето-Принт». 170546, Тверская область,
Промышленная зона Боровлево-1, комплекс № 3А
www.pareto-print.ru

Алаказам! Алаказорид! Исчезни, натрий! Пропади, хлорид! Наш графический путеводитель по химии – магия превра- щений, магия знаний, магия веселых рисунков!

Каждому образованному человеку необходимо знать, из чего состоит атом, что такое энтропия и на каком принципе построена Периодическая система Менделеева. Ведь роль химии в нашей жизни огромна. И даже если вы не собираетесь поступать на химфак или в медицинский, эта книга поможет вам основательно освежить знания химии и посмотреть на мир другими глазами.

«Умный карандаш Ларри Гоника уверенно ведет нас по разделам одной из интереснейших естественных наук – химии. Гоник схватывает самую суть и выбирает один из лучших способов подачи информации... Его книги – замечательный подарок всем любознательным».

Omni

«Талантливо, просто талантливо – Гоник, как всегда, великолепен».

Discover



ЛАРРИ ГОНИК, математик по образованию и карикатурист по призванию, более 40 лет выступает в роли популяризатора науки. Самостоятельно либо в соавторстве со специалистами из разных областей знания он готовит материал, а затем рисует комиксы, которые могут сравниться по информативности с иным университетским учебником. Занимательные по форме и имеющие солидную научную основу, его работы заслужили популярность во всем мире. Они переведены на многие иностранные языки, а их тираж превысил полмиллиона экземпляров.

