

ВЫСШЕЕ
ОБРАЗОВАНИЕ

О. С. ЗАЙЦЕВ

ОБЩАЯ ХИМИЯ

НАПРАВЛЕНИЕ И СКОРОСТЬ
ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

О. С. ЗАЙЦЕВ

ОБЩАЯ ХИМИЯ

НАПРАВЛЕНИЕ И СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия для студентов
нехимических специальностей
университетов



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1983

ББК 24.1
3-17
УДК 546(075.8)

Рецензенты:
кафедра общей и неорганической химии Воронежского университета
(зав. каф. проф. Я. А. Угай) и проф. Н. Н. Павлов
(Московский текстильный институт)

Зайцев О. С.
3-17 Общая химия. Направление и скорость химических процессов. Строение вещества: Учебное пособие.— М.: Высш. шк., 1983.— 248 с., ил.

В пер.: 80 к.

В книге без применения высшей математики на основе системно-структурного подхода изложены основные вопросы современной теоретической химии: учение о направлении процессов, о их скорости и учение о строении вещества.

Предназначается для студентов первого курса нехимических специальностей университетов.

З 1802000000—203
001(01)—83 69—83

ББК 24.1
540

О. С. ЗАЙЦЕВ

ОБЩАЯ ХИМИЯ

НАПРАВЛЕНИЕ И СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия для студентов
нехимических специальностей
университетов



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1983

ББК 24.1
3-17
УДК 546(075.8)

Рецензенты:
кафедра общей и неорганической химии Воронежского университета
(зав. каф. проф. Я. А. Угай) и проф. Н. Н. Павлов
(Московский текстильный институт)

Зайцев О. С.
3-17 Общая химия. Направление и скорость химических процессов. Строение вещества: Учебное пособие.— М.: Высш. шк., 1983.— 248 с., ил.

В пер.: 80 к.

В книге без применения высшей математики на основе системно-структурного подхода изложены основные вопросы современной теоретической химии: учение о направлении процессов, о их скорости и учение о строении вещества.

Предназначается для студентов первого курса нехимических специальностей университетов.

З $\frac{1802000000-203}{001(01)-83}$ 69-83

ББК 24.1
540

© Издательство «Высшая школа», 1983

ПРЕДИСЛОВИЕ

Современная общая и неорганическая химия стала не описательной, а количественной наукой со сложным математическим аппаратом. Это, а также чрезвычайно большой объем информации, накопленный химической наукой, затрудняет ее изучение на младших курсах вуза. Чтобы облегчить усвоение материала, автор использовал системно-структурный подход и практические результаты достижений советской педагогической психологии. Этим данное пособие отличается от традиционных. Оно рассчитано в значительной мере на самостоятельное изучение предмета. Большинство важнейших соотношений и формул в пособии выведено с помощью логических приемов, без использования высшей математики.

Эта книга будет понятна всем закончившим среднюю школу. Однако следует помнить, что материал расположен так, что, пропустив или не поняв какую-то его часть, впоследствии не удастся разобраться в новом материале. Рекомендуется работать с карандашом в руке и обязательно проверять выводы всех формул и самостоятельно проводить все расчеты. В некоторых случаях использованы простейшие методы высшей математики. Читатель, еще не знакомый с элементами высшей математики, может эти места пропустить, но потом к ним возвратиться, чтобы окончательно понять содержание текста и еще раз убедиться в огромном значении математики для развития современной науки.

Основная цель книги — развить у студентов химическое мышление, чтобы будущий специалист мог не только самостоятельно решать различные химические проблемы, но и перенести общие методы научной работы в работу по специальности. Поэтому желательны не забывание материала книги, а понимание основных закономерностей и методов химии. Как показал опыт, для усвоения материала достаточно один раз внимательно прочитать (проработать) текст.

Пособие не охватывает всего материала программы. Освоив с его помощью теоретические основы химии, студенты уже достаточно подготовлены к самостоятельному освоению ряда частных пунктов программы. В то же время в книге освещен ряд вопросов, не включенных в программу, связанных с последними достижениями химической теории, или способствующих более глубокому осмыслению материала.

Автор благодарен коллективу кафедры общей химии химического факультета МГУ (зав. каф. проф. Е. М. Соколовская) за помощь при опробовании и внедрении в практику методики преподавания, использованной в книге, канд. пед. наук Т. А. Сергеевой за анализ ряда педагогических идей учебника. Автор признателен чл.-корр. АПН СССР проф. Н. Ф. Талызиной за предложение воспользоваться системно-структурным подходом для построения курса химии. В обсуждении содержания и структуры пособия участвовали чл.-корр. АПН СССР проф. Л. А. Цветков,

проф. В. С. Полосин и доц. Г. М. Чернобельская. Их оценка проделанной работы и добрые советы также способствовали созданию пособия. Автор глубоко благодарен за замечания и пожелания по рукописи сотрудникам химического факультета МГУ доцентам Л. С. Гузею и В. К. Матвееву, а также рецензентам книги профессорам Я. А. Угаю и Н. Н. Павлову, заведующей редакцией литературы по химии издательства «Высшая школа» С. Ф. Кондрашковой за поддержку и содействие и Г. С. Гольденберг за огромную работу по редактированию рукописи. Предложения и замечания по книге автор просит направлять на его имя по адресу: Москва, Ленинские горы, Московский университет, химический факультет, кафедра общей химии.

Автор

ВВЕДЕНИЕ

Современное естествознание характеризуется объединением методов и идей различных наук, стиранием межнаучных границ, взаимоперекрыванием теорий и методов химии, физики, геологии, биологии и философии.

Знание по своей природе системно. Разрозненные понятия, представления, идеи, не образующие системы знаний и изолированные, не могут быть применены в практической деятельности. Если изучать отдельные составляющие, компоненты или элементы знания вне взаимосвязи друг с другом, то приобретается некоторый запас бессистемных сведений, которые усваиваются при помощи памяти: они носят отвлеченный характер, не интересны, мало используются в практической деятельности и быстро забываются.

Непрерывно накапливается новая научная информация. Вследствие ограниченности времени, отводимого на изучение той или иной дисциплины, преподаватель не может сообщить ни в учебнике, ни на лекции обо всех последних научных достижениях, а обучающийся не способен все это запомнить. Поэтому нужно так развить мышление учащихся, чтобы они усвоили обширный фактический материал, не запоминая его, а понимая существо вопроса.

Решение этой проблемы возможно с привлечением теории систем. Ее применение к конкретным вопросам организации какой-либо деятельности обычно называют системно-структурным подходом.

Любой предмет, любая вещь, объект могут быть разделены на части, элементы, из которых они состоят и которые образуют их, будучи связаны между собой. Система — это множество элементов, находящихся в таких отношениях и связях друг с другом, которые придают ему определенную целостность и единство. Система — это определенная совокупность элементов — вещей, предметов, свойств, признаков, понятий, представлений, законов, теорий — т. е. любых образований материального и духовного характера, находящихся в определенной взаимосвязи, которая придает данной совокупности целостный характер.

Системным подходом к изучению данной проблемы называют такой способ ее рассмотрения и анализа, при котором ее состояния, свойства и особенности выводятся из состояния и свойств составляющих элементов и законов связи между ними.

Здесь мы приходим к свойству систем, называемому целостностью. Целостность — это свойство системы изменяться при изменении свойств ее элементов. Изменение любого элемента системы оказывает воздействие на все другие элементы системы и изменяет всю систему. И наоборот, воздействие на систему сказывается на свойствах составляющих ее элементов.

Изолированные атомы водорода характеризуются свойствами, существенно отличными от их свойств в молекуле водорода. Если из любой молекулы удалить хотя бы один атом, то молекула или распадается, или превращается в другую, а сам атом приобретает свойства изолированного атома. При объединении частей

(элементов) в целостную систему у них появляются новые свойства и целое нельзя сводить к сумме частей.

Системно-структурный подход ориентирует исследователя на изучение объекта как системы: на раскрытие его целостности, выявление связей между элементами и сведение элементов и связей в единую целостную теоретическую картину.

Любой объект окружающего нас мира представляет собой целое в одном отношении и часть в другом. Любая система может быть расчленена на элементы, которые, в свою очередь, могут рассматриваться как система. В то же время сама данная система может выступать в виде элемента другой более широкой системы. Имея в виду это свойство систем, говорят, что они обладают *иерархическим* строением.

Иерархия — расположение частей или элементов целого в порядке от высшего к низшему. Иерархически организованные объекты существуют во всех сферах окружающей нас действительности.

Любая система выступает как иерархическое образование, в котором выделяются различные уровни расположения элементов системы и разные типы взаимодействий между ними. Следствием иерархического строения систем выступает возможность последовательного включения систем более низкого уровня в системы более высокого уровня. Результатом этого является возможность изучения систем при последовательном переходе с одного уровня расположения элементов системы на другой. Например, вещество исторически изучалось в направлении уменьшения размеров его форм: кристалл — молекула — атом — ядро — элементарная частица. В то же время для понимания строения вещества более удобно описание его в противоположном направлении: элементарная частица — ядро — атом — молекула — кристалл.

Чтобы прочитать и изучить это пособие, а впоследствии использовать полученные знания, необходимо знать, почему выбрано именно предлагаемое содержание учебника, как организован материал, в чем заключена причина данной последовательности его изучения.

Несомненно, что содержание и структура учебной дисциплины должны отражать содержание и структуру изучаемой науки. Поэтому центральное место в учебном пособии должно занимать изложение основ изучаемой науки и ее связи с теми науками, которые студент изучает в течение его пребывания в вузе.

Все изучаемые дисциплины связаны между собой, поскольку науки изучают окружающую нас реальность, но подходят к этому с разных сторон. Связи между дисциплинами называются межпредметными (междисциплинарными). Роль их при изучении наук очень велика. Межпредметные связи в системе приобретаемых знаний предполагают постоянное и частое связывание положений данной изучаемой дисциплины с другими дисциплинами. Изучая химию, студент должен постоянно искать связи между тем, что он узнает из курса химии, и тем, что он изучает в других дисциплинах, должен думать, как можно использовать химические знания в своей специальности, как можно объяснить тот или иной факт, используя химию, физику, математику и другие науки.

Следует смелее переносить знания из одной науки в другую. В настоящее время научные открытия делаются на стыке наук, когда исследователь пользуется всей совокупностью методов нескольких наук.

Современная химия — это сложная система областей знаний. Строгое и полное определение химии пока не сформулировано. Часто химию определяют как науку о веществах и их превращениях. Однако некоторые аспекты превращения веществ изучаются физикой, геологией, биологией и другими науками. Иногда химию называют наукой о качественных изменениях тел, происходящих под влиянием изменения количественного состава. Если объединить эти два определения, мы приходим к такому определению: *химия — это наука, изучающая процессы превращения веществ, сопровождающиеся изменением состава и структуры.*

В настоящее время в химии оформились в виде самостоятельной области общая химия, имеющая такое же значение, как и неорганическая химия, физическая химия, органическая химия, биологическая химия и др. Общая химия изучает теоретическую основу всей системы химических знаний.

В общей химии выделяют основные теоретические направления:

1. Учение о строении вещества.
2. Учение о направлении химических реакций.
3. Учение о скорости химических реакций.
4. Учение о периодическом изменении свойств элементов и их соединений.

Изучающий общую химию должен при подходе к любому химическому явлению использовать одновременно научные методы этих учений. Это означает, что обсуждение любого явления в учебнике, на лекции, на семинаре, в практикуме следует проводить с привлечением теоретических основ каждого учения.

Большинство начинающих изучать науку не имеет достаточных представлений о системе научных знаний и ее элементах. Непонимание связей между элементами знаний сказывается на осмысленности самих знаний.

Наука — это 1) система развивающегося знания и 2) деятельность, направленная на достижение знаний. Наука — это единство знания и деятельности, это не только готовый результат научного исследования, но и сама исследовательская деятельность.

Каковы же особенности науки как знания?

1. Научные знания отражают объективные законы природы.
2. Наука способна объединять наблюдаемые явления и предсказывать новые и ход их развития. Объяснение и предсказание — важнейшие функции науки.
3. Научное знание всегда служит практике. Практика — критерий истинности и научности знания.
4. Научное знание — всегда систематизированное знание. Наука как знание представляет собой систему теорий.
5. Все научные утверждения представляют собой логически организованную систему.
6. Научное знание должно существовать в форме, доступной для многих людей. Это означает, что оно должно быть представлено по возможности ясным, строгим и общепринятым в данное время языком.

Мы перечислили важнейшие признаки науки как знания. Знание перестает быть научным, если из этой системы признаков выбросить хотя бы один. Таким образом, химические знания должны быть систематизированы, логически организованы, выражены научным языком и удовлетворять остальным признакам науки, чтобы образовать науку — химию, которая является таковой только с привлечением общенаучных методов познания.

Научная теория, как целостный объект, имеет определенную структуру. Она состоит из двух основных частей (элементов системы, подсистем): оснований и следствий. Основания — это часть теории, включающая основные понятия, постулаты, законы. Следствия — это вторая часть теории, в которой на базе первой части объясняются известные факты и предсказываются новые.

Изучение только основных положений теории без связи их со следствиями превращает научную теорию в несвязанные знания, служащие для запоминания или для решения стандартных задач. При таком характере изучения основ науки совокупность знаний по изучаемой дисциплине не приобретает целостности и системности.

Теперь рассмотрим особенности науки как деятельности.

1. Наука — общественная деятельность. Характер любого научного исследования зависит от социальной природы общества.

2. Любое научное знание является общественным достоянием.

3. Научная деятельность всегда имеет определенную цель, она целенаправленна. Одна из целей научной деятельности — решение познавательных задач для последующего управления различными процессами и даже природой.

4. В научной деятельности всегда используются ранее накопленные знания и ранее приобретенный опыт.

5. Научная деятельность представляет собой единство теоретической и практической деятельности.

В нашем пособии с самого начала курса мы будем оперировать терминами системы знания (например, *наблюдение, эксперимент, теория, закон* и т. п.). Поэтому сначала очень кратко познакомимся с общенаучными терминами и путями получения научных знаний.

Имеется множество различных путей получения новых знаний. Однако они характеризуются рядом общих признаков. Исходные знания о мире даются человеку в ощущениях, восприятиях, представлениях, которые необходимо объяснять. Одним из способов объяснения фактов, наблюдений или опытных данных является *гипотеза*. Гипотеза — предположительное суждение о закономерной связи явлений.

Чтобы быть научной, гипотеза должна удовлетворять следующим требованиям:

1. Следствия из гипотезы должны поддаваться проверке и соответствовать результатам наблюдений и экспериментов.

2. Гипотеза должна обладать достаточной общностью и предсказательной силой. Она должна объяснять не только явления, из рассмотрения которых она возникла, но и связанные с ними. Гипотеза должна быть способной предсказывать неизвестные явления и в некоторой степени их объяснять.

3. Гипотеза не должна быть логически противоречивой.

Проверка любого предположения или гипотезы осуществляется двумя научными методами — наблюдением и экспериментом. *Научным наблюдением называется изучение явлений в естественных условиях при сохранении всего многообразия связей с другими явлениями.* Среди множества связей есть связи существенные, оказывающие наиболее сильное влияние на явление, и второстепенные. Вначале изучения явления стараются выделить существенные связи и определить характер их влияния на изучаемое явление.

Впервые человек обращает внимание на какое-либо явление или предмет в процессе наблюдения. Научное наблюдение — это целенаправленное и организованное восприятие предметов и явлений окружающего мира. Поскольку наблюдения осуществляются отдельным лицом, они должны быть освобождены от субъективных впечатлений, так как науку интересуют прежде всего объективные факты, которые допускают проверку.

Эксперимент — это метод познания, при помощи которого в контролируемых и управляемых условиях исследуются явления действительности. Наиболее часто эксперимент осуществляется на основе теории, определяющей его постановку и интерпретацию его результатов, но нередко главная задача эксперимента состоит в проверке гипотез и предсказаний теории. Наиболее характерная черта и специфическая особенность всякого эксперимента выражается в контролируемом изменении явлений объективной действительности (либо с целью познания, либо с целью обучения).

Отличие наблюдения от эксперимента состоит в том, что первое осуществляется без изменения изучаемых предметов и вмешательства в процесс протекания явления. Характерная особенность эксперимента заключается в том, что в нем имеет место активное воздействие на изучаемые явления и процессы.

Всякий эксперимент начинается с постановки проблемы и ее точной формулировки. Затем необходимо выделить факторы, которые существенно влияют на эксперимент, и факторы, которые можно не принимать во внимание. Так, при изучении скоростей химических реакций концентрации реагирующих веществ и температура — существенные факторы. Давление — существенный фактор для газовых реакций и малосущественный для реакций в жидкой фазе.

Полученные экспериментальные факты, данные и результаты наблюдений необходимо объяснить, что осуществляется с помощью выдвижения более или менее обоснованных гипотез.

Наблюдая явления неоднократно и по возможности в различных условиях и ставя различные эксперименты, исследователь сопоставляет ранее известные факты с новыми, ищет повторяющиеся признаки явлений, выделяет из них главные. Этот процесс познания называется *обобщением*. В процессе обобщения исследователь создает гипотезу, объясняющую изучаемое явление.

В гипотезе связываются отдельные результаты наблюдений и эксперимента как между собой, так и с ранее известными фактами, и между ними устанавливаются определенные соотношения (в естественных науках — преимущественно количественные). При этом, чтобы выделить в изучаемом явлении самое существенное, отбрасываются и не рассматриваются побочные обстоятельства.

В процессе обобщения, т. е. создания гипотезы, часто возникает необходимость в дополнительных данных, для получения которых производятся новые наблюдения или ставятся новые эксперименты.

Каждая гипотеза должна быть проверена. Для этого и служит эксперимент, в котором явление воспроизводится в искусственных условиях, возможно полнее исключающих влияние второстепенных факторов и связей на ход явления. Проверка гипотезы сводится к проверке следствий, которые из нее вытекают, с помощью наблюдений или специальных экспериментов.

Если эксперимент подтверждает правильность высказанной гипотезы, она становится частью теории и способствует ее формированию. Установленные теорией общие для группы явлений основные связи называются *законом*. Путь к закону лежит через гипотезу. Перебрав несколько (или множество) различных гипотез, ученый ищет такую, которая хорошо подтверждается всеми известными фактами. Хорошо подтвержденная гипотеза — это предварительная форма закона.

Закон — необходимое, существенное, повторяющееся отношение между явлениями. Закон выражает связь между предметами и их свойствами. Диалектический материализм исходит из того, что законы имеют объективный характер, выражая реальное отношение вещей и их отражение в человеческом сознании.

В естественных науках наиболее часто имеют дело с законами, выражающими строгую количественную зависимость между явлениями в виде формул. Для получения таких законов и служит эксперимент.

Законы составляют основу любой научной теории. Всякий вновь открытый закон включается в систему теоретического знания и связывается с уже известными законами.

Наблюдение и эксперимент являются двумя основными формами *эмпирического познания*. Они дают информацию для дальнейших теоретических построений. Результаты наблюдения и эксперимента требуют определенной интерпретации, которая осуществляется с помощью некоторой *теории*.

Теория не ограничивается обобщением опыта и перенесением его на новые ситуации, а связана творческой переработкой этого опыта. Опираясь на знание теории, человек может создать то, что не существует в окружающей нас действительности, но возможно с точки зрения открытых теорией законов.

В сравнении с другими формами научного знания (гипотезой, законом и другими) теория — наиболее сложная и развитая его форма.

В содержании и структуре теории выделяют следующие основные компоненты:

1. Факты, полученные в результате экспериментов (эмпирическая основа теории).
2. Различные допущения, постулаты, аксиомы, законы (теоретическая основа).

3. Логика теории, т. е. правила логического вывода и доказательства, допускаемые данной теорией.

4. Совокупность выведенных в теории утверждений (т. е. теоретические знания).

Многие научные открытия возникают в результате стремления устранить противоречия между существующими теориями и экспериментальными фактами. Если новые данные наблюдений и экспериментов вступают в противоречие с уже существующей, ранее созданной теорией, то из сопоставления новых и старых знаний возникает более полная, общая и точная теория. Старая теория либо сохраняет справедливость для группы фактов или определенного интервала изменения свойств, либо оказывается ложной (это случается реже).

Процесс возникновения новых теорий, охватывающий все более широкий круг явлений, продолжается бесконечно, так как свойства материи бесконечно многообразны и процесс познания бесконечен.

В настоящее время общая тенденция развития науки связана с интенсивным развитием теоретических исследований — теоретической науки.

Все, что нас окружает, существует объективно, независимо от нашего сознания. Цель любых научных исследований, в том числе и наиболее простого студенческого эксперимента, состоит в изучении законов природы для последующего их использования в практической деятельности.

В настоящей книге рассматриваются направление и тепловые эффекты химических реакций (химическая термодинамика), скорость и механизм химических реакций (химическая кинетика) и строение вещества на базе учения Д. И. Менделеева о периодическом изменении свойств элементов и их соединений.

В практическом применении химических знаний нас интересуют три основных вопроса, связанных со всеми ее теоретическими положениями:

1. Получение максимального количества желаемого вещества с заданными свойствами с минимальным использованием исходных веществ и с минимальными затратами энергии на осуществление процесса.

2. Получение максимального количества энергии, если в этом состоит цель процесса (например, теплоты или электрической энергии) для последующего ее использования.

3. Осуществление процесса с требуемой скоростью.

Ответы на эти вопросы можно получить только при совместном изучении реакции методами химической термодинамики, химической кинетики и на основе знания теории строения вещества.

В химической науке тесно связаны между собой химическая термодинамика, кинетика, теория химической связи и строение атома. Для описания, объяснения и предсказания любого химического явления необходимо одновременное использование всех имеющихся знаний, т. е. системно-структурный подход.

УЧЕНИЕ О НАПРАВЛЕНИИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

§ 1. ИЗМЕНЕНИЕ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ В ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

В каждом теле, в каждом веществе заключена энергия. Эта находящаяся в скрытом виде энергия носит название *внутренней энергии* U . Ее количество зависит от количества вещества, его состава и состояния и характеризует запас энергии системы, ее энергетическое состояние. Система — это тело или группа тел, мысленно или при помощи поверхностей раздела обособляемых от окружающей среды, являющейся также системой.

Содержание энергии в системе определяет ее устойчивость: чем оно больше, тем менее устойчива система. Системы с большим содержанием энергии и, следовательно, неустойчивые стремятся перейти в более устойчивое состояние (или же в самое устойчивое при данных условиях — равновесное состояние). Они выделяют избыток энергии в окружающую среду.

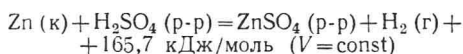
Химическая термодинамика изучает условия устойчивости химических систем и законы, по которым системы переходят из одного состояния в другое.

Внутренняя энергия системы включает целый ряд различных видов энергии, в том числе энергию поступательного, вращательного и колебательного движения молекул, энергию связи между молекулами, энергию связи атомов в молекулах, энергию, зависящую от распределения электронов по уровням и подуровням в атомных и молекулярных орбиталях, энергию связи ядерных частиц в ядре и другие виды энергии, еще пока не известные нам. Во внутреннюю энергию системы не входят кинетическая энергия всей системы в целом и ее потенциальная энергия положения в поле тяготения.

Абсолютную величину внутренней энергии определить невозможно, и в этом нет необходимости, так как в практической деятельности важно знать изменения энергии при переходе систем из одного энергетического состояния в другое. Можно судить лишь об изменении внутренней энергии системы при ее переходе в другое состояние по количеству энергии, отданной системой окружающей среде или принятой от окружающей среды. При этом очень важно одно условие: объем системы не должен изменяться в процессе ее перехода из одного состояния в другое.

Рассмотрим систему из 1 моль цинка и 1 моль серной кислоты. Поместим эти вещества в цилиндр с поршнем, который передвигается без трения и снабжен устройством для отключения его движения. Проведем два опыта при условиях, когда 1) поршень не передвигается, т. е. объем постоянный ($V = \text{const}$), а давление изменяется, 2) поршень может свободно передвигаться, т. е. объем изменяется, а давление постоянно ($p = \text{const}$).

Схема первого опыта представлена на рис. 1. Тепловой эффект легко измерить, если реакцию проводить в калориметре, представляющем собой сосуд с известным количеством воды. Реакционную камеру (в нашем случае цилиндр с поршнем и реагирующими веществами) полностью погрузим в воду. Зная температуру воды до начала реакции и после ее окончания и воспользовавшись численным значением теплоемкости воды, вычисляем количество теплоты, полученное водой, или, что то же, тепловой эффект химической реакции. В результате взаимодействия 1 моль цинка с 1 моль серной кислоты выделилось 165,7 кДж теплоты *. Это можно записать так:



Уравнение реакции, записанное в таком виде, называется *термохимическим*, а количество выделенной или поглощенной теплоты называется *тепловым эффектом реакции*. Тепловой эффект, измеренный при постоянном объеме, называется *изохорным тепловым эффектом* и обозначается Q_V . Буквенными индексами при химических формулах реагентов и продуктов обозначены их агрегатные состояния: к — кристаллическое (раньше писали тв — твердое); ж — жидкое; р-р — раствор; г — газ. Указание агрегатного состояния участвующих в реакции веществ очень важно, так как величина теплового эффекта одной и той же реакции меняется в зависимости от того, в каком агрегатном состоянии они находились. Например, при взаимодействии водорода и кислорода с образованием жидкой воды выделяется теплоты больше, чем при образовании газообразной воды (пар).

Очевидно, что в данной химической реакции выделилось определенное количество теплоты за счет изменения внутренней энергии реагирующей системы при переходе ее из начального состояния в конечное:

Состояние 1 → Состояние 2

Обозначим внутреннюю энергию исходных веществ U_1 , а внутреннюю энергию продуктов U_2 .

В термодинамике принято из величины, характеризующей конечное состояние 2 системы, вычитать величину, характеризующую ее начальное состояние 1. Разность обозначается знаком Δ (дельта) и называется изменением соответствующего свойства или характеристики в рассматриваемом процессе. Так, $\Delta U = U_2 - U_1$

* В связи с тем, что в научной литературе до 1980 г. данные приводились в калориях, напомним, что $1 \text{ Дж} = 10^7 \text{ эрг} = 0,239 \text{ кал}$, $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$.

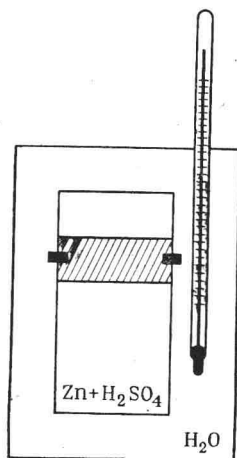


Рис. 1. Определение теплового эффекта при постоянном объеме

есть изменение внутренней энергии при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 (или, для данного опыта, изменение внутренней энергии в процессе растворения цинка в серной кислоте).

Так как в эксперименте было обнаружено выделение теплоты, то очевидно, что запас внутренней энергии реагентов был выше, чем запас внутренней энергии продуктов реакции, т. е. $U_1 > U_2$,

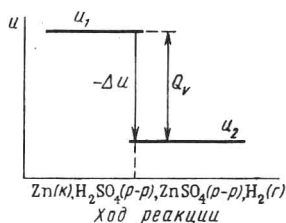


Рис. 2. Изменение внутренней энергии в реакции цинка с раствором серной кислоты

поэтому разность ΔU — отрицательная величина: $U_2 - U_1 < 0$ или $\Delta U < 0$. Для наглядности изменения энергии в системах удобно изображать так называемыми энергетическими диаграммами. По вертикальной оси (ось ординат) откладывают значения энергии в начальном и конечном состояниях (и в промежуточных, если это требуется), а по горизонтальной оси (ось абсцисс) — значения сложной функции межатомных расстояний всех веществ, участвующих в реакции. Именно с этой функцией приходится иметь дело при изучении скоростей химических реакций. Условно разделим ось абсцисс на две части — левую для реагентов, а правую для продуктов и пусть это будет ось хода химической реакции (рис. 2).

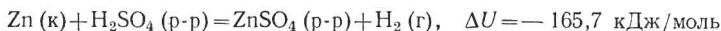
В реакции взаимодействия цинка с серной кислотой имело место уменьшение внутренней энергии системы $\Delta U < 0$, но это уменьшение произошло за счет выделившейся теплоты, т. е. благодаря положительному изохорному тепловому эффекту $Q_V > 0$.

Очевидно, по абсолютной величине Q_V и ΔU равны и отличаются только знаками:

$$\Delta U = -Q_V. \quad (1)$$

Изменение внутренней энергии равно изохорному тепловому эффекту, но с обратным знаком.

Термохимический способ написания уравнения реакции в последнее время заменен термодинамическим. Это такой способ написания уравнения реакции, когда после уравнения записывается изменение энергетического состояния в системе:



Чтобы ответить на вопрос, чем определяется соотношение энергий у реагентов и продуктов, запишем уравнение процесса в ионном виде:



По-видимому, реакция проходит самопроизвольно и с уменьшением внутренней энергии благодаря тому, что сумма энергий связи между атомами цинка в его кристаллической решетке и между ионами водорода и молекулами воды их гидратных оболочек больше суммы энергий связи между атомами водорода в молекуле H_2