

УДК 546+615(075.8)

ББК 24.1:528я73

H52

А в т о р ы:

О. В. Нестерова, В. А. Попков, А. В. Бабков,  
В. П. Хейдоров, О. В. Левицкая

**Неорганическая химия** : учебник для фармацевти-  
H52 ческих университетов и факультетов / О. В. Нестерова,  
В. А. Попков, А. В. Бабков [и др.] ; под ред. В. А. Поп-  
кова и Т. М. Литвиновой. — М. : Лаборатория знаний,  
2020. — 366 с. : ил.

ISBN 978-5-00101-268-9

Данный учебник написан в соответствии с типовой про-  
граммой изучения курса неорганической химии студентами  
фармацевтических университетов и факультетов. В первой  
части учебника изложены теоретические основы неорганиче-  
ской химии с использованием новейших научных данных.  
Во второй — химия важнейших элементов, входящих в со-  
став лекарственных средств, проявляющих разнообразную  
биологическую активность. Учебник ориентирует студентов  
на активное усвоение материала, разбор контекстных приме-  
ров, самостоятельное нахождение ответов на вопросы по ходу  
работы с материалом.

Для студентов медицинских и фармацевтических вузов.

УДК 546+615(075.8)

ББК 24.1:528я73

*Учебное издание*

**Нестерова** Ольга Владимировна

**Попков** Василий Андреевич

**Бабков** Александр Васильевич

**Хейдоров** Василий Петрович

**Левицкая** Ольга Валерьевна

**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**Учебник для фармацевтических университетов и факультетов**

Ведущий редактор канд. хим. наук *Д. К. Новикова*

Художественный редактор *В. А. Прокудин*

Технический редактор *Т. Ю. Федорова*. Корректор *И. Н. Панкова*

Компьютерная верстка: *О. Г. Ланко*

Подписано в печать 20.04.20. Формат 70×100/16.

Усл. печ. л. 29,9. Заказ

Издательство «Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272

e-mail: info@pilotLZ.ru, http://www.pilotLZ.ru

ISBN 978-5-00101-268-9

© ФГАОУ ВО Первый МГМУ  
им. И. М. Сеченова Минздрава России  
(Сеченовский Университет), 2020  
© Лаборатория знаний, 2020

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Глава 1	
<b>Энергетика химических реакций . . . . .</b>	<b>6</b>
1.1. Энергия. Теплота и работа . . . . .	6
1.2. Типы систем и процессов . . . . .	9
1.3. Энтропия. Неупорядоченность систем . . . . .	13
1.4. Расчеты по энергетике реакций . . . . .	16
Глава 2	
<b>Химическое равновесие . . . . .</b>	<b>21</b>
2.1. Обратимые и необратимые химические реакции, состояние химического равновесия . . . . .	21
2.2. Количественная характеристика химического равновесия . . . . .	24
2.3. Химическое равновесие в гетерогенных системах . . . . .	29
Глава 3	
<b>Химическая кинетика . . . . .</b>	<b>32</b>
3.1. Скорость химических реакций . . . . .	32
3.2. Факторы, определяющие скорость химических реакций . . . . .	34
3.3. Разновидности сложных реакций . . . . .	45
Глава 4	
<b>Строение атомов . . . . .</b>	<b>49</b>
4.1. Сложность атома . . . . .	49
4.2. Квантовые числа. . . . .	51
4.3. Структура электронных оболочек атомов . . . . .	56
4.4. Периодичность изменения свойств атомов. . . . .	63
Глава 5	
<b>Химическая связь . . . . .</b>	<b>68</b>
5.1. Сложные структуры, образуемые атомами. . . . .	68
5.2. Квантово-механические представления о химической связи . . . . .	69
5.3. Механизмы образования химических связей . . . . .	72
5.4. Кратные (двойные и тройные) связи . . . . .	74
5.5. Пространственное строение молекул. . . . .	76
5.6. Метод молекулярных орбиталей (ММО) . . . . .	79
5.7. Полярные химические связи. Ионные связи . . . . .	82

5.8. Многоцентровые химические связи. Водородные связи . . . . .	85
5.9. Металлическая связь . . . . .	88
5.10. Межмолекулярное взаимодействие . . . . .	90
Глава 6	
<b>Кислоты и основания</b> . . . . .	95
6.1. Электронная теория кислот и оснований . . . . .	95
6.2. Протолитическая теория кислот и оснований . . . . .	98
6.3. Среда в водных растворах . . . . .	102
6.4. Сила кислот и оснований . . . . .	103
6.5. Типы протолитических реакций . . . . .	106
6.6. Амфотерные вещества . . . . .	109
6.7. Буферные растворы . . . . .	110
Глава 7	
<b>Комплексные соединения</b> . . . . .	114
7.1. Комплексные соединения — особый тип химических соединений . . . . .	114
7.2. Монодентантные и полидентантные лиганды. Хелатные комплексы . . . . .	118
7.3. Номенклатура комплексных соединений . . . . .	123
7.4. Строение комплексных соединений . . . . .	125
7.5. Получение и реакции комплексных соединений . . . . .	128
7.6. Устойчивость комплексных соединений в растворах . . . . .	132
Глава 8	
<b>Реакции образования малорастворимых электролитов</b> . . . . .	138
8.1. Ионные гетерофазные реакции . . . . .	138
8.2. Влияние посторонних солей на растворимость малорастворимых электролитов . . . . .	143
8.3. Реакции между кристаллическим веществом и ионами в растворе . . . . .	144
8.4. Дробное осаждение малорастворимых солей . . . . .	146
Глава 9	
<b>Реакции окисления–восстановления</b> . . . . .	149
9.1. Основные понятия . . . . .	149
9.2. Типы реакций окисления–восстановления . . . . .	153
9.3. Сила окислителей и восстановителей . . . . .	156
Глава 10	
<b>Водород</b> . . . . .	163
10.1. Водород в природе и его положение в периодической системе элементов . . . . .	163
10.2. Получение и свойства водорода . . . . .	165

## Глава 11

<b>Группа галогенов</b> . . . . .	169
11.1. Общая характеристика галогенов . . . . .	169
11.2. Строение атомов галогенов . . . . .	170
11.3. Простые вещества . . . . .	172
11.4. Галогеноводороды и галогениды металлов . . . . .	179
11.5. Кислородные соединения галогенов . . . . .	183

## Глава 12

<b>Элементы группы VIA (халькогены)</b> . . . . .	187
12.1. Общая характеристика группы . . . . .	187
12.2. Строение атомов халькогенов . . . . .	189
12.3. Простые вещества, образуемые кислородом . . . . .	191
12.4. Химические свойства дикислорода и озона . . . . .	194
12.5. Химические соединения кислорода . . . . .	196
12.6. Вода и пероксид водорода . . . . .	198
12.7. Общая характеристика серы . . . . .	202
12.8. Химические соединения двухвалентной серы . . . . .	204
12.9. Химические соединения четырехвалентной серы . . . . .	205
12.10. Химические соединения шестивалентной серы . . . . .	206
12.11. Соединения со связями между атомами серы . . . . .	210
12.12. Подгруппа селена (селен и теллур) . . . . .	211

## Глава 13

<b>Элементы группы азота (группа VA)</b> . . . . .	214
13.1. Общая характеристика группы . . . . .	214
13.2. Азот. Простое вещество . . . . .	217
13.3. Химические соединения восстановленного азота . . . . .	219
13.4. Соединения азота с кислородом . . . . .	223
13.5. Азотистая и азотная кислоты и их соли . . . . .	226
13.6. Фосфор. Простые вещества . . . . .	229
13.7. Химические соединения восстановленного фосфора . . . . .	232
13.8. Химические соединения окисленного фосфора . . . . .	234
13.9. Элементы подгруппы мышьяка . . . . .	238

## Глава 14

<b>Элементы группы углерода (группа IVA)</b> . . . . .	244
14.1. Общая характеристика группы . . . . .	244
14.2. Углерод. Простые вещества . . . . .	247
14.3. Химические соединения углерода . . . . .	252
14.4. Кремний. Простое вещество . . . . .	255
14.5. Химические соединения кремния . . . . .	256
14.6. Элементы подгруппы германия . . . . .	261

Глава 15	
<b>Элементы группы бора (группа IIIA)</b> . . . . .	267
15.1. Общая характеристика группы . . . . .	267
15.2. Бор . . . . .	270
15.3. Алюминий . . . . .	274
15.4. Элементы подгруппы галлия . . . . .	280
Глава 16	
<b>Элементы-металлы s-блока</b> . . . . .	283
16.1. Общая характеристика элементов s-блока . . . . .	283
16.2. Распространенность в природе и применение металлов s-блока . . . . .	285
16.3. Химические свойства щелочных металлов. Натрий и калий. . . . .	289
16.4. Элементы группы IIA. Бериллий и магний. . . . .	296
16.5. Химические свойства щелочноземельных металлов . . . . .	300
Глава 17	
<b>Элементы d-блока</b> . . . . .	306
17.1. Общая характеристика элементов d-блока . . . . .	306
17.2. Элементы группы IIIB и элементы f-блока . . . . .	310
17.3. Элементы групп IVB и VB . . . . .	314
17.4. Элементы группы VIB . . . . .	319
17.5. Элементы группы VIIB . . . . .	324
17.6. Элементы семейства железа . . . . .	328
17.7. Семейство платиновых металлов (платиноиды) . . . . .	336
17.8. Элементы группы IВ . . . . .	340
17.9. Элементы группы IIВ . . . . .	345
Литература . . . . .	355
Приложения . . . . .	356
Приложение 1. Множители и приставки для образования десятичных кратных и дольных единиц измерения . . . . .	356
Приложение 2. Фундаментальные постоянные . . . . .	357
Приложение 3. Некоторые основные понятия химии . . . . .	358
Ответы на вопросы и задачи . . . . .	361

# ПРЕДИСЛОВИЕ

Фармация как наука о лекарственных средствах и технологии их производства теснейшим образом связана с химией. Десятки миллионов веществ, известных с древних времен или же полученных лишь недавно, представляют собой базу для поиска все более эффективных лекарств от всех болезней.

Своими корнями химия уходит в практику приготовления лекарств. В древности это были отдельные части растений, отвары, минеральные порошки, а начиная со Средних веков применялись и некоторые вещества известного состава. Значительно позднее технологии получения и превращения веществ стали использоваться в металлургии, строительстве, крашении тканей. Постепенно химия оформилась в отдельную область практики и знания с расширенным применением в разных областях деятельности.

Однако в настоящее время наибольшее число разных веществ (субстанций) проходит все же через руки фармацевтов, причем фармацевтам необходимо знать о веществах все: их состав, строение, методы целенаправленного получения, устойчивость, реакционную способность, поведение и совместимость в смесях, условия хранения, биологическое действие, дозировку, и т. д., и т. п. Поэтому в учебных планах подготовки фармацевтов значительную долю составляют химические дисциплины: неорганическая химия, органическая химия, аналитическая химия, физическая и коллоидная химия, фармацевтическая химия, токсикологическая химия, биологическая химия. Данный учебник предназначен для изучения неорганической химии на первом курсе фармацевтических университетов и факультетов.

При написании учебника авторы ставили перед собой несколько принципиальных задач:

- ✓ побуждать студента к активной работе с учебником;
- ✓ излагать материал на основе современных научных теорий в области химии;
- ✓ повторять школьный материал в данном учебнике в минимальном и только необходимом объеме;

- ✓ ориентировать студентов при наличии пробелов в знании на самостоятельное освоение соответствующего материала;
- ✓ не выходить за рамки неорганической химии в разделах, связанных с другими химическими дисциплинами (термодинамика, теория растворов, дисперсные системы, фармацевтическая химия), которые будут изучаться студентами позже;
- ✓ раскрывать значение неорганических веществ в фармации, включая их непосредственное лекарственное применение и химизм биологического действия элементов;
- ✓ дополнять материал контекстными заданиями, примерами и вопросами для самоконтроля.

Материал учебника включает 17 глав, из которых главы с первой по девятую составляют теоретическую основу неорганической химии, а в главах с 10-й по 17-ю рассматривается химия элементов.

При самостоятельной работе с учебником студенту желательно дополнительно иметь комплект учебников по химии для общеобразовательной школы, поскольку в университете химия изучается на углубленном уровне, но самые фундаментальные понятия остаются теми же и заново в учебнике не повторяются. Изучение химии предполагает не только прочтение учебника, но и осмысление прочитанного, поиск ответов на возникающие вопросы, выполнение встречающихся в тексте заданий. В освоении материала приносит пользу проработка дополнительной литературы, где какие-то сложные понятия могут быть даны в несколько ином освещении, иногда более удобном в плане учета индивидуальных особенностей мышления обучающегося. Отметим, что у студента есть возможность выбора учебника (в 2019 г. издан аналогичный учебник для студентов-фармацевтов). Авторы надеются, что изложенные выше задачи к написанию этой книги удалось выполнить и предлагаемый учебник будет соответствовать требованиям подготовки фармацевтов на этапе фундаментального изучения химии. Авторы также будут рады получению отзывов и замечаний со стороны преподавателей и студентов, для того чтобы учесть их в последующем издании.

В результате успешного комплексного изучения неорганической химии по данному учебнику студенты будут

*знать:*

- предмет и основное содержание дисциплины неорганической химии;
- практическое и теоретическое значение неорганической химии в фармации;

- основные опасности и риски, связанные с применением неорганических веществ в быту и фармации;

*уметь:*

- применять знания по неорганической химии при изучении последующих специальных дисциплин;
- предвидеть и объяснять явления в ситуациях, связанных с использованием химических продуктов;
- пользоваться справочными материалами по химии;

*владеть:*

- навыками написания уравнений химических реакций и проведения расчетов, связанных с веществами и химическими процессами, применяющимися в фармации.

Авторы старались сделать изучение химии по данному учебнику интересным и результативным и надеются, что в некоторой степени это удалось. Желаем успехов студентам!



# ГЛАВА 1

## ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Изучив содержание главы 1, студент должен

*знать:*

- о возможных энергетических явлениях при химических реакциях;
- закон Гесса и следствия, вытекающие из него;
- факторы, определяющие направление самопроизвольного протекания химических реакций;

*уметь:*

- использовать таблицы с данными по теплотам образования и энтропии веществ для расчетов по энергетике химических реакций;
- составлять термохимические уравнения реакций;
- прогнозировать направление самопроизвольного протекания химических реакций;
- определять характер процесса (эндо- или экзотермический, самопроизвольный или несамопроизвольный);

*владеть навыками:*

- проведения термохимического эксперимента.

### 1.1. Энергия. Теплота и работа

Изучение теоретических основ неорганической химии следует начать с энергетических явлений, сопровождающих химические процессы и определяющих их направление.

Самое емкое определение *химии* — это наука о превращениях веществ, являющихся результатом химических реакций. Такие превращения обнаруживаются, прежде всего, по изменениям внешнего вида и агрегатного состояния веществ и неизменно сопровождаются передачей энергии.

Энергию, в скрытой форме заключенную в веществе, называют *химической энергией*. Если в ходе реакции между веществами химическая энергия переходит в кинетическую энергию

микрочастиц (атомов и молекул), то температура вещества повышается и происходит выделение теплоты. В определенных условиях энергия может передаваться в форме работы. Это очевидно, например, из факта движения автомобиля, в моторе которого сжигается смесь углеводородов (бензин).

При изучении неорганической химии особенно важно, что законами превращения и передачи энергии определяется направление протекания химических реакций. Кроме того, сама возможность протекания химических реакций зависит от их энергетики.

Рассмотрим несколько основополагающих определений.

*Энергия,  $E$*  — общая количественная мера различных форм движения материи. Энергия измеряется в *джоулях*, Дж ( $1 \text{ Дж} = 1 \text{ Н} \cdot 1 \text{ м} = 1 \text{ кг} \cdot 1 \text{ м}^2 \cdot 1 \text{ с}^{-2}$ ) и *килоджоулях*, кДж ( $1 \text{ кДж} = 1000 \text{ Дж}$ ). Реже используются *калории* или *килокалории*:  $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$ ;  $1 \text{ ккал} = 4,184 \text{ кДж}$ .

Для удобства рассуждений передачу энергии рассматривают между системой, в которой идет некоторый процесс, и окружающей ее средой.

*Система* — это тело или группа тел, взаимодействующих между собой и ограниченных реальной или условной поверхностью.

Система может находиться в некотором статическом состоянии (не изменяющимся во времени) или же в ней осуществляется *процесс*, т. е. переход из одного состояния в другое.

Состояние системы определяется внешними параметрами (температура, давление, объем) и количественным содержанием всех имеющихся в ней веществ. Свойства системы, зависящие от параметров состояния, называются *функциями состояния*. В качестве примеров можно назвать такие функции, как плотность, внутренняя энергия, энтропия (степень неупорядоченности).

*Теплота,  $Q$*  — форма передачи кинетической энергии хаотически движущихся микрочастиц через их соударения. Теплота передается также при излучении (поглощении) квантов в инфракрасной (ИК) области спектра. Например, рука ощущает поток тепла в виде ИК-излучения на значительном расстоянии от печи. Теплота переходит от тела с более высокой температурой к телу с более низкой температурой. Если в ходе реакции происходит повышение температуры, то это является предпосылкой выделения теплоты в окружающую среду.

**Пример 1.1.** При добавлении концентрированной серной кислоты в воду наблюдают повышение температуры — раствор становится горячим. Потенциальная энергия в смеси кислоты и воды переходит в тепловую. Выделение теплоты происходит при остывании смеси.

Теплоту, переданную системой в окружающую среду, принято указывать с отрицательным знаком (рис. 1.1). Считается, что среда столь велика по тепловой емкости, что передача теплоты не влечет изменения ее температуры. Количество переданной теплоты может служить характеристикой процесса только в случае проведения измерений при одинаковой начальной и конечной температуре системы.

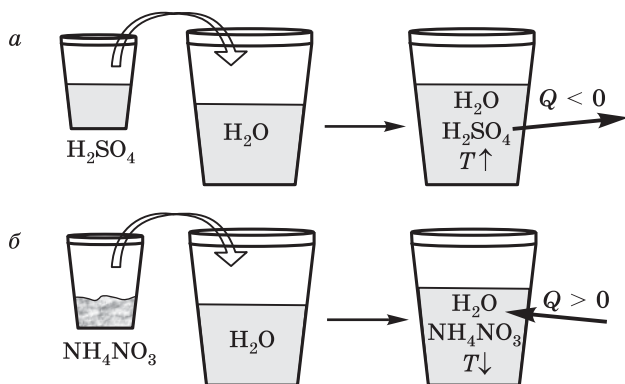
*Работа,  $W$*  — это передача энергии между системой и внешними телами, связанная с преодолением какого-то сопротивления. Если протекающий процесс не встречает сопротивления, то работа не совершается и вся химическая энергия передается в виде теплоты. Бензин бурно сгорает на воздухе, почти не встречая сопротивления, кроме давления атмосферы. Однако в цилиндрах автомобильного двигателя образующиеся при сгорании горячие газы расширяются и при возникшем большом давлении преодолевают сопротивление поршней, передавая значительную часть энергии на движение автомобиля.

Работу, произведенную системой над окружающей средой, принято считать положительной. Таким образом, знаки теплоты (см. выше) и работы, передаваемых от системы к окружающей среде, противоположны (рис. 1.2).

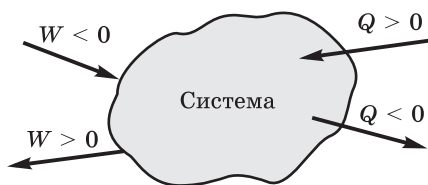
На основании закона сохранения энергии был выдвинут постулат, называемый **первым началом термодинамики**:

изменение внутренней энергии системы ( $\Delta U$ ) равно сумме количества переданной теплоты и произведенной работы:

$$\Delta U = Q - W. \quad (1.1)$$



**Рис. 1.1.** Знаки теплоты при ее выделении (а) и поглощении (б)



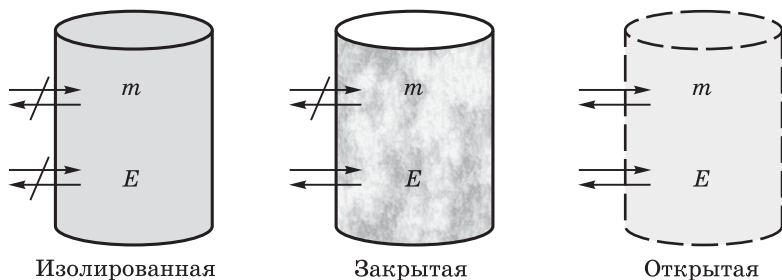
**Рис. 1.2.** Условно принятые знаки теплоты и работы

Физический смысл знака « $-$ » в уравнении (1.1) заключается в отмеченной выше противоположности знаков теплоты и работы.

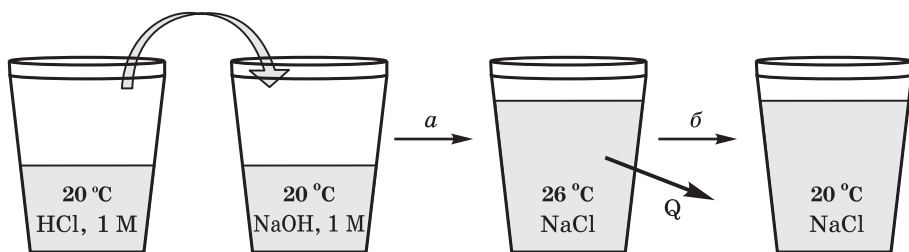
## 1.2. Типы систем и процессов

В энергетике реакций рассматриваются три основных типа систем, показанных на рис. 1.3. *Открытая* система может как получать, так и отдавать в окружающую среду вещество и энергию, (эти процессы обобщенно называют *обменом*). *Закрытая* система может обмениваться со средой только энергией. *Изолированная* система не обменивается со средой ни массой  $m$ , ни энергией  $E$ . Идеально изолированных систем не существует, поскольку нет материалов, абсолютно не проводящих теплоту. Однако быстрые процессы, например реакция нейтрализации, и в открытой, и в закрытой системе протекают так же, как в изолированной системе (рис. 1.4).

Основным типом процессов в химии являются химические реакции, которые часто сопровождаются процессами растворения, переходами из одного агрегатного состояния в другое (фазовые переходы), диспергированием (измельчением) и др. Все эти процессы имеют разновидности по ряду существенных для энергетике признаков.



**Рис. 1.3.** Типы систем

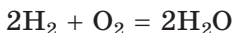


**Рис. 1.4.** Этапы процесса нейтрализации: *a* — реакция нейтрализации; *б* — остывание до начальной температуры

### Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы

Химическая реакция как процесс считается *самопроизвольной*, если она идет при смешивании веществ без каких-либо дополнительных воздействий, связанных с затратой энергии. В тех случаях, когда для возникновения реакции требуется некоторое воздействие, например поджигание, но далее реакция идет без внешнего воздействия, процесс также считается самопроизвольным. Продукты самопроизвольной реакции более устойчивы, чем реагенты.

Смесь водорода и кислорода, взятых в соотношении 2 : 1 по количеству вещества, может неопределенно долго находиться в заторможенном состоянии, т.е. не обнаруживать протекания реакции. Но при поднесении к пламени горелки перевернутой пробирки со смесью мгновенно проходит реакция, сопровождающаяся громким хлопком:



Образующаяся вода имеет меньший запас химической энергии, чем исходная смесь газов.

Обратная реакция по отношению к любой самопроизвольной реакции является *несамопроизвольной*. Для ее проведения требуется затрата энергии обязательно в форме работы. Простое нагревание воды не приводит, как известно, к ее разложению. Но электролиз, позволяющий целенаправленно передавать порции энергии с поверхности электродов молекулам воды, приводит к их разложению на водород и кислород. При этом систему не требуется нагревать.

### Обратимые и необратимые процессы

Сразу же отметим, что обратимые процессы не имеют непосредственной связи с обратимыми химическими реакциями.

[ . . . ]

## 1.3. Энтропия. Неупорядоченность систем

В период промышленной революции конца XVIII — начала XIX в. инженеры ломали голову над задачей повышения КПД паровой машины — устройства, преобразующего теплоту в работу. Анализ работы этих машин, проведенный С. Карно, выявил функцию состояния систем, ограничивающую возможность повышения КПД путем их совершенствования. Позднее эта функция была названа энтропией. Изменение энтропии системы выражается простой формулой

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}, \quad (1.6)$$

где  $Q$  — теплота процесса, Дж;  $T$  — абсолютная температура, К. Знак *больше* относится к необратимому (самопроизвольному) процессу, а знак *равно* — к обратимому.

*Энтропия*,  $S$  является мерой неупорядоченности системы. Неупорядоченность, в свою очередь, выражается числом разных состояний частиц, составляющих систему. В случае химических систем — это отдельные атомы и молекулы.

Проведем аналогию между неупорядоченностью системы и простой моделью с шариками.

**Пример 1.2.** В квадратную коробочку в четыремя лунками синего, зеленого, желтого и красного цвета помещены четыре шарика с такой же окраской. Упорядоченному размещению шариков соответствует ситуация, когда каждый шарик находится в лунке своего цвета. Какова вероятность упорядоченного размещения после встряхивания коробочки?

*Решение.* Перебором всех комбинаций размещения шариков можно убедиться, что их число равно 23 плюс одно упорядоченное размещение. Поэтому при встряхивании коробочки получим одно из случайных размещений с вероятностью  $23/24$ , или почти 96%. Таким образом, из 100 попыток в 4 случаях можно ожидать появления упорядоченного размещения.

Если даже такая простая система с большой вероятностью переходит в неупорядоченное состояние по причине большого числа вариантов, которыми оно достигается, то в реальных системах, где движущиеся молекулы числом порядка постоянной Авогадро ( $10^{23}$ ) создают гигантский набор неупорядоченных состояний, переход от менее вероятного к более вероятному состоянию становится практически неизбежным. Число этих состояний и создает энтропию вещества. В процессах превращения вещества самопроизвольно будут возникать состояния, характеризующиеся

максимальным числом способов, которыми они достигаются. Это и означает увеличение энтропии.

- ✓ Энтропия возрастает при повышении температуры.
- ✓ Энтропия возрастает при переходе от твердого к жидкому состоянию и особенно при переходе в газообразное состояние.
- ✓ Энтропия возрастает при увеличении числа свободно движущихся частиц.
- ✓ Энтропия возрастает при переходе жидкого или твердого вещества в раствор.

Отдельные факторы могут между собой конкурировать. Например, при растворении кристалла температура понижается вследствие затраты кинетической энергии частиц на разрушение кристаллической структуры. Одновременное увеличение числа свободно движущихся частиц оказывается более сильным фактором, вследствие чего идет самопроизвольный эндотермический процесс.

Направление самопроизвольного протекания процессов дается **вторым началом термодинамики**:

в изолированных системах энтропия может только возрастать в необратимом процессе или оставаться постоянной в обратимом процессе:

$$\Delta S \geq 0. \quad (1.7)$$

Это неравенство является критерием возможности самопроизвольного протекания процесса в изолированной системе.

В закрытых системах становятся возможными процессы с уменьшением энтропии, поскольку выделяющаяся теплота уносит некоторую часть энтропии системы в окружающую среду. Для закрытых систем требуется вывести соответствующий критерий.

Запишем уравнение первого начала термодинамики:

$$\Delta H = Q - W'.$$

Подставим в него выражение теплоты через энтропию (1.6), учитывая, что при этом уравнение перейдет в неравенство:

$$\Delta H \leq T\Delta S - W'.$$

Перенесем слагаемое  $T\Delta S$  в левую часть неравенства:

$$\Delta H - T\Delta S \leq -W'. \quad (1.8)$$

Выражение в левой части неравенства является функцией состояния, называемой энергией Гиббса:

$$\begin{aligned} G &\equiv H - TS; \\ \Delta G &\equiv \Delta H - T\Delta S. \end{aligned} \quad (1.9)$$



Подставляя  $\Delta G$  из тождества (1.9) в (1.8), получим

$$\Delta G \leq -W'.$$

В необратимом процессе полезная работа не совершается (равна нулю), откуда следует, что энергия Гиббса убывает:

$$\Delta G < 0. \quad (1.10)$$

Это и есть условие для самопроизвольного процесса в закрытой системе.

В обратимом процессе совершается максимальная полезная работа:

$$\Delta G = -W'_{\max}. \quad (1.11)$$

Согласно уравнению (1.11), *энергия Гиббса*,  $G$  — это функция состояния системы, изменение которой равно работе обратимого процесса,  $W'_{\max}$ .

Вернемся к тождеству (1.9), чтобы определить условия, при которых значение  $\Delta G$  оказывается отрицательным, а реакция — самопроизвольной. Слагаемое  $\Delta H$  в правой части тождества называют энергетическим (энтальпийным) фактором, а слагаемое  $T\Delta S$  — энтропийным фактором.

- ✓  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$  — при таком сочетании знаков  $\Delta G$  оказывается отрицательным при любых температурах; реакция идет самопроизвольно.
- ✓  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S < 0$  — при этом сочетании знаков изменение энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) положительно при любых температурах; реакция самопроизвольно не идет.
- ✓  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S < 0$  — протеканию реакции способствует только энергетический фактор; возникает конкуренция между энергетическим и энтропийным факторами; при  $|\Delta H| > |T\Delta S|$  реакция идет самопроизвольно. При достаточном повышении температуры  $\Delta G$  меняет знак на положительный и идет обратная реакция; при некоторой температуре  $T_e = |\Delta H|/|\Delta S|$  изменение энергии Гиббса равно нулю и система находится в равновесии.
- ✓  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S > 0$  — протеканию реакции способствует только энтропийный фактор; здесь также возникает конкуренция между энергетическим и энтропийным факторами; при  $\Delta H < T\Delta S$  реакция идет самопроизвольно. При понижении температуры  $\Delta G$  меняет знак на положительный и идет обратная реакция; при некоторой температуре  $T_e = \Delta H/\Delta S$  изменение энергии Гиббса равно нулю и система находится в равновесии.

## 1.4. Расчеты по энергетике реакций

Для прогнозирования возможности самопроизвольного протекания реакций и для технологических расчетов экспериментально определены термодинамические свойства наиболее часто используемых индивидуальных веществ. При этом оказалось необходимым ввести понятие *стандартного состояния* веществ и систем, а также стандартных характеристик химических реакций.

- ✓ За стандартное состояние индивидуального вещества принята устойчивая форма вещества в стандартных условиях:  $T = 298,15 \text{ К}$  и  $p = 101,3 \text{ кПа}$  (760 мм рт. ст., 1 атм).
- ✓ Стандартное состояние может относиться не только к стандартной температуре, но и к какой-либо другой, например физиологической,  $37^\circ\text{C}$ , или  $310,15 \text{ К}$ .
- ✓ За стандартное состояние смеси газов принята смесь с парциальным давлением каждого газа  $101,3 \text{ кПа}$  при определенной температуре (обычно  $298,15 \text{ К}$ ).
- ✓ За стандартное состояние раствора принят раствор с концентрациями всех растворенных веществ  $1 \text{ моль/л}$  при определенной температуре (обычно  $298,15 \text{ К}$ ).

Для проведения расчетов по энергетике реакций необходимо знать следующие характеристики веществ:

*Стандартная теплота образования*,  $\Delta_f H^\circ$ , кДж/моль — численно равна изменению энтальпии при образовании  $1 \text{ моль}$  сложного вещества из простых веществ. Простые вещества должны находиться в стандартном состоянии.

*Стандартная теплота сгорания*,  $\Delta_c H^\circ$ , кДж/моль — численно равна изменению энтальпии при сгорании  $1 \text{ моль}$  вещества в кислороде. Продуктами сгорания должны быть высшие оксиды элементов, кроме азота, образующего простое вещество.

*Стандартное изменение энергии Гиббса при образовании вещества*,  $\Delta_f G^\circ$ , кДж/моль — численно равно изменению энергии Гиббса при образовании  $1 \text{ моль}$  сложного вещества из простых веществ в стандартном состоянии.

*Стандартная энтропия вещества*,  $S^\circ$ , Дж/(моль · К) — абсолютное значение энтропии  $1 \text{ моль}$  вещества в стандартном состоянии.

Энергетические данные о веществах характеризуют также их устойчивость.

- ✓ Чем больше энергии выделяется при образовании вещества, тем оно устойчивее. При небольших отрицательных и тем более положительных значениях  $\Delta_f H^\circ$  и  $\Delta_f G^\circ$  вещества неустойчивы, и при небольшом изменении условий может происходить их разложение.

Таблица 1.1. Энергетические характеристики некоторых веществ

Вещество	Состояние	$\Delta_f H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_f G^\circ$ , кДж/моль	$S^\circ$ , Дж/(моль · К)
H <sub>2</sub>	г	0	0	130,7
Cl <sub>2</sub>	г	0	0	223,1
HCl	г	-92,3	-95,3	186,9
O <sub>2</sub>	г	0	0	205,2
O <sub>3</sub>	г	142,7	163,2	238,9
H <sub>2</sub> O	ж	-285,8	-237,1	70,0
H <sub>2</sub> O	г	-241,8	-228,6	188,8
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ж	-187,8	-120,4	109,6
N <sub>2</sub>	г	0	0	191,6
NH <sub>3</sub>	г	-45,9	-16,4	192,8
NO	г	91,3	87,6	210,8
NO <sub>2</sub>	г	33,2	51,3	240,1
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	кр	-43,1	113,9	178,2

Все эти энергетические характеристики веществ используются для расчетов стандартных изменений энтальпии (теплот) химических реакций,  $\Delta_f H^\circ$ , кДж/моль; стандартных изменений энергии Гиббса химических реакций,  $\Delta_f G^\circ$ , кДж/моль; стандартных изменений энтропии химических реакций,  $\Delta_f S^\circ$ , Дж/(моль · К). Данные значения приводятся для 1 моль химической реакции (один оборот реакции), т. е. превращений количеств вещества, равных стехиометрическим коэффициентам ( $\nu$ ) в уравнении реакции.

Раньше всего в химии начали определять теплоты (тепловые эффекты) химических реакций.

Особую важность в энергетических исследованиях и расчетах имеет закон Гесса:

теплота химической реакции равна сумме теплот любого ряда последовательных реакций с теми же исходными веществами и конечными продуктами при тех же условиях.

Из закона Гесса вытекают *следствия*, связанные с использованием энергетических констант веществ:

✓ теплота химической реакции равна разности сумм теплот образования продуктов реакции (помноженных на стехиометри-

ческие коэффициенты) и теплот образования реагентов (также помноженных на стехиометрические коэффициенты):

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{прод}} \nu \Delta_f H^\circ - \sum_{\text{реак}} \nu \Delta_f H^\circ; \quad (1.12)$$

$\nu$  теплота химической реакции равна разности сумм теплот сгорания реагентов (помноженных на стехиометрические коэффициенты) и теплот сгорания продуктов реакции (также помноженных на стехиометрические коэффициенты):

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{реак}} \nu \Delta_c H^\circ - \sum_{\text{прод}} \nu \Delta_c H^\circ. \quad (1.13)$$

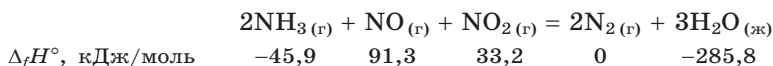
В дальнейшем уравнение (1.12) было распространено и на расчеты стандартных изменений энергии Гиббса химических реакций и стандартных изменений энтропии:

$$\Delta_r G^\circ = \sum_{\text{прод}} \nu \Delta_f G^\circ - \sum_{\text{реак}} \nu \Delta_f G^\circ; \quad (1.14)$$

$$\Delta_r S^\circ = \sum_{\text{прод}} \nu S^\circ - \sum_{\text{реак}} \nu S^\circ. \quad (1.15)$$

**Пример 1.3.** Рассчитайте теплоту реакции между аммиаком и оксидами азота(II) и азота(IV) в стандартных условиях.

*Решение.* Напишем уравнение реакции и выпишем из табл. 1.1 справочные данные по  $\Delta_f H^\circ$  всех реагентов:



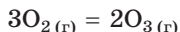
Вычислим  $\Delta_r H^\circ$  по уравнению (1.12):

$$\Delta_r H^\circ = 3 \cdot (-285,8) + 0 - (-45,9 \cdot 2 + 91,3 + 33,2) = -890,1 \text{ кДж/моль.}$$

Следовательно, реакция экзотермическая.

Рассмотрим примеры расчета  $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$  и  $\Delta_r G^\circ$  с целью определения направления химических реакций.

**Пример 1.4.** Для реакции образования озона



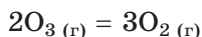
известны следующие энергетические константы:

$$\Delta_f H^\circ = 285,4 \text{ кДж/моль, } \Delta_r S^\circ = -137,8 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К).}$$

Идет ли реакция самопроизвольно?

*Решение.* Это случай, когда  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S < 0$ . Как энергетический, так и энтропийный фактор препятствуют протеканию реакции. Самопроизвольно реакция не идет ни при какой температуре, хотя известно, что под действием ультрафиолетовых лучей кислород превращается в озон. Таким образом, эта реакция не самопроизвольная.

Реакция распада озона, обратная рассмотренной в примере 1.4,

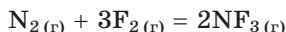


характеризуется обратными знаками тех же значений  $\Delta_r H^\circ$  и  $\Delta_r S^\circ$ :

$$\Delta_r H^\circ = -285,4 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta_r S^\circ = 137,8 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Она идет самопроизвольно при любой температуре.

**Пример 1.5.** Для реакции



известны следующие константы:

$$\Delta_r H^\circ = -264,2 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta_r S^\circ = -278,4 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Идет ли реакция самопроизвольно в стандартных условиях? При какой температуре стандартное состояние станет равновесным?

*Решение.* Это случай, когда  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S < 0$ , т.е. энергетический фактор благоприятен для протекания реакции, а энтропийный препятствует ее протеканию. Для выяснения направления реакции требуется рассчитать изменение энергии Гиббса:

$$\Delta_r G^\circ = -264,2 - (-278,4 \cdot 298,15/1000) = -181,2 \text{ кДж/моль}.$$

Введенный в числовое выражение коэффициент 1000 Дж/кДж необходим для перехода от энтропийных единиц в Дж/(моль · К) к кДж/(моль · К), поскольку значение  $\Delta_r H^\circ$  дано в кДж.

Из результата следует, что в стандартных условиях реакция идет самопроизвольно. Вычислим температуру равновесного состояния системы  $T_e$ :

$$T_e = -264,2 \cdot 1000 / -278,3 = 949 \text{ К (676}^\circ\text{C)}.$$

**Пример 1.6.** Растворение хлорида натрия в воде  $\text{NaCl}_{(\text{кр})} \rightarrow \text{NaCl}_{(\text{р-р})}$  характеризуется следующими константами:  $\Delta_s H^\circ = 3,8 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta_s S^\circ = 43 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ . Идет ли растворение самопроизвольно в стандартном состоянии?

*Решение.* Это случай, когда  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S > 0$ . Процессу растворения способствует энтропийный фактор, тогда как энергетический нет. Для ответа на вопрос требуется рассчитать изменение энергии Гиббса:

$$\Delta_s G^\circ = 3,8 - (43 \cdot 298,15/1000) = -9,0 \text{ кДж/моль}.$$

По знаку видно, что в стандартном состоянии, т.е. при концентрации раствора 1 моль/л, растворение хлорида натрия происходит самопроизвольно. Из этого ясно, что растворимость хлорида натрия превышает 1 моль/л.

## Вопросы и задачи

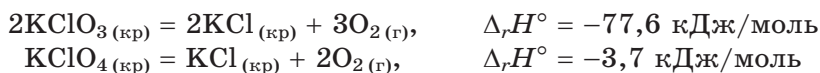
1. Как можно классифицировать процессы по условиям их протекания?
2. Какими особенностями характеризуется передача энергии а) в форме теплоты; б) в форме работы?
3. Что подразумевается под стандартными условиями и стандартным состоянием системы?
4. Что называется энтропией? Как связано изменение энтропии с передачей теплоты?
5. Как влияет изменение температуры на возможность самопроизвольного протекания процесса?
6. В каких из приведенных ниже реакций происходит уменьшение энтропии:
  - а)  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
  - б)  $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{SO}_3(\text{г})$
  - в)  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$

7. Рассчитайте стандартное изменение энтальпии и энтропии следующих реакций:
  - а)  $4\text{NH}_3(\text{г}) + 5\text{O}_2(\text{г}) = 4\text{NO}(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г})$
  - б)  $4\text{NH}_3(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{N}_2(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$

8. Рассчитайте стандартное изменение энтальпии реакции



на основе значений  $\Delta_r H^\circ$  следующих реакций:

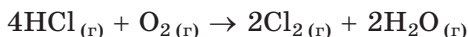


9. Рассчитайте по закону Гесса стандартное изменение энтальпии реакции гидратации безводного ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$  с образованием кристаллогидрата  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , если известны стандартные изменения энтальпии растворения:

$$\begin{aligned} \Delta_s H^\circ(\text{CH}_3\text{COONa}) &= -17,32 \text{ кДж/моль}, \\ \Delta_s H^\circ(\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}) &= 19,66 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Как будет изменяться температура при растворении безводного вещества и его кристаллогидрата?

10. Выясните роль энтальпийного и энтропийного факторов в реакции



Учебник, который вы держите в руках, предназначен для изучения неорганической химии на первом курсе медицинских и фармацевтических вузов. Авторы постарались изложить материал в понятной форме, сделав изучение химии для будущих фармацевтов интересным и результативным. Знания о составе, строении, методах целенаправленного получения, устойчивости, реакционной способности и роли неорганических веществ в фармации, включая их непосредственное лекарственное применение и химизм биологического действия элементов, изложены в этой книге с позиций современной науки.

- **Попков Владимир Андреевич** – профессор, доктор педагогических наук, доктор фармацевтических наук
- **Литвинова Татьяна Михайловна** – кандидат фармацевтических наук, заведующая кафедрой фармации Сеченовского университета
- **Нестерова Ольга Владимировна** – профессор, доктор фармацевтических наук, заведующая кафедрой химии Сеченовского университета
- **Хейдоров Василий Петрович** – доктор фармацевтических наук, профессор кафедры общей, физической и коллоидной химии Витебского государственного медицинского университета
- **Бабков Александр Васильевич** – профессор, доктор химических наук
- **Левицкая Ольга Валерьевна** – кандидат химических наук, ассистент кафедры фармацевтической и токсикологической химии Российского университета дружбы народов